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

На правах рукописи

Москалик Михаил Юрьевич

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АМИДИРОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ТРИФЛАМИДА И ЕГО АНАЛОГОВ

02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иркутск – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ…… **5**

Глава 1. Синтез N-сульфонил- и N-ацилзамещенных производных взаимодействием амидов с непредельными субстратами (литературный обзор)…. **14**

1.1. Реакции конденсации аминов, карбоксамидов или сульфонамидов с формальдегидом……. **14**

1.1.1. Конденсация и гетероциклизация аминопроизводных с формальдегидом……. **16**

1.1.2. Конденсация и гетероциклизация амидов карбоновых и сульфоновых кислот с формальдегидом……..... **23**

1.2. Окислительное присоединение производных сульфонамидов к алкенам……..... **42**

1.2.1. Окислительное присоединение хлораминов RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K) к алкенам……..... **42**

1.2.1.1. Азиридинирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)……... **42**

1.2.1.2. Гидроксиаминирование и кетоаминирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)……..... **47**

1.2.1.3. Галогенаминирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)……... **50**

1.2.2. Присоединение N,N-дихлорсульфонамидов (RSO_2NCl_2) к двойной связи алкенов…….. **55**

1.2.2.1. Галогенаминирование алкенов N,N-дихлорсульфонамидами (RSO_2NCl_2). **55**

1.2.2.2. Диаминирование, азиридинирование и гетероциклизация алкенов N,N-дихлорсульфонамидами (RSO_2NCl_2)……..... **66**

1.2.3. Гетероциклизация и аминирование алкенов N-(сульфонилимино)-арилиодинанами $ArI{=}NSO_2Ar`$……. **69**

1.3. Окислительное присоединение производных сульфонамидов к диенам……. **76**

1.3.1. Присоединение сульфонилазидов к диенам……. **76**

1.3.2. Взаимодействие N-(сульфонилимино)арилиодинанов $ArI{=}NSO_2Ar`$ и (бисимидо)иод(III) реагентов с диенами…… **80**

1.3.3. Гетероциклизация и аминирование диенов сульфонамидами в присутствии окислителей……..... **85**

1.3.4. Присоединение N-галогенсульфонамидов к диенам……..... **89**

1.4. Окислительное присоединение производных трифторацетамида к непредельным субстратам……... **94**

1.4.1. Окислительное присоединение и циклизация с участием N-галоген-производных трифторацетамида…… **95**

1.4.2 Гетероциклизация производных трифторацетамида……..... **100**

Глава 2. Синтез N-трифторметилсульфонил- и N-трифторацетилпроизводных взаимодействием трифламида и трифторацетамида с формальдегидом, алкенами и диенами (обсуждение результатов)……..... **108**

2.1. Двух- и трехкомпонентные реакции конденсации с участием трифламида и формальдегида…… **108**

2.1.1. Реакции конденсации трифламида с формальдегидом……..... **109**

2.1.2. Трехкомпонентные реакции конденсации с участием формальдегида и трифламида……..……..... **118**

2.1.2.1. Конденсация трифламида с формальдегидом и трифторацетамидом, метансульфонамидом и 1-*H*-бензотриазолом…… **118**

2.1.2.2 Конденсация трифламида и формальдегида с амидами и производными имидов двухосновных карбоновых кислот ……. **124**

2.2. Окислительное присоединение трифламида или аренсульфонамидов к алкенам или диенам……..... **139**

2.2.1. Взаимодействие трифламида с алкенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN…..... **139**

2.2.2. Взаимодействие трифламида или аренсульфонамидов с диенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN……..... **156**

2.2.2.1. Присоединение трифламида или аренсульфонамидов к 1,5-гексадиену…… **156**

2.2.2.2. Присоединение трифламида или аренсульфонамидов к производным 1,3-бутадиенов……..……... **173**

2.2.2.3. Взаимодействие трифламида с линейными гетеродиенами……..... **193**

2.2.2.4. Присоединение трифламида к циклодиенам в системе t-BuOCl-NaI-MeCN **200**

2.2.2.5. Взаимодействие трифламида с норборненом или норборнадиеном в окислительных условиях……..... **216**

2.2.3. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в окислительных условиях……..... **229**

2.2.3.1. Взаимодействие трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в присутствии t-BuOCl+NaI……..... **231**

2.2.3.2. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном в присутствии NBS……..... **245**

2.2.4. Взаимодействие трифторацетамида с алкенами или диенами в системе *t*-BuOCl+NaI……..... **254**

2.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ……. **273**

Глава 3. Методические подробности (Экспериментальная часть)……..... **276**

3.1. Общие сведения……... **276**

3.2. Экспериментальная часть к Разделу 2.1. Двух- и трехкомпонентные реакции конденсации с участием трифламида и формальдегида……. **276**

3.3. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.1. Взаимодействие трифламида с алкенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN……... **288**

3.4. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.2. Взаимодействие трифламида или аренсульфонамидов с диенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN……... **296**

3.5. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.3. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в окислительных условиях……. **328**

3.6. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.4. Взаимодействие трифторацетамида с алкенами или диенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN…… **364**

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ……. **375**

ЛИТЕРАТУРА……..……..... **378**

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Синтез азотсодержащих соединений является одной из важнейших задач органической химии, решение которой одновременно дает новые химические объекты с широким спектром синтетических и практических свойств и стимулирует химиков развивать и совершенствовать ключевые подходы для получения таких веществ. Среди огромного множества азотсодержащих соединений сульфонамиды, благодаря своей легкодоступности и стабильности, являются особенным и широко используемым классом соединений с широким спектром возможностей применения в качестве источника азота и как реагентов в целом. Также, в химическом синтезе сульфонамиды используют как катализаторы, лиганды или вспомогательные вещества для контроля селективности реакций.

Значение сульфонамидов для медицины, ветеринарии, сельского хозяйства очень велико. С 30-х годов XX века, когда был запатентован промышленный краситель сульфахризоидин, и было обнаружено, что его метаболит – сульфаниламид (*п*-аминобензолсульфонамид) – обладает противомикробной активностью, начались активные исследования химии сульфонамидов, в результате чего был получен широкий ряд так называемых антагонистов фолиевой кислоты, которые по-прежнему применяются. На протяжении многих лет сульфаниламид подвергался различным химическим модификациям с образованием новых соединений, обладающих все большей противомикробной активностью и меньшей токсичностью. Биологическая активность сульфонамидов очень разнообразна. Известны сульфонамидные противодиабетические, противосудорожные, противовирусные, противоаритмические и противовоспалительные препараты. Совсем недавно были синтезированы сульфонамиды, которые перспективны в качестве противоопухолевых агентов [1-6].

Среди широкого ряда сульфонамидов особое место занимают перфторалкилсульфонамиды, и прежде всего – трифторметансульфонамид. В

органическом синтезе производные трифламида широко используются в качестве эффективных катализаторов или реагентов. Причина широкого применения производных трифламида связана с их высокой кислотностью, липофильностью, каталитической активностью и его особыми химическими свойствами. Значения pKa в метаноле для трифламида составляет 11.06, для его N-метилзамещенного производного значение составляет 12.70 [7], CH_2SiMe_3-производного – 12.84 [8] (в воде для первых двух соединений значения составляют 6.33 и 7.56 [9]). Низкая нуклеофильность производных трифламида в совокупности с высокой NH-кислотностью дает возможность применять их в широком спектре методов органического синтеза как катализаторы, содержащие трифторметансульфонамидный или -бисимидный фрагмент. Они находят применение в реакциях Михаэля [10], Фриделя-Крафтса [11], Дильса-Альдера [12], Маниха [13] и многих других. Трифламиды применяются при производстве литий-серных элементов питания, где в качестве растворителя в электролите присутсвует N,N-диалкилзамещенный трифламид (диметил- или дипропил-) [14]. Одним из наиболее важных свойств производных трифламида с точки зрения биологической активности является их липофильность и NH-кислотность. Липофильность производных трифламида делает их хорошими так называемыми разобщающими агентами, то есть соединениями, которые облегчают перенос протонов через внутреннюю митохондриальную мембрану из внутримембранного пространства в митохондриальный матрикс [9]. Особые физические и химические свойства трифламида используются в медицине и фармацевтике для разработки и синтеза лекарственных препаратов. Они используются для лечения глаукомы, гипертонии, болезни Альцгеймера, в качестве профилактики или лечения дегенерации мышечной ткани, в качестве нестероидных противовоспалительных препаратов, антиконвульсантов, лечения вирусных заболеваний или средства от пылевых

клещей. Трифламиды используются в сельском хозяйстве как пестициды, инсектициды, фунгициды [9].

Присутствие трифторметильной группы у атома серы может сильно влиять на реакционную способность сульфонамидов по сравнению с алкил- или арилзамещенными аналогами [9]. С одной стороны, эта специфичность связана с сильным индуктивным эффектом группы CF_3. С другой стороны, группа CF_3 в трифламидах действует только как «модификатор» электронных свойств группы RSO_2, которая сама является сильным акцептором электронов. Например, в спектрах ЯМР ^{19}F индуктивные константы σ_F группы $MeSO_2$, $PhSO_2$ и CF_3SO_2 составляют 0.59, 0.63 и 0.84 соответственно, то есть «модифицирующий» эффект группы CF_3 близок к таковому для хлора в качестве заместителя по отношению к атому водорода [9]. Таким образом, можно сделать вывод, что сильный электронакцепторный эффект сульфонильной группы приводит сульфонамиды к такому порогу реакционной способности, после чего даже умеренный «модифицирующий» эффект группы CF_3 может привести к переходу от количества к новому качеству химических превращений и делает производные трифламида интересными объектами для теоретического и экспериментального исследования [9].

В органическом синтезе формирование группы CF_3SO_2N- в молекуле часто осуществляют обработкой ангидридом или галогенангидридом трифторметансульфоновой кислоты соответствующих N-нуклеофилов, что, как правило, требует низких температур, присутствия дополнительных оснований и сопровождается осмолением реакционной системы. Использование же в качестве реагентов производных трифламида позволяет решать задачу построения азотсодержащих молекул, в которых у азота уже содержится трифторметилсульфонильная группа. Таким образом снимается проблема дополнительной функционализации и потенциально уменьшается

количество стадий в процессе синтеза, что, несомненно, придает работе особую актуальность в области фторорганической химии.

Данная работа представляет собой исследование в области синтеза и строения циклических и линейных N-замещенных производных трифламида. 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» (Проект V.44.5.6., № рег. АААА-А16-116112510006-4) и при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00425-а, 07-03-91559-ННИО_а, 08-03-91954-ННИО_а, 09-03-16016-моб_з_рос, 10-03-00110-а, 12-03-31295, 13-03-00055, 16-33-00313, 17-03-00213, 18-33-20131).

Цель работы заключалась в развитии синтетической методологии получения новых линейных и гетероциклических производных трифламида на основе его двух- и трехкомпонентных реакций конденсации с участием формальдегида и реакций присоединения к алкенам и диенам в окислительных условиях, а также сопоставлении реакционной способности трифламида, аренсульфонамидов и соответствующих карбоксамидов.

В ходе выполнения работы решались задачи:

- Изучить влияние условий на направление реакций конденсации с участием трифламида и формальдегида.
- Исследовать реакции конденсации с участием трифламида, формальдегида, и второй амидной компоненты.
- Исследовать реакции трифламида с алкенами в окислительной системе (t-BuOCl + NaI);
- Исследовать реакции трифламида и аренсульфонамидов с несопряженными и сопряженными линейными и циклическими диенами, а также гетеродиенами в окислительной системе (t-BuOCl + NaI);

- Исследовать реакции присоединения сульфонамидов к винилсиланам в окислительных условиях;
- Исследовать реакции присоединения трифторацетамида к алкенам и диенам в окислительной системе (t-BuOCl + NaI);
- Сравнить синтетический потенциал трифламида, аренсульфонамидов и трифторацетамида в реакциях присоединения к непредельным субстратам в окислительных условиях.

Научная новизна и практическая значимость. В ходе исследований развито новое научное направление в химии фторорганических соединений и химии сульфонамидов, включающее синтез и превращения производных трифторметансульфонамида в реакциях с формальдегидом и непредельными субстратами.

Проведено систематическое исследование конденсации формальдегида с трифламидом в различных условиях и трехкомпонентных реакций конденсации с участием второй амидной компоненты. Показано, что в двухкомпонентной реакции с формальдегидом трифламид дает соответствующие производные 1,3,5-диоксазинана, 1,5,3,7-диоксадиазокана и комплекс с 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом. Трехкомпонентные конденсации трифламида и формальдегида дают как линейные, так и гетероциклические продукты. С амидами дикарбоновых кислот результат реакции зависит от числа метиленовых групп в амиде: помимо продуктов трифламидометилирования по одной и обеим амидным группам, оксамид дает N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифторметансульфонамид; малонамид – только соответствующий 2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]-ундекан-1,7-дион.

Впервые изучено взаимодействие алкенов с трифламидом в системе (*t*-BuOCl + NaI) в MeCN и показано его принципиальное отличие от аналогичных реакций аренсульфонамидов. Реакции трифламида со стиролом и винилциклогексаном протекают с образованием 2,5- или 2,6-дизамещенных-

1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазинов, а также, для всех субстратов – линейных аддуктов окислительного трифламидирования.

Исследованы реакции присоединения трифламида к линейным и циклическим диенам. Впервые, по реакции трифламида с 1,5-гексадиеном, реализован однореакторный метод синтеза 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октана. Аренсульфонамиды в этой реакции дают лишь цис- и транс-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(органилсульфонил)пирролидина.

Обнаружен первый пример однореакторной сборки 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанов в реакции трифламида с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном и 2,3-диметилбута-1,3-диеном. С аренсульфонамидами образуются исключительно продукты окислительного 1,4-присоединения, содержащие два аренсульфонамидных остатка в молекуле. Реакции фенилзамещенных бута-1,3-диенов с сульфонамидами в окислительных условиях очень чувствительны к количеству концевых фенильных групп субстрата и типу заместителя у атома серы в сульфонамиде. Описанные взаимодействия принципиальным образом отличаются от известных реакций сульфонамидов с диенами в окислительных условиях, которые, в основном, направлены в сторону 1,2-присоединения с образованием 2-алкенилазиридинов.

Впервые показано, что реакции трифламида с циклопентадиеном и циклогексадиенами в системе (*t*-BuOCl + NaI) идут как присоединение по одной или обеим двойным связям субстрата. На примере реакции с 1,5-циклооктадиеном в той же системе впервые осуществлен однореакторный синтез 9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонана.

Исследованы реакции окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена под действием различных окислителей в разных растворителях. В отличие от ранее изученных подобных реакций, показано протекание скелетных перегруппировок с включением фрагментов растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты, имеющие в своей структуре трифторметансульфонамидную группу.

Исследованы реакции окислительного сульфонамидирования винилсиланов трифламидом и аренсульфонамидами. Обнаружено, что диметил(дивинил)силан в системе (*t*-BuOCl + NaI) дает с аренсульфонамидами продукты галогенирования, азиридинирования и гетероциклизации (1,4-азасилинаны). Реакция трифламида с диметил(дивинил)силаном и дифенил(дивинил)силаном идет с разрывом связей Si–C_{sp2} и C=C и образованием одного и того же основного продукта – 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидина. Направление реакции триметил(винил)силана с сульфонамидами, индуцируемой N-бромсукцинимидом, зависит от природы растворителя и реагента. В дихлорметане образуются продукты бромсульфонамидирования. В ацетонитриле аренсульфонамиды реагируют с образованием продуктов бромсульфонамидирования и дибромирования, тогда как с трифламидом образуется исключительно N-трифторметилсульфонилзамещенный амидин – продукт захвата растворителя.

Впервые систематически изучены реакции трифторацетамида с алкенами и диенами в окислительных условиях. С алкенами образуются исключительно продукты иодамидирования. С диенами направление превращений в основном соответствует изученным аналогичным реакциям сульфонамидов, за исключением реакции с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном, которая дает три продукта – N,N'-(фенилметандиил)бис(трифторацетамид), 4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)-3-хлорпирролидин и N-(2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил)трифторацетамид. Сопоставление полученных результатов с таковыми для нефторированных карбоксамидов, аренсульфонамидов и трифламида ярко демонстрирует зависимость направления реакций от типа амидной функции.

Достоверность и надежность основана на использовании современных методов синтеза, идентификации и анализа полученных соединений методами

спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, масс-спектрометрии (HRMS), рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на 7-й Всероссийской конференции «Химия фтора», г. Москва (2006), 15-м Европейском Симпозиуме по химии фтора, г. Прага (2007), Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Кисловодск (2009), Всероссийской молодежной конференции-школе «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии 21 века», г. Санкт-Петербург (2010), : IX-ой Всероссийской конференции «Химия фтора», г. Москва (2012), XIV-ом Европейском симпозиуме по реакционной способности органических соединений, г. Прага (2013), Международной конференции «XVI-ая молодёжная школа-конференция по органической химии», г. Пятигорск (2013), III-ей Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Пятигорск (2013).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 36 статей, в том числе 4 обзора, и тезисы 14 докладов.

Объем и структура работы: Работа изложена на 429 страницах. Первая глава (обзор литературы) посвящена реакциям конденсации N-нуклеофилов с альдегидами, взаимодействию различных производных сульфонамидов, а также трифторацетамида с алкенами и диенами. Вторая глава – обсуждение результатов собственных исследований. Подробности эксперимента изложены в третьей главе. Завершается диссертация выводами и списком литературы из 494 наименований. Диссертация включает 38 рисунков и 34 таблицы.

Автор выражает искреннюю признательность своим коллегам, принимавшим участие в этой работе на всех ее этапах: к.х.н. Мещерякову В. И., к.х.н. Астаховой В. В., а также к.х.н. Чернышеву К. А., к.х.н. Стерховой И. В., к.х.н Ушакову И. А. за помощь в установлении и доказательстве структур полученных соединений.

Особая благодарность моему учителю – д.х.н., профессору Шаиняну Баграту Арменовичу.

Глава 1. Синтез N-сульфонил- и N-ацилзамещенных производных взаимодействием амидов с непредельными субстратами (литературный обзор)

1.1. Реакции конденсации аминов, карбоксамидов или сульфонамидов с альдегидами

Одним из способов получения насыщенных азотсодержащих гетероциклических соединений является конденсация N-нуклеофилов с альдегидами, классическим примером которой служит синтез уротропина (гексаметилентетрамина) из простейшего N-нуклеофила, аммиака, и простейшего карбонильного соединения, формальдегида. Как правило, в таких реакциях используется именно формальдегид, чтобы избежать побочных процессов самоконденсации альдегидов, которые легко протекают в кислых или основных средах при наличии в α-положении карбонильного субстрата атомов водорода. Реакции конденсации аминов с формальдегидом легко протекают с образованием как линейных аддуктов, так и продуктов их дальнейшей циклизации, и катализируются как кислотами, так и основаниями. Первичным интермедиатом являются N-гидроксиметилпроизводные аминов $RNHCH_2OH$. В отличие от реакций аминоалкилирования, как правило, легко протекающих при смешении альдегида, амина и небольшом нагреве, для амидов карбоновых кислот, а тем более сульфонамидов, подобные реакции протекают в более жестких условиях. Оксиметилирование протекает экзотермично (ΔH около –5 ккал/моль [15]), в широком диапазоне pH, от 2 до 12. Образование оксиметильных производных амидов карбоновых кислот (реакция Черняка-Айнгорна [15]) представляет собой обратимый процесс (Схема 1):

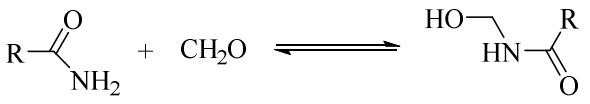


Схема 1.

Поскольку повышение температуры способствует реакции диссоциации, выделять продукты оксиметилирования следует при температуре, близкой к комнатной, а их перекристаллизацию проводить при минимальном нагревании. Для получения оксиметильных производных конденсацию формальдегида с амидами карбоновых кислот предпочтительно проводить в нейтральной или оснóвной среде, так как кислотный катализ почти всегда приводит к превращению N-метилоламидов в соответствующие эфиры $(RCONHCH_2)_2O$ или метилен-бисамиды $(RCONH)_2CH_2$, а также продукты их дальнейшей конденсации с формальдегидом [15]. N,N′-Метилен-бисамиды часто являются конечными продуктами взаимодействия амидов с формальдегидом в кислых средах. Этим методом можно получать и несимметричные амиды. Они также являются продуктами взаимодействия нитрилов кислот с N-метилоламидами в конц. серной кислоте. Более детально образование N,N′-метилен-бисамидов будет рассмотрено ниже.

N-Метилольные производные амидов карбоновых кислот изучены достаточно хорошо. Ниже приведены некоторые примеры их дальнейших превращений (Схема 2):

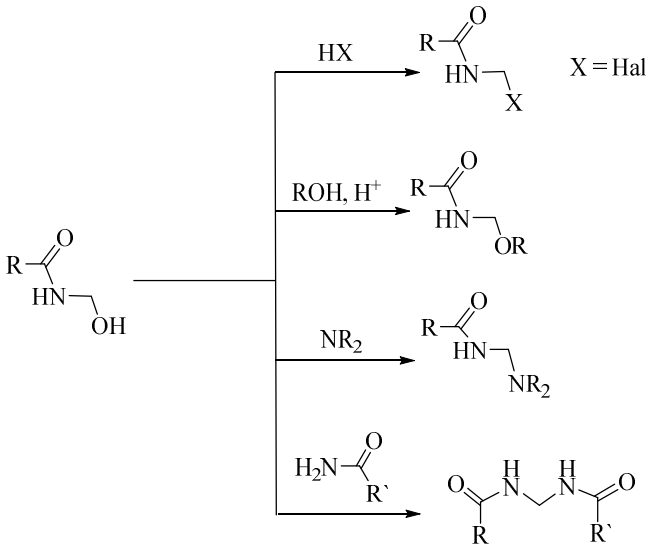


Схема 2.

Для данной работы наибольший интерес представляет последняя реакция, называемая реакцией амидометилирования и являющаяся видоизменением реакции Черняка-Айнгорна [15].

1.1.1. Конденсация и гетероциклизация аминопроизводных с формальдегидом

При взаимодействии аллиламина с формалином при 5°С основным продуктом реакции является 1,3,5-триаллил-1,3,5-триазациклогексан, а побочным – 5-аллил-1,3-диокса-5-азациклогексан [16] (Схема 3):

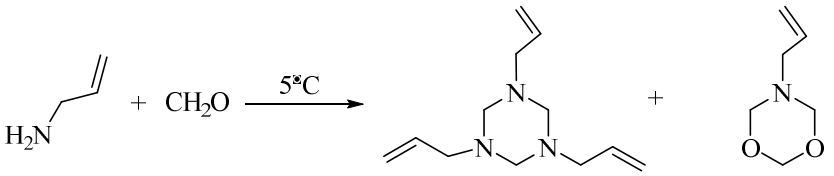


Схема 3.

В реакции конденсации α,ω-диаминов $NH_2(CH_2)_nNH_2$ с формальдегидом (формалином) в зависимости от длины цепочки образуются бициклические оксадиазасоединения, трициклические тетразасоединения, пентациклические октаазасоединения [17] (Схема 4):

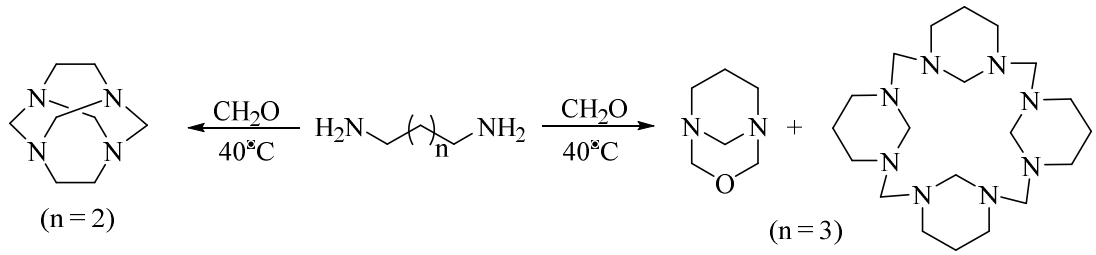


Схема 4.

Для N,N'-диметиламинов в данной реакции наблюдается образование 1,3-диметилпергидроимидазола, 1,3-гексагидропиримидина, а также обнаружены следы семичленного 1,3-диазапродукта [17].

Образование шестичленных азинов в реакциях конденсации аминов с формальдегидом нашло применение для защиты аминогруппы при получении

антибиотиков цефалоспоринового ряда, таких как цефиксим и цефдинир, путем винилирования 7-амино-3-хлорметилцефалоспоринов по Виттигу [18]. Показано, что 1,3,5-триазинановый цикл образуется при эквимольном соотношении реагентов с выходом 98%; 1,3,5-диоксазинановое производное получали с выходом 75% с двадцатикратным избытком формальдегида. Селективно получить 1,3,5-оксадиазинановый цикл путем варьирования избытка формальдегида от 3- до 20-кратного не удалось, он был отделен от диоксазинана колоночной хроматографией с выходом 37%. Полученные азины неустойчивы в кислой среде, поэтому защиту снимали добавлением раствора соляной кислоты к их раствору в дихлорметане [18].

Реакции конденсации с формальдегидом с последующей циклизацией характерны для аминов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители. Следует отметить, что взаимодействие, например, нитроаминов с формальдегидом протекает с образованием устойчивых N-гидроксиметил-производных и идет лишь в сильнокислых средах, тогда как аналогичная конденсация алкил- или ариламинов также сопровождается образованием N-метилольных производных, но последние сразу отщепляют воду с образованием иминов даже в отсутствие водоотнимающих средств. В силу этой особенности нитроаминов их поведение в рассматриваемых реакциях аналогично таковому для амидов карбоновых кислот и сульфонамидов.

1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен реагирует с избытком водного раствора формальдегида в слабощелочной среде (pH = 8) с образованием 1,1-диамино-N,N'-бис(гидроксиметил)-2,2-динитроэтилена. Попытка провести с ним реакцию Риттера в смеси 93%-ной серной кислоты с ацетонитрилом 1:2 не увенчалась успехом – линейный метиленбисамид выделить не удалось, а был выделен 4-(динитрометилен)-1,3,5-оксадиазинан [19] (Схема 5):

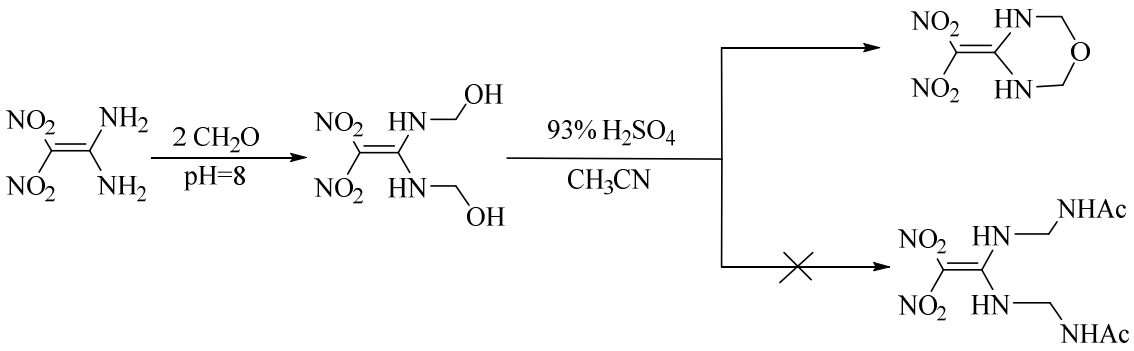


Схема 5.

Реакция диметил- и диэтиламиномалоната с формалином в присутствии ацетата натрия при 5°С дает соответствующий триазинан [20] (Схема 6):

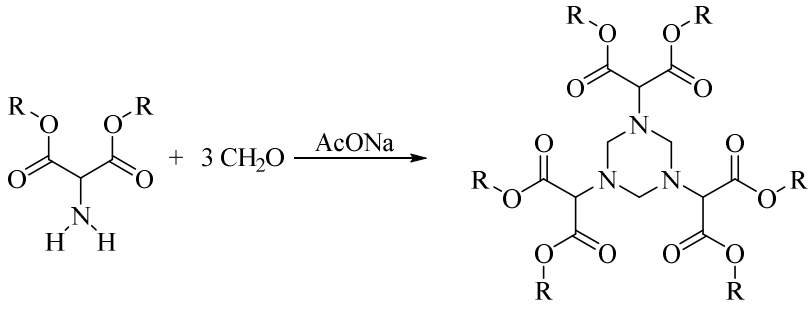


Схема 6.

Взаимодействие 1,3-динитро-1,3-диазапропана с формальдегидом в кислой среде приводит к 1,3-динитро-1,3-диаза-5-оксациклогексану с выходом 33% и 1,3-динитро-1,3-диаза-5,7-диоксациклооктану с выходом 50%, при этом направление реакции зависит от состава и кислотности среды [21] (Схема 7):

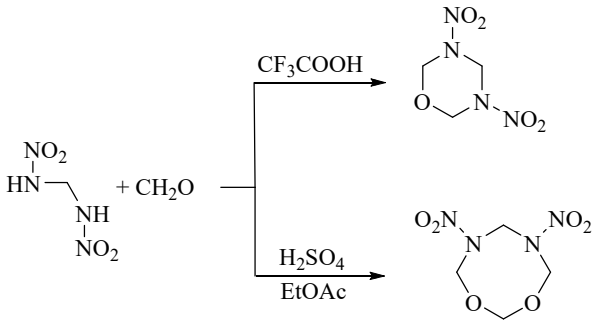


Схема 7

Взаимодействие N,N-бис(гидроксиметил)нитрамина с формальдегидом в системе 85%-ная серная кислота – хлористый метилен приводит к 1-нитро-3,5-диокса-1-азациклогексану с выходом 80% (Схема 8):

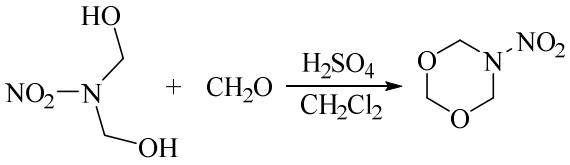


Схема 8

1-Нитро-3,5,7-триокса-1-азациклооктан получается в аналогичных условиях, но при небольшом уменьшении кислотности среды и использовании N,N’-метиленбис(нитроформамида) в качестве субстрата [20, 22] (Схема 9):

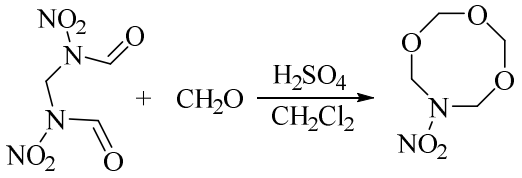


Схема 9

Реакция нитрамина с формальдегидом (1:2) приводит к изомерному вышеописанному восьмичленному циклу – 3,7-динитро-1,5-диокса-3,7-диазациклооктану – с выходом 80% (Схема 10):

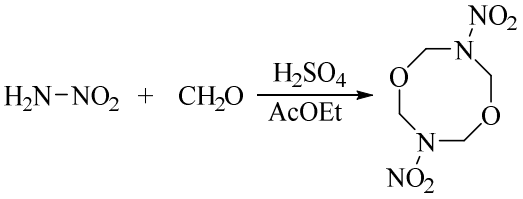


Схема 10

В качестве минорной примеси этот же продукт получается при взаимодействии параформа с N,N'-динитромочевиной в серной кислоте [23]. При избытке же нитрамина по отношению к формальдегиду (3:1) реакция идет с образованием метилендинитрамина $(O_2NNH)_2CH_2$ [24].

Изучены и трехкомпонентные реакции конденсации аминов с участием формальдегида и второго альдегидного субстрата. Особенно интересны такие реакции с участием глиоксаля в качестве второй альдегидной компоненты. Глиоксаль представляет собой интересный объект для изучения конденсации и с такими N-нуклеофилами, как амиды карбоновых и сульфоновых кислот, в результате которых образуется целый спектр гетероциклических продуктов.

Реакция глиоксаля с первичными алифатическими аминами в отсутствие кислотного катализатора дает линейные сопряженные диимины [25]. Реакция с ароматическими аминами также дает смесь линейных 1,1,2,2-тетрааминоэтанов, 1,2-диамино-1,2-дигидроксиэтанов, а также ароматических дииминов [26]; при кислотном катализе реакция протекает в основном в направлении образования 1,1,2,2-тетраминопроизводных глиоксаля [27] (Схема 11):

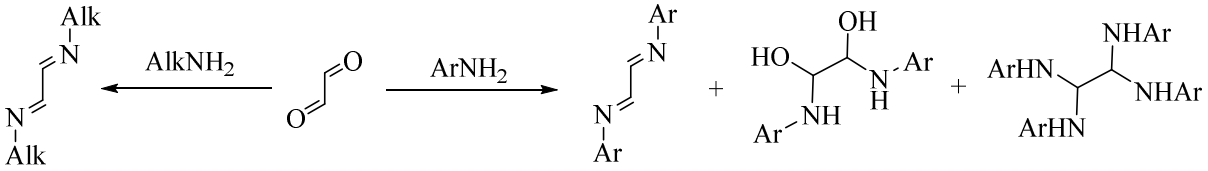


Схема 11

В реакциях конденсации глиоксаля с диаминопроизводными образуются в основном гетероциклы. Например, конденсация 1,1-диамино-2,2-динитро-этилена с глиоксалем протекает аналогично реакции с формальдегидом, с образованием 2-(динитрометилен)имидазолидин-4,5-диола с количественным выходом [19] (Схема 12):

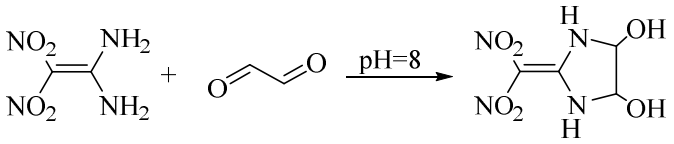


Схема 12

Конденсация глиоксаля с N,N'-дизамещенными этилендиаминами в этаноле дает производные 1,4,6,9-тетраза-5,10-диоксапергидроантраценов [28] (Схема 13):

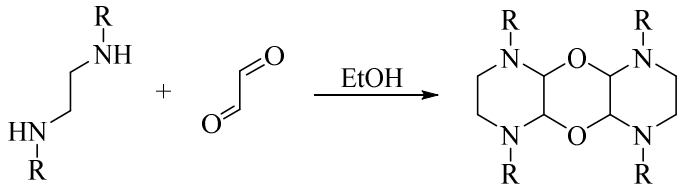


Схема 13

В трехкомпонентной реакции конденсации с участием амина, глиоксаля и формальдегида также образуются исключительно гетероциклические продукты. Так, показано, что реакция бензиламинов с глиоксалем и формальдегидом в стехиометрических соотношениях в метаноле в присутствии муравьиной кислоты дает 2,4,6,8-тетрабензил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октаны [29] (Схема 14):

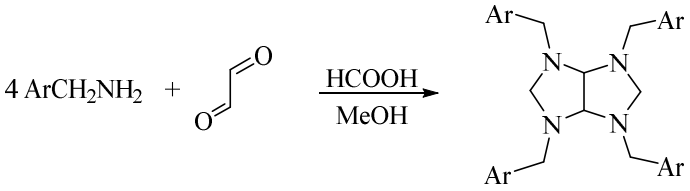


Схема 14

Аналогичная конденсация аминопиридинов идет с образованием изомерных диоксадиазабицикло[3.3.0]октанов и дигидроксиимидазолидинов [30] (Схема 15):

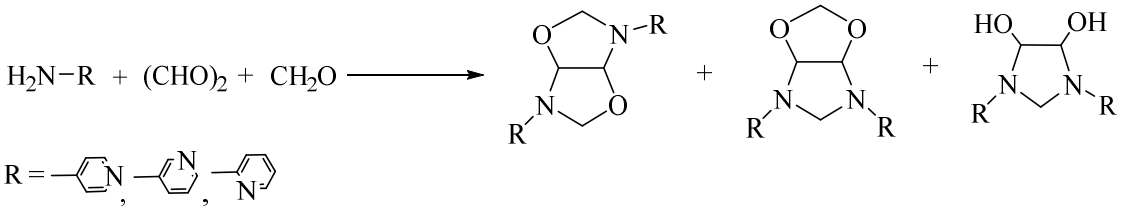


Схема 15

Кислотно-катализируемая трехкомпонентная конденсация 2-аминотиазола с глиоксалем и формальдегидом дает 4-гидрокси-5-(тиазолиламино)-1,3-бис(2-тиазолил)имидазолидин [31] (Схема 16):

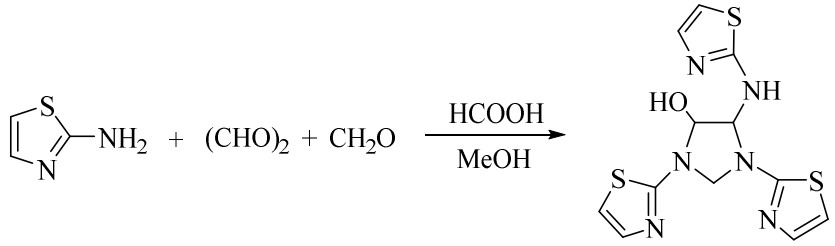


Схема 16

Реакция конденсации мочевины и ее производных также часто приводит к гетероциклам. N,N'-Динитромочевина реагирует с уротропином в присутствии азотной кислоты, давая 1,3,5-тринитрогексагидро-1,3,5-триазин-2-он [32] (Схема 17):

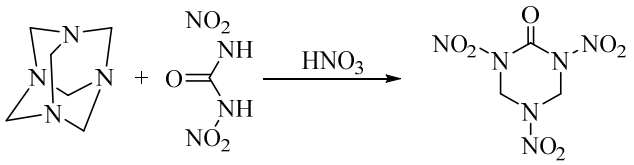


Схема 17

4-Амино-3,5-диметилизоксазол с арилизоцианатами дает N-(3,5-диметил-4-изоксазолил)-N'-арилтиомочевины, которые при гомоконденсации с формальдегидом дают соответствующие 1,3,5-оксадиазинан-4-тионы, а при добавлении в качестве второй аминной компоненты алкиламина дают соответствующие 1,3,5-триазинан-2-тионы [33] (Схема 18):

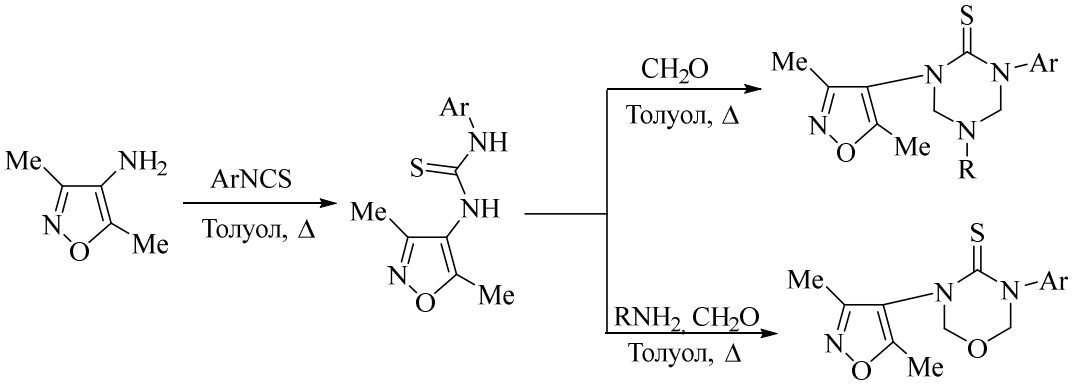


Схема 18

Аналогичные превращения претерпевают нитрогуанидин и его производные [34]. В данном случае в качестве второй нуклеофильной компоненты использовались не только амины, но и сульфид натрия. Продуктами реакции являются 1,3,5-триазинан-2-нитроимины, 1,3,5-оксадиазинан-4-нитроимины и 1,3,5-тиадиазинан-4-нитроимины (Схема 19):

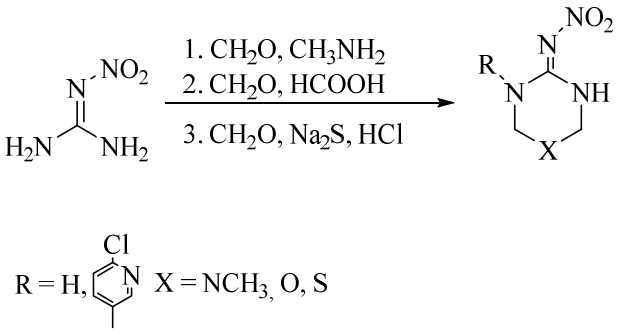


Схема 19

1.1.2. Конденсация и гетероциклизация амидов карбоновых и сульфоновых кислот с формальдегидом

Для амидов карбоновых и сульфоновых кислот реакции конденсации с участием формальдегида гораздо реже приводят к образованию гетероциклов в силу отмеченной выше более низкой нуклеофильности амидов по сравнению с аминами и мочевинами, что осложняет применение амидов для получения гетероциклов. Данная проблема решается двумя основными путями. Первый – это повышение нуклеофильности амидной группы, например, путем металлирования или силилирования. Второй путь – это увеличение электрофильности альдегидной компоненты путем проведения реакции в сильнокислых средах, таких как концентрированная серная или фосфорная кислота, что позволяет получать из альдегидной компоненты высокореакционноспособный карбокатион, способный реагировать с такими слабыми нуклеофилами, как карбоксамиды и сульфонамиды.

Еще в 1905 г. Айнгорн сообщил о конденсации N-метилолфталимида с ароматическими соединениями в конц. серной кислоте, позднее распространив эту реакцию на другие N-метилоламиды [35] (Схема 20):

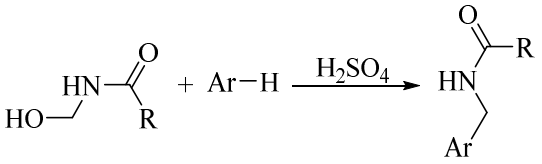


Схема 20

Большинство реакций амидоалкилирования ароматических соединений проводят либо в конц. серной кислоте, либо в этанольном растворе хлористого водорода (для высоконуклеофильных ароматических соединений, таких как 2-нафтол или 2,5-диметил-3-карбэтоксипиррол). Показано, что использование других кислот, например, уксусной, в качестве катализатора и растворителя, или проведение реакции в кипящем спирте не дает ожидаемых результатов. Однако использование N-метилоламидов в среде серной кислоты часто не обеспечивает необходимой селективности замещения и приводит к образованию смеси полизамещенных и изомерных продуктов, что затрудняет их выделение и идентификацию. Иногда этого позволяет избежать замена кислотного катализатора. Например, известна реакция 2,3,5-тризамещенных 1,4-диметоксибензолов с N-метокситрифторацетамидом, проводимая в смеси хлороформа и трифторуксусной кислоты [36] (Схема 21):

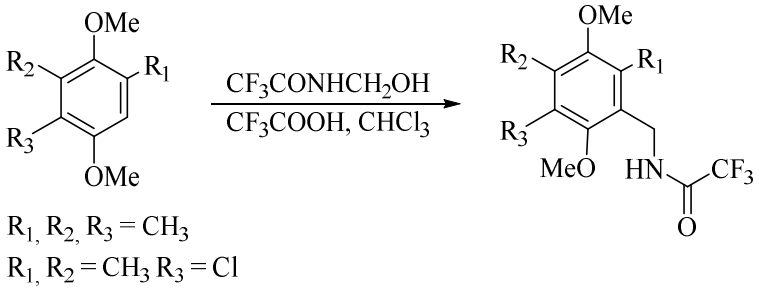


Схема 21

Наряду с основным продуктом авторам удалось выделить небольшое количество соответствующих диарилметанов [36].

N-Гидроксиметиламиды – очень популярные реагенты в реакциях амидометилирования по атому углерода. Многие продукты, образующиеся из данных субстратов являются ценными синтонами в дизайне макроциклов, полимеров, антибиотиков и т.д. [37-41].

В присутствии сильного кислотного катализатора, такого как серная, соляная и сульфоновые кислоты в реакции амидоалкилирования из двух молекул исходного амида и молекулы альдегида основными продуктами являются 1,1-алкилиденбисамиды.

Отмечалось [31], что получение симметричных алкилиден- и арилиден-бисамидов непосредственно из альдегидов и амидов с различными катализаторами сопряжено с некоторыми трудностями. В частности, реакция ограничивается первичными амидами, и в нее не могут быть вовлечены летучие альдегиды или такие электронодефицитные альдегиды как хлораль. Был предложен модифицированный метод синтеза N,N′-алкилиденбисамидов взаимодействием альдегидов с двумя эквивалентами амида в присутствии каталитических количеств трифторметансульфокислоты в мягких условиях (0.04 моль/моль альдегида) [42]. Такой подход позволяет расширить возможности реакции (более высокие выходы, благоприятные условия реакции, разнообразие реагентов). Удовлетворительные результаты были получены с использованием как алифатических, так и ароматических альдегидов и амидов даже в случае вторичных амидов в качестве реагентов, таких как лактамы. Летучие альдегиды, например, пропаналь, можно заменить соответствующими ацеталями для исключения потерь за счет испарения реагента. Высокая активность трифторметансульфокислоты позволяет использовать легко удаляемые растворители (дихлорметан), обеспечивая мягкие условия и легкую обработку. Это позволяет получать с высоким выходом бисамиды, не требующие дополнительной очистки для дальнейших превращений. Использование бензола или толуола в качестве растворителя

сокращает время реакции, а низкая растворимость продуктов реакции в этом растворителе облегчает их выделение [43].

Перфторалкансульфокислоты R_fSO_3H отлично катализируют реакцию ацетамида и $CH_2(CONH_2)_2$ с *n*-толуиловым альдегидом, приводящую к бисамидам с высоким выходом. Фторированные бисамиды $RCH(NHCOR_f)_2$ были впервые получены в работе [43] с использованием перфторалкансульфокислот в качестве катализаторов. Реакцию проводили в хлористом метилене в присутствии 5-10% моль R_fSO_3H. Другие фторалкансульфокислоты, такие как $I(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_3H$ и $HCF_2CF_2SO_3H$, также являются хорошими катализаторами этих реакций [43]. Из ранних работ по конденсации амидов с альдегидами следует упомянуть работы индийских химиков, например [44].

В конденсации с диальдегидами, например, глиоксалем, карбоксамиды ведут себя аналогично аминам и при нагревании в присутствии кислотного катализатора образуют тетраамидные производные [45]. В качестве растворителя используется толуол, в качестве катализаторов – сульфоновые кислоты. Тетраамиды нерастворимы в холодном толуоле и выделяются с хорошими выходами фильтрацией реакционной смеси в виде твердых высокоплавких веществ. Алифатические производные легко растворимы в воде и уксусной кислоте, но плохо – в других органических растворителях. Ароматические аналоги легко растворяются в гексафторизопропаноле [45].

По реакции глиоксаля с формамидом и метансульфонамидом в присутствии $NaHCO_3$ получены линейные этандиольные производных амидов, а также циклические тетрагидроксипиперазины [46] (Схема 22):

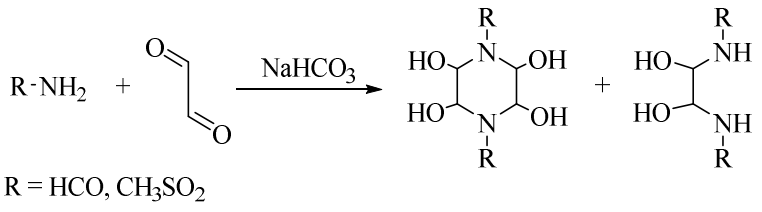


Схема 22

Известны реакции амидоалкилирования, где в качестве аминной компоненты выступает бензотриазол. Первоначально амино- и амидоалкилирование с участием бензотриазола подразумевало предварительное получение его оксиметильных или других гидроксиалкильных производных, которые далее вступали в реакцию с амидами или аминами. Впоследствии была показана возможность проведения однореакторного процесса. Авторы работы [47] нашли, что взаимодействие трехкомпонентных смесей бензотриазола, формальдегида (а также некоторых других алифатических альдегидов и бензальдегида) и ацетамида или бензамида приводит к образованию ациламидометилбензотриазолов (Схема 23):

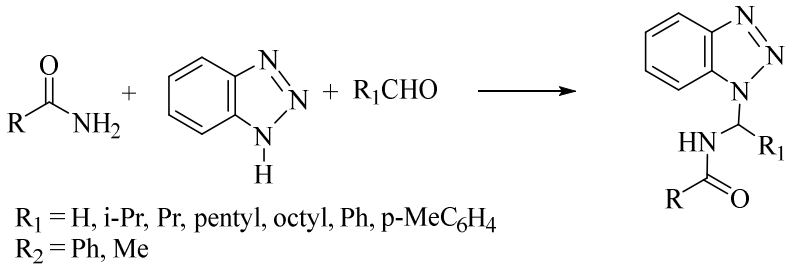


Схема 23

По мнению авторов, реакция протекает через образование алкоксильного производного бензотриазола. Были получены и продукты трехкомпонентной конденсации бензотриазола, альдегидов и амидов сульфоновых кислот [48]. Так, конденсацией бензотриазола с альдегидами RCHO и сульфонамидами $R'SO_2NH_2$ при нагревании в бензоле или толуоле получены соответствующие 1-[(R'-сульфамидо)-R-метил]-бензотриазолы. Аналогичной конденсацией 1-гидроксиметилбензотриазола с бензолсульфонамидом $PhSO_2NH_2$ получают 1-[(фенилсульфамидо)метил]бензотриазол, при этом реакция бензотриазола с бензолсульфонамидом и 4-$CH_3C_6H_4CHO$ вместо ожидаемого продукта трехкомпонентной соконденсации приводит только к продукту сульфиминирования п-толуилового альдегида, 4-$CH_3C_6H_4CH{=}NSO_2Ph$ [48].

В литературе мало примеров взаимодействия амидов карбоновых кислот с формальдегидом и другими альдегидами, продуктами которых были бы N-

ацилзамещенные предельные гетероциклы. Наиболее часто такие продукты получают действием ангидридов кислот на циклические амины. Например, уротропин, как источник формальдегида, реагирует с ангидридами простых карбоновых кислот, образуя 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетразабицикло[3.3.1]нонан и соответствующие 1,3,5-триацил-1,3,5-триазинаны [49] (Схема 24):

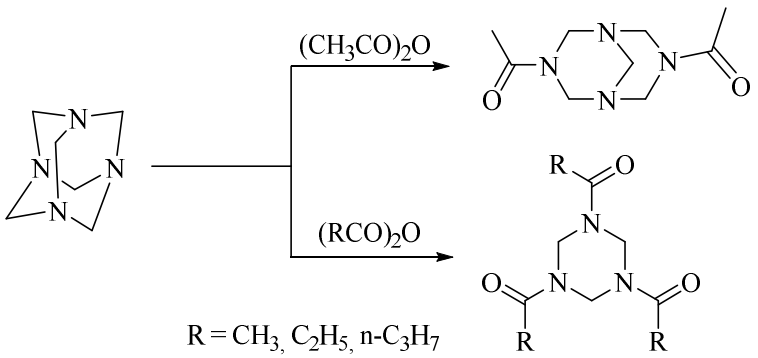


Схема 24

Были исследованы реакции уретанов с формальдегидом в кислых средах, и показано, что проведение реакции бис(метилкарбамидо)метана с формальдегидом в органических растворителях в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в различных соотношениях позволяет получать как линейные, так и гетероциклические продукты [50] (Схема 25):

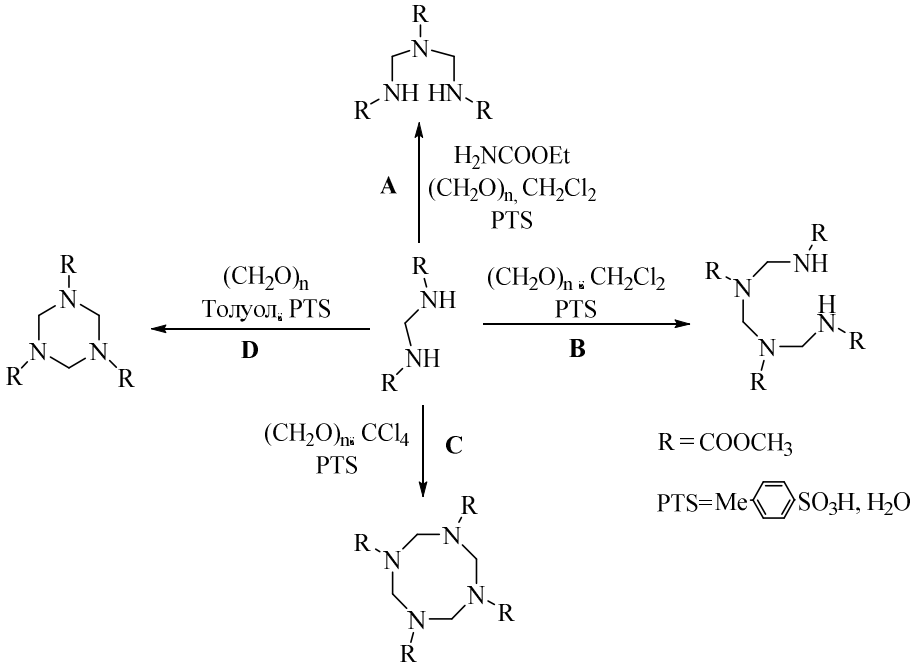
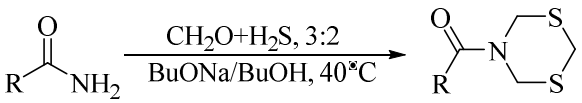


Схема 25

В зависимости от соотношения реагентов и растворителя реакцию можно направить в сторону образования различных продуктов. Так, эквимольная конденсация бис(метилкарбамидо)метана, метилкарбамата и параформа в хлористом метилене в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при комнатной температуре в течение 28 часов дает 1,3,5-трикарбометокси-1,3,5-триазапентан с выходом 50% (путь **A**), который легко отделяется от непрореагировавшего исходного промывкой петролейным эфиром. При пятикратном избытке формальдегида по отношению к субстрату в тех же условиях образуется 1,3,5,7-тетраазакарбметокси-1,3,5,7-тетраазагептан с выходом 67% (путь **B**), который выделяли колоночной хроматографией на силикагеле при элюировании смесями бензола и ацетона. Эквимольная конденсация формальдегида с бис(метилкарбамидо)метаном в CCl_4 при комнатной температуре дает 1,3,5,7-карбметокси-1,3,5,7-тетразекан (путь **C**) с выходом 46%. Замена бис(метилкарбамидо)метана на 1,3,5,7-тетраазакарбметокси-1,3,5,7-тетраазагептан в тех же условиях не повышает выход реакции. Проведение реакции в толуоле при эквимольном соотношении реагентов течение 8 ч при комнатной температуре дает 1,3,5-карбметокси-1,3,5-триазинан с выходом 93% (путь **D**) [50].

Была показана возможность получения N,S-гетероциклов по реакции трехкомпонентной гетероциклизации карбоксамидов с формальдегидом и сероводородом [51]. Был получен набор N-ацилзамещенных дитиазинановых гетероциклов с очень хорошими выходами (Схема 26):



R = H, CH_3, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $NCCH_2$, CF_3

Схема 26

Выход продукта увеличивается в ряду n-C_5H_{11} < CH_3 < $(CH_2)_4CH_3$ < H < $N{\equiv}CCH_2$ < CF_3, и для трифторацетамида достигает 95%. Он, как и 2-

цианацетамид, образует соответствующие дитиазинаны без добавления основания [51].

Акриламид при слабом нагревании в присутствии основания дает смесь 5-(акрилоил)-1,3,5-дитиазинана и 3,5-бис(акрилоил)-1,3,5-тиадиазинана с выходами 40% и 20% соответственно. В отсутствие BuONa при комнатной температуре образуется 3,7-бис(акрилоил)-1,5-дитиа-3,7-диазациклооктан с выходом 85% [51] (Схема 27):

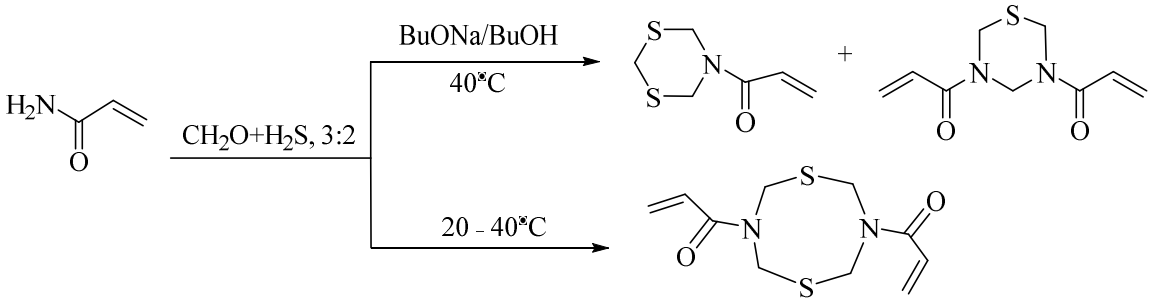


Схема 27

При этом, как пишут авторы [51], в последнем случае, при увеличении температуры реакции до 40°С образуются циклы с большим размером кольца, однако они не были описаны.

Бензамид в данной реакции дает исключительно 1,3,5-тиадиазинановый цикл (74%), а при 0°С, помимо тритиолана и тетратиепана, образуется соответствующий 1,3,5-дитиазинан и N-бензоил-1,3-тиазетидин (Схема 28):

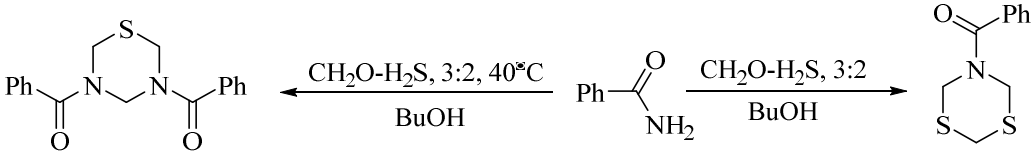


Схема 28

Ацетилсалициламид в данных условиях дает исключительно 5-ацетилсалицилоил-1,3,5-дитиазинан с выходом 80%.

Циклотиометилирование моноамида α-аминоянтарной кислоты идет по двум направлениям: при 0°С и соотношении кислота : формальдегид : H_2S = 1:3:2 образуется продукт замещения по α-аминогруппе – 2-(1,3,5-дитиазинан-

5-ил)-4-моноамид янтарной кислоты, а при 40°С и соотношении реагентов 1:6:4 – продукт замещения по аминной и амидной группе – 2,4-бис(1,3,5-дитиазинан-5-ил)-4-оксобутановая кислота [51] (Схема 29):

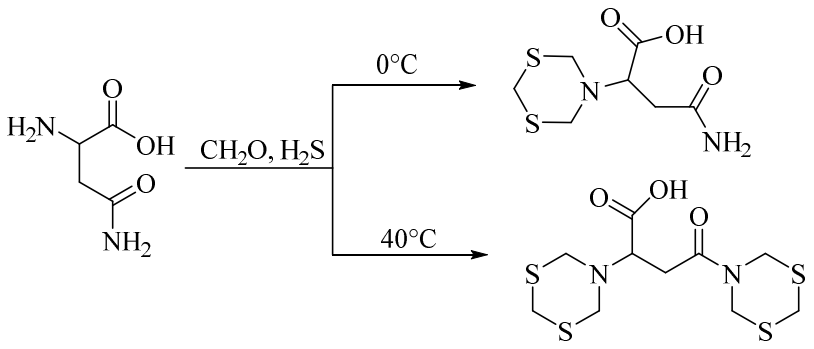
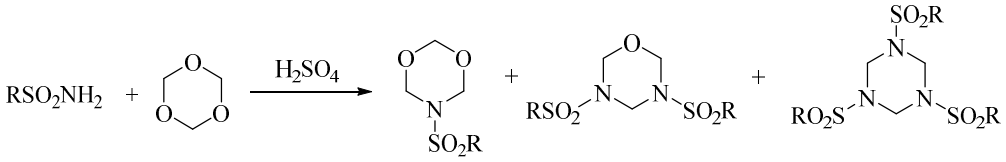


Схема 29

Описаны реакции конденсации алкан- и аренсульфонамидов с формальдегидом [52]. В качестве источника формальдегида использовался триоксан, поэтому формально эти реакции можно рассматривать как замещение атомов кислорода триоксана на сульфонамидные группы с образованием сульфонилзамещённых 1,3,5-триазинанов, 1-окса-3,5-диаза- и 1,3-диокса-5-азациклогексанов (Схема 30):



R = Me, Et, *н*-C_5H_{11}, Ph, Bn, *о*-MeC_6H_4, *п*-MeC_6H_4, *п*-ClC_6H_4, *м*-$NO_2C_6H_4$, *п*-$AcNHC_6H_4$, *п*-$MeO_2CC_6H_4$, 1-нафтил, 2-нафтил

Схема 30

Триазинановый цикл образуется при нагревании до 100°С раствора сульфонамида с триоксаном в серной кислоте. N-Сульфонилдиоксаазинаны получали при 35°С в смеси метансульфоновой и уксусной кислот (2:1). Хорошие выходы получены авторами для большинства сульфонамидов с алкильными и арильными заместителями, однако для *п*-ацетамидофенил-сульфонамида выход снижается вследствие конкурирующей реакции замещения по атому азоту ацетамидной группы. Выходы снижаются также,

если проводить реакцию в трифторуксусной кислоте, что характерно и для аналогичной реакции 1,3-динитро-1,3-диазапропана [21].

N-Сульфонилдиоксаазинан и N,N,N-трисульфонил-1,3,5-триазинан также могут взаимно переходить друг в друга, однако подобные превращения имеют лишь ограниченное препаративное значение [52].

N-Сульфонилдиоксаазинаны получали по реакции сульфонамидов с триоксаном в молярном соотношении 2:1 в трифторуксусной кислоте с низкими выходами (до 18%), причём изменение соотношения реагентов, времени реакции, замена трифторуксусной кислоты на смесь уксусной и метансульфоновой кислот и даже введение сульфонамида в реакцию с его диоксаазинановым производным не улучшает результаты. Не удалось синтезировать и цикл с R = *n*-$NO_2C_6H_4$; вместо него образовался N,N′-метиленбис(*n*-нитрофенилсульфонамид) (*n*-$NO_2C_6H_4SO_2NH)CH_2$ [52].

Стоит отметить, что образование N,N’-алкилиден-, в том числе N,N’-метиленбис(сульфонамидов), при взаимодействии сульфонамидов с альдегидами давно известно. Реакция *n*-толуолсульфонамида и нафталин-1-сульфонамида с формалином или спиртовыми растворами ацетальдегида или бензальдегида в присутствии поташа позволяет получать N,N’-алкилиденбис(сульфонамиды) даже на холоду без применения в качестве катализатора сильных неорганических кислот [53], [54],[55] ,[56].

Взаимодействие 2 молей нафталин-1,5-дисульфонамида с формалином в присутствии K_2CO_3 при кипячении дает смесь циклических продуктов [57] (Схема 31):

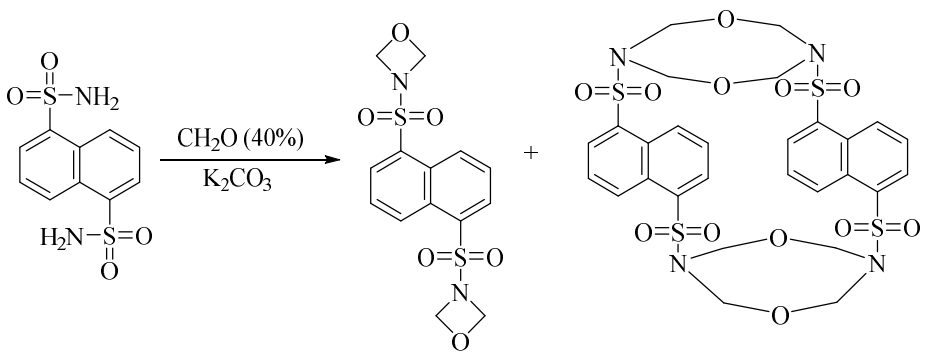


Схема 31

Аналогично протекает реакция *о*-анилиносульфонамида с ацетальдегидом на холоду, давая продукт циклизации по обоим атомам азота [53] (Схема 32):

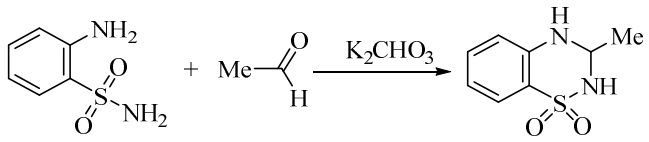
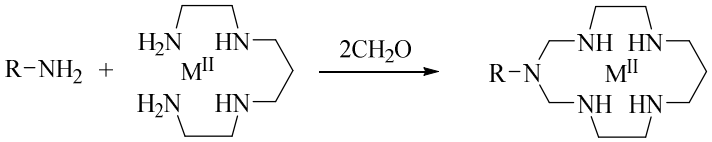


Схема 32

Описана интересная реакция гетероконденсации с формальдегидом и сульфонамидами или карбоксамидами в присутствии ионов Cu(II) или Ni(II) с образованием пентаазамакроциклических металлокомплексов из группы азацикламов [58]. Амидная группа, как в алифатических, так и в ароматических сульфонамидах, по мнению авторов, чрезвычайно удобна в для однореакторного синтеза подобных макроциклов, так как карбоксамиды и сульфонамиды, в отличие от аминов, являются довольно сильными NH-кислотами и имеют ряд особенностей комплексообразования (Схема 33):



$R = C(O)Me, C(O)Ph, MeSO_2, PhSO_2, p\text{-}MeC_6H_4SO_2, p\text{-}CO_2HC_6H_4SO_2$
$M^{II} = Ni, Cu$

Схема 33

Реакция протекает, очевидно, по механизму реакции Манниха, так как в реакции с альдегидами амины активнее амидов, и данный пример иллюстрирует один из многочисленных подходов к синтезу гетероциклов с участием сульфонамидов и формальдегида [58].

Интересно протекают реакции конденсации солей сульфаминовой кислоты с формальдегидом [59]. В зависимости от условий, в реакции 30%-ного формалина и H_2NSO_3K образуются как N-сульфопроизводные, так и

продукты их последующих превращений. Так, при pH=5 и 0°C образуется 1,3,5-триазациклогексан-1,3,5-трисульфонат калия [59] (Схема 34):

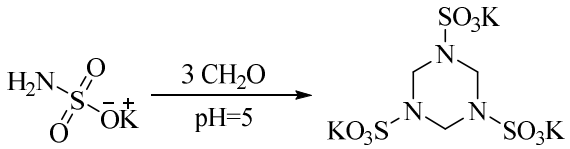


Схема 34

При прибавлении амидосульфата аммония к 30%-ному раствору формальдегида при pH=3 и постепенном уменьшении pH до 1.5–1 образуется 1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-дисульфонат сульфат дигидрат. Эта реакция, по мнению авторов [59], является вторым примером реакции образования подобных N-бициклононанов (первым была реакция аминокислот, формальдегида и аммиака в присутствии солей никеля, цинка или меди [60]). Полученный продукт реакции далее нитрозировали или нитровали, получая 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазинан, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазинан и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразациклооктан (Схема 35):

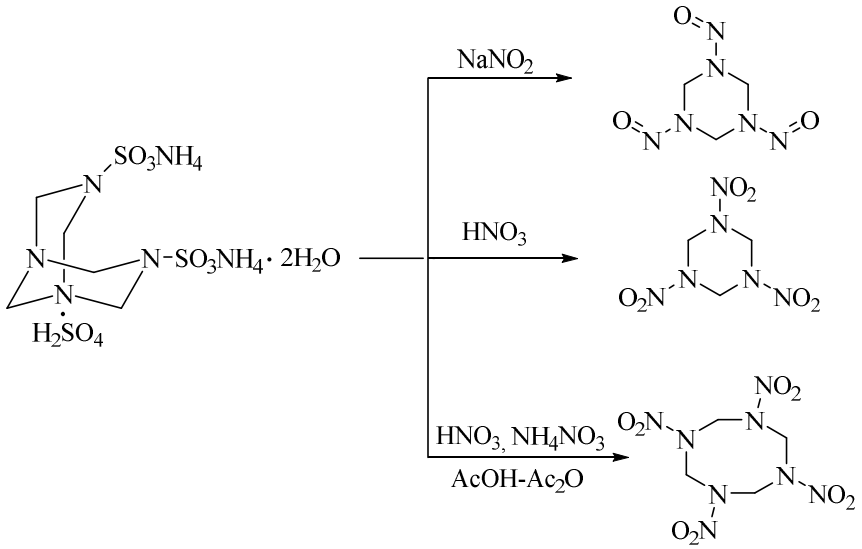


Схема 35

При взаимодействии этого же продукта с уксусным ангидридом образуются N-ацетилзамещенные гетероциклы (Схема 36):

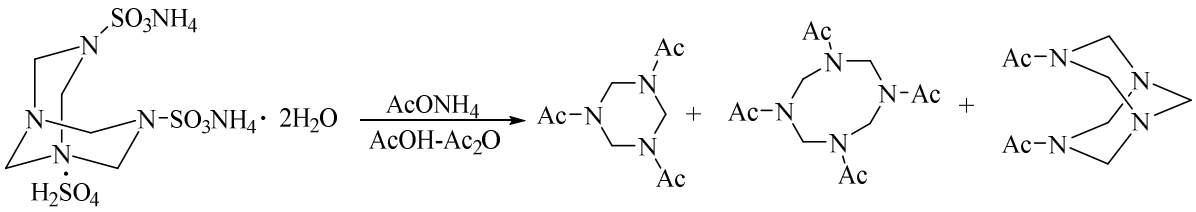


Схема 36

В следующей работе этих же авторов [61] были развиты исследования по превращениям этого продукта, а также исследованы реакции уротропина с различными электрофильными реагентами.

Достаточно подробно изучены реакции конденсации альдегидов и диальдегидов с сульфамидом $NH_2SO_2NH_2$ и его N,N- и N,N'-производными. Эти реакции качественно отличаются от реакций структурных аналогов – мочевин и нитромочевин тем, что в них образуются не только моноциклические, но и адамантаноподобные структуры.

Из N,N-диметилсульфамида и формальдегида образуются моногетероциклы: 1,3,5-триазинан и 1,5,3,7-диоксадиазокан [62, 63] (Схема 37):

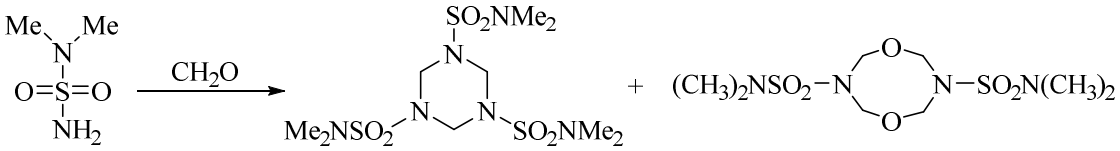
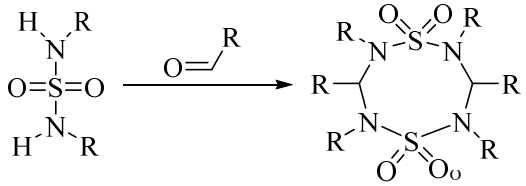
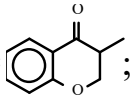
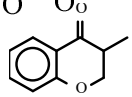


Схема 37

Сульфамид, как и его N-моно- и N,N'-дизамещенные, образуют с формальдегидом в серной кислоте 1,5,2,4,6,8-дитиотетраазоканы (Схема 38):



1) R_1, R_2 = H, R =  ; R_1 = H R_2 = Bn, R =  [64].

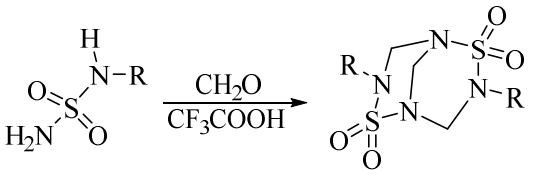
2) R_1 = H, R_2 = C_4H_9, R = H; R_1 = H R_2 = Bn, R = H [63].

3) R_1, R_2 = H, R = $ClCH_2$, ICH_2, $BrCH_2$ [65].

4) R_1, R_2 = H, R = HC(O)C(O)OEt [66]

Схема 38

В трифторуксусной кислоте N-алкилсульфамиды с формальдегидом дают замещенные 2,2,6,6-тетраоксо-2,6-дитиа-1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.1]-нонаны [67] (Схема 39):



R = CH_3, $CH(CH_3)_2$, C_4H_9, C_6H_{11}, $CH_2C_6H_5$, OCH_3, $OCH_2C_6H_5$

Схема 39

В присутствии оснований сульфамид реагирует с дикарбонильными соединениями. Реакция с упоминавшимся выше 3-формил-4*H*-1-бензопиран-2-оном в метаноле в присутствии метилата натрия дает [1]бензопирано[4,3-*d*][2,1,3]-тиадиазин-2,2-диоксид, который при гидрировании в системе Pd/C образует соответствующее гексагидробензопиранопроизводное [64] (Схема 40):

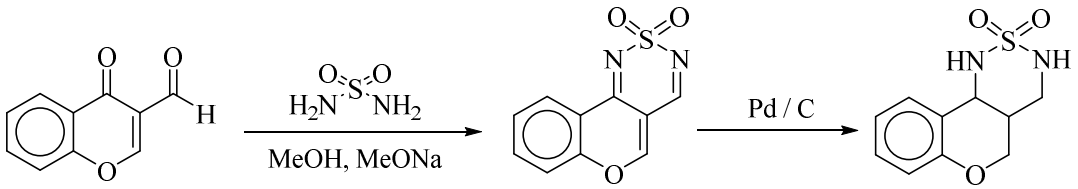
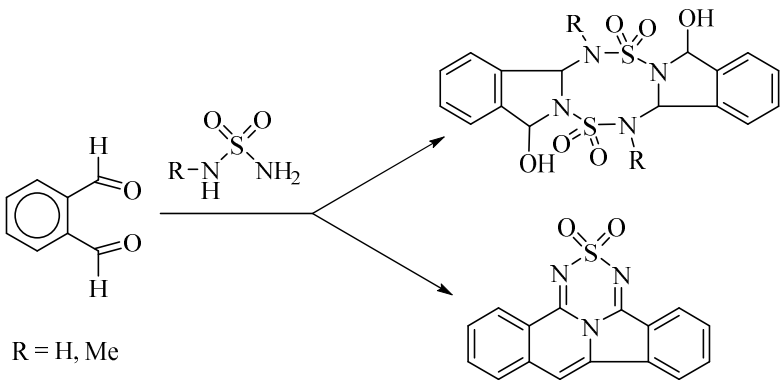


Схема 40

Фталальдегид в тех же условиях дает соответствующие производные тетрагидроизоиндола R = H [68] и R = CH_3 [69] и изоиндола в присутствии KOH в метаноле [68] (Схема 41):



R = H, Me

Схема 41

Если использовать в качестве третьей компоненты конденсации N-метоксисульфамида (R' = OCH_3) и формальдегида с метил- или бензиламином в MeOH, то образуются соответствующие пергидро-1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксиды [69] (Схема 42):

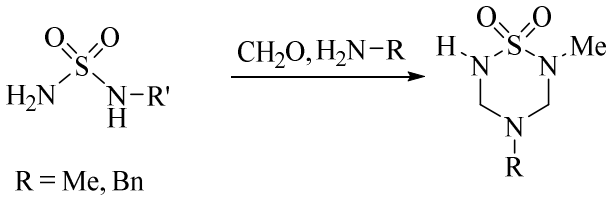


Схема 42

Для сульфамида, в отличие от других сульфонамидов, в силу наличия двух аминогрупп возможны реакции конденсации с участием нескольких молекул диамида или включения в реакцию второго N-нуклеофила и нескольких молекул альдегида с образованием адамантаноподобных и других полициклических структур.

Например, при смешении сульфамида, 58%-ного водного аммиака и формалина (или триоксана как источника формальдегида) образуется 2-тиа-1,3,5,7-тетразатрицикло[3.3.1.$1^{3,7}$]декана-2,2-диоксид. Если в качестве второго N-нуклеофила взять 1,2-диаминоэтан, то образуется 9-тиа-1,3,6,8-тетрааза-трицикло[4.3.1.$1^{3,8}$]ундекан-9,9-диоксид. Впервые эти соединения получены еще в 1948 г. [70], и позднее детально описаны в работе [71], где в качестве второй аминной компоненты использовали также 1,2-диаминопропан, 1,2-диаминоциклогексан и 1-фенил-1,2-диаминоэтан (Схема 43):

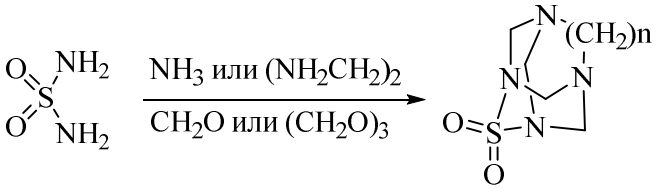


Схема 43

Аналогичная адамантаноподобная структура была получена гомоконденсацией сульфамида и формальдегида в соотношении 1:4 в 60%-ной серной кислоте (Схема 44):

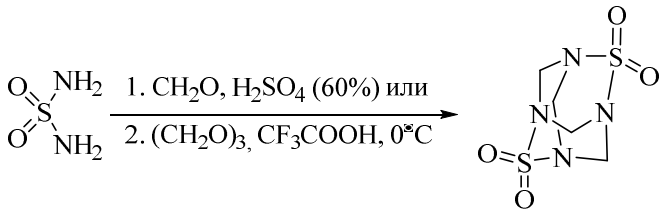


Схема 44

Впервые это соединение было получено в 1949 г. [72]. Позднее оно было детально описано [73], а также усовершенствована методика его получения путем использования триоксана в качестве источника формальдегида и проведением реакции в трифторуксусной кислоте, что снижает осмоление реакционной массы [71]. Конденсация сульфамида с формальдегидом в мольном соотношении 1:2 в конц. серной кислоте дает гетеротетрациклическое соединение [71], [73] (Схема 45):

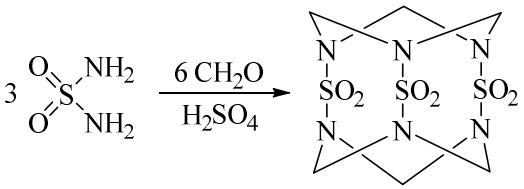


Схема 45

До начала исследования реакций конденсации с участием трифламида в лаборатории фторорганических соединений ИрИХ СО РАН, в литературе не было сведений о таких реакциях. В качестве некоторого аналога можно лишь отметить работу [74], в которой сообщалось об образовании линейных и гетероциклических производных при взаимодействии неокисленных аналогов трифламида, CF_3SNH_2 и CF_2ClSNH_2, с формальдегидом в пентане при –40°C (Схема 46):

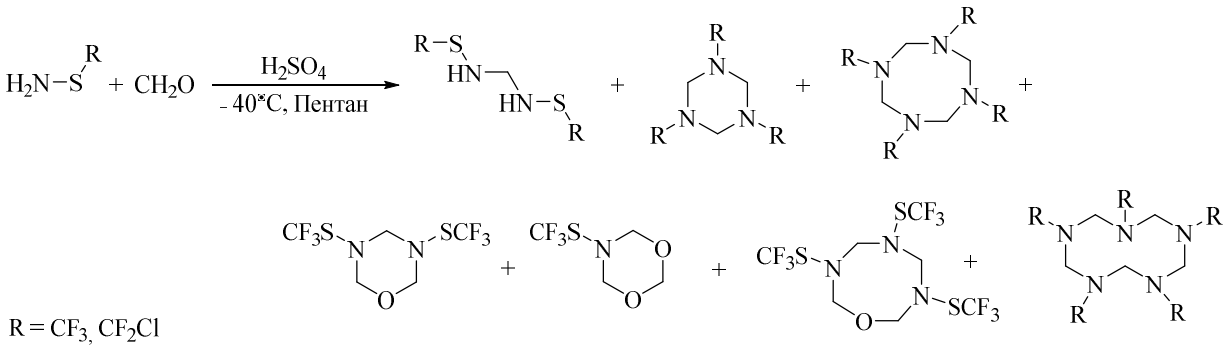


Схема 46

При этом, хлордифторметансульфенамид дает только производные 1,3,5-триазинана, 1,3,5,7-тетраазекана и 1,3,5,7,9-пентаазекана, а трифторметансульфенамид, кроме них, дает производные 1,3,5-оксадиазинана и диоксазинана, а также 1,3,5,7-оксатриазекан [74]. В этой же работе показано, что длительное кипячение бис(трифторметансульфен)имида в формалине без катализатора дает N-гидроксиметильное производное с выходом 50% (Схема 47):

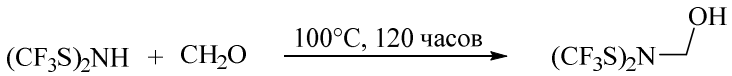


Схема 47

В 100%-ной серной кислоте или олеуме бис(трифторметансульфен)имид вступает в каскадную реакцию с формальдегидом с образованием линейных продуктов замещения и 1,3,5-триазинанового цикла [74] (Схема 48):

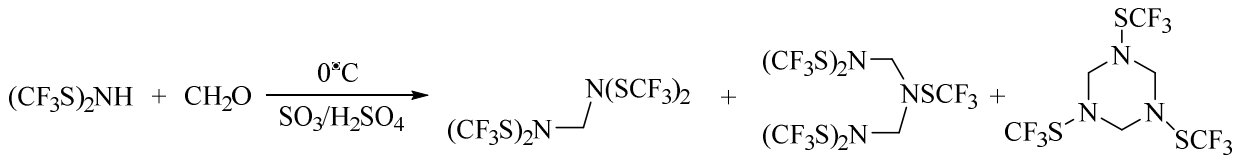


Схема 48

В нашей лаборатории было показано, что реакция трифламида с параформом в серной кислоте при разных температурах и соотношении реагентов приводит к образованию целого ряда линейных и циклических продуктов конденсации, в числе которых были идентифицированы и

выделены бис(трифторметилсульфониламино)метан, N,N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифламид, 3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3-5-оксадиазин и 1,3,5-трис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазинан (Схема 49):

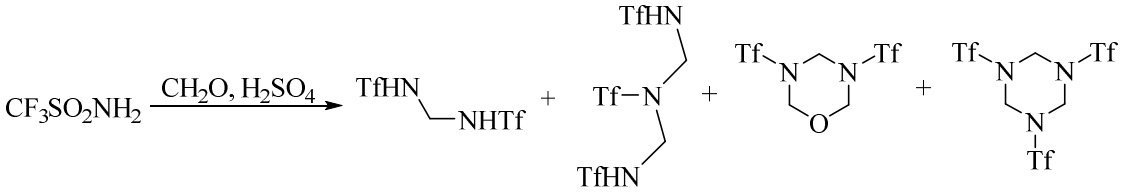


Схема 49

Отметим, что линейные продукты конденсации аренсульфонамидов в работе [52] обнаружены не были; в то же время, в нашей лаборатории среди продуктов реакции был найден 5-(трифторметилсульфонил)-1,3,5-диоксазин [75], ароматические аналоги которого были получены в работе [52]. На основе данных спектроскопии ЯМР, структура 5-(трифторметилсульфонил)-1,3,5-диоксазина была приписана одному из продуктов реакции бис(трифторметансульфониламино)метана с параформом в серной кислотой и этилацетате при постепенном нагревании реакционной смеси от комнатной температуры до 85ºС (Схема 50). Однако сделанное отнесение сигналов к предполагаемой структуре трифлатного производного диоксазинана оказалось ошибочным. Более подробно данный вопрос будет рассмотрен в следующей главе диссертации.

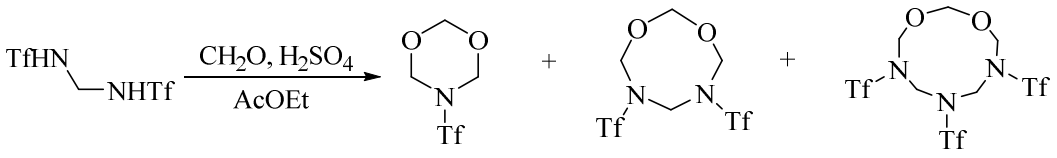


Схема 50

Также в данной реакции образуется 5,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5,7-диоксадиазокан, и десятичленный цикл – 5,7,9-трис[(трифторметилсульфонил]-1,3,5,7,9-диоксатриазекан [75]. Как видно из схемы 50, 5,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5,7-диоксадиазокан является структурным

аналогом продукта, образующегося под действием параформа в серной кислоте и этилацетате на 1,3-динитро-1,3-диазапропана $NO_2NHCH_2NHNO_2$ [21].

Для реакции трифламида с параформом в серной кислоте соотношение продуктов зависит от условий реакции. Так, при соотношении реагентов трифламид:параформ = 2:1 при комнатной температуре, когда амид не растворяется в серной кислоте, а образует суспензию, образуется в основном бис(трифторметансульфониламино)метан, а также циклический продукт – 3,5-бис(трифторметансульфонил)-1,3-5-оксадиазин. При нагревании до 40°С трифламид практически полностью растворяется в серной кислоте, и наряду с вышеперечисленными соединениями образуется N,N-бис[(трифторметил-сульфонил)аминометил]трифламид [75]. Он же становится единственным линейным продуктом при соотношении трифламид:параформ = 4:3 и увеличении продолжительности реакции (4 ч при 40°С и еще 20 ч при комнатной температуре), и, после отделения нерастворимой в смеси эфир: гексан небольшой примеси циклического 3,5-бис(трифторметансульфонил)-1,3-5-оксадиазинана, был выделен в чистом виде. При этом же соотношении трифламид:параформ = 4:3 и нагревании (60–70 °С) образуется симметричный триазинановый цикл. Циклические продукты отделяли от линейных амидов обработкой смесью гексан:эфир, в которой гетероциклы нерастворимы.

1.2. Окислительное присоединение производных сульфонамидов к алкенам

1.2.1. Окислительное присоединение хлораминов RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K) к алкенам

Натриевые соли N-галогензамещенных сульфонамидов, такие как хлорамин-Т (TsNClNa) и хлорамин-М (MsNClNa), широко применяются в качестве источника азота и галогенирующих агентов в самых различных химических превращениях. Во всем своем многообразии реакции окислительного присоединения хлораминов к непредельным субстратам (алкенам и диенам) можно разделить на несколько основных групп – это реакции азиридинирования, гидроксиаминирования, кетоаминирования галогенаминирования, а также аминирования аллильной группы [76, 77]. Стоит отметить, что в части обзора по окислительному присоединению сульфонамидов к алкенам и диенам в подавляющем большинстве использована литература, опубликованная после 2001 года. По этой причине в данной главе не рассматриваются такие литературные источники, как, например, обзоры [78-81] о синтезе и использовании производных N-галогензамещенных сульфонамидов и N-галогенсодержащих реагентов в целом, поскольку самый поздний из этих обзоров был опубликован в 2002 году и на данный момент устарел.

1.2.1.1. Азиридинирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)

Основной областью применения солей RSO_2NClNa в реакциях окислительного присоединения к непредельным субстратам является азиридинирование двойной связи. Всего по реакциям азиридинирования алкенов и диенов производными сульфонамидов было опубликовано с 1968 года по настоящее время около 1000 работ, при этом на превращения хлораминов приходится 10% всех работ.

Азиридинирование алкенов при помощи RSO_2NClNa проводят, как правило, без использования металлокомплексного катализа. Использование RSO_2NClNa имеет преимущества по сравнению с другими методами прямого азиринирования алкенов по реакции, например, такого предшественника нитренов как PhI=NTs. Для реакции с последним необходимо использование переходных металлов в качестве катализаторов, в отсутствие которых идут конкурирующие реакции CH-внедрения. Для азиридинирования алкенов и диенов хлораминами RSO_2NClNa требуются дополнительные катализаторы, как правило, содержащие или генерирующие электрофильный галогенид-ион. Этот метод позволяет азиридинировать многие непредельные субстраты, в том числе ненасыщенные карбонильные соединения. В присутствии N-бромсукцинимида или N-бромацетамида хлорамин-Т эффективно азиридинирует как электронодефицитные, так и электрононасыщенные алкены в среде ацетонитрила с выходами от 50 до 88% [82] (Схема 51):

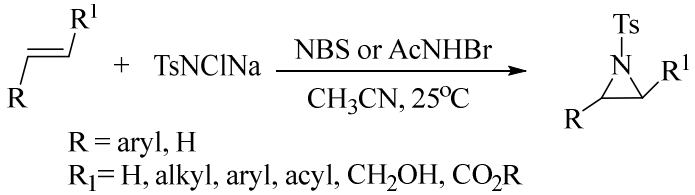


Схема 51

С аналогичными выходами протекает реакция ряда алкенов с хлорамином-Т в присутствии смеси $NaIO_4$, LiBr и серной кислоты в ацетонитриле [83]. Методом циклической вольтамперометрии показано, что под действием $NaIO_4$ в кислой среде LiBr дает молекулу Br_2, который реагирует с хлорамином-Т с образованием реакционноспособных частиц TsNBrCl, которые реагируют со стиролом, давая бромониевый катион. Далее следует его стереоспецифическое раскрытие у бензильного атома углерода под действием $[TsNCl]^-$ и циклизация в азиридин под действием второй молекулы хлорамина [83].

В присутствии солей $Cu(OTf)_2$, $Cu(acac)_2$ возможно азиридинирование алкенов с участием TsNIK. Реакция протекает в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии молекулярных сит. Для производных стирола (3-, 4-метилзамещенного, 4-хлор-, α-метил) выходы составляют от 60 до 80%. Циклические алкены (норборнен, циклогептен, циклооктен) дают выходы 40–55%, стирол, метилметакрилат и винициклогексан – 48–52% [84]. TsNIK является более эффективным азиридинирующим агентом, чем хлорамин-Т или бромамин-Т (TsNBrNa). В реакции с 4-метилстиролом хлорамин-Т дает продукт с выходом 45%, бромамин-Т – 60%, а TsNIK – 75%. Это объясняется более слабой связью N–I, что способствует образованию комплекса нитреноида TsNI с солями меди [84]. Реакция хлорамина-Т протекает аналогично в направлении азиридинирования в присутствии комбинации водной H_2O_2 и HBr. С аналогичным набором субстратов, как и в реакции TsNIK, выходы немного выше (например, для 4-метилстирола, 86%) [85]. По мнению авторов, окислителем в реакции выступает BrOH, образующаяся в результате взаимодействия H_2O_2 и HBr. BrOH является источником бромониевого катиона, который реагирует с молекулой алкена. Интермедиат далее раскрывается молекулой хлорамина, которая под действием OH^- аниона теряет атом хлора и замыкается в азиридиновый цикл [85]. В присутствии 12-фосфомолибденовой кислоты и бромида цетилтриметиламмония в ацетонитриле хлорамин-Т азиридинирует стирол и его производные (α-метилстирол, стильбен), а также циклические алкены с хорошими выходами. В данном случае реакция протекает мгновенно даже при комнатной температуре, для нее достаточно стехиометрического соотношения алкен/ хлорамин-Т. Однако реакция не идет с активированными алкенами [86].

В присутствии бромидов четвертичных аммониевых солей, CO_2 (8 MPa) и целого ряда олефинов хлорамин-Т дает 5-замещенные 2-оксазолидиноны [87] (Схема 52):

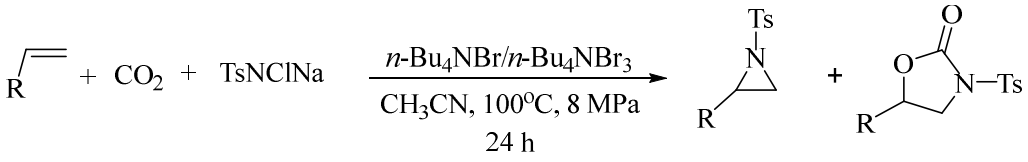


Схема 52

Использование бинарной системы катализаторов обусловлено тем, что *n*-Bu_4NBr_3 проявляет активность в реакциях азиридинирования алкенов, а *n*-Bu_4NBr – в реакциях циклоприсоединения азиридинов и CO_2 [87]. В зависимости от выбора субстрата соотношение полученных продуктов в значительной степени изменяется, но основными продуктами остаются оксазолидиноны – их выход 30–50%. Так, например, для 3- и 4-метилстирола не наблюдается образования азиридинов, а 2-оксазолидиноны выделены с выходом 42–47%. Для циклогексена не был выделен 2-оксазолидинон, однако азиридин образуется с выходом 39% [87].

В работе [88] описано азиридинирование бромамином-Т ряда алкенов с электроноакцепторными заместителями в присутствии палладиевого катализатора. Наиболее эффективно протекает азиридинирование N,N-диметилакриламида – 81%, метилакрилат дает азиридин с более низким выходом – 60%, акролеин – 44%, а акрилонитрил и фенилвинилсульфоксид ~20%. Отметим, что азиридинирование стирола в этих условиях вообще не идет, циклогексен дает продукт азиридинирования с выходом лишь 2.5%, хотя 2-пропен-1-ол азиридинируется с выходом 40%. Реакция *t*-$BuSO_2NClNa$ с N,N-диметилакриламидом дает азиридин с выходом в 84% [89], что хорошо согласуется с данными работы [88]. Высокие выходы (~80%) наблюдаются и при азиридинировании N-(триметилсилил)этансульфонилазидом бензилакрилата и N-оксиметил-N-бензилакриламида [90].

Хлорамин-Т является хорошим азиридинирующим агентом в реакции с норборненом. В присутствии Py·HBr_3 в качестве катализатора в среде ацетонитрила при комнатной температуре хлорамин-Т азиридинирует норборнен за 16 ч с выходом 50% [91], тогда как в присутствии CuCl данная

реакция протекает несколько хуже – выход составляет 45% [92]. При инициировании реакции бромамина-Т (TsNBrNa) с норборненом в присутствии $CuCl_2$ в ацетонитриле микроволновым излучением *N*-тозилазиридин образуется с выходом 73% [93]. В свою очередь, TsNIK в присутствии CuCl с норборненом в ацетонитриле дает соответствующий азиридин, аналогично хлорамину-Т, с выходом 50% [94].

Азиридинирование алкенов возможно и в отсутствие органических растворителей. Так, если в качестве добавки тетрабутилтриаммоний иодид и KI [95], или бензилтриэтиламмоний хлорид в присутствии 10 моль% I_2 [96], то хлорамином-Т можно легко азиридинировать двойную связь в водной среде. Данные методы дают выходы от хороших до количественных, реакции протекают при комнатной температуре [95, 96]. Кроме того, известно, что в присутствии комбинации бензальдегида и бензилтриэтиламмонийхлорида в ацетонитриле хлорамины не дают продуктов аминирования двойной связи – для широкого ряда олефинов были выделены эпоксипроизводные [97]. По мнению авторов, превращения протекают через промежуточное образование N-сульфонилоксазиридинов в качестве окислителя, о чем свидетельствует наличие осколочных ионов N-сульфонилоксазиридинового остатка в масс-спектрах, полученных методами ESI (electro-spray ionization) и APCI (atmospheric pressure chemical ionization) [97]. Наилучшие выходы дают производные стильбена. Эпоксидирование *транс*-олефинов дает исключительно *транс*-эпоксиды. *цис*-Олефины (*цис*-стильбен, *цис*-α-метилстирол и 4-*цис*-октен) также дают *транс*-эпоксиды в качестве основных продуктов (максимальное соотношение *цис*/*транс* – 1:3.4). Хорошую диастереоселективность показала лишь реакция с участием замещенных циклогексенов [97].

Использование при азиринировании алкенов хлорамином-Т ионных жидкостей [bmim]BF_4 и [bmim]PF_6 в присутствии каталитических количеств NBS дает продукты с очень хорошими выходами для производных стирола и

циклических алкенов (гексен, гептен). Реакции протекают от 1 до 6 часов. По мнению авторов, использование ионной жидкости повышает поляризацию связи N–Br в NBS, что увеличивает его реакционную способность и, как следствие, повышает эффективность реакции азиридинирования [98].

1.2.1.2. Гидроксиаминирование и кетоаминирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)

Хлорамины RSO_2NXM (X = Hal, Me = Na, K) представляют собой отличные реагенты для синтеза различных гидроксиаминопроизводных. Превращения хлорамина-Т, катализируемые солями осмия, позволяют гидроксиаминировать широкий ряд производных алкенов с образованием β-аминоспиртов – важных субстратов в синтезе природных и фармацевтически значимых продуктов [99]. Целый ряд производных непредельных карбоновых кислот гидроксиаминируется в данной системе с количественным выходом. Акриловая кислота в данных условиях дает продукт хемоселективно с выходом 94% [99] (Схема 53):

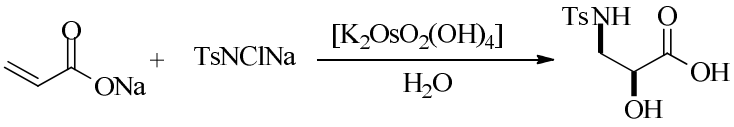


Схема 53

Аналогичным образом себя ведут производные метакриловой кислоты, а также дикарбоновые кислоты – малеиновая, фумаровая и итаконовая. В случае незамещенных кислот наблюдается полная хемоселективность реакции – аминирование происходит по менее замещенному атому углерода. Однако, в случае β-арил- и гетарилакрилатов реакция идет не хемоселективно – образуются оба региоизомера, также с количественными выходами [99] (Схема 54):

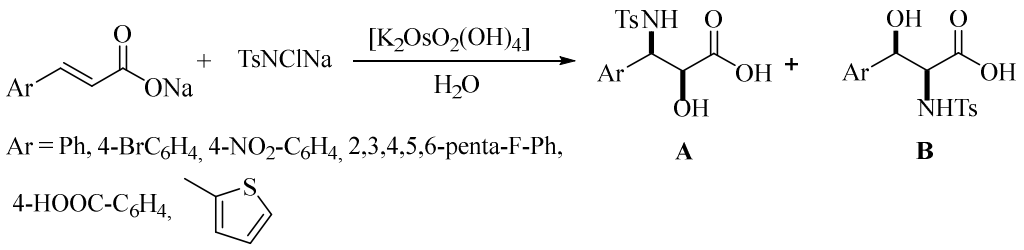


Схема 54

Соотношение региоизомеров **A**:**B** для тиофенового и пентафторфенильного производного составляло 3:1, для остальных 1.6–1.8 : 1. Реакция протекает с субстратами в карбоксилатной форме, и либо в отсутствие органических растворителей [99], либо в смеси *t*-BuOH/H_2O, при этом субстрат используется в виде сложного эфира [100]. Реакция со стиролом протекает аналогично, выход количественный, соотношение региоизомеров 1:2. Реакция протекает в смеси *t*-BuOH/H_2O = 1:1 в слабощелочной среде при комнатной температуре [101-103] (Схема 55):

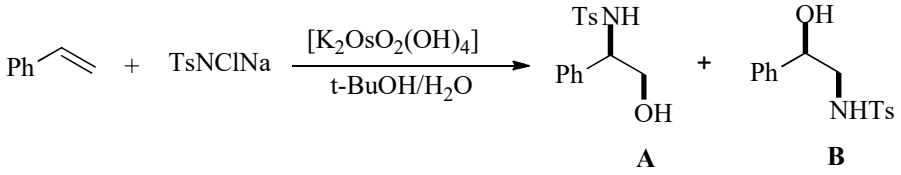


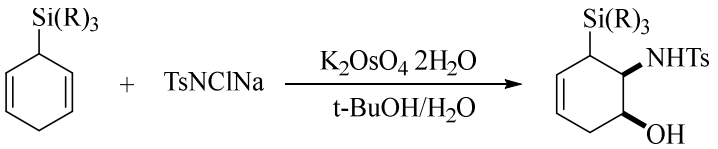
Схема 55

С α-метилстиролом реакция протекает региоселективно, при этом аминирование происходит в α-положение двойной связи [100].

В присутствии $K_2OsO_2(OH)_4$ и хирального лиганда $(DHQ)_2PHAL$, бромамин-Т при комнатной температуре региоселективно аминирует в смеси *t*-BuOH и H_2O широкий ряд алкенов – производных стирола, акрилатов и изомерных *н*-октенов. Для последних выходы составляют 7-59% [104]. Аминирование идет по менее замещенному атому углерода [104, 105].

При проведении реакции хлорамина-Т в присутствии гетерогенных катализаторов Os–Zn–Al в смеси MeCN/H_2O образуются β-аминоспирты. В широком ряду замещенных по ароматическому кольцу стиролов метод дает количественные (99%) выходы и полную региоселективность [106].

Аналогично протекает реакция с 3-Si(Me)$_3$- и 3-Si(*i*-Pr)$_3$-замещенными гексадиенами-1,4. Региоселективность реакции составляет 98% [107] (Схема 56):

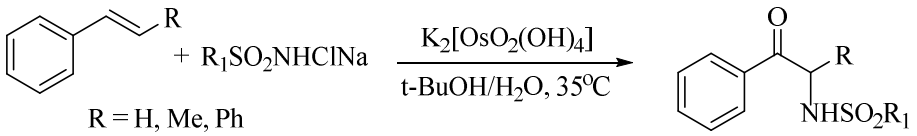


R = Me, *i*-Pr

Схема 56

Удобна в использовании в реакциях аминирования алкенов натриевая соль N-хлор-*трет*-бутилсульфонамида [89]. Она позволяет легко гидроксиаминировать α,β-ненасыщенные амиды в присутствии $K_2OsO_2(OH)_4$ в смеси *t*-BuOH/H_2O (1:1) (выходы количественные) и азиридинировать целый ряд алкенов (производных стирола, циклических и ациклических алкенов, а также циклогексадиен-1,4 и гексадиен-1,4). При этом, основными преимуществами использования *t*-BuSO_2NClNa перед TsNClNa являются более высокие выходы по сравнению с тозилпроизводными (кроме продукта с циклогексадиеном-1,4), и, главное, легкость снятия защитной *t*-BuSO_2 группы в мягких условиях в кислой среде (в присутствии TfOH и анизола) при температуре от 0°C до 20°C [89].

Известны реакции прямого кетаминирования алкенов различными хлораминами RSO_2NClNa в присутствии солей осмия [108] (Схема 57):



R = H, Me, Ph

R_1 = 4-MeC_6H_4, Ph, Me, *t*-Bu

Схема 57

Метод позволяет синтезировать аминокетоны (42–77%), исключая наличие в реакционной смеси промежуточных аминоспиртов. В качестве побочного продукта был выделен бензил (PhCO)$_2$ (14–35%) [108]. При использовании в качестве субстратов аминоспиртов с арилсульфонильной

группой у атома азота, окисление в присутствии $K_2[OsO_2(OH)_4]$ приводит к аминокетонам с количественным выходом и 96-99% энантиоселективностью [109].

1.2.1.3. Галогенаминирование алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K)

Реакции галогенаминирования алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K) – простой и универсальный метод синтеза полифункциональных аддуктов, содержащих аминогруппу и хорошую уходящую группу – галоген. Использование хлораминов в качестве реагентов позволяет галогенаминировать двойную связь, несущую различные функциональные группы.

Хлораминирование олефинов в присутствии хлорамина-Т протекает без дополнительных окислителей. Например, взаимодействие γ-иодолефинов с хлорамином-Т в ацетонитриле при комнатной температуре позволяет получать гетероциклические продукты с высокой диастереоселективностью [110] (Схема 58):

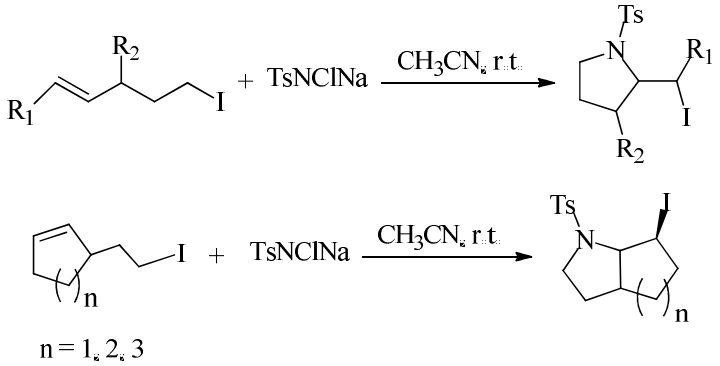
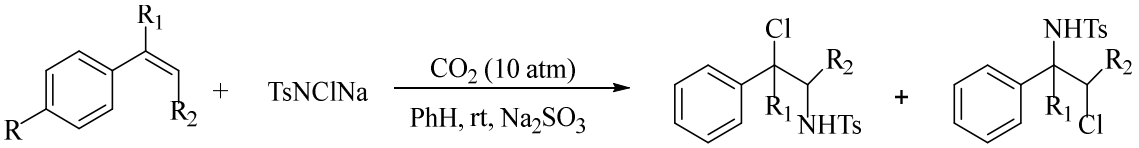


Схема 58

Известен метод синтеза вицинальных хлораминов при комнатной температуре в атмосфере CO_2 под давлением 10 атм в бензоле с последующей обработкой Na_2SO_3 [111]. Для большинства производных стирола реакция протекает региоселективно в соответствие с эффектом заместителя в бензольном кольце. Для стирола и его 4-хлор- и 4-нитропроизводного

образуются исключительно β-аминоаддукты с выходами 70–80%, 4-метокси-производное дает α-аминоаддукт с выходом 76%, а 4-метилстирол – смесь аддуктов в соотношении α:β =1:6 с общим выходом 63% [111] (Схема 59):



R = H, Me, MeO, NO_2, Cl

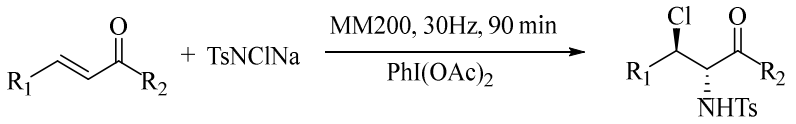
R_1, R_2 = H, Me

Схема 59

β-Метилстирол дает также только β-аминоаддукт с соотношением диастереомеров 84:16. Реакция с α-метилстиролом не региоселективна – β-аминоаддукт является основным – 83%. Инден в данных условиях также дает два региоизомера в соотношении 90:10, основным является β-аминоаддукт. Алифатические олефины дают продукты с низкими выходами – до 27%. Бутилвиниловый эфир дает единственный α-аминоаддукт с выходом 57% [111]. Если проводить реакцию в присутствии бромамина-Т при давлении CO_2 30 атм, то можно направить реакцию в сторону образования α-аминоаддуктов для стирола и его 4-Me и 4-MeO-производных с количественными выходами [112]. 4-Cl- и 4-NO_2-стиролы дают α-аминоаддукты в соотношении 85:15 и 16:84 к β-аминопроизводным. В данных условиях реакция протекает диастереоселективно для алкенов как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями, давая стереоизомеры с *анти*-расположением заместителей (исключением является 3-гексен – он дает *син*-стереоизомер) [112].

Галогенаминирование активированных алкенов хлорамином-Т можно осуществлять в отсутствие растворителя в условиях механохимической активации, однако требуется присутствие дополнительных катализаторов. В работе [113] был изучен ряд добавок, активирующих механохимическое галогенаминирование – галогениды Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cr, Sn, In, $PhI(OAc)_2$. Практически все катализаторы демонстрируют 100%

региоселективность, однако использование $PhI(OAc)_2$ позволяет проводить реакцию диастереоселективно с образование только *анти*-стереоизомера [113] (Схема 60):



R_1 = Ph, 4-MeO-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, 2-Cl-C_6H_4, 3.4-Cl_2-C_6H_4, 4-NO_2-C_6H_4
R_2 = Ph, 4-MeO-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, OMe, NEt_2

Схема 60

Реакция протекает полностью за 90 мин и дает продукты с выходом от 52 до 78% [113]. Однако, как выяснилось позднее, проведение реакции в дихлорметане позволяет получать тот же набор продуктов с более высокими выходами и диастереоселективностью [114]. Аналогично идет реакция при использовании в качестве источника азота бромамина-Т [115].

Если реакцию проводить в воде и в качестве добавки использовать молекулярный иод, основным продуктом для производных стиролов будет соответствующий α-аминоиодид [116]. Терминальные алифатические и электроннасыщенные алкены дают смесь продуктов с высокими выходами с преобладающим аддуктом, несущим аминогруппу у концевого атома углерода [116]. С симметричными вицинальными и циклическими алкенами реакция идет диастереоселективно и с хорошими выходами. Электронодефицитные алкены также дают аддукты, несущие аминогруппу у концевого атома углерода с количественными выходами [116].

При проведении реакций галогенаминирования олефинов хлорамином-Т в среде ацетонитрила в присутствии кислот Бренстеда образуются синтетически ценные β-хлор-N-тозиламидины [117]. Наиболее эффективной в ряду: уксусная, трифторуксусная, метансульфоновая и трифторметансульфоновая кислота – оказалась последняя. Было показано, что обработка циклооктена в безводном ацетонитриле двумя эквивалентами хлорамина-Т и трифторметансульфоновой кислоты при комнатной

температуре в течение 2 ч приводит к образованию смеси соттветсвующих β-N-тозиламидина (продукта реакции Риттера) и замещенного тозиламида с выходом 69% (6:1) [117]. Реакция протекает диастереоселективно (Схема 61):

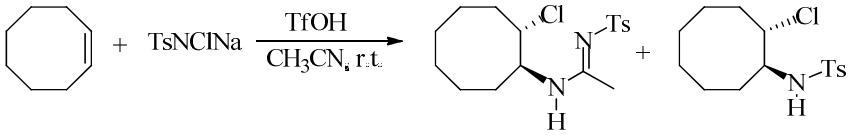


Схема 61

Аналогично реагируют циклогексен, циклопентен, производные 3,4-дигидро-2*H*-пирана, терминальные алкены – гексен-1, аллилбензол; амидины образуются с выходами вплоть до количественных [117]. Ароматические алкены (стирол, 1,2-дигидронафталин и 2*H*-хромен) в качестве основных продуктов дают галогенамины (для стирола амидины не образуются). Данная реакция неприменима в рассматриваемых условиях к электронодефицитным алкенам – продукты не были выделены вообще [117].

Принципиальным отличается направление реакции галогенаминирования алкенов хлорамином-Т в присутствии кислот Бренстеда в среде дихлорметана [118]. В этом случае реакция протекает легко и региоселективно с образованием одного из двух возможных региоизомеров, в зависимости от стехиометрического количества кислотного активатора или использования кислоты в качестве растворителя. Реакция применима для всех классов алкенов. В присутствии пивалевой кислоты (*t*-BuCOOH, 20% избыток к хлорамину-Т) в среде дихлорметана с *napa*- и *opmo*-(F-, Cl-, Br-, NO_2)-замещенными стиролами в качестве субстратов, а также с производными аллилбензола реакция протекает с образованием исключительно β-аминопроизводных с выходами от 58% до количественных. Алициклические алкены дают аналогичные результаты. В уксусной кислоте для стиролов аминохлорирование протекает с инверсией региоселективности с образованием α-аминопроизводных. Такая обратная региоселективность является общей для реакций в уксусной кислоте в качестве растворителя,

независимо от природы заместителей у двойной связи. Только для 1-октена продукт образовывался в виде смеси региоизомеров в соотношении 3:1 в пользу α-амино региоизомера. Региоселективность в зависимости от выбора среды реакции сохраняется также и для 1,1-, 1,2-дизамещенных и полизамещенных алкенов [118].

Авторы работы [118] предложили механизм для обьяснения такой регионаправленности реакции хлорамина-Т с алкенами в присутствии кислот (Схема 62):

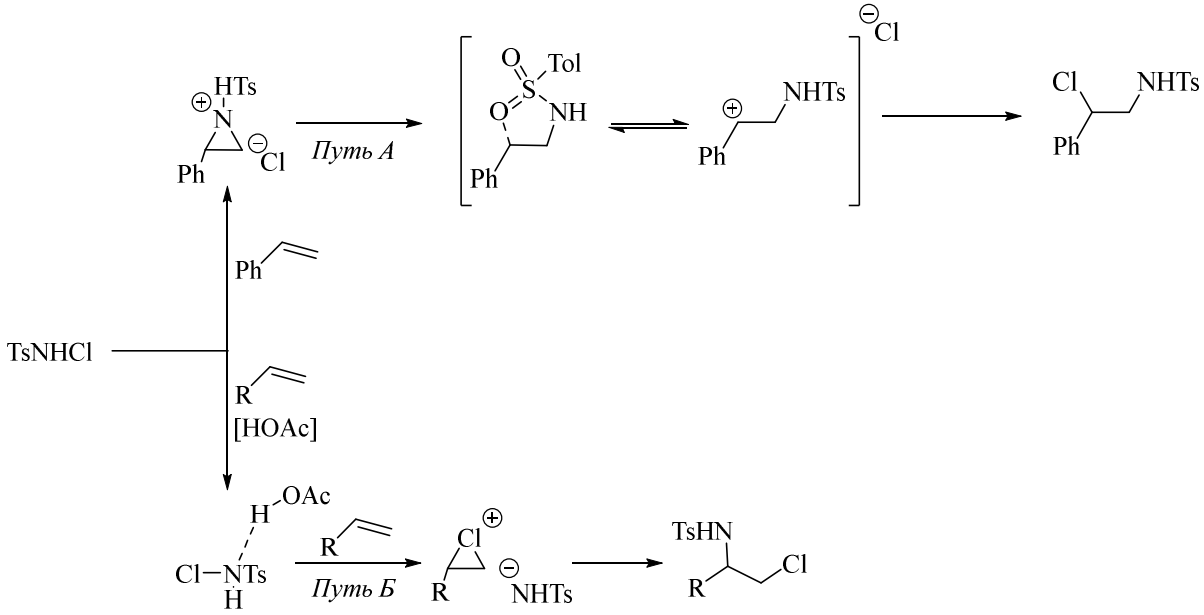


Схема 62

В кислой среде хлорамин-Т дает нейтральную частицу TsNHCl, которая, атакуя стерически незатрудненный алкен, может образовывать азиридиниевый катион с определенной стереохимической лабильностью в бензильном положении. Рекомбинируясь с анаионом хлора, катион раскрывается по связи C^{1}-N с образованием α-хлор-β-аминоаддукта (*Путь А* на схеме 62). Для более реакционноспособных в рассматриваемых условиях и стерически более затрудненных алкенов TsNHCl может выступать в качестве источника электрофильного хлора. То же самое должно происходить и в уксусной кислоте в качестве реакционной среды, где частичное протонирование азота в TsNHCl должно повышать электрофильность атома

хлора. В результате хлорониевый интермедиат, который конечном итоге также раскрывается по связи C^1-N с образованием продукта по правилу Марковникова (*Путь Б* на схеме 62) [118].

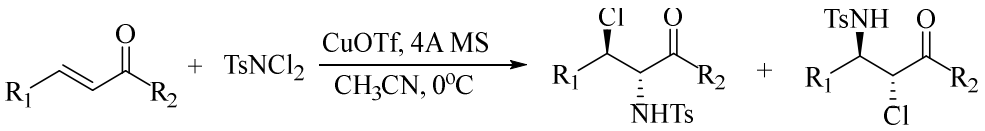
Таким образом, реакции галогенаминирования алкенов хлораминами RSO_2NXM (X = Hal, M = Na, K) являются хорошим методом получения функционализированных аминоаддуктов с возможностью использования широкого спектра доступных субстратов и высокой регио- и стереоселективностью.

1.2.2. Присоединение N,N-дихлорсульфонамидов (RSO_2NCl_2) к двойной связи алкенов

1.2.2.1. Галогенаминирование алкенов N,N-дихлорсульфонамидами (RSO_2NCl_2)

Дихлорамины RSO_2NX_2 (X = Hal) являются отличными реагентами в реакциях галогенаминирования активированных алкенов. В отличие от аналогичных реакций хлораминов RSO_2NXNa, данные взаимодействия требуют, как правило, наличия в качестве катализаторов солей металлов, но не требуют дополнительных окислителей.

В присутствии трифлата меди(I) (CuOTf) при охлаждении до 0°C в ацетонитриле халконы и алифатические еноны регио- и стереоселективно реагируют с дихлорамином-Т [119] (Схема 63):



R_1 = Ph, 2-ClC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$, 3-$NO_2C_6H_4$, H, Me
R_2 = Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, Me, Et

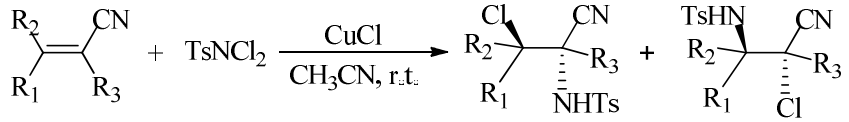
A B

Схема 63

Халконы, как субстраты, дают исключительно региоизомер **A**, с диастеремерным соотношением 6–20:1 и высокие выходы (54–71%). Алифатические еноны дают исключительно региоизомеры **B** [119]. Стоит отметить, что галогенамины, аналогичные региоизомеру **A**, полученные из

активированных алкенов под действием водной щелочи, дают соответствующие азиридины [120].

Галогенаминирование производных акрилонитрила также протекает регио- и стереоселективно в зависимости от заместителей в исходном субстрате [121] (Схема 64):

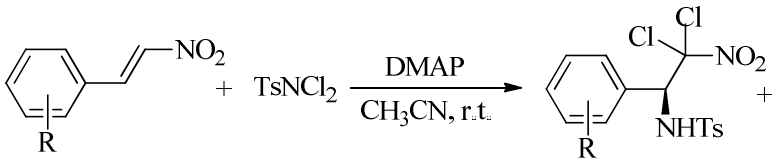


R_1 = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-MeC_6H_4, H
R_2 = Ph, H, 4-ClC_6H_4, 2-ClC_6H_4
R_3 = Ph, H, 4-ClC_6H_4

Схема 64

β-Моно- и дизамещенные акрилонитрилы дают исключительно продукты α-аминирования с диастереомерным соотношением для R_2, R_3 = H, R_1 = 4-ClC_6H_4 равным 20:1 и для R_1 = 4-MeC_6H_4 – равным 10:1. При наличии заместителя (Ph, 4-ClC_6H_4) в α-положении субстрата образуются β-амино-аддукты с хорошими выходами и соотношением диастереомеров от 7:1 до 20:1 в пользу *анти*-стереомера [121]. Реакция протекает в среде ацетонитрила при комнатной температуре в присутствии CuCl, не требует инертной атмосферы и полностью завершается в течение 24 ч. Отметим, что данные продукты являются ценными субстратами для синтеза α-аминокислот [121].

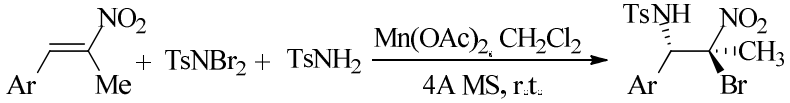
Принципиально иным образом протекает реакция галогенаминирования β-нитрозамещенных стиролов дихлорамином-Т. Реакция протекает при комнатной температуре в атмосфере азота в присутствии 4-диметиламинопиридина и дает исключительно α-амино-β-дихлор замещенные аддукты [122] (Схема 65):



R = H, 4-Me, 4-Cl, 4-F, 4-Br, 2-Cl, 2-Br, 4-MeO

Схема 65

Реакция идет диастереоселективно, завершается за 24 ч и дает хорошие выходы. Предолагаемый механизм включает в себя диссоциацию связи N–Cl в $TsNCl_2$ под действием диметиламинопиридина. Далее, под действием Cl^+, β-нитростирол дает хлорониевый катион, который раскрывается по связи α-C–Cl анионом $TsNCl^-$. Образование продукта завершается путем депротонирования/электрофильного хлорирования β-углеродного атома субстрата [122]. β-Нитро-β-метилстиролы подвергаются аминобромированию смесью дибромамина-Т с тозиламидом в присутствии $Mn(OAc)_2$. В качестве источника азота здесь выступает тозиламид, а галогена – бромамин-Т. Реакция протекает регио- и диастереоселективно с образованием геминальных галогенаминов с количественным выходами [123, 124] (Схема 66):



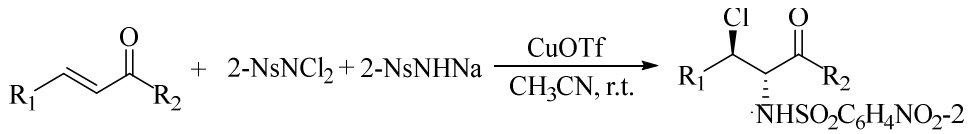
Ar = H, 4-Me, 4-Cl, 4-F, 4-NO_2, 2-Cl, 4-MeO

Схема 66

Аналогичной смесью реагентов в присутствии $Sc(OTf)_3$ эффективно галогенаминируются α,β-ненасыщенные-γ-кетоэфиры и 3-алкилиден- и 3-арилиден-индолин-2-оны. Реакция протекает регио-, энантио- и диастереоселективно с количественным выходом [125, 126].

Для дихлорамина-N (его 2-$NO_2C_6H_4SO_2NCl_2$ изомера) также известны реакции галогенаминирования алкенов, дающие хорошие результаты. Он, в некоторых случаях, более удобен по сравнению с дихлорамином-Т. 2-Нитрофенилсульфонильная группа является лучшей защитной группой в реакциях с галогенаминами по сравнению с 4-тозильной группой. Преимущество такой модификации заключается в более легком снятии защиты благодаря легкому разрыву связи N–S в нитрофенилсульфонилзамещенных аминах простой обработкой PhSH и K_2CO_3 в ДМФА при комнатной температуре. Кроме того, 2-$NsNCl_2$ гораздо стабильнее, чем 4-$TsNCl_2$. Он может храниться при комнатной температуре в

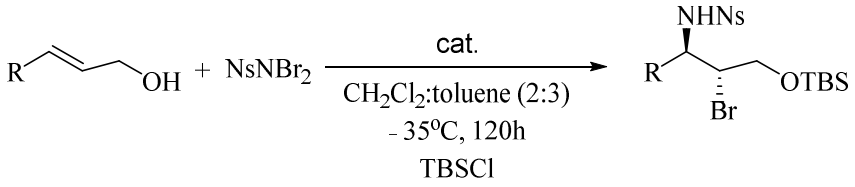
обычной атмосфере в течение нескольких месяцев [127]. При галогенаминировании α,β-ненасыщенных кетонов используется комбинация 2-$NsNCl_2$ и 2-NsNHNa в качестве источника галогена и азота [127] (Схема 67):



R_1 = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-$CF_3C_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$, 3-$NO_2C_6H_4$
R_2 = Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4

Схема 67

В указанных условиях реакция со всеми исследованными халконами идет региоселективно за 36 ч с выходами от 44 до 75% и стереоселективностью от 7:1 до 20:1 [127]. Дибромамин N-4-$NO_2C_6H_4SO_2NBr_2$ также используется для регио- и энантиоселективного бромаминирования ароматических аллиловых спиртов [128] (Схема 68):



R_1 = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-FC_6H_4, , 4-$CF_3C_6H_4$, 4-MeC_6H_4, 3-ClC_6H_4, 3-BrC_6H_4, 3-MeC_6H_4, , 3-$MeOC_6H_4$, 3,5-$Me_2C_6H_3$, 3,5-$Cl_2C_6H_3$, 3,5-$F_2C_6H_3$, 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 2-ClC_6H_4, 2-MeC_6H_4,

Схема 68

В среде ионной жидкости (тетрафторбората бутилметилимидазолия [Bmim][BF_4]) хорошо протекают реакции галогенаминирования непредельных эфиров производных коричной кислоты в присутствии дихлорамина-Т. Реакции протекают в присутствии 6 моль% катализатора CuOTf в течение 12 часов. В данных условиях взаимодействие протекает регио- и стереоселективно с хорошими выходами (76–82%) [129] (Схема 69):

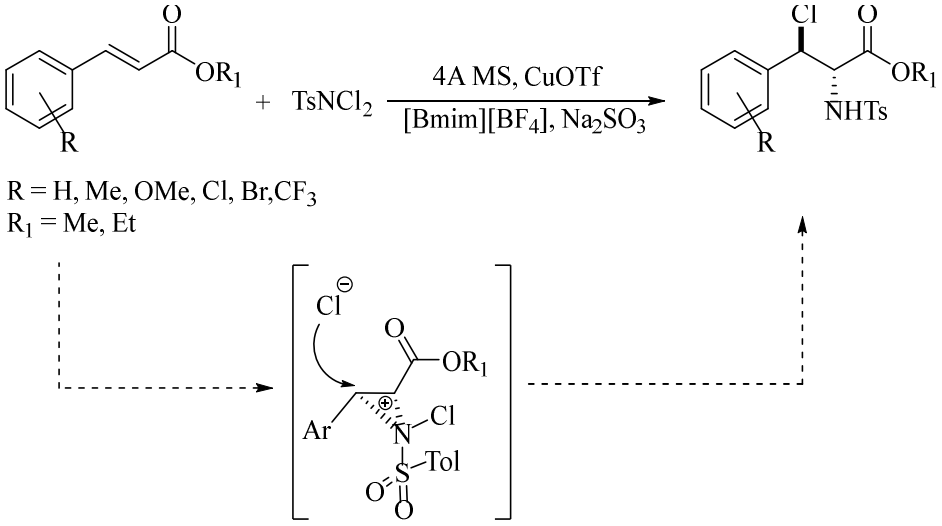


Схема 69

Роль ионных жидкостей в данных превращениях заключается в том, что для протекания реакции галогенаминирования необходимо образование промежуточного иона азиридиния, на которое ионная жидкость может влиять за счет ионного сольватационного эффекта в двух возможных направлениях: облегчая отрыв атома хлора от атома азота в $TsNCl_2$ за счет сольватации частично отрицательно заряженного атома хлора положительно заряженным 1,3-диалкилимидазолиевым ионом ионной жидкости, а также стабилизируя промежуточно образующийся азиридиний-ион [129]

В указанных условиях реакция позволяет проводить аминохлорирование производных α,β-ненасыщенных-N-ацил-4-алкилоксазолидинонов, имеющих асимметрический центр, с сохранением конфигурации алкилоксазолидинонового фрагмента исходного субстрата в целевом галогенамине [130].

Необычно протекает реакция галогенаминирования алкенов N-хлор-N-фторбензолсульфонамидом (CFBSA). CFBSA более реакционноспособен, чем хлорамин-В, и более стабилен при хранении, чем дихлорамин-Т. Его высокая активность в реакциях электрофильного хлорирования обусловлена сильным электроноакцепторным влиянием атома фтора и сульфонильной группы у атома азота. В отличие от обычных реакций аминохлорирования с участием

хлораминов RSO_2NX_2 реакции с участием CFBSA не требуют активирующих добавок и дают в качестве продуктов многофункциональные вицинальные N-фтораминохлораддукты [131] (Схема 70):

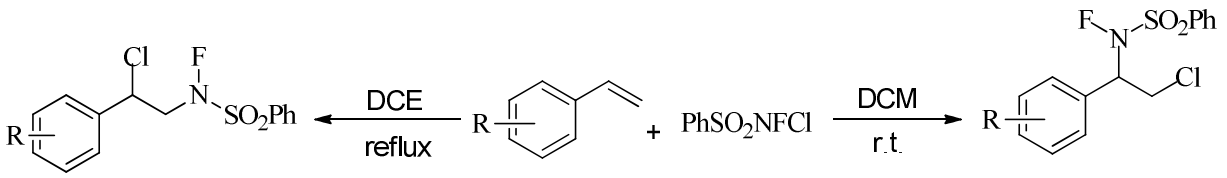


Схема 70

С производными стирола регионаправленность реакции зависит, в основном, от выбора реакционной среды. В дихлорметане (DCM) при комнатной температуре реакция протекает в направлении α-аминирования. В дихлорэтане (DCE) при нагревании протекает β-аминирование. Во всех случаях реакция дает продукты с хорошими выходами [131]. Предположительный механизм этой реакции представлен на схеме 71:

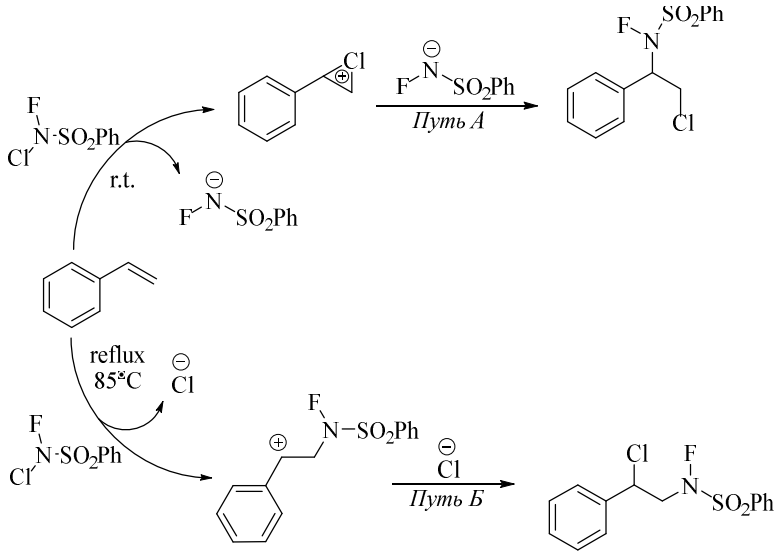


Схема 71

Продукт α-аминирования региоселективно образовывается в среде дихлорметана при комнатной температуре (*Путь А*). В данном случае молекула CFBSA атакует субстрат (стирол) с образованием хлорониевого катиона. Далее анион $PhSO_2NF^-$ атакует промежуточный катион по атому углерода в положении С-1 с образованием продукта α-аминирования. В

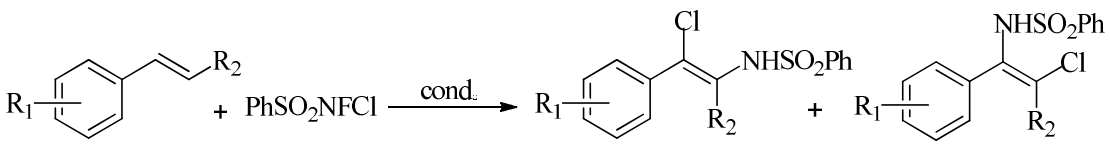
данном случае на региоселективность присоединения могут влиять следующие факторы [131]:

1. Стабильность аниона $PhSO_2NF^-$ должна быть выше по сравнению с $PhSO_2NNa^-$ или $PhSO_2NH^-$ в хлорамине-В или $PhSO_2NCl^-$ в $PhSO_2NCl_2$.

2. Катион С-1^+ является гораздо более стабильным катионом, чем С-2^+ в хлорониевом интермедиате вследствие сопряжения с бензольным кольцом. Кроме того, в пользу такого направления протекания реакции свидетельствует высокая реакционная способность хлорамина-Т в присутствие органическтих кислот [118], а также очень хорошая реакционная способность *n*-метоксистирола в реакции хлораминирования в присутствии CFBSA [131].

При нагревании образуется продукт β-аминирования (*Путь Б*). В данном случае могла бы происходить нуклеофильная атака молекулой стирола на атом азота с последующей или согласованной нуклеофильной атакой анионом хлора на карбокатион или азиридинониевый катион (на схеме не указан). В данном случае повышение температуры облегчает уход хлорид-аниона. Дополнительно это подтверждается хорошим протеканием реакции стирола с CFBSA при комнатной температуре в присутствии AgOAc в качестве катализатора в направлении β-аминирования [131].

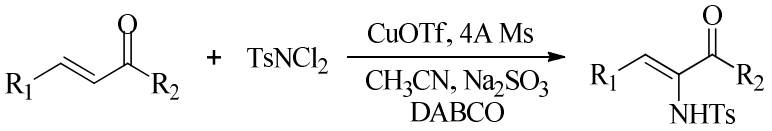
Если реакцию проводить в дихлорэтане при нагревании и дальнейшем добавлении основания и перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре, то образуются 2-хлоренсульфонамиды. Если изначально проводить реакцию с 4-метоксизамещенными стиролами при комнатной температуре в дихлорметане, то реакция протекает с обратной регионаправленностью [132] (Схема 72):



R_1 = H, F, Cl, Br, NO_2, Me, t-Bu, OMe
R_2 = H, CH_2Cl, CH_2Br

Схема 72

Дихлорамин-Т в присутствии оснований также дает α,β-дегидро-аминопроизводные соответсвующих эфиров карбоновых кислот и кетон [133] (Схема 73):



R_1 = Ph, Me, 2-MeC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 3-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, 2-$NO_2C_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$
R_2 = Me, OMe, OEt, OBn

Схема 73

Таким образом, реакции алкенов с дихлораминами RSO_2NX_2 являются хорошим методом синтеза N-сульфонилзамещенных галогенаминов с использованием в качестве субстратов. Реакции протекают в большиснтве случаев регио- и стереоселективно и с высокими выходами.

Взаимодействие *N*,*N*-дихлорсульфонамидов с 1,2-полихлорэтенами является удобным способом синтезе полифункциональных полигалогенэтиламидов. Были изучены реакции *N*,*N*-дихлортрифторметансульфонамида с 1,1- и 1,2-дихлорэтенами, приводящие к полихлорэтилтрифторметансульфонамидам, содержащим фармакофорные и синтетически важные фрагменты [134]. N,N-дихлортрифламид реагирует с 1,1-дихлорэтеном с сильным экзотермическим эффектом с образованием *N*-(2,2,2-трихлорэтил)трифламида. Вероятно, образующийся на первой стадии *N*-хлор-*N*-(2,2,2-трихлорэтил)трифламид восстанавливается в условиях реакции до конечного полихлорэтилтрифторметансульфонамида с выходом 85%. Кроме этого, реакция сопровождается частичной полимеризацией исходного хлорэтена (Схема 74):

R-H = polymer, traces of H_2O,
traces of HCl

Схема 74

Дихлорамид реагирует с *цис*- и *транс*- смесью изомеров 1,2-дихлорэтилена под воздействием видимого света с образованием *N*-(2,2-дихлорэтилиден)трифламида без примесей *N*-(2,2,2-трихлорэтил)трифламида в отличие от реакции *N*,*N*-дихлорарилсульфонамидов с 1,2-дихлорэтиленом. Кроме этого, были изучены реакции *N*-(2,2-дихлорэтилиден)трифламида с *O*-, *N*-нуклеофилами и ароматическими соединениями [134]. Был изучен синтез *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)-5-хлортиен-2-илсульфонамида – первого представителя полигалогеналкилиденамидов гетарилсульфокислот по реакции *N*,*N*-дихлор-5-хлортиен-2-илсульфонамида с трихлорэтиленом. Продукт используется в качестве региоселективного С-амидоалкилирующего агента ароматических соединений. Сульфонилимин получен с выходом 83% [135] (Схема 75):

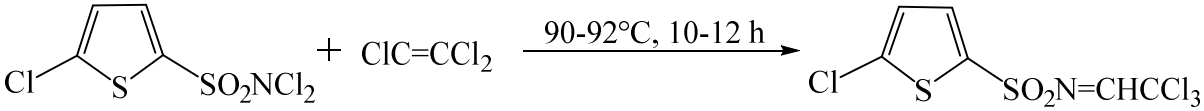


Схема 75

Также было установлено, что данный продукт легко образует с количественным выходом *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)амид 5-хлортиен-2-илсульфокислоты при перемешивании в воде или при хранении на влажном воздухе [135].

Изучены реакции *N*,*N*-дихлорфенилсульфонамида, *N*,*N*-дихлор-*n*-хлорфенилсульфонамида и *N*,*N*-дихлортрифламида с трибромэтиленом, которые приводят к образованию смеси *N*-(2,2-дибром-2-хлорэтилиден)- и *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)амидов соответствующих сульфокислот. Соотношение продуктов определяется температурой реакции. Все превращения проводились с четырёхкратным молярным избытком трибромэтилена в CCl_4 [136] (Схема 76):

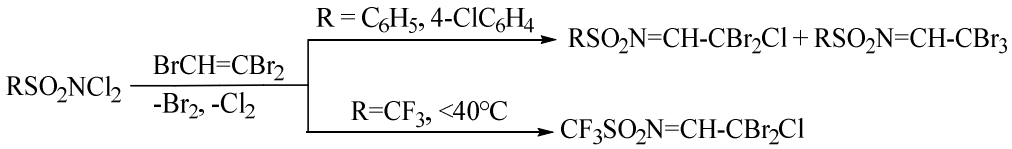


Схема 76

Для производных арилсульфонамидов превращения завершались через 5–8 ч при кипячении реакционной смеси или через 7–10 дней при 15–20°C, давая смесь аренсульфонилиминов дибромхлоруксусного и трибромуксусного альдегидов. При этом молярное соотношение продуктов варьировалось от 4:3 при кипячении и до 3:1 при 15–20°C [136]. Реакция *N*,*N*-дихлортрифторметансульфонамида с трибромэтиленом начиналась при комнатной температуре под воздействием солнечного света и протекала со значительным выделение тепла. Если температура реакции поддерживалась ниже 40°C, то происходило образование исключительно *N*-(2,2-дибром-2-хлор-)этилиден)трифламида. В других случаях реакция давала смесь сульфонилиминов в соотношении 1:1 [136].

С целью разработки способов получения производных аминокислот, содержащих CF_3SO_2-группу у атома азота была исследована реакция *N*,*N*-дихлортрифламида с коричной кислотой. В воде без катализатора реакция неожиданно привела к образованию *N*-(1-фенилэтил-2,2-дихлор)трифламида с выходом 35% [137] (Схема 77):

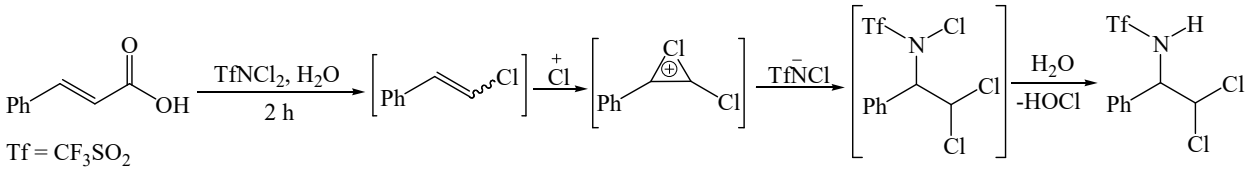


Схема 77

Реакция включает стадию окислительного декарбоксилирования коричной кислоты с образованием *β*-хлорстирола. Далее, по-видимому, протекает электрофильное присоединение дихлортрифламида к *β*-хлорстиролу через образование промежуточного хлорониевого катиона, который претерпевает раскрытие с образованием *N*-хлораддукта, а последующее его взаимодействие с водой даёт конечный продукт [137]. Реакция является примером некаталитического хлорамидирования ненасыщенных кислот. Протекание реакции без какого-либо нагревания или

катализаторов, очевидно, связано с высокой реакционной способностью *N*,*N*-дихлортрифламида, которая возникает вследствие влияния электроноакцепторной природы трифторметилсульфонильной группы [137].

Также была исследована реакция *N*,*N*-дихлор-2-метилбензолсульфонамида с трихлорэтиленом, которая приводит к образованию высокоэлектрофильного *N*-сульфонилполигалогенальдегидимина, а именно 2-метил-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)-бензолсульфонамида с выходом 95% [138] (Схема 78):

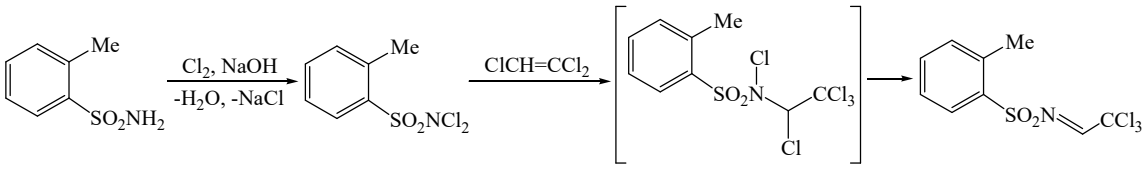


Схема 78

Высокая реакционная способность данного продукта была продемонстрирована при добавлении воды и 2-метилбензолсульфонамида, а также в реакциях с бензолом, толуолом, анизолом, тиофеном и 2-хлортиофеном. Показано, что *N*,*N*-дихлорбензолсульфонамиды и *N*,*N*-дихлортрифторметансульфонамид не реагируют с 1,1,3,3,4,4-гексахлорбут-1-еном и 1,1,2,3,4-пентахлорбута-1,3-диеном в условиях, обеспечивающих образование *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)аренсульфонамидов из *N*,*N*-дихлораренсульфонамидов и трихлорэтилена [138].

В качестве исключения стоит отметить реакцию 4-метокси-*N*,*N*-дихлорбензолсульфонамида с трихлорэтиленом и фенилацетиленом для синтеза высокореакционноспособных 4-метокси-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)- и 4-метокси-*N*-(2,2-дихлор)-2-фенилэтилиден)бензолсульфонамидов. Выход 4-метокси-*N*-(2,2-дихлор)-2-фенилэтилиден)бензолсульфонамида составляет 40% [139] (Схема 79):

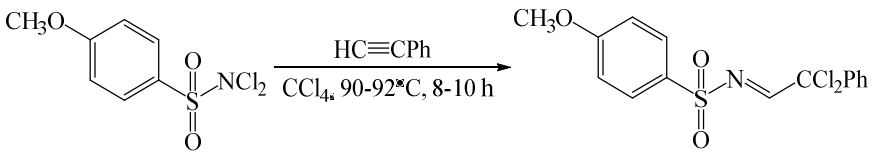


Схема 79

1.2.2.2. Диаминирование, азиридинирование и гетероциклизация алкенов N,N-дихлорсульфонамидами (RSO_2NCl_2)

Дихлорамины RSO_2NX_2 (X = Hal) в реакциях с непредельными субстратами также применяются для синтеза вицинальных диаминопроизводных, азиридинов и некоторых других гетероциклических азотсодержащих продуктов.

Известны реакции дихлорамина-N с активированными алкенами с участием ацетонитрила в качестве третьей компоненты, дающие продукты диаминирования N_α-(2-Ns),N_β-Ac-диаминофенилпропионаты [140] (Схема 80):

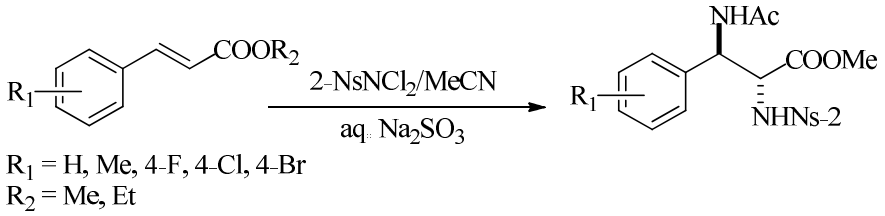
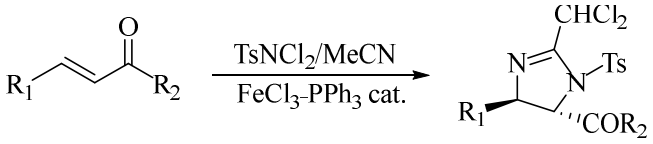


Схема 80

Реакция идет регио- и диастереоселективно с образованием анти-N_α-N_s, N_β-Ac диастереомеров. Процесс протекает легко при комнатной температуре в течение 3 ч. Реакция идет и при 0 °C, однако ее скорость сильно падает, хотя выходы аналогичны (61–74%). Самый высокий выход дает циклогексен (92%). Для продуктов возможно селективное снятие защиты N_α-N_s-группы в течение всего 15 мин в условиях реакции Фукуямы (обработка диамина PhSH и K_2CO_3 в ДМФА при комнатной температуре) [140].

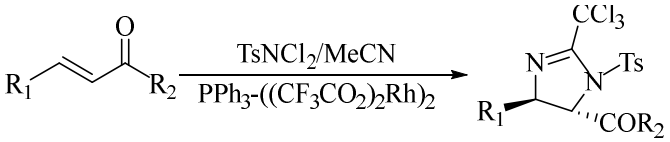
Иначе идет реакция дихлорамина-Т с α,β-ненасыщенными кетонами в среде ацетонитрила в присутствии $FeCl_3$, PPh_3 или MnO_2 и органических оснований [141-143]; в этом случае образуются имидазолидины, которые представляют собой продукты реакции Риттера с хлорированной метильной группой фрагмента ацетонитрила (Схема 81):



R_1 = Ph, Me, 2-MeC_6H_4
R_2 = Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC6H4, Me, OMe, OEt, OBn

Схема 81

Выходы достигают 84% при полном контроле стереоселективности. Трифенилфосфин, вероятно, ингибирует образование побочных продуктов реакции винильного галогенаминирования, которые образуются в результате хлораминирования. Эта реакция может протекать как конкурентная к основной реакции диаминирования [141]. Если в качестве катализатора используется комплекс ($(C_3F_7CO_2)_2Rh_2$), то образуются CCl_3-замещенные имидазолидины с аналогичными выходами [144] (Схема 82):



R_1 = Ph, Me, 2-MeC_6H_4
R_2 = Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, Me, OMe, OEt, OBn

Схема 82

Как показано другими авторами, аналогичная же реакция протекает и без каких-либо катализаторов, но при небольшом нагревании (50°C) в течение 8–48 ч. Продукты также образуются с хорошими выходами и диастереоселективно [145].

Если в качестве аминирующего реагента использовать дихлорамин-N (2-$NsNCl_2$), то реакция протекает без дополнительных катализаторов и, в зависимости от условий, дает при нагревании до 50°C в течение 30 ч CCl_3-замещенные имидазолидины, а при перемешивании при комнатной температуре в течение суток с теми же субстратами – $CHCl_2$-имидазолидины. Реакция также диастереоселективна и дает хорошие выходы [146]. Дибромамин-Т с активированными алкенами в присутствии CuI-PPh_3 в ацетонитриле при нагревании до 50°C в течение 24 ч дает соответствующие

$CHBr_2$-имидазолидины с хорошими выходами, хотя диастереселективность реакции в целом для него ниже – диастереомерное соотношение Br-производных составляет 10–30:1 в пользу *анти*-изомера, тогда как для $CHCl_2$-аналогов она равна 95:1 [147]. $CHHal_2$-замещенные имидазолидины под действием различных реагентов (6N раствора HCl в DMF при 70°C, $SnCl_4$ в водном ТГФ при комнатной температуре) способны раскрываться и давать вицинальные диаминопроизводные. Реакции идут диастереоселективно с количественным выходом [147] (Схема 83):

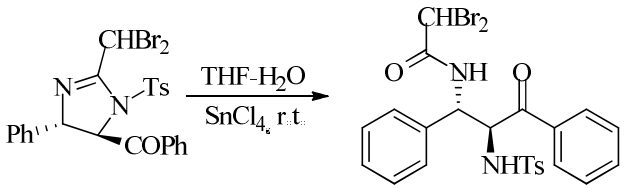
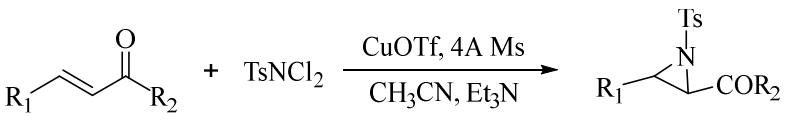


Схема 83

В реакциях с алкенами дихлорамины RSO_2NX_2 (X = Hal) могут давать азиридины. Как отмечалось выше, в присутствии некоторых катализаторов дихлорамины дают продукты галогенаминирования. Под действием оснований эти продукты подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации *in situ* по механизму S_N2. В качестве растворителя использовали MeCN, а в качестве катализатора хорошую эффективность показал CuOTf. Самым эффективным основанием для получения азиридинов из галогенаминов, синтезированных на основе α,β-ненасыщенных эфиров и кетонов оказался Et_3N – всего за 10 мин он дает хорошие выходы азиридинов, стереоселективность реакции, как правило, составляет 20:1 в пользу *транс*-изомера [148] (Схема 84):



R_1 = Ph, Me, 2-MeC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 3-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, 2-$NO_2C_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$
R_2 = Me, OMe, OEt, OBn

Схема 84

Широкий ряд производных акрилонитрила в присутствии CuCl и Et_3N также дает азиридины [149]. Аналогично протекает реакция в присутствии $Pd(OAc)_2$ и поташа в ДМФА. В качестве субстратов использовали стиролы и циклооктен. Выходы хорошие, реакция диастереоселективна [150].

Дибромамин-Т в присутствии поташа в этилацетате также дает азиридины. В данных условиях реакция протекает с хорошими выходами для целого ряда алкенов с широким спектром заместителей у двойной связи. При этом, азиридины образуются путем взаимодействия субстрата с нитреном, образующимся под действием основания на дибромамин-Т. Образование нитренов доказывается проведением аналогичной реакции с фосфинами с образованием соответствующих илидов, а также реакцией с бензолом, заканчивающейся образованием 1*H*-азепина с выходом 22% [151].

1.2.3. Гетероциклизация и аминирование алкенов N-(сульфонилимино)-арилиодинанами $ArI{=}NSO_2Ar`$

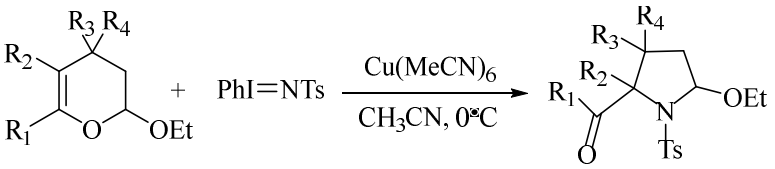
N-(Сульфонилимино)арилиодинаны $ArI{=}NSO_2Ar'$ широко используются в реакциях с олефинами, позволяя эффективно проводить азиридинирование, диаминирование и гетероциклизацию таких субстратов.

Одной из самых востребованных областей использования $ArI{=}NSO_2Ar'$ в качестве регаента являются реакции азиридинирования. Взаимодействие реализуется, как правило, простым прибавлением катализатора к суспензии PhI=NTs и алкена в ацетонитриле при комнатной температуре. После растворения PhI=NTs реакцию прекращают и реакционную массу хроматографируют на силикагеле. Большая часть работ по исследованию азиридинирования алкенов посвящена оптимизации данного процесса путем широкого варьирования катализаторов с целью повышения выходов целевых азиридинов, расширению границ применимости, улушению стереоселективности процесса.

Азиридинирование алкенов PhI=NTs эффективно идет в присутствии солей Cu(I) или Cu(II) [$CuClO_4$, $Cu(acac)_2$, $Cu(OTf)_2$] в среде ацетонитрила. К

недостаткам данной методики можно отнести необходимость использования пятикратного избытка алкена по отношению азиридинирующему агенту [152]. Отметим, что использование солей Cu(I) или Cu(II) позволяет азиридинировать практически все типы олефиновых субстратов. Количественные выходы дают стирол и его производные с различными заместителями в *пара*-положении (Me, OMe, Cl, NO_2). Так же, с количественным выходом, азиридинируется норборнен в присутствии $CuClO_4$ и $Cu(acac)_2$. α-Метилстирол и 1,2-дигидронафталин дают хорошие выходы соответствующих азиридинов (73–78%) в присутствии указанных солей. Циклогексен и его 3-метилпроизводное дают азиридины с выходом 46–60%, бутен-1 – 39–66%, метилакрилат – 32–45% и метиловый эфир коричной кислоты – 36–75% [152]. В целом, катализатор слабо влияет на эффективность реакции. Например, в присутствии комплекса меди(I) и ферроценилдиимина реакция PhI=NTs с пятикратным избытком стирола и циклогексена дает примерно такие же выходы [153], как и реакция в присутствии $Cu(OTf)_2$. При использовании комплексов β-дикетоиминатов с Cu(I) удается снизить избыток алкена (на примере стирола и циклооктена) до трехкратного с сохранением хороших выходов, в то время как соотношение реагентов = 1:1 дает выходы не более 50% для рассматриваемых субстратов [154]. Также используются метил-триоксорениевый катализатор $Me(ReO_3)$ [155], полипиразолобораты Cu(I) и Cu(II) [156], ионные жидкости ($bmim(BF_4)$) в присутствии $Cu(acac)_2$ [157], микрокапсулированный полистиролом $Cu(acac)_2$ [158], наночастицы Cu(I), нанесенные на Al_2O_3 [159], комплексы меди с фосфаамидинатными лигандами в хлороформе [160], полиядерные комплексы Cu(I) с хелатными бис(трис)-N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [161]. Все эти методы дают сходные результаты для азиридинирования простейших алкенов. Необычным образом протекает реакция азиридинирования 2-алкокси-3,4-дигидро-2*H*-пиранов при действии PhI=NTs. Реакция приводит к перегруппировке и

стереоконтролируемому образованию 5-алкоксипирролидинов [162] (Схема 85):

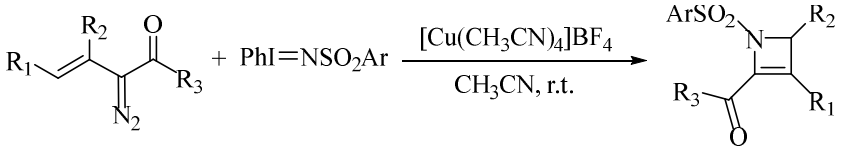


R_1 = H, Me
R_2 = H, nBu
R_3 = H, Me, CH_2OBn, $(Z)(CH_2)_4CH{=}CHEt$
R_4 = H, Me

Схема 85

Стоит отметить, что при использовании в качестве источника азота PhI=NTs в присутствии Cu-содержащих катализаторов преимущественно образуется 2,5-*цис*-изомер соответствующего пирролидина, а при проведении «окислительно-восстановительной» реакции Шарплесса с использованием хлорамина-Т в сочетании с NBS и последующей обработкой Et_3SiH/BF_3 – 2,5-*транс*-изомер. Выходы продуктов не превышают 70%. В данном случае соотношение PhI=NTs и субстрата составляет 1:1.25 [162].

Также необычно протекает реакция алкенилдиазоацетатов с иминоиодинанами в присутствии $[Cu(MeCN)_4][BF_4]$. Основными продуктами реакции являются 2-азетины с хорошими выходами [163] (Схема 86):

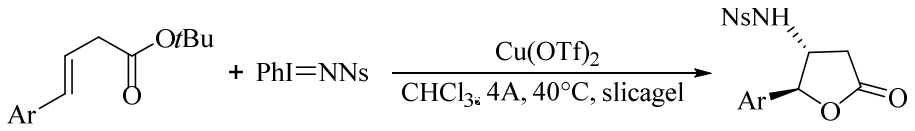


Ar = Ts, Ns, Ph
R_1 = H, Me, Ph
R_2 = H, Et, CO_2Et
R_3 = OEt, O*t*Bu, Me

Схема 86

Соотношение реагентов составляет 1:1. Реакция хорошо протекает для субстратов с алкильными и арильными заместителями при С-α и С-β, в то время как диазосоединение с β-алкоксикарбонильным заместителем не вступает в реакцию. Такой стерически затрудненный субстрат, как *трет*-бутилвинилдиазоацетат также дает хороший выход соответствующего

продукта. Выходы продуктов составляют 44–66% [163]. В реакции *трет*-бутиловых эфиров β,γ-непредельных карбоновых кислот азиридин является промежуточным продуктом, который далее претерпевает лактонизацию с образованием соответствующих аминопроизводных [164] (Схема 87):

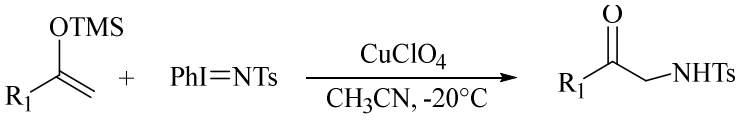


Ar = Ph, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 2-Br-C_6H_4, 3-BrC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-MeC_6H_4

Схема 87

Реакция протекает диастереоселективно с образованием продуктов исключительно в *транс*-конфигурации с выходами от хороших до количественных. Аминолактоны являются важными прекурсорами многих биологически важных соединения, например, β-аминокислот [164].

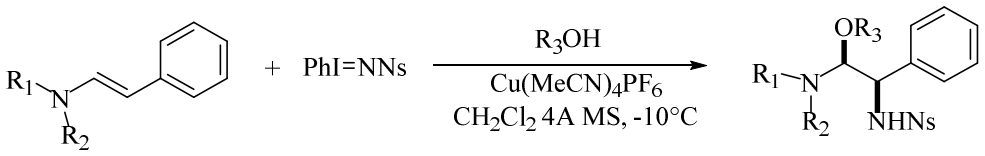
Известны реакции аминирования О-триметилсилилзамещенных производных енолов N-сульфонилиминоиодинанами с образованием α-аминокетонов. Реакция также катализируется солями меди и дает хорошие выходы [152, 165] (Схема 88):



R = Ph, n-Bu

Схема 88

В присутствии $PdCl_2$ и $FeCl_2$ аналогичным превращениям подвергаются производные стильбенов, давая соответствующие α-аминокетоны [166]. Енамиды в присутствии спиртов амидируются иодинанами, давая продукты алкоксиаминирования [167] (Схема 89):

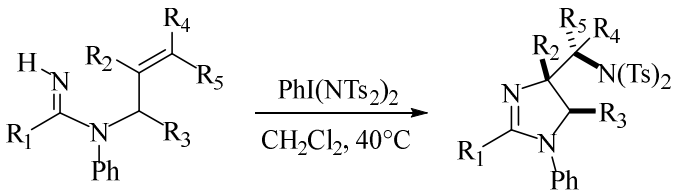


R_1 = Me, Ph, Bn
R_2 = Ts, Ms, Bs, Ses, Boc
R_3 = Et, Me, Bn, *i*Pr, *t*Bu

Схема 89

Реакция протекает регио- и диастереоселективно. Выходы продуктов от хороших до количественных [167].

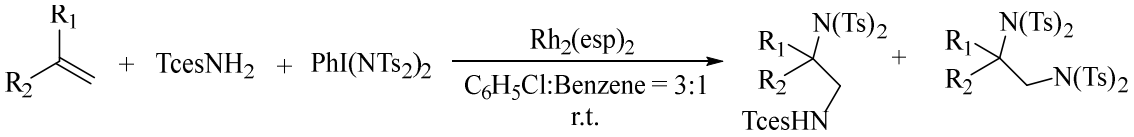
При аминировании N-аллиламидинов с использованием $PhI(NTs_2)_2$ происходит гетероциклизация с образованием имидазолидинов [168] (Схема 90):



R_1 = Ph, 3,5-$F_2C_6H_3$; R_2 = H, Me
R_3 = H, Me; R_4 = H; R_5 = Ph, 4-ClC_6H_4

Схема 90

Реакция протекает диастереоселективно с высокими выходами. 3,3-Дизамещенные аллиламидины в данной реакции дают лишь продукт аннелирования, аминирование двойной связи путем присоединения группы $N(Ts)_2$ не происходит [168]. Производные стирола, октена-1 и циклопентена в реакции с $PhI(NTs_2)_2$ в данных условиях дают продукты диимидирования с выходом 66–80% [169]. Лишь аллилбензол дает продукт с выходом 90% [170, 171]. Если в присутствии $PhI(NTs_2)_2$ и $[Rh_2(esp)_2]$ (esp=α,α,α',α'-тетраметил-1,3-фенилдипропионовая кислота) в реакцию ввести в качестве третьей компоненты другой сульфонамид, то аминирование приводит к образованию аддуктов с различными сульфониламидными группами у α- и β-атомов углерода двойной связи субстрата [172] (Схема 91):



R_1 = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-$AcOC_6H_4$; R_2 = H, Me

Tces = $CCl_3CH_2SO_2$

Схема 91

Соотношение продуктов составляет от 9.5 до 20:1, суммарный выход 47–60% [172].

В присутствии $PhI(OAc)(NTs_2)$ и $HNTs_2$ при 25˚C в дихлорметане, алкены, имеющие в своей структуре C–H связи в аллильном положении (в том числе, α- и β-метил- и диметилстиролы), дают продукты аминирования с атомом азота у аллильного атома углерода [173] (Схема 92):

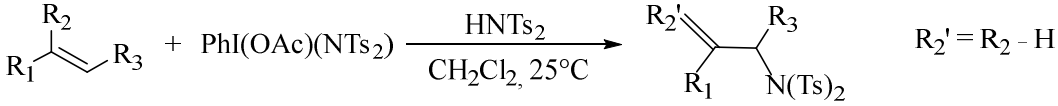
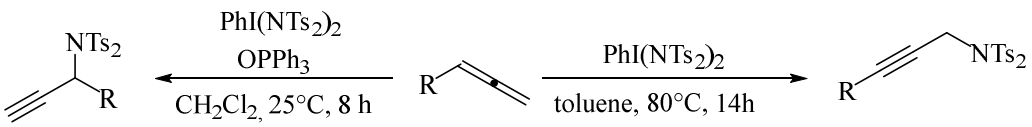


Схема 92

Реакция показывает очень хорошую эффективность на всех типах аллильных субстратов, не содержащих гетероатомов, включая циклогексен, винилиденциклогексен, β,β-диметилстирол и т.д. [173].

Также нельзя не отметить реакции аминирования алленов в присутствии $PhI(NTs_2)_2$. В зависимости от условий реакции и заместителей в молекуле субстрата, аминирование протекает премущественно по внешнему или внутреннему терминальному атому углерода аллена, но не по его центральному атому углерода [174] (Схема 93):



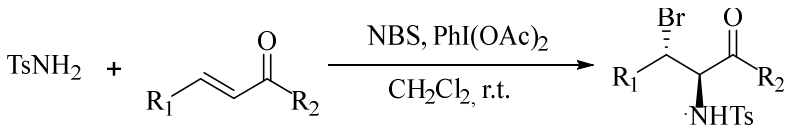
R = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-*t*BuC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, 2-FC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 2-$MeOC_6H_4$,

Схема 93

Циклогексил-, *n*-анизил- и 2,5-дихлорфенилзамещенные аллены образуют исключительно продукты терминального аминирования [174].

Окислительное присоединение к алкенам может успешно идти при использовании сульфонамида с немодифицированной аминогруппой в качестве источника азота и $PhI(OAc)_2$, как окислителя, в которых PhI=NTs или его аналоги образуется *in situ.*

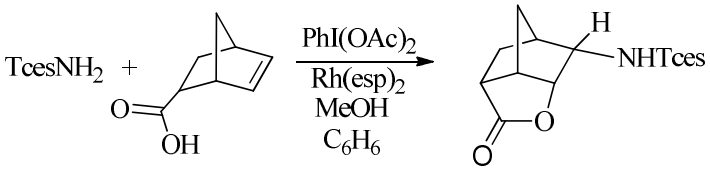
При этом, если $PhI(OAc)_2$ используется в смеси с NBS, то PhI=NTs не образуется и реакция протекает через образование PhI(OAc)(N(Br)Ts), как при взаимодействии халконов, эфиров коричной кислоты и N,N-замещенных α,β-ненасыщенных амидов карбоновых кислот с двукратным избытком $TsNH_2$ в присутствии 1.5 экв. NBS и 0.75 экв. $PhI(OAc)_2$ в дихлорметане при комнатной температуре [114] (Схема 94):



R_1 = Ph, 4-ClC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 3,4-$C_2C_6H_3$, 4-$NO_2C_6H_4$
R_2 = Ph, 4-$MeOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, Me, OMe, OEt, NEt_2

Схема 94

В тоже время взаимодействие 5-норбонен-2-карбоновой кислоты с трихлорэтоксисульфонамидом в присутствии $PhI(OAc)_2$, $[Rh_2(esp)_2]$, в смеси метанола с бензолом приводит к образованию соответствующего аминолактона[175] (Схема 95):



Tces = $Cl_3COSO_2NH_2$

Схема 95

Продукт образуется с выходом 61%. Аминолактон образуется в результате внутримолекулярного раскрытия азиридинового цикла, образующегося при окислительном присоединении [175]. 5-Метил-2-пиридинсульфонамид в

присутствии $PhI(OAc)_2$ и $Cu(OTf)_2$ также азиридинирует норборнен с выходом 58% [176]. Отметим, что, в отличие от тозильной защиты, 5-метил-2-пиридинсульфонильная группа у атома азота легко снимается без раскрытия азиридинового кольца магнием в метаноле. Такое мягкое и эффективное восстановительное снятие защиты, вероятно, связано с более низким значением энергии НСМО пиридинсульфонильной группы по сравнению с тозильной группой [176].

1.3. Окислительное присоединение производных сульфонамидов к диенам

1.3.1. Присоединение сульфонилазидов к диенам

Одним из первых исследований реакций сопряженных и несопряженных диенов с азидами было изучение взаимодействия ряда *n*-замещенных фенилазидов с изопреном, пентадиеном-2,4 и циклогексадиеном-1,3 [177] и морфолинобута-1,3-диенами [178]. Реакции протекают при комнатной температуре, давая соответствующие 1,2,3-винилтриазолиновые соединения. Азидная группа в ацил- и сульфонилазидах сопряжена с карбонильной, либо сульфонильной группой, в результате чего степень двоесвязности $N–N_2$ связи понижается, что ведет к меньшей, по сравнению с алкил- и арилазидами, стабильности этих соединений и большей реакционной способности в процессах, ведущих к отщеплению от них молекулы азота. Вследствие этого, 1,2,3-триазолины, полученные из арил- и алкилазидов можно выделять в чистом виде из реакционных смесей и хранить на холоде. При умеренном нагревании (~80°C) или фотолизе 1-арил-5-винилтриазолины перегруппировываются в соответствующие винилазиридины [177].

Реакции сульфонилазидов с сопряженными и несопряженными диенами протекают несколько иначе. Например, взаимодействие тозилазида с морфолинобута-1,3-диеном приводит к образованию сульфонилиминного продукта [178] (Схема 96):

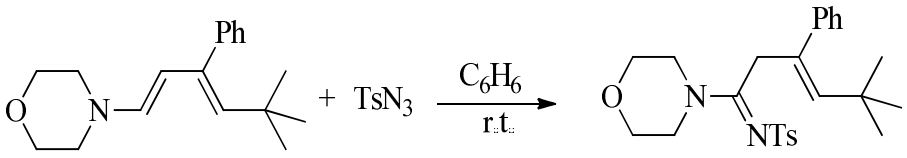


Схема 96

Сульфонилимин образуется с выходом 56% за 15 ч. В свою очередь, с этим же субстратом взаимодействие 4-нитрофенилазида протекает за 3.5 ч при нагревании до 40°C с образованием 1,2,3-триазолина (Схема 97):

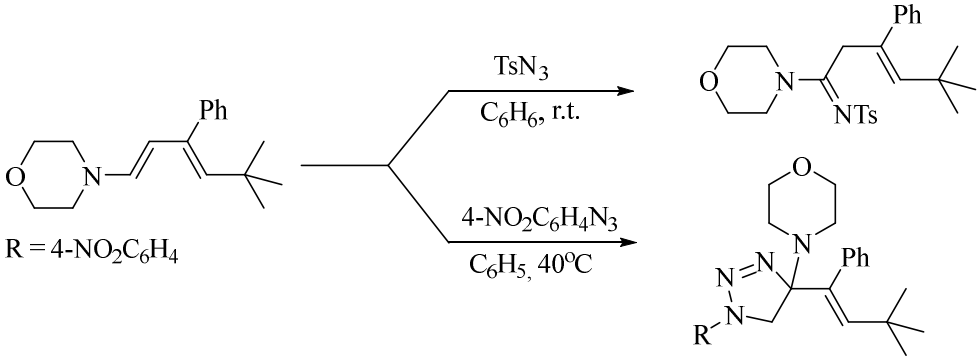
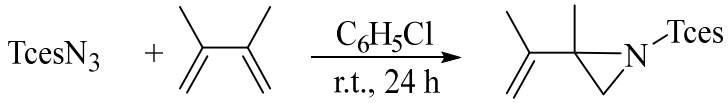


Схема 97

Реакция трихлорэтоксисульфонилазида с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 при комнатной температуре в присутствии катализаторов на основе Co(II) протекает за сутки с образованием 2-алкенилсульфонилазиридина с выходом 50% [179] (Схема 98):



Tces = $CCl_3CH_2OSO_2$

Схема 98

В этих же условиях производные стирола дают азиридины с количественным выходом [179]. Напротив, взаимодействие 2-фенилбутадиена с тозилазидом в присутствии саленовых комплексов рутения Ru(salen)(CO) протекает в течение 24 ч и с очень низким выходом (7.3%) [180] (Схема 99):

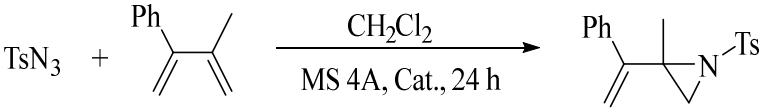
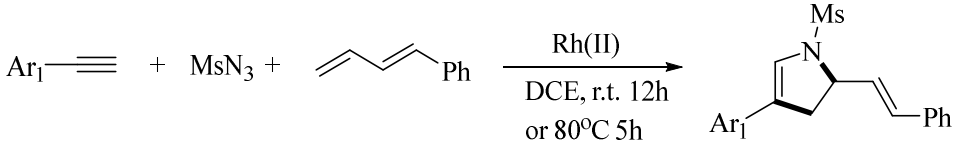


Схема 99

В тех же условиях терминальные сопряженные алкены (стирол, 4-Br-, 4-NO_2-стиролы) и октен-1 дают соответствующие азиридины с количественным выходом [180].

Известны однореакторные трехкомпонентные превращения 1,3-диенов, терминальных арилацетиленов и сульфонилазидов в присутствии Rh(II) и Cu(I). Реакция приводит к образованию соответствующих дигидропирролов с выходами от 55 до 78% [181] (Схема 100):



Ms = CH_3SO_2
Ar_1 = Ph, 3-$CH_3C_6H_4$, 4-MeC_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$CF_3C_6H_4$, 4-ClC_6H_4

Схема 100

Также в реакции с тозилазидом был исследован ряд несопряженных линейных диенов – гексадиен-1,5, октадиен-1,7, и сопряженные диены – гексадиен-2,4 и циклогексадиен-1,3 [182]. После смешения растворов тозилазида и диена в бензоле, реакционную смесь нагревали до 90°C и перемешивали от 1 до 8 ч. Далее в реакционную смесь добавляли раствор соляной кислоты и выделяли соответствующие продукты гидролиза – кетоны [182] (Схема 101):

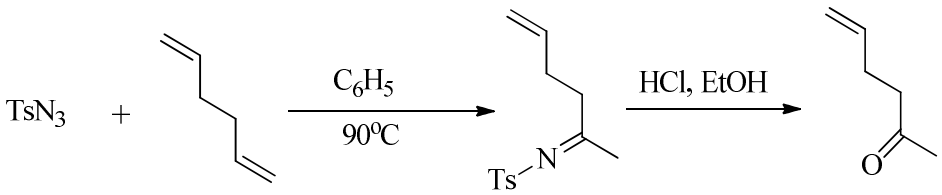


Схема 101

Для гексадиена-1,5 был выделен соответствующий 5-гексен-2-он, реакция протекала в течение 6 ч, выход 47% [182].

В реакции норборнадиена с азидами происходит азиридинирование лишь одной двойной связи. Так, взаимодействие 5-диметиламинонафталин-1-

сульфонилазида с норборнадиеном идет с образованием соответствующего азиридина с выходом 39% [183] (Схема 102):

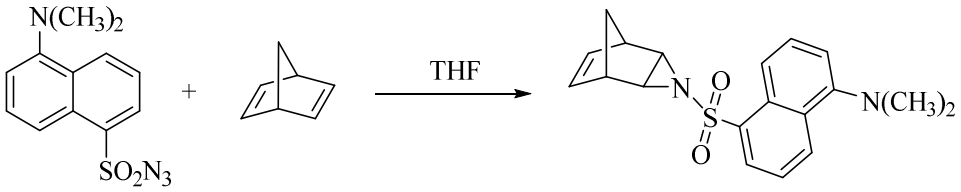


Схема 102

Также, лишь по одной двойной связи протекает реакция 7-метиленбицикло-[2.2.1]гепт-2-ена с фенилсульфонилазидом. Продукт, содержащий один сульфонилазиридиновый фрагмент, получен с выходом 26% [184] (Схема 103):

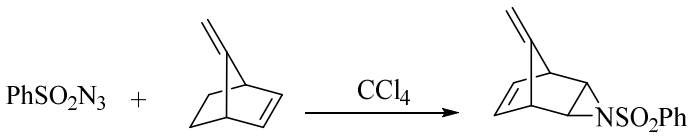
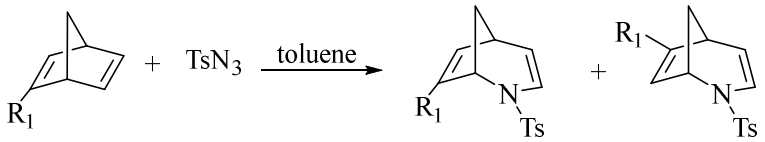


Схема 103

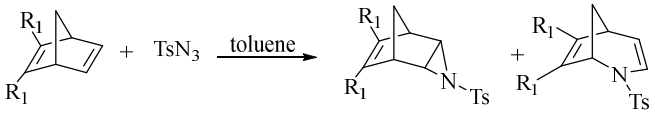
Реакция тозилазида с монозамещенными норборнадиенами идет иначе, по пути внедрения по С–С связи, с выходами от 5 до 50% [185]. Содержание второго региоизомера не превышает 15% (CO_2Et), а в случае *трет*-бутил-силилового эфира и триметилацетата он вообще отсутствует (Схема 104):



R_1 = CO_2Et, CH_2OAc, CH_2OTBS, CH_2OPiv

Схема 104

Для симметричного дизамещенного норборнадиена реакция протекает несколько иначе [185] (Схема 105):



R_1 = CO_2Et

Схема 105

При комнатной температуре соотношение продуктов составляет 4:1 (общий выход 94%) при проведении реакции в течение 24 ч, далее при нагревании до 110˚С в течение двух суток в реакционной смеси обнаруживается исключительно продукт перегруппировки [185].

1.3.2. Взаимодействие N-(сульфонилимино)арилиодинанов ArI=NSO₂Ar` и (бисимидо)иод(III) реагентов с диенами

Как было сказано выше, *N*-(*n*-тозилимино)фенилиодинан PhI=NTs и аналогичные производные арилсульфонамидов являются одними из наиболее эффективных реагентов в реакциях азиридинирования и амидирования диенов. Взаимодействие PhI=NTs с диенами протекает по пути азиридинирования одной двойной связи субстрата и является одним из осоновных методов синтеза 2-алкенилазиридинов.

Так, реакция с циклопентадиеном приводит к образованию 6-тозил-6-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ена [186] (Схема 106):

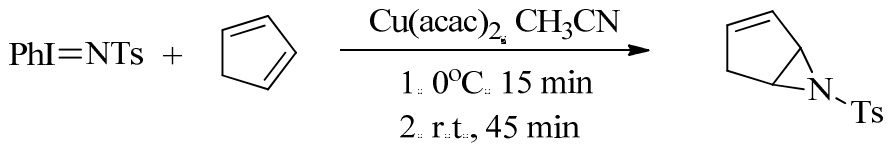


Схема 106

Реакцию проводят при 2-кратном избытке субстрата, охлаждая реакционную смесь 15 мин до 0°С, далее нагревая ее до комнатной температуры. Выход составляет 88%, но при эквимольном соотношении реагентов и комнатной температуре он снижается до 30–45% [186-188]. Циклогексадиен-1,3 в этих условиях дает моноазиридин с выходом 55% [188, 189]. Метод используется в синтезе аналогов алкалоидов амариллидацеи [190-194] (Схема 107):

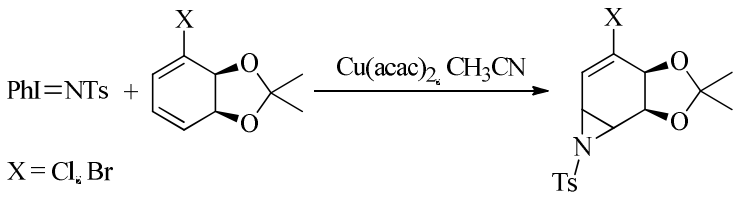


Схема 107

Выход реакции азиридинирования циклогексадиенового фрагмента для X = Cl составляет 59%, для X = Br – 20% [190-193]. В аналогичных условиях циклооктадиен-1,5 не азиридинируется в присутствии PhI=NTs [188].

В присутствии CuCl и 2,5-лутидина в 1,2-дихлорбензоле происходит азиридинирование фуллерена-C_{60} [195] (Схема 108):

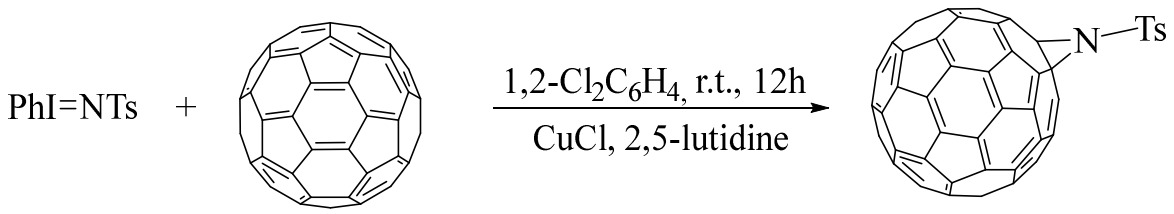


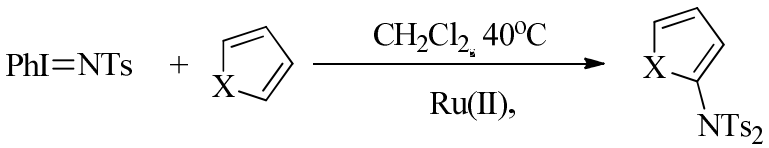
Схема 108

Из целого ряда катализаторов на основе Cu(I) и Cu(II), лишь представленная на схеме 108 система дает азиридин с максимальным выходом 43%. Реакция протекает при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре [195].

В присутствии Cu(MeCN)]PF_6 PhI=NTs азиридинирует циклогексадиен-1,4 по одной двойной связи с образованием моноазиридина с выходом 35% [196]. В присутствии $Cu(acac)_2$ бутадиен в реакции с PhI=NTs дает соответствующий 2-винилазиридин с выходом 58% [189]. 2-Метилпентадиен-1,3 (изопрен) дает азиридины с общим выходом 51%, причем соотношение азиридинов по терминальной и интернальной C=C связи составляет 5:1 [196]. Этилсорбат дает 2-алкенилазиридин с выходом 55%, причем реакция протекает исключительно по терминальной C=C связи [196]. В присутствии комплексов бисоксазолинов и CuOTf, PhI=NTs азиридинирует 1,5-дифенилбутадиен-1,3 с образованием 2-алкенилазиридинов с выходом не более 68% [197]. В этих условиях α,β,γ,δ-ненасыщенные кетоны реагируют с PhI=NTs с образованием исключительно *цис*-γ,δ-продуктов азиридинирования, в то время, как 1,5-дифенилбутадиен-1,3 дает как *цис*-, так и *транс*-2-алкенилазиридины в качестве основных продуктов в зависимости от выбора катализатора [197]. Региоселективность данных реакций составляет >99:1,

диастереоселективность >99% и энантиоселективность около 80% [197]. Также известно азиридинирование 2,4-гексадиен-1-олов в присутствии комплексов Ag(I) и Cu(I) [198, 199]. Реакции протекают в стехиометрическом соотношении диен: PhI=NTs и региоселективно, с азиридированием двойной связи, вицинальной к гидроксилсодержащему концу субстрата и высоко стереоспецифичны для гомологов 2,4-гексадиен-1-олов, в том числе для прекурсора (±)–сфингозина, являющегося основой сфинголипидов (например, сфингомиелина), класса фосфолипидов клеточных мембран [198, 199].

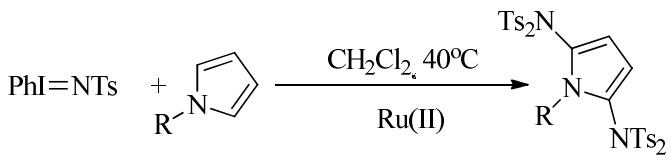
В качестве прочих реакций стоит упомянуть взаимодействие PhI=NTs с фураном и тиофеном. В этом случае возможны несколько вариантов протекания данных реакций: реакции циклоприсоединения и реакции амидирования. Так, катализируемое комплексами Ru(II) и порфиринами амидирование ароматических гетероциклов PhI=NTs в мягких условиях (CH_2Cl_2, молекулярные сита 4Å, ультразвук, 40°C) приводит к образованию продуктов амидирования в положение 2 [200] (Схема 109):



X = O, S, NTs

Схема 109

Продукты образуются с умеренными и хорошими выходами (до 84%) и конверсией до 99%. *N*-Алкил- и *N*-арилзамещенные пирролы в этих условиях дают продукты 3,4-диамидирования с выходами 50–87% [200] (Схема 110):



R = Me, Ph, 2-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$
4-FC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$

Схема 110

3,4-Ди-*трет*-бутилтиофен взаимодействует с PhI=NTs в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии $Cu(MeCN)_4PF_6$ и $Cu(OTf)_2$ с образованием целого ряда продуктов [201] (Схема 111):

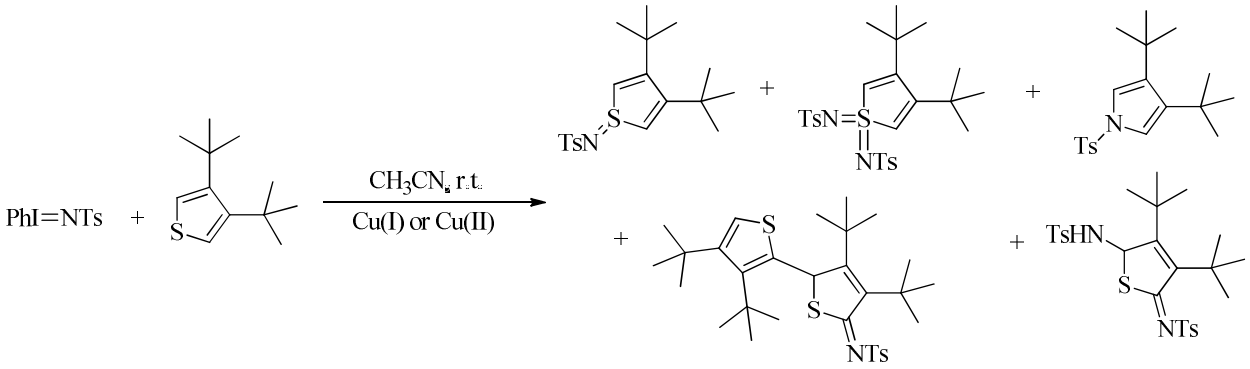


Схема 111

Основным продуктом в данной реакции является 3,4-ди-трет-бутил-1-(тозилимино)-1,1-дигидротиофен. При 20-кратном избытке гетероарена и в присутствии $Cu(MeCN)_4PF_6$ его выход составляет 60%. Остальные продукты амидирования образуются с выходами не более 10% [201].

Описано взаимодействие моно- или диалкилзамещенных фуранов с PhI=NTs при комнатной температуре с образованием 1,2-дигидропиридинов. Взаимодействие катализируется комплексами Cu и Ag [202-204] (Схема 112):

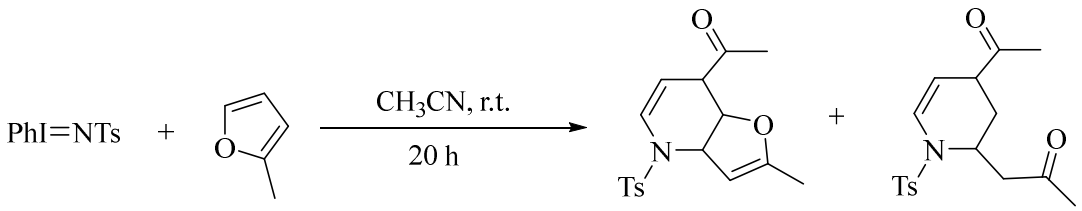


Схема 112

С 2-метилфураном дикетон образуется с выходом 95%, монокетон – 5%. В случае 2,5-диметил- и 2,3-диметилфурана образуется исключительно монокетон с выходом 99% [202, 203].

В качестве примера для сравнения стоит упомянуть реакцию азиридинирования тиофена и селенофена N-аминофталимидом в присутствие $Pb(OAc)_4$, приводящую к образованию бисазиридиновых продуктов {Pankova, 2011 #4127. (Схема 113):

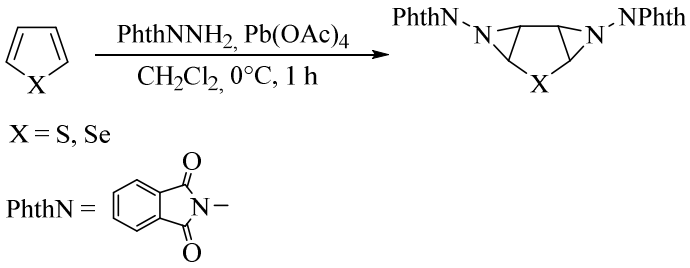


Схема 113

Реакция протекает с выходами 15-18%. Структура продукта в реакции с тиофеном однозначно доказана методом РСА {Pankova, 2011 #4127}. Как было показано выше, в реакциях с PhI=NTs ни фуран, ни тиофен, ни N-замещенные пирролы азиридиновых продуктов не дают.

Известны реакции имидирования диенов сооответствующими бис-имидоиод(III) реагентами. Они образуются аналогично *N*-(сульфонилимино)-фенилиодинанам [205], по реакции 4 эквивалентов бис-сульфонилимидов с $PhI(OAc)_2$ в воде при комнатной температуре [170]. Реакция 1-арилбутадиенов с $PhI(NTs_2)_2$, $PhI(OAc)(NTs_2)$ и добавкой Ts_2NH или же с Ts_2NH в присутствии $PhI(OAc)_2$ приводит к региоселективному амидированию диенов по одной терминальной двойной связи [170, 206] (Схема 114):

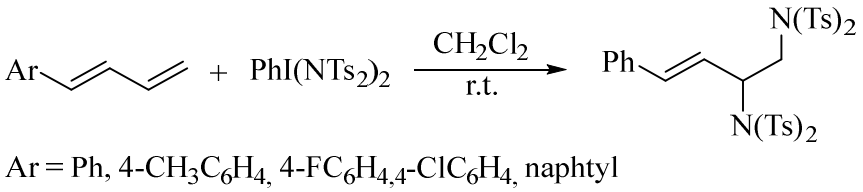


Схема 114

Выходы составляют от 35 до 90% в зависимости от условий реакции. 1-Фенилгексатриен-1,3,5 в данных условиях также дает региоселективно продукт имидирования по одной двойной связи [206]. Бутадиен и его производные – изопрен и 2,3-диметилбутадиен-1,3 – в рассматриваемых реакциях дают продукты как 1,2-, так и 1,4-имидирования[206] (Схема 115):

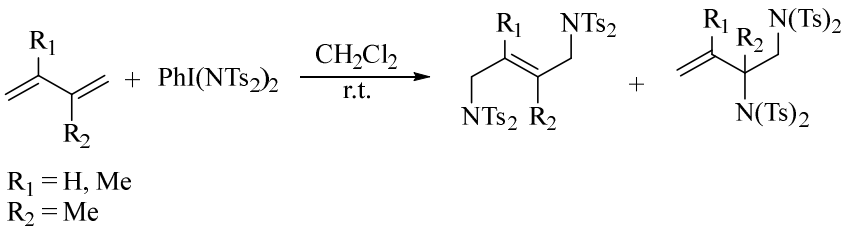


Схема 115

Бутадиен наиболее эффективно имидируется в присутствии смеси $PhI(OAc)(NTs_2)$ и Ts_2NH с выходом 73%, соотношение продуктов 1,4- и 1,2-присоединения составляет 1:1.3. Изопрен дает наилучший выход (84%) в присутствии смеси Ts_2NH и $PhI(OAc)_2$ в соотношении 2:1, соотношение продуктов 1,4- и 1,2-присоединения составляет 2:1. 2,3-Диметилбутадиен-1,3 дает максимальный выход (82%) в тех же условиях, что и изопрен, однако соотношение региоизомеров в данном случае является эквимольным. Ундекатриен-1,3,5 дает только продукт 1,6-диимидирования с выходом 60%. Диэтил-3,4-диметиленциклопентан-1,1-дикарбоксилат как в присутствии смеси Ts_2NH и $PhI(OAc)_2$ 2:1, так и с $PhI(OAc)(NTs_2)$ и добавкой Ts_2NH дает единственный продукт 1,4-диимидирования с выходом 80% [206] (Схема 116):

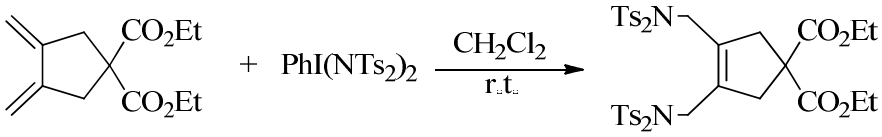


Схема 116

Как сказано выше, для производных стирола, октена-1 и циклопентена реакция с $PhI(NTs_2)_2$ тоже дает продукты диимидирования с выходом 66–80%, лишь аллилбензол дает продукт с выходом 90% [170]. С подобными иод(III) производными, полученными из 2,2'-дииод-1,1'-бифенила, 1-фенилбутадиен дает продукт 1,2-диимидирования с выходом не более 70% [207].

1.3.3. Гетероциклизация и аминирование диенов сульфонамидами в присутствии окислителей

Первичные и вторичные амиды реагируют с диенами в присутствии самых различных окислителей. Так, например, известны реакции N-*трет*-

бутоксикарбонилзамещенного (Boc) сульфамида с рядом диенов в присутствии $PhI(OAc)_2$. Взаимодействие норборнадиена с $BocNHSO_2NH_2$ протекает в присутствии катализатора на основе Rh(II), небольшого избытка (10%) $PhI(OAc)_2$ и такого же избытка MgO по отношению к амиду в диметилформамиде. Реакция протекает по одной двойной связи диена [208] (Схема 117):

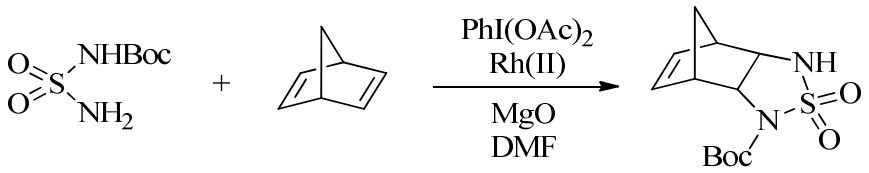


Схема 117

Максимального выхода продукта реакции (42%) удалось достигнуть при проведении ее с десятикратным избытком субстрата. Реакция протекает диастереоселективно с образованием единственного диастереомера [208]. С 1-фенилгекса-1,5-диен-3-оном реакция протекает региоселективно, по терминальной двойной с более высоким выходом – 61% [208] (Схема 118):

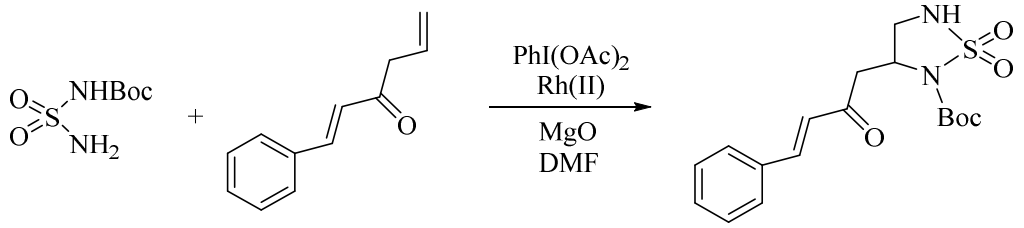


Схема 118

Единственный пример реакции с циклическими сопряженными диенами – это реакция с циклогексадиеном-1,3. Взаимодействие идет эффективнее, чем для несопряженных диенов, выход 77%, процесс диастереоселективен [208] (Схема 119):

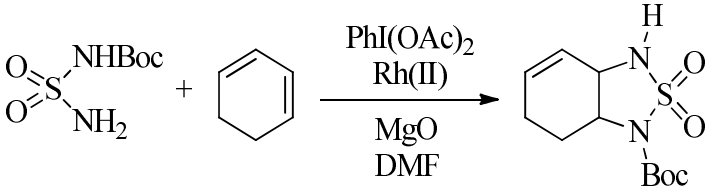


Схема 119

Трихлорэтоксисульфонамид в реакции с алкенами и сопряженными диенами в присутствии $PhI(OAc)_2$, AcOH, катализаторов на основе Rh(II) в бензоле дает продукты 1,2-ацетоксиамидирования без вовлечения второй C=C связи [209] (Схема 120):

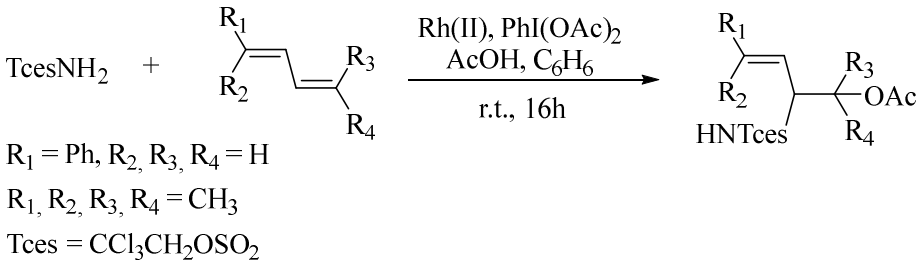
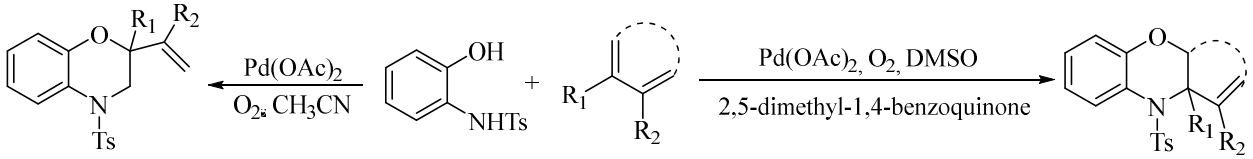


Схема 120

В случае 1-фенилбутадиена-1,3 продукт образуется с выходом 65%, а в случае 2,5-диметилгексадиена-2,4 – лишь 38% [172, 209]. В то же время, сложный диеновый эфир (*2E,2E*)-метилгекса-2,4-диеноат с трихлорэтоксисульфонамидом в присутствии Cu(II), PhI=O в хлорбензоле дает единственный продукт – 2-алкенилазиридин с выходом 50% исключительно в *транс*-конфигурации [210].

В присутствии $Pd(OAc)_2$ и молекулярного кислорода в ацетонитриле различные производные *N*-(2-гидроксифенил)тозиламида реагируют с производными бутадиена с образованием продуктов 1,2-аминооксигенирования и 1,2-оксиаминирования сопряженных диенов – 1,4-бензоксазинов. Региоселективность реакции регулируется сменой системы растворитель/катализатор [211] (Схема 121):

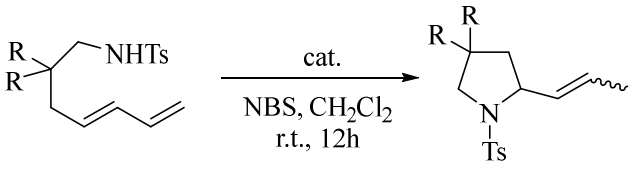


$R_1, R_2 = H$; $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$; $R_1, R_2 = CH_3$; $R_1 = R_2 = C_2H_4$; $R_1 = R_2 = C_3H_6$

Схема 121

Наилучшую региоселективность демонстрируют реакции изопрена, соотношение продуктов от 9:1 до 20:1. Выходы достигают количественных. Для 1,2-диметиленциклогексана получен единственный спироциклический продукт в ацетонитриле. В ДМСО продуктов обнаружено не было [211].

Известны реакции окислительной внутримолекулярной циклизации сопряженных аминодиенов. Реакция протекает гладко с NBS в качестве источника катиона брома и *N*-тозил-замещенных аминодиенов в качестве субстратов, с образованием соответствующих продуктов гетероциклизации с высокими выходами и с высокой диастереоселективностью [212] (Схема 122):

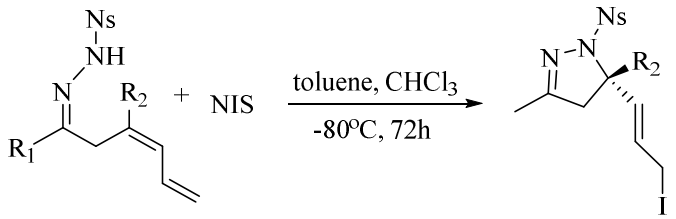


R = H, CH_3, Ph
Cat. = AgOTf, $FeCl_3$, TfOH

Схема 122

Выходы близки к количественным, диастереоселективность 97:3 [212]. Для аминодиенов, полученных на основе сульфамида, реакции протекают в присутствии $NaClO_2$ как окислителя [213]. Для производных 3-этоксикарбонил-5-фенил-*N*-сульфонилдиенамидов простое кипячение в *о*-ксилоле приводит к образованию продуктов 6-эндоциклизации – 4,6-дизамещенных 2-пиперидинонов [214].

Также известна реакция энантиоселективной 1,4-иодфункционализации сопряженных *β,γ,δ,ε*-ненасыщенных нозилгидразонов. Реакции протекают в присутствии *N*-иодсукцинимида [215] (Схема 123):



R_1 = Ph, 4-FC_6H_4, 2,5 $F_2C_6H_3$, 4-ClC_4H_4, 4-$MeOC_6H_4$
R_2 = Ph, 4-FC_6H_4, 4-MeC_6H_4

Схема 123

Образующиеся в результате реакции пиразолины образуются с высокой энантиоселективностью (98.5:1.5) и были выделены с высоким выходом [215].

1.3.4. Присоединение N-галогенсульфонамидов к диенам

Использование в качестве реагента хлорамина-Т (TsNClNa) в реакциях с диенами приводит к их галогенаминированию. В присутствии уксусной кислоты в безводном CH_2Cl_2 при нагревании до 50°C небольшой избыток хлорамина-Т (20% относительно субстрата) позволяет эффективно галогенаминировать линейные и циклические 1,3-диены в положение 1 и 4 [216]. 1,4-Дифенилбутадиен-1,3 дает продукты хлораминирования с выходом 60% и соотношением диастереомеров 1:1[216] (Схема 124):

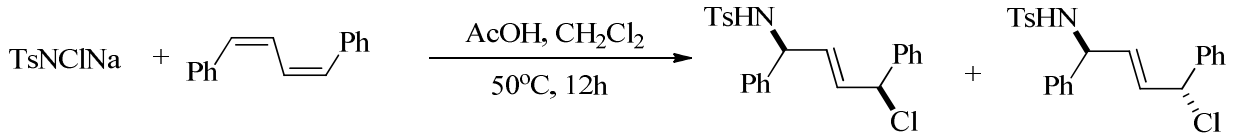


Схема 124

2,3-Дифенилбутадиен-1,3 дает *транс*- и *цис*-аддукты хлораминирования с общим выходом 64% (Схема 125):

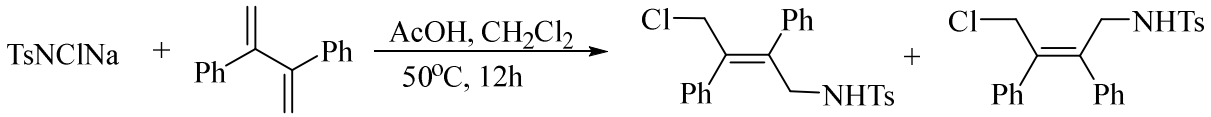


Схема 125

Соотношение *транс*- и *цис*-аддуктов составляет 3:1 [216]. 2,3-Диметилбутадиен в данной реакции дает смесь *транс*- и *цис*-изомеров с выходом 61% в соотношении 5:1. 2,3-Дибензилбутадиен-1,3 вследствие стерических препятствий, создаваемых двумя объемными вицинальными бензильными группами, дает лишь *транс*-аддукт с выходом 81%. Циклооктадиен-1,3 дает продукт 1,4-хлораминирования с выходом 96% [216].

Аналогично протекает реакция циклооктадиена-1,3 с хлорамином-Т в атмосфере CO_2 в кипящем бензоле, но выход ниже – 70% [111].

Циклогексадиен-1,3 также дает два диастереомера с выходом 63% в эквимольном соотношении. Циклогептатриен-1,3,5 дает продукт 1,6-хлораминирования в виде единственного изомера с выходом 93% [216] (Схема 126):

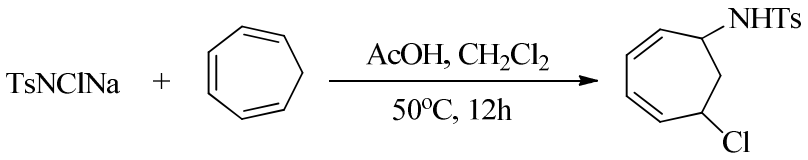


Схема 126

В присутствии молекулярного иода в водной среде, TsNClNa позволяет хемо-, регио- и стереоселективно иодаминировать циклогексадиен-1,3 с выходом 64% [217] (Схема 127):

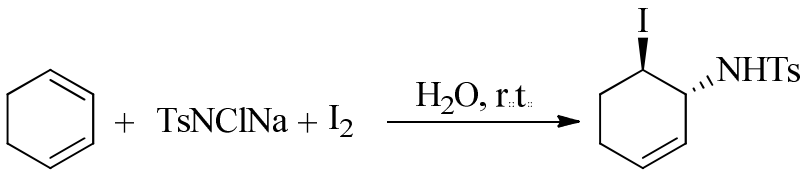
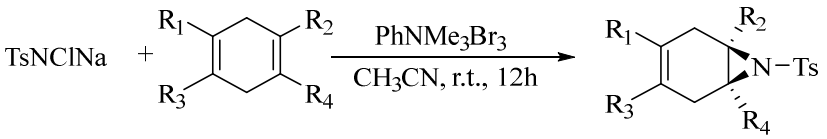


Схема 127

Стоит отметить, что при проведении данной реакции со стиролом в качестве субстрата в органических растворителях образуются исключительно азиридины, тогда как в воде идет исключительно галогенаминирование [217].

В присутствии пербромида гидробромида пиридиния Py·HBr_3 или его аналога $PhMe_3N·Br_3$ в ацетонитриле при комнатной температуре хлорамины $ArSO_2NClNa$ с бутадиеном дают *N*-арилсульфонил-2-винилазиридины с выходом 57–72% [218, 219].

Для циклогексадиена-1,4 и его производных были исследованы реакции азиридинирования хлорамином-Т [188] по методу Шарплесса [220]. Метод заключается во взаимодействии диена (1 ммоль), избытка (3.3 ммоль) тригидрата хлорамина-Т ($TsNClNa·3H_2O$) и трибромида фенилтриметиламмония ($PhMe_3N·Br_3$, 0.3 ммоль), в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 12 ч. Реакция приводит к образованию азиридиноциклогексенов с выходами 45–70% (Схема 128):



R_1, R_2, R_3, R_4 = H
R_1, R_3, R_4 = H, R_2 = CH_3
R_1, R_4 = H, R_2, R_3 = CH_3
R_1, R_2 = CH_3, R_3, R_4 = H
R_1, R_4 = H, R_3 = 2-propyl, R_4 = CH_3
R_1, R_3 = H, R_2, R_4 = CH_3

Схема 128

Для бициклических производных циклогексадиена-1,4 в случае 1,2,3,4,5,8-гексагидронафталина азиридинирование идет по внутренней двойной связи с выходом 50% [188] (Схема 129):

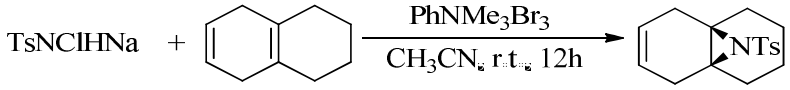


Схема 129

Аналогичное превращение в присутствии 2,3,4,7-тетрагидро-1*H*-индена в рассматриваемых условиях не идет. Стоит отметить, что, как говорилось выше, азиридинирование циклооктадиена-1,5 не идет в присутствии PhI=NTs [220]. По методу Шарплеса данная реакция протекает с выходом 45%. В то же время, хлорамином-Т не удается азиридинировать циклопентадиен-1,3 и циклогексадиен-1,3, в отличие от аналогичной реакции с PhI=NTs [188]. В целом, можно отметить, что эффективность (выходы) азиридинирования производных циклогексадиена-1,4 по методу Шарплеса выше, чем с PhI=NTs. Полученные азиридиновые производные циклогексадиена-1,4 далее подвергали эпоксидированию действием *м*-хлорнадбензойной кислоты [188].

N,N-Дихлор- и *N,N*-дибромсульфонамиды (дихлор- и дибромамины-Б, Т) были вовлечены в реакции с сопряженными и несопряженными линейными и циклическими диенами.

Были изучены реакции *N,N*-дихлор- и *N,N*-дибромфенилсульфонамидов с гексадиеном-1,5, пентадиеном-1,4 и 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 [221]. С

гексадиеном-1,5 реакция идет с образованием смеси линейных и гетероциклических продуктов [221] (Схема 130):

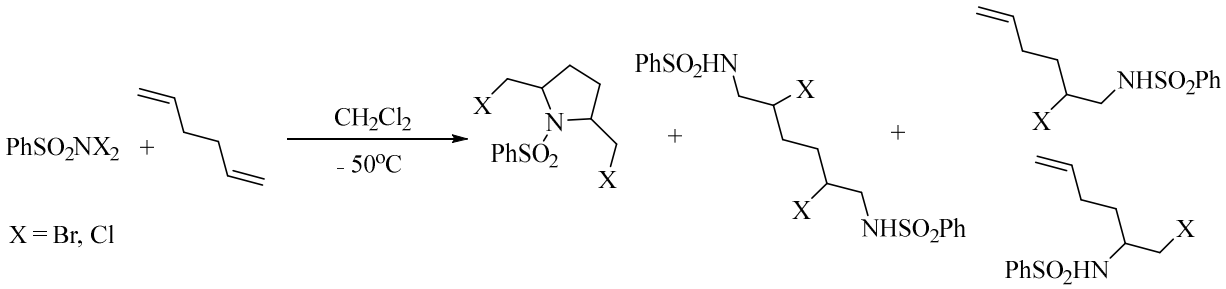


Схема 130

Замещенные пирролидины получены с выходом 28% (для *N,N*-дибромфенилсульфонамида) и 4.8% (для *N,N*-дихлорфенилсульфонамида). Продукты образуются диастереоселективно с *цис*-конфигурацией заместителей в положении 2 и 5. Линейные продукты 1,2,5,6-галогенаминирования выделены с выходами 3.7% (для *N,N*-дибромфенилсульфонамида) и 21% (для *N,N*-дихлорфенилсульфонамид). Продукты 1,2-галогенаминирования выделены в виде смесей с выходами ~21% [221].

В реакции с пентадиеном-1,4 и 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 были выделены соответствующие пирролидины [221] (Схема 131):

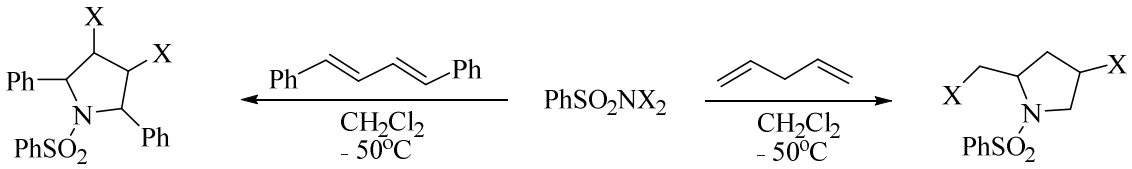


Схема 131

Пирролидиновые продукты выделены с выходами 19% (для дибромамина-Б) и 1.3% (для дихлорамина-Б). С 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 была проведена реакция в присутствии дибромамина-Б и был выделен соответствующий пирролидин с выходом 9.2% [221]. В работе [222] описана реакция избытка дибромамина-Т с 1-(2,3,4-триметоксифенил)бутадиеном-1,3. Реакция идет в смеси ацетон/вода и приводит к продукту 1,4-бромаминирования диена [222] (Схема 132):

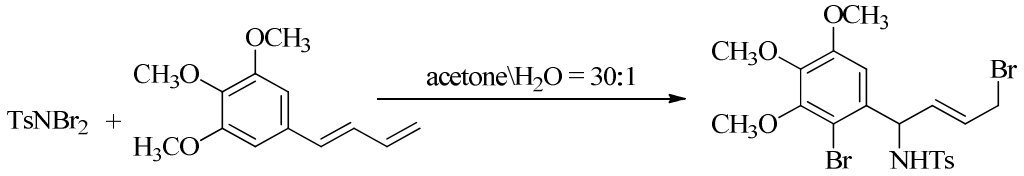


Схема 132

Бромирование также идет в положение *1* фенильного кольца. Продукт был выделен с выходом 62%. Пирролидины в этой реакции не образуются [222].

В смеси $TsNCl_2$ и $TsNH_2$ в присутствии $Sc(OTf)_3$ галогенаминирование протекает исключительно в 1,2-положение с выходом 95%, причем диастереоселективность реакции составляет 97:3 [125] (Схема 133):

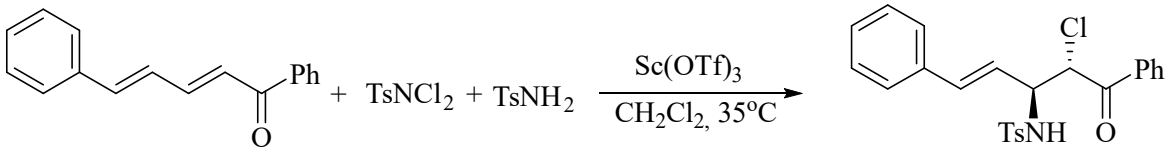
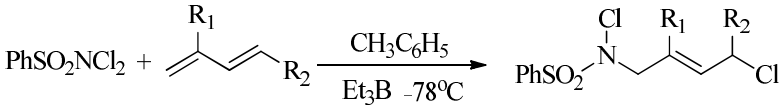


Схема 133

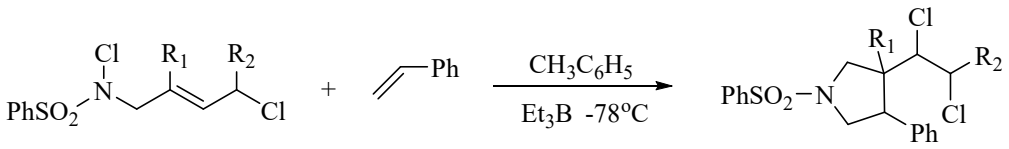
Высокую региоселективность обеспечивает радикальное присоединение дихлорамина-Б к 1,3-диенам в присутствии Et_3B при –78 °С [223]. Реакция приводит к образованию *N*-хлор-*N*-аллиламидов [223] (Схема 134):



R_1, R_2 = H
R_1 = CH_3, R_2 = H
R_1 = H, R_2 = n-C_9H_{19}
R_1 = H, R_2 = (CH_2)Vinyl
R_1 = R_2 = $(CH_2)_4$

Схема 134

Продукты были выделены с количественными выходами. 1-Фенилбутадиен-1,3 в данных условиях дает продукт 1,2-хлораминирования с наиболее низким выходом – 74% [223]. Полученные таким образом N-хлор-N-аллиламиды реагируют с различными алкенами и дают производные пирролидина с хорошими выходами [223] (Схема 135):



R_1, R_2 = H; R_1 = CH_3, R_2 = H; R_1 = H, R_2 = n-C_9H_{19}; R_1 = H, R_2 = (CH_2)Vinyl

$R_1 = R_2 =$ —$(CH_2)_4$—

Схема 135

В присутствии *N*-хлор-*N*-фтор-фенилсульфонамида, 1,4-дифенилбутадиен дает соответствующий непредельный сульфонамид. Реакция протекает через образование соответствующих N-фторгалогенаминов, которые после добавления Et_3N элиминируют HF с образованием конечного продукта [224] (Схема 136):

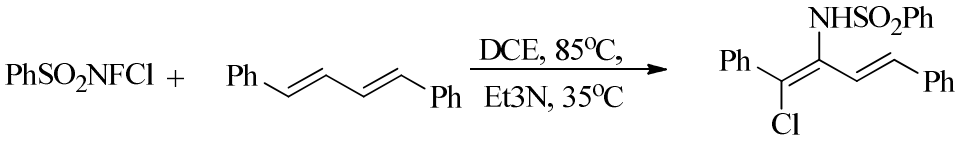


Схема 136

Сульфонамид образуется региоселективно с выходом 65% [224].

1.4. Окислительное присоединение производных трифторацетамида к непредельным субстратам

Трифторацетамид является одним из наиболее удобных реагентов, используемых в реакциях аминирования и для синтеза аминов, представляя собой универсальный синтон, эквивалент аммиака, благодаря высокой реакционной способности и легкому снятию трифторацетильной защитной группы путем обработки производных трифторацетамида действием KOH или $NaBH_4$ [225, 226]. Отметим также достаточно высокую электрофильность карбонильной группы трифторацетамида в реакции с восстановителями и металлорганическими реагентами с образованием трифторметилированных аминов [227]. Трифторацетамид является прекурсором N,O-бис(триметил-силил)трифторацетамида, коммерчески доступного силилирующего агента, который легко реагирует со спиртами и аминокислотами и применяется в

хроматографии для защиты гидроксильных групп при анализе природных соединений [228].

Как и для производных трифламида, для формирования трифторацетамидной группы применяется два подхода. Первый – это ацилирование аминов трифторуксусным ангидридом [229, 230]. Этот подход требует наличия аминогруппы в молекуле субстрата и применяется как метод защиты аминной функции. Второй подход – это взаимодействие трифторацетамида с органическими субстратами, что позволяет одновременно вводить аминную и трифторацетильную группу. Данная глава посвящена в основном реакциям второго типа и включает анализ превращений производных трифторацетамида – внутримолекулярную гетероциклизацию и циклоприсоединение к алкенам и диенам. Рассмотрены и реакции амидирования с образованием *N*-арил- и *N*-гетарилтрифторацетамидов и непредельных производных трифторацетамида. Получаемые различными способами производные трифторацетамида являются прекурсорами для синтеза ряда N-гетероциклов и линейных продуктов. Кроме того, реакции трифторацетамидирования представляют собой путь к формированию связи C–N, что представляет особый интерес для фармацевтической химии в связи с присутствием аминогруппы во многих препаратах и биологически активных соединениях.

1.4.1. Окислительное присоединение и циклизация с участием N-галогенпроизводных трифторацетамида

N-Галогенпроизводные трифторацетамида являются активными реагентами в реакциях циклизации и присоединения. Так, взаимодействие N-хлор- и N-бромтрифторацетамида с циклогексеном дает соответствующие аддукты с выходом 97 и 36%, соотношение *цис/транс*-изомеров аддукта составляет 7.3 и 0.7, соответственно [231] (Схема 137):

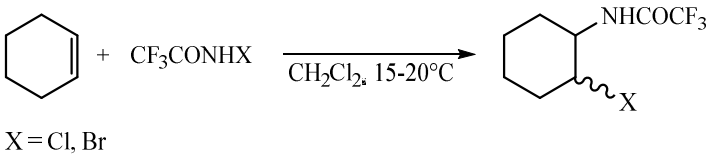


Схема 137

Синтез производных триптамина по реакции внутримолекулярной циклизации N-трифторацетильного остатка по двойной связи индольного цикла в молекуле проводят в присутствии N-бромацетамида в качестве бромирующего агента и камфорсульфоновой кислоты и 1,4-фталазин-диилового эфира гидрохинона в качестве катализаторов [232] (Схема 138):

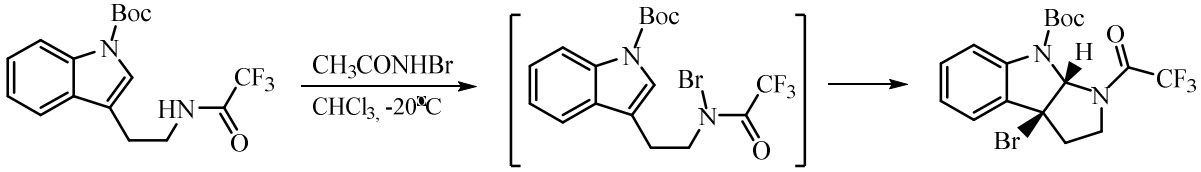


Схема 138

В присутствии N-бромсукцинимида циклогексен присоединяет трифторацетамид, давая амидин (продукт реакции Риттера) с выходом 90% [233] (Схема 139). Отметим, что практически с таким же выходом образуется соответствующий амидин из трихлорацетамида.

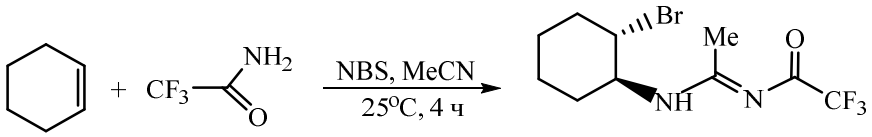


Схема 139

В реакции *п*-бромстирола с трифторацетамидом в подобных условиях, но с цианамидом вместо MeCN, с выходом 90% образуется 2-диметиламино-4-арилимидазолин, не содержащий трифторацетильной группы; отметим, что в этом случае аналогичный продукт с трихлорацетамидом образуется лишь в следовых количествах [234] (Схема 140):

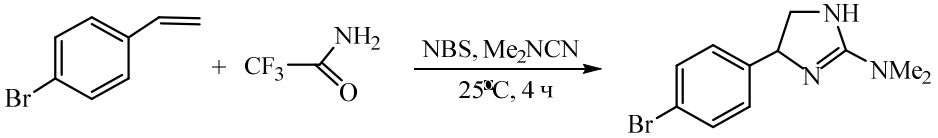


Схема 140

В реакции циклизации вступают и N–I производные трифторацетамида. Так, показано, что N-[2-(1-R-этенил)фенил]трифторацетамиды при обработке I_2 в присутствии $NaHCO_3$ в мягких условиях с хорошим выходом циклизуются в 1-трифторацетил-2-(иодметил)-2-R-бензазетины [235] (Схема 141):

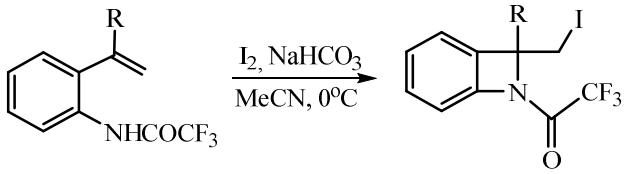


Схема 141

Если двойная связь и бензольное кольцо разделены мостиковой метиленовой группой, электрофильная циклизация (внутримолекулярное иодотрифторацетамидирование) приводит к менее напряженным пятичленным циклам – 1-трифторацетил-2,3-дигидро-1*H*-индолам [236].

N-Иодсукцинимид (NIS) инициирует окислительное присоединение трифторацетамида к 3,4-дигидро-2*H*-пиран-2-илметил ацетату с образованием соответствующего аддукта, который отщепляет HI, давая промежуточный N-трифторацетилазиридин. Последний претерпевает раскрытие азиридинового цикла при действии метанола, образуя рацемический *транс*-аддукт с примесью *цис*-изомера [237]. Рацемат разделяли биокаталитически с помощью ферментов (Схема 142):

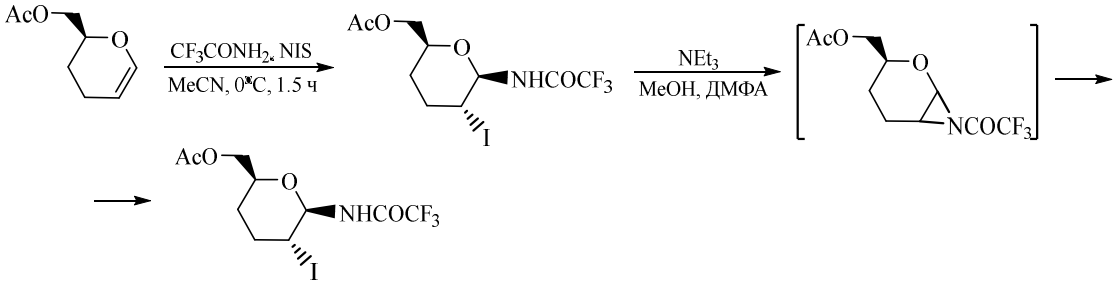


Схема 142

Легкое снятие трифторацетильной защиты позволило однореакторно синтезировать 3-ацилиндолы через окислительную перегруппировку 2-аминохалконов с последующей внутримолекулярной циклизацией. Выходы

зависят от природы заместителей R и X колеблются от умеренных до количественных [238] (Схема 143):

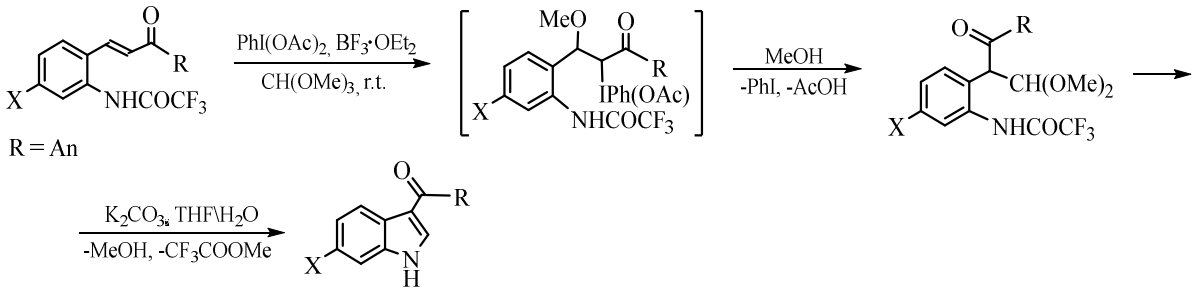


Схема 143

Образование и раскрытие N-трифторацетилазиридина происходит и при действии трифторацетамида на N-тозил-2,3-дигидро-1*H*-пиррол [239] в присутствии ненуклеофильного амина 2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилпиридина и комплекса [Mn(saltmen)N], ранее успешно использованного в реакциях окислительного трифторацетамидирования [240-243]. При этом образуются 3-амино-2-метоксипирролидины и 2,3-дигидро-4-трифторацетоксипиррол с выходом 8, 39 и 10%, соответственно. Попытка подавить образование 2,3-дигидро-4-трифторацетоксипиррола путем "состаривания" азиридинирующего агента (увеличивая время взаимодействия комплекса [Mn(saltmen)N] и трифторацетамида) не имела успеха, но дала интересные результаты. Пирролидины образовывались в следовых количествах, выход продукта 2,3-дигидро-4-трифторацетоксипиррола не изменился, но основным продуктом (40%) оказался 2,3-дигидро-4-трифторацетамидопиррол [239] (Схема 144):

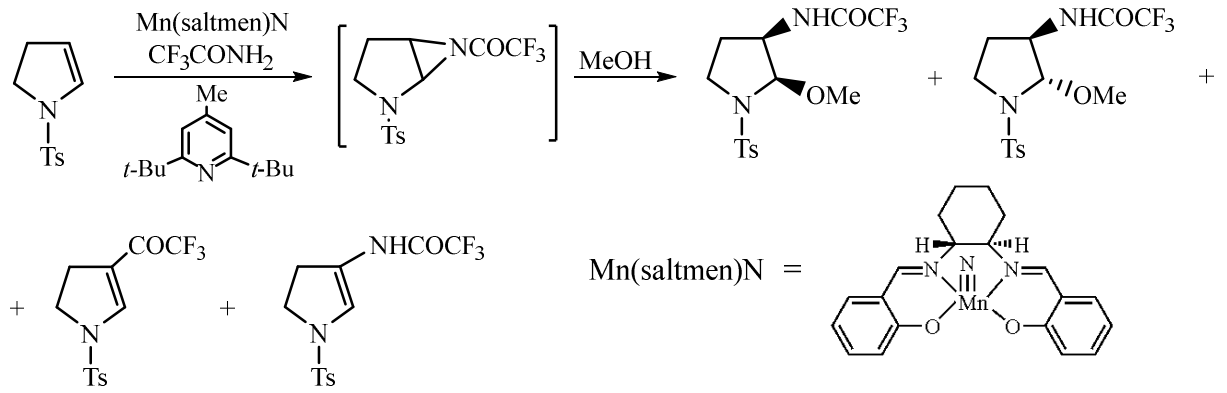


Схема 144

Взаимодействие большого ряда индолов с солью $CF_3CONHNa$ идет селективно по С-2 атому с образованием продуктов окислительного трифторацетамидирования с выходом 51–97% [244]. Отсутствие насыщенных аддуктов, аналогичных пирролидинам на схеме 144, очевидно, связано с легким отщеплением HCl, приводящим к ароматизации молекулы (Схема 145):

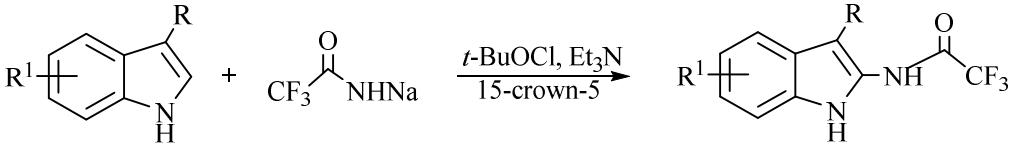


Схема 145

Потенциальными источниками N-ациламиногруппы для введения в органические молекулы могут быть N-ацилиминоиодинаны, сульфонильные аналоги которых являются предшественниками сульфонилнитренов [245, 246]. Однако они нестабильны, например, $PhI{=}NCOCF_3$, полученный при –40°С в виде твердого соединения, разлагается со взрывом около 100°С [247], что затрудняет его использование в синтетической практике. Недавно было показано, что введение в арильную группу *орто*-метоксиметильной группы CH_2OMe резко стабилизирует молекулу благодаря внутримолекулярной MeO···I координации, что позволило изучить реакции этого реагента с некоторыми непредельными субстратами [165]. В отличие от *N*-сульфонилиминоиодинанов, реакции N-ацилиминоиоданов катализируются УФ-излучением, а не катализаторами на основе переходных металлов. Так, N-трифторацетилиминоиодинаны реагирует с 3-триметилсилиловым эфиром циклопентена с образованием N-(2-оксоциклопентил)трифторацетамида с выходом 77% [165]. Реакция с фенилацетиленом дает 5-фенил-2-(трифторметил)-1,3-оксазол с выходом 87%; следует отметить, что образование оксазолов очень необычно для реакций иминоиодинанов (Схема 146):

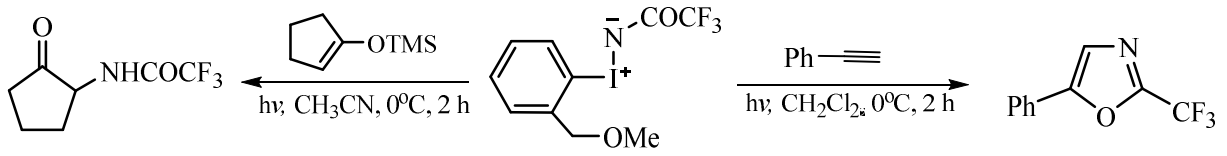


Схема 146

Электрофильное трифторацетамидирование может использоваться для формирования не только C–N, но и S=N связи при взаимодействии с сульфидами. Так, еще 20 лет назад было показано, что литиевая соль N,O-бис(трифторацетил)гидроксиламина реагирует с сульфидами в присутствии катализатора $Cu(OTf)_2$, давая N-(трифторацетил)сульфилимины [продукты окисления S(II) до S(IV)] с выходами от 65 до 95% [248] (Схема 147):

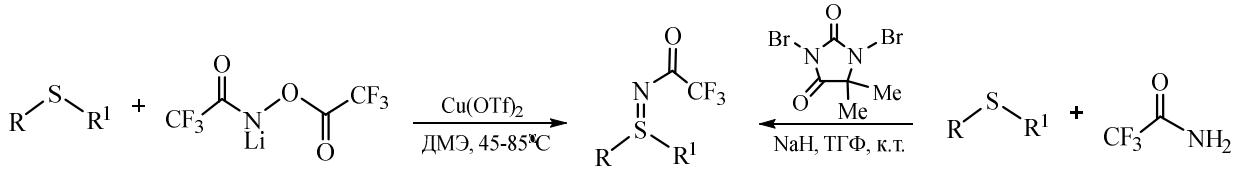


Схема 147

Был разработан альтернативный некаталитический однореакторный метод получения аналогичных иминов в мягких условиях из сульфидов и трифторацетамида с использованием 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина как окислителя [249]. На ход реакции влияет растворитель: в метаноле N-(трифторацетил)сульфилимин образуется в соотношении 1:1 с сульфоксидом, образующимся в результате гидролиза. Последний удается подавить, проводя реакцию в CH_2Cl_2 или ТГФ [249].

1.4.2 Гетероциклизация производных трифторацетамида

При действии смеси трифторуксусной кислоты и ее ангидрида на 3-амино-3-(3-тиенил)пропионовую кислоту происходит внутримолекулярная дегидратация и N-ацилирование до 4-трифторацетамидного производного 4,5-дигидро-6*H*-циклопента[*b*]тиофен-6-она [250] (Схема 148):

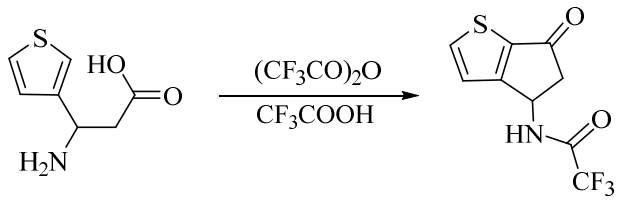


Схема 148

Далее продукт галогенируют по активной метиленовой группе и дегидрогалогенируют до 1-(трифторацетил)-1*a*,5*b*-дигидротиено[2',3':4,5]-циклопента[1,2-*b*]-азирен-2(1*H*)-она [251, 252] (Схема 149):

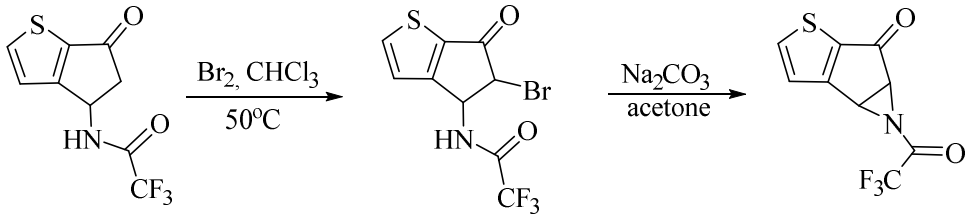


Схема 149

Аналогичные превращения были осуществлены с *N*-(1,3-дибром-6-оксо-5,6-дигидро-4*H*-циклопента[*c*]тиофен-4-ил)трифторацетамидом, содержащим [*c*]-сочлененные тиофеновое и циклопентаноновое кольца [253]. Подобным образом был получен соответствующий азиридин из 2-аминоциклогексанола путем селективного трифторацетилирования аминогруппы, последующего мезилирование гидроксильной группы, и замыкания азиридинового кольца по реакции полученного производного трифторацетамида с бис(триметилсилил)амидом лития [254].

Дегидробромирование производных трифторацетамида дает не только азиридиновые гетероциклы. Так, в одном из вариантов синтеза природного анальгетика эпибатидина, для построения 7-азабицикло[2.2.1]гептанового каркаса, амид бромируют и дегидробромируют с *транс*-отщеплением атома брома из 4-положения к трифторацетамидной группе, получая целевой продукт с выходом 75% [255] (Схема 150):

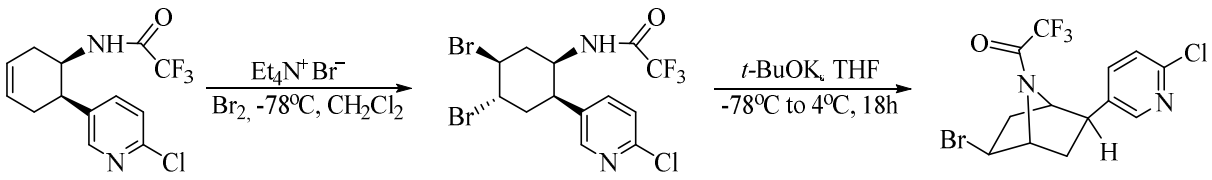


Схема 150

Предпочтительность *транс*-элиминирования при образовании бициклических структур была красиво продемонстрирована на примере дегидробромирования изомерных N-3,4-дибромциклогекс-1-ил)трифторацетамидов – с выходом ~80% замещается исключительно атом брома, находящийся в *транс*-положении к трифторацетамидному остатку (Схема 151):

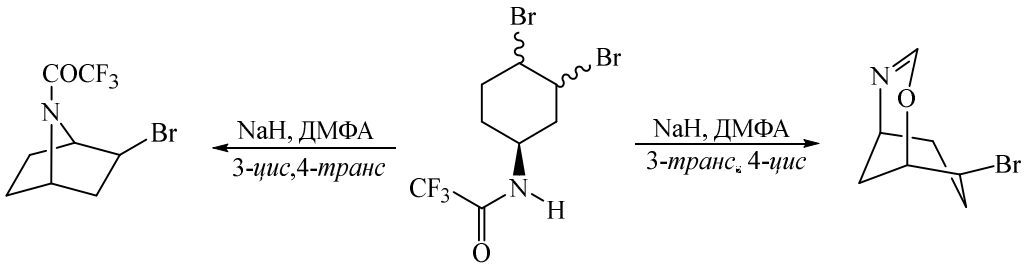


Схема 151

При этом, в зависимости от положения замещаемого атома брома, нуклеофильным центром в фрагменте $CF_3C(O)NH$ может быть как атом азота (при образовании азанорборнанового бицикла), так и атом кислорода, чтобы избежать образования стерически напряженного 4-членного цикла при замещении 3-*транс* атома брома [256]. Подобный бицикл получен также по реакции окислительной внутримолекулярной циклизации N-[(1*R*,6*S*)-6-R-циклогекс-3-ен-1-ил]трифторацетамидов под действием NBS в уксусной кислоте с образованием (5*S*)-8-бром-6-R-3-(трифторметил)-2-окса-4-азабицикло[3.3.1]нон-3-енов, содержащих дигидро-1,3-оксазиновый цикл, с высоким выходом [257] (Схема 152):

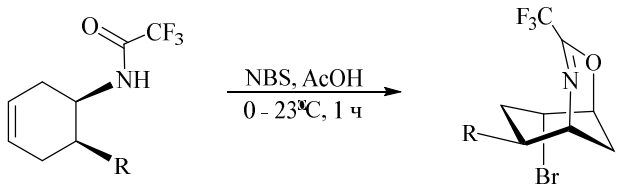


Схема 152

Несмотря на стерический контроль продуктов реакции на схемах 151 и 152, в литературе описано получение напряженных 4-членных циклов в реакции 2-(трифторацетиламино)метилакрилата с винилсульфидами [258]. Для R = Et соотношение изомеров зависит от кислоты Льюиса, используемой как катализатор, а для R = Ph образуется исключительно второй изомер (Схема 153):

Схема 153

N-Аллил-N-пропаргилтрифторацетамид циклизуется при действии $Co_2(CO)_8$, образуя гексагидроциклопента[*c*]пиррол-5(1*H*)-он [259] (Схема 154). Для селективного образования данного продукта необходимо полное отсутствие кислорода, иначе образуется побочный продукт, содержащий трифторацетамидную группу в боковой цепи, количество которого растет с увеличением концентрации кислорода.

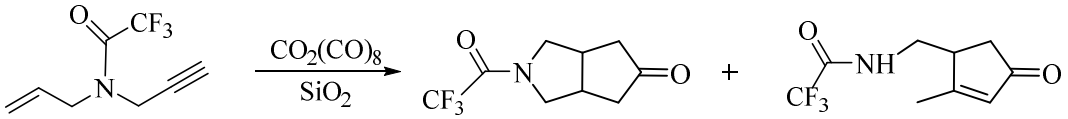


Схема 154

Под действием хиральных иридиевых катализаторов трифторацетамидное производное эфира угольной кислоты энантиоселективно с высоким выходом циклизуется в 1-этенил-6,7-диметокси-2-(трифторацетил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Реакция распространена на другие 1,2,3,4-

тетрагидроизохинолины, являющиеся строительными блоками для синтеза биологически важных продуктов [260] (Схема 155):

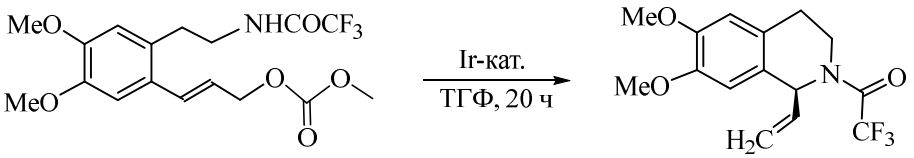


Схема 155

Нам не удалось найти примеры образования N-трифторацетил-азиридинов с помощью способов, обычно используемых для получения N-сульфонилазиридинов из сульфонамидов, таких как, например, взаимодействие амидов с алкенами в окислительных условиях. Более того, трифторацетамидные производные ведут себя качественно отлично от бензамидных. Например, окислительная циклизация амидо(фенил)малонатов $PhCH(NHCOR)CH(COOEt)_2$ под действием PhI=O, которая при R = Ph приводит к N-бензоилазиридину с выходом 88%, не идет с трифторацет-амидным аналогом (R = CF_3) [261]. N-Трифторацетилазиридины получают альтернативными способами. Так, 2-карбэтокси-2*H*-азирин в присутствии $ZnCl_2$ диастереоселективно реагирует с трифторуксусной кислотой и *трет*-бутилизоцианидом, давая с выходом 54% соответствующий *N*-трифторацетил-азиридин [259]. N-Незамещенный азиридин с сохранением конфигурации получен с выходом 92% по реакции полученного *N*-трифторацетилазиридина с $NaBH_4$ [262]. Это первый пример снятия трифторацетильной защиты в азиридинах таким способом (Схема 156):

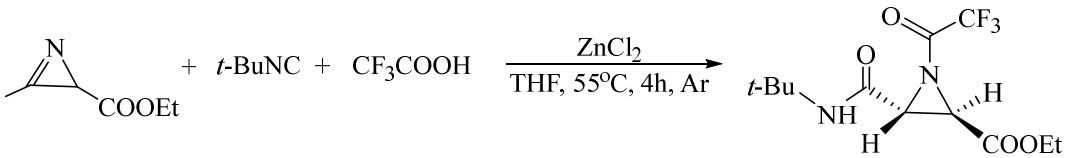


Схема 156

Альтернативным методом синтеза N-трифтоацетилазиридинов является также реакция эфира 2-(N-трифторацетилимино)трифторпропионовой кислоты с диазометаном и диазоуксусным эфиром [263]. В первом случае

реакция протекает при –30°C с выходом продукта 60%, во втором случае – с образованием триазолина и азиридина в соотношении 2:1. Термолиз триазолина при 150°C дает с 70%-ным выходом целевой азиридин (Схема 157):

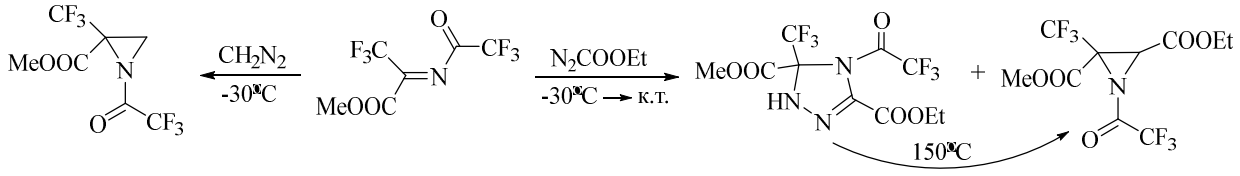
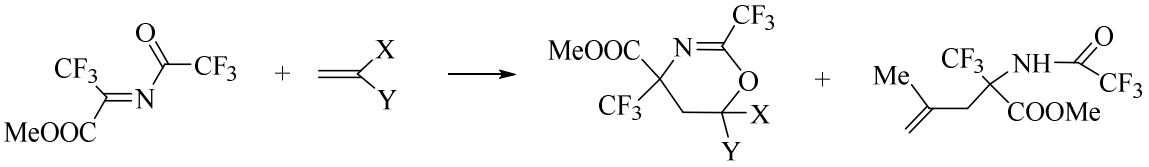


Схема 157

В этой же работе были изучены реакции исходного сложного эфира на схеме 157 с рядом линейных и циклических алкенов. Взаимодействие с виниловыми эфирами и 2-метилпропеном приводит к дигидрооксазинам, при этом в первом случае образуются изомеры с разным положением заместителей X и Y относительно кольца, а во втором случае в качестве минорного продукта образуется линейный аддукт путем присоединения к связи C=N в исходном субстрате с участием метильной группы 2-метилпропена [263] (Схема 158):



X = H, Y = OBu; X = H, Y = COOMe; X = Y = Me.

Схема 158

Взаимодействие этого же эфира с циклоалкенами и циклопентадиеном протекает с образованием бициклических продуктов с выходом 50–70%, причем продукт, имеющий норборнильный каркас образуется в виде смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров в соотношении 1:1 [263] (Схема 159):

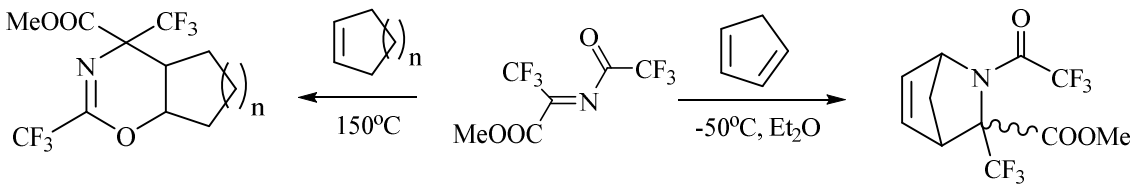
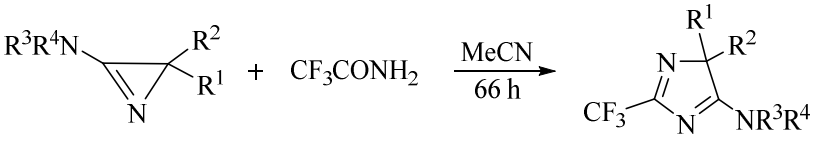


Схема 159

Трифторацетамид реагирует с 3-амино-2*H*-азиринами с раскрытием азиринового цикла, давая 4,4-дизамещенные 4*H*-имидазолы. Максимальный выход в реакции, катализируемой BF_3, при кипячении в MeCN достигает 80% в случае R^1–R^4 = Me [264] (Схема 160):



R^1, R^2, R^3, R^4 = Me, Et, *i*-Pr, Ph.

Схема 160

Недавно разработан метод синтеза трифторметилированных имидазо-конденсированных N-гетероциклов из их трифторацетамидных производных бензильного типа, как показано ниже. Замещенные трифторацетамиды получали либо трифторацетилированием соответствующих бензиламинов трифторуксусным ангидридом, либо замещением в соответствующих бензилгалогенидах или -тозилатах по реакции с трифторацетамидом. Реакция протекает как внутримолекулярная циклизация с дегидратацией с выходом пиримидина 67% [265] (Схема 161):

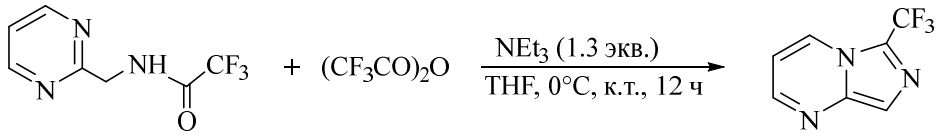
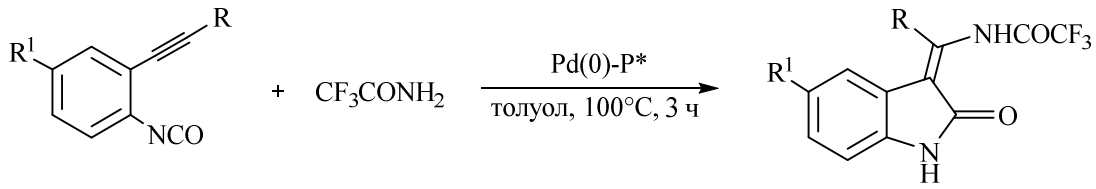


Схема 161

Разработан стереоселективный синтез 3-(амидоалкилиден)оксиндолов по реакции циклизации 2-(алкинил)арилизоцианатов с трифторацетамидом в присутствии Pd(0)-дифосфинового катализатора с выходами от высоких до количественных [266] (Схема 162):



R = *n*-Pr, *i*-Pr, *t*-Bu, *n*-Bu, Ph, $CH{=}CH_2$, Cy, *p*-An, *p*-Tol, *o*-Tol, 4-$CF_3C_6H_4$.
R^1 = H, Br, Cl, OMe, CO_2Et, CN.

Схема 162

Таким образом, проведенный анализ поведения трифторацетамида и его производных в реакциях с ароматическими, гетероциклическими и непредельными соединениями в условиях катализа комплексами металлов и в присутствии различных окислителей показал растущий интерес к этим реакциям. Эти исследования позволили разработать новые методы формирования связи C–N и синтезировать разнообразные азотсодержащие гетероциклические системы. Благодаря легкому снятию трифторацетильной защитной группы, трифторацетамид представляет собой синтетический эквивалент аммиака и является удобным синтоном для получения различных аминов, в том числе гетероциклического ряда, представляющих несомненный интерес для фармакологической и медицинской химии.

Глава 2. Синтез N-трифторметилсульфонил- и N-трифторацетилпроизводных взаимодействием трифламида и трифторацетамида с формальдегидом, алкенами и диенами

(обсуждение результатов)

2.1. Двух- и трехкомпонентные реакции конденсации с участием трифламида и формальдегида

Реакции конденсации с участием формальдегида занимают значительное место в синтетической органической химии. В их числе реакции сочетания формальдегида с ацетиленом (реакция Фаворского), алкенами (реакция Принса), нитроалканами (реакция Анри), фенолами (реакция Ледерер-Манассе), альдегидами и кетонами (реакция Толленса), кетонами и аминами (реакция Манниха), аминами и муравьиной кислотой (реакция Эшвайлера-Кларка).

Как отмечалось в литературном обзоре, конденсация алкил- и арил-сульфонамидов с формальдегидом приводит к образованию исключительно продуктов гетероциклизации – производных азинов; об образовании линейных аддуктов не упоминается [52]. Защита одной аминогруппы в сульфамиде путем замещения обоих протонов на метильные группы также позволяет получать циклические продукты – соответствующий 1,3,5-триазинан, оксазетидин и восьмичленный цикл – 1,5,3,7-диоксадиазокан [62, 63]. Линейных аддуктов в данной реакции для N,N-диметилсульфамида также не наблюдается. В то же время, в реакции конденсации формальдегида с трифламидом [75] или его неокисленным аналогом – трифторметилтиоамидом CF_3SNH_2 [74], кроме гетероциклических, были получены и линейные аддукты [75], имеющие самостоятельную препаративную ценность.

Исследования, которые будут описаны ниже, являются прямым продолжением работы [75], представляющей собой первое исследование в области реакций конденсации с участием трифламида и формальдегида.

Показанная в [75] высокая чувствительность реакции к условиям ее проведения побудила нас более детально изучить эти превращения.

2.1.1. Реакции конденсации трифламида с формальдегидом

Как показано в [75], конденсация трифламида **1** с формальдегидом в серной кислоте дает два линейных продукта: бис(трифторметилсульфонил-амино)метан **2** и N,N-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]трифламид **3,** и два азинана: 3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3-5-оксадиазин **4** и 1,3,5-трис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазинан **5** (Схема 163):

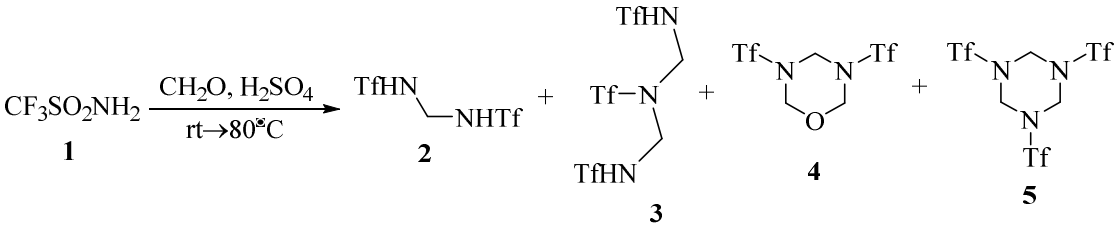


Схема 163

Соединения **2** и **4** образуются в соотношении 3.5:1 при комнатной температуре в течение часа при двукратном избытке трифламида по отношению к параформу в 92%-ной H_2SO_4. Как показали наши детальные исследования, при проведении реакции в 98%-ной серной кислоте и соотношении трифламид : формальдегид 3 : 2, третичный амид **3** образуется с количественным выходом сразу после добавления параформа к смеси трифламида и серной кислоты при комнатной температуре при проведении реакции 25 мин (в работе [75] 20 ч при нагревании до 40 ºС). Если реакционную смесь перемешивать в течение 2 ч при комнатной температуре, то образуется исключительно триазинановый цикл **5**, также с количественным выходом. Как было показано ранее [20-22, 75], конденсация N-нуклеофилов, имеющих акцепторные заместители у атома азота, с формальдегидом в органическом растворителе в присутствии сильной неорганической кислоты приводит к образованию исключительно циклических продуктов. По данным [75], конденсация бис(трифторметилсульфониламино)метана **2** с

формальдегидом в смеси этилацетат – серная кислота также приводит к образованию N-трифилзамещенных гетероциклов, но с низкими выходами.

Для более детального изучения данной реакции нами исследовано несколько вариантов конденсации бис(трифторметилсульфониламино)метана **2** с формальдегидом с использованием смесей растворителей: изопропанол – соляная кислота (35 и 20%), N,N-диметилацетамид – конц. серная кислота, этилацетат – конц. фосфорная кислота (примеры использования растворителей в условиях реакций амидоалкилирования описаны в работе [15]). Однако в данных условиях новых продуктов конденсации выделено не было. В смеси изопропанол – соляная кислота был выделен лишь трифламид **1** как результат гидролиза бис(трифторметилсульфониламино)метана **2**. Реакция в смеси N,N-диметилацетамида и конц. серной кислоты при комнатной температуре не дает продуктов вообще, а при постепенном нагревании до 120°C были выделены продукты гидролиза амида **2** и N,N-диметилацетамида – трифламид и ацетамид. При использовании в качестве катализатора конц. фосфорной кислоты наблюдается сильное осмоление смеси и попытки выделить продукты реакции методом колоночной хроматографии успехом не увенчались. Эти данные подтверждают наибольшую эффективность использования этилацетата в качестве растворителя в данной конденсации. Изменение порядка смешения реагентов в реакции бис(трифторметилсульфониламино)метана **2** с формальдегидом значительных отличий от результатов [75] не дает. Кроме того, как уже упоминалось в литературном обзоре, образование 5-(трифторметилсульфонил)-1,3,5-диоксазинана **6** (Схема 50) из бис-(трифторметилсульфониламино)метана **2** и параформа в [75] было поставлено под сомнение.

Первоначально, в [75] структура диоксазинана **6** была приписана одному из продуктов, выделенных из этой реакции, на том основании, что в его спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C присутствовали сигналы при 3.7 м.д. и 71 м.д. (NCH_2O)

и при 4.7 м.д. и 95 м.д. (OCH_2O) в соотношении 2:1. Однако в шестичленных циклах **4** и **5** эти группы дают сигналы, расположенные близко друг к другу и в гораздо более слабом поле [75]. Все это побудило нас детально исследовать строение соединения, которому первоначально была приписана структура **6**. Для этого была проведена реакция трифламида и формальдегида в смеси этилацетат – серная кислота (Схема 164). В результате были получены следующие продукты: 5-трифторметилсульфонил-1,3-диоксазинан **6**, 3,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,5,3,7-диоксадиазокан **7**, комплекс 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундекана с трифламидом **8** [267] (Схема 164):

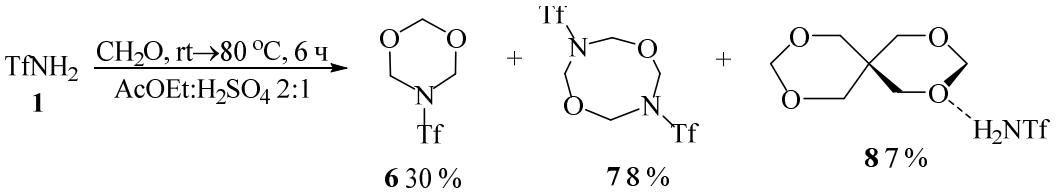


Схема 164

Образование диоксазинана **6** подтверждается данными ЯМР: наличием в спектре ЯМР ^{1}H двух синглетов при 5.3 и 5.2 м.д. в соотношении 2:1, а в спектре ЯМР ^{13}C – соответствующих им сигналов при 79 и 95.0 м.д., что очень близко к аналогичным сигналам для оксадиазинана **4**. Как и для оксадиазинана **4** и триазинана **5** (Схема 163), структура шестичленного гетероцикла **6** подтверждается исследованием методом динамического ЯМР – расщеплением синглета протонов метиленовых групп на сигналы экваториальных и аксиальных протонов в низкотемпературных спектрах ЯМР ^{1}H [268].

Вариант конденсации с использованием именно трифламида **1**, а не бисамида **2**, позволил избежать ряда трудностей. Например, легко увидеть, что для образования диоксазинанового цикла у бисамида $CF_3SO_2NHCH_2NHSO_2CF_3$ **2** должно дополнительно произойти замещение трифламидной группы на оксиметильную. Кроме того, выделение продуктов в реакции с участием бисамида **2** осложнялось осмолением реакционной массы продуктами взаимодействия этилацетата и серной кислоты, так как

сначала готовилась смесь растворителей, к которой затем прибавляли бисамид **2**. В варианте конденсации с участием трифламида удалось значительно уменьшить осмоление реакционной смеси прибавлением по каплям серной кислоты к суспензии трифламида в этилацетате при комнатной температуре.

С помощью колоночной хроматографии при фракционировании смеси веществ, полученной после удаления растворителя из этилацетатного экстракта был выделен новый восьмичленный гетероцикл – 3,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,5,3,7-диоксадиазокан **7**.

5,7-Динитро-1,3,5,7-диоксадиазокан, содержащий нитрогруппы у атом азота в изомерном по сравнению с таковым в соединении **7** восьмичленном цикле [21], был получен путем конденсации нитрамина с формальдегидом (Схема 10). В нашем случае гетероцикл **7** является продуктом ступенчатого взаимодействия трифламида и формальдегида. Соединение **7** является изомером 5,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5,7-диоксадиазокана, описанного в работе [75].

Изучена температурная зависимость спектров ЯМР ^{1}H и ^{19}F соединения **7**, которая представлена на рис. 1.

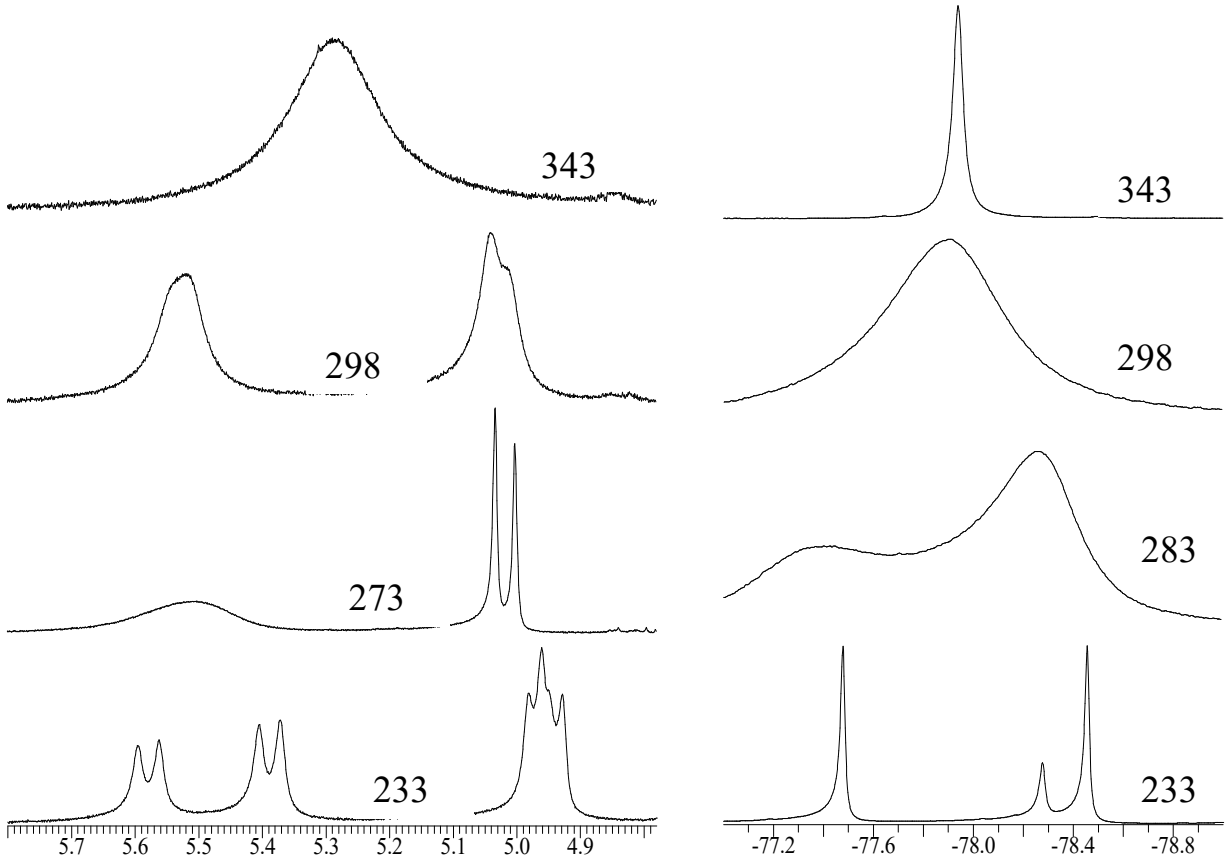
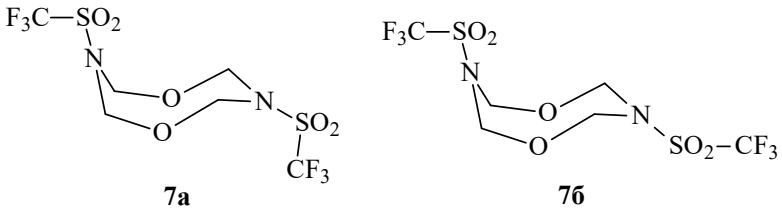


Рис. 1. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{1}H (*а*) и ^{19}F (*б*) 3,7-бис(трифторметилсульфонил)-1,5,3,7-диоксадиазокана **7** в CD_3CN.

При +70°C спектр ЯМР ^{1}H в CD_3CN содержит один широкий сигнал около 5.3 м.д., а спектр ЯМР ^{13}C – сигнал при ~84 м.д., т.е. в области, характерной для групп NCH_2O, а также квартет группы CF_3 при 120 м.д. При понижении температуры наблюдается последовательная декоалесценция сигналов протонов, как показано на рис. 1(а), свидетельствующая о наличии конформационного равновесия. Синглет при –77.9 м.д. в спектре ЯМР ^{19}F при +70°C (343 K) декоалесцирует при –40°C (233 K) на три сигнала, как показано на рис. 1(б). Вид спектра указывает на наличие двух конформеров в соотношении ~6:1, причем в преобладающем конформере две трифторметильные группы неэквивалентны и дают два сигнала одинаковой интенсивности, тогда как в минорном конформере они эквивалентны.

Наиболее стабильными для восьмичленных циклов являются конформеры "*ванна-кресло*" **7а** и **7б**. Расчеты показали, что наиболее выгодным является конформер 3,7-*ванна-кресло* **7а** с неэквивалентными группами CF_3 – экзоциклической и эндоциклической, которому, видимо, и принадлежат два сигнала в спектре ЯМР ^{19}F при –77.5 и –78.5 м.д. (рис. 1). Сигнал ЯМР ^{19}F при –78.3 м.д. принадлежит, вероятно, двум экзоциклическим группам CF_3 конформера **7б** (Схема 165). Разность энергий конформеров, определенная из соотношения интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ^{19}F при –40°C (233 K) по уравнению $\Delta E = -RT \ln K$, составляет 0.83 ккал/моль, что точно совпадает с теоретически рассчитанной величиной.*



7а **7б**

Схема 165

Наконец, соединение, которому была ошибочно приписана структура диоксазинана **6** при изучении реакции бисамида **2** с формальдегидом [75], на самом деле оказалось комплексом состава 1:1 трифламида со спироциклическим продуктом конденсации с участием трифламида, формальдегида и этилацетата – 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундеканом **8**. Комплекс **8** был получен после отбора 2/3 реакционной массы для выделения продуктов **6, 7** и дальнейшем проведении реакции в более жестких условиях – при нагревании реакционной смеси от 20° до 80°C в течение 6 ч. Комплекс **8** был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Его строение доказано наличием в спектре ЯМР ^1H сигналов NH_2, CCH_2O и OCH_2O в соотношении 2:4:8, а в спектре ЯМР ^{13}C – сигналов CF_3 (120.64 м.д.), C<u>C</u>O

* Расчеты выполнены Б.А. Шаиняном методом B3LYP/6-311G(d,p) с полной оптимизацией геометрии с использованием программы Gaussian03 [119].

(70.80 м.д.), OCO (95.02 м.д.) и сигнала четвертичного спироциклического атома при 34.4 м.д., ранее незамеченного ввиду малой интенсивности. Именно наличие в спектре ЯМР ^{1}H комплекса **8** сигналов при 3.7 и 4.7 м.д. в соотношении 2:1, а в спектре ЯМР ^{13}C соответствующих им сигналов при 71 и 95 м.д., а также квартета CF_3, практически совпадающего с таковым для диоксазинана **6**, стало причиной ошибочного вывода об образовании диоксазинана **6** в работе [61].

Окончательно структура комплекса **8** была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа [267]. Строение комплекса **8** показано на рис. 2:

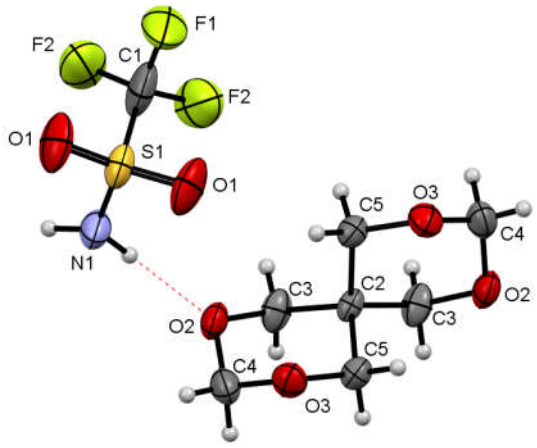


Рис. 2. Структура комплекса **8** 2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]ундекана с трифламидом.

Образование спироциклического комплекса **8** является неожиданным в связи с тем фактом, что ни один из реагентов не содержит четвертичного атома углерода, поэтому остановимся подробнее на схеме его образования. Мы предположили, что комплекс **8** образуется в результате циклизации пентаэритрита под действием формальдегида. Пентаэритрит, в свою очередь, образуется аналогично промышленному способу его получения по реакции формальдегида с ацетальдегидом, путем последовательной трехступенчатой альдольной конденсации формальдегида по активированной метильной

группе этилацетата с последующим восстановлением сложноэфирной группы в промежуточном этиловом эфире 3-гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)-пропионовой кислоты формальдегидом, который при этом окисляется до муравьиной кислоты (или CO_2 и H_2O) по общей схеме 166:

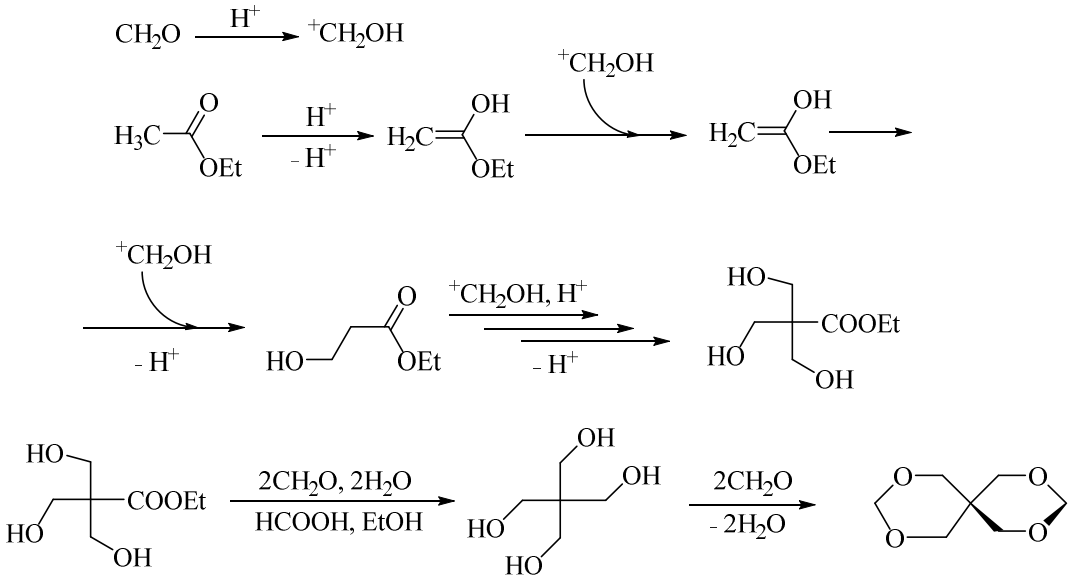


Схема 166

Для проверки этой гипотезы мы провели реакцию в отсутствие трифламида, т.е. взаимодействие параформа с этилацетатом в растворе последнего при постепенном добавлении конц. серной кислоты, выдерживая реакционную смесь сутки при комнатной температуре с последующим постепенным нагреванием в течение 7 ч до 80°С. Периодически из реакционной смеси отбирали пробу, выливали в воду, экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили, растворитель удаляли и остаток анализировали методом ЯМР. Основными в спектре ЯМР ^{1}H являются сигналы 2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]ундекана **8** – синглеты при 3.7 и 4.7 м.д. в соотношении 2:1, а в спектре ЯМР ^{13}C – сигналы при ~71 и 95 м.д. в соотношении 2:1, а главное – присутствовал сигнал четвертичного атома углерода при 34.4 м.д., что полностью подтверждает сделанное предположение.

Что касается образования комплекса данного спироцикла с трифламидом, то оно обусловлено высокой NH-кислотностью трифламида и достаточно высокой основностью ацетальных атомов кислорода. Комплекс довольно прочный, на что указывает короткая H-связь (< 2 Å, таблица 1).

Таблица 1. Длины связей (l), валентные (φ) и торсионные (θ) углы в комплексе **8**.

Связь	l, Å	Связь	l, Å
S1–N1	1.561(5)	C2–C3 (C2–C3b)	1.525(4)
S1–C1	1.766(7)	C2–C5 (C2–C5b)	1.521(4)
S1–O1 (O1a)	1.413(3)	O2–C3	1.437(4)
F1–C1	1.393(9)	O2–C4	1.404(4)
F2–C1	1.302(5)	O3–C4b	1.400(5)
N1–H11 (N1–H11a)	1.01(4)	O3–C5	1.431(4)
		NH···O	1.94(3)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
N1–S1–C1	102.5(3)	C3–O2–C4 (C4b–O3–C5)	110.3(3)
N1–S1–O1 (O1a)	109.99(17)	C3–C2–C3b (C5)	109.8(3)
C1–S1–O1 (O1a)	105.45(18)	C3–C2–C5b (C3b–C2–C5)	108.28(19)
O1–S1–O1a	121.5(2)	C3b–C2–C5b	109.78(17)
S1–N1–H11 (H11a)	126(2)	O2–C3–C2	110.0(3)
H11–N–H11a	97(3)	O2–C4–O3b	111.6(3)
C5–C2–C5b	110.9(3)	O3–C5–C2	110.7(2)
		N–H···O	150.54
Угол	θ, град	Угол	θ, град
N1–S1–C1–F1	180.00	O1a–S1–C1–F2 (O1–S1–C1–F2a)	179.4(4)
O1–S1–C1–F2	50.9(5)	C3–C2–C5–O3 (C3b–C2–C3–O2)	172.4(3)
N1–S1–C1–F2	64.3(4)	C4b–O3–C5–C2	57.8(3)
O1–S1–C1–F1	64.87(16)	C3b–C2–C5–O3	52.6(3)
C4–O2–C3–C2	58.2(3)	C5b–C2–C5–O3	68.0(3)
C3–O2–C4–O3b	63.7(4)	C5b–C2–C3–O2	52.6(3)
C5b–O3b–C4–O2	63.3(4)	C5–C2–C3–O2	68.7(3)

Следует отметить, что в литературе известен подобный комплекс трифламида с гетероциклическим основанием, тетрагидро-N-(4*H*-1,2,4-триазол-4-ил)-2*H*-пиран-2-имином, также состава 1:1, с близкими по длине H-связями между протонами трифламида и атомами N^1 и N^2 триазольного кольца гетероцикла 1.84–2.13 Å [269].

Насколько нам известно, образование спироцикла путем кислотно-катализируемого взаимодействия этилацетата с формальдегидом по схеме 164 – это первый пример восстановления сложноэфирной группы COOR до спиртовой группы CH_2OH под действием формальдегида [267].

2.1.2. Трехкомпонентные реакции конденсации с участием формальдегида и трифламида

2.1.2.1. Конденсация трифламида с формальдегидом и трифторацетамидом, метансульфонамидом и 1-*H*-бензотриазолом

Как показано в литературном обзоре (Раздел 1), двухкомпонентные реакции конденсации различных амидов с формальдегидом хорошо известны. В то же время, реакции конденсации с участием формальдегида (или другого альдегида) и двух различных амидов не были изучены.

В рамках нашего исследования, т.е. при изучении реакций конденсации трифламида с формальдегидом и амидами карбоновых (или сульфоновых) кислот в качестве второй амидной компоненты, возникает вопрос принципиальной возможности осуществления такой реакции, так как трифламид является гораздо более слабым нуклеофилом по сравнению с другими амидами. Конденсация трифламида **1** с формальдегидом протекает только в среде сильных неорганических кислот, в которых формальдегид способен давать высокоэлектрофильную частицу – гидроксиметильный катион, который реагирует с трифламидом, образуя в качестве первичного интермедиата N-гидроксиметилтрифламид $CF_3SO_2NHCH_2OH$, который и вступает в дальнейшие превращения. Выделить его из реакционной массы не удавалось ни при проведении реакции в серной кислоте, ни в формалине, но его образование не оставляет сомнений. Конденсация же амидов карбоновых кислот наиболее эффективно протекает в формалине в присутствии оснований (как правило, карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов), чего вполне достаточно, так как они являются более сильными нуклеофилами, чем

трифламид. Таким образом, проведение реакции конденсации трифламида и формальдегида, на первый взгляд, требует поиска альтернативных путей для осуществления данного варианта конденсации. Мы показали, что для осуществления гетероконденсации трифламида **1** и трифторацетамида, 1-*H*-бензотриазола, метансульфонамида и таких амидов и имидов двухосновных карбоновых кислот как оксамид, малонамид, сукцинамид, сукцинимид, фталимид с формальдегидом возможна как прямая гетероконденсация, то есть однореакторный процесс, так и реакция через предварительное преобразование амидной группы карбоксамидов и имидов в N-гидроксиметиленамидную и N-хлорметиленамидную и использование N,N'-алкилиденбисамидов в качестве амидометилирующих агентов.

Реакции конденсации амидов $RC(O)NH_2$ с формальдегидом и другими альдегидами R'CHO, приводящие к N-гидроксиалкилиденамидам RC(O)NHCH(R')OH и N,N'-алкилиденбисамидам $[RC(O)NH]_2CHR'$, как показано в литературном обзоре, изучены достаточно полно [15, 42, 45]. Для ацетамида при изучении механизма реакции методом ЯМР на примере взаимодействия его с формальдегидом в качестве основных продуктов были идентифицированы N-монометилолацетамид $CH_3CONHCH_2OH$, N,N'-диметиленовый эфир ацетамида $(CH_3CONHCH_2)_2O$, N,N'-метиленбисацетамид $(CH_3CONH)_2CH_2$ [15].

Отмеченная ранее [75] чрезвычайно высокая чувствительность реакции конденсации трифламида **1** с параформом к варьированию условий (температура, продолжительность, соотношение реагентов) оказалась справедливой по отношению к его трехкомпонентной реакции с параформом и ацетамидом (или ацетонитрилом). Было показано [75], что реакция амида **1**, ацетамида и параформа в H_2SO_4, или амида **1**, параформа и ацетонитрила в 85%-ной H_3PO_4 дает смешанный амид N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамид $CF_3SO_2NHCH_2NHCOCH_3$ **9** с выходом, соответственно, 65 и 36%. Оказалось, что при проведении реакции амида **1** с параформом и

ацетамидом в 92%-ной серной кислоте, к которой добавлен P_4O_{10} из расчета полного связывания воды (т.е. в безводной смеси H_2SO_4 и H_3PO_4), в основном образуется не **9**, а уже известный 1,3,5-трис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазинан **5**. Продукты конденсации с участием только ацетамида (например $CH_3CONHCH_2NHCOCH_3$) нами не обнаружены [267] (Схема 167):

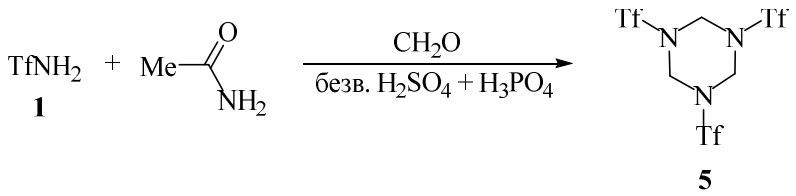


Схема 167

Попытка провести циклизацию полученного ранее соединения **9** путем взаимодействия его с параформом вместо ожидаемого несимметрично замещенного оксадиазина привела к образованию не продукта **10**, а описанного ранее симметричного соединения **4**. Очевидно, реакция идет по пути переаминирования с выделением ацетамида (Схема 168):

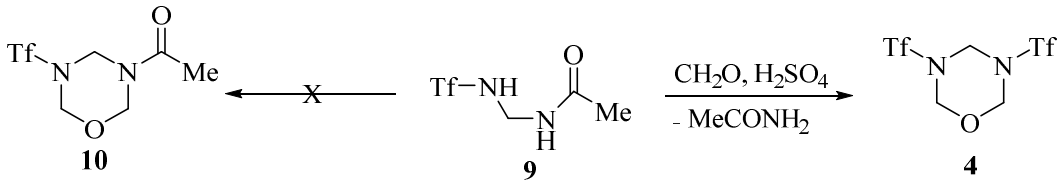
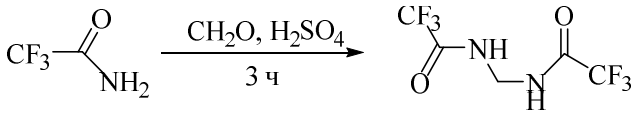


Схема 168

Результат реакции оксиметилирования амидов может существенно зависеть от оксиметилирующего реагента [15]. Например, N,N`-метилендиацетамид $(CH_3CONH)_2CH_2$ не удается получить по реакции ацетамида с триоксаном, хлордиметиловым или ди(хлорметиловым) эфиром; он образуется только с уротропином в качестве источника CH_2O [270]; причины такой зависимости от природы прекурсора неясны. При амидометилировании аренов уротропином в среде трифторуксусной кислоты побочно образуются «продукты кислотной деградации» [271], в частности,

трифторацетамид и продукт его дальнейшего амидометилирования $(CF_3CONH)_2CH_2$ **11**.

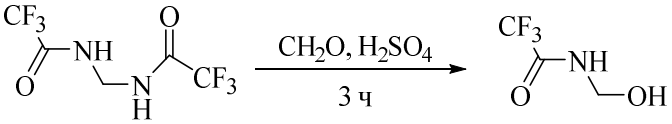
Для сравнения поведения сульфонамидов и карбоксамидов в реакции оксиметилирования мы предварительно изучили взаимодействие трифторацетамида с параформом в соотношении 2:1 в конц. серной кислоте. В отличие от реакции амида **1** с параформом [75], трифторацетамид не образует циклических продуктов, подобных **4** или **5**; единственным идентифицированным и выделенным продуктом оказался метиленбис(трифторацетамид) $(CF_3CONH)_2CH_2$ **11** (Схема 169):



11 66%

Схема 169

Попытка провести циклизацию индивидуального соединения **11** по реакции его с параформом в серной кислоте приводит к N-гидроксиметил-(трифторацетамиду) **12**. Он образуется с низким выходом (конверсия за 3 ч составляет ~50%), но легко отделяется от непрореагировавшего исходного соединения **11** и очищается возгонкой (Схема 170):



11 **12** 42%

Схема 170

В литературе описан синтез соединения **12** взаимодействием трифторацетамида с формалином в присутствии поташа [15, 272], а также многочисленные примеры его использования как реагента в реакциях кислотно-катализируемого амидометилирования [37, 38, 40, 41, 272]. Сведений о его спектральных характеристиках найти не удалось.

Если в смесь трифторацетамида и параформа добавить трифламид **1** (в соотношении 1:1:1 с остальными реагентами), реакция протекает аналогично взаимодействию, представленному на схеме 167 с образованием продукта **5**.

Для того, чтобы получить продукты, содержащие две различных амидных группы в своей структуре, мы провели реакцию оксиметильного производного **12** с трифламидом **1** с целью получить смешанный продукт $CF_3CONHCH_2NHSO_2CF_3$ **13**. По данным ЯМР, образуется следующая смесь продуктов (Схема 171):

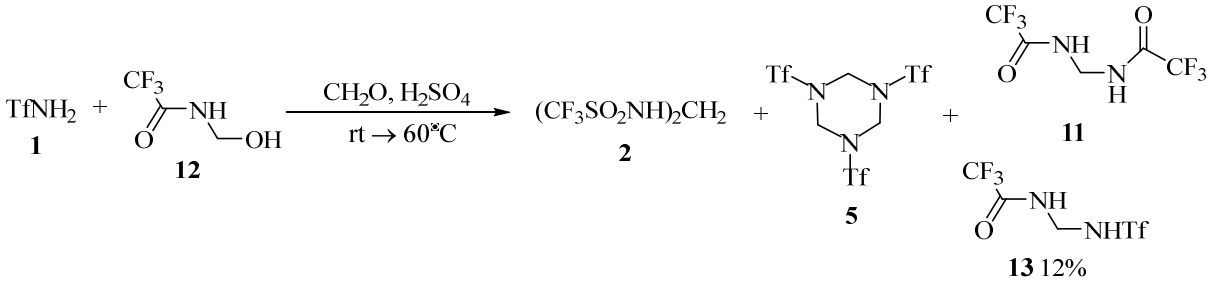


Схема 171

После промывания водой полностью удаляется непрореагировавший трифламид **1** и частично вымывается продукт **2**, так что, исходя из относительной интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F, остаток содержит ~60% целевого соединения **13**, ~30% соединения **11**, и по ~5% циклического продукта **5** и соединения **2**. Соединения **1**, **2**, **5** и **11** в смеси идентифицированы по совпадению сигналов ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{19}F с сигналами в спектрах заведомых образцов, описанных в [75] или в данной работе. N-[(Трифторметилсульфонил)аминометил]трифторацетамид **13** идентифицирован по практически полному совпадению сигналов его метиленовой группы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C с таковыми у его ближайшего аналога, N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида $CF_3SO_2NHCH_2NHCOCH_3$ **9** [75]. Надежность отнесения сигналов к отдельным продуктам подтверждается характеристичностью и существенным различием химических сдвигов метиленовой группы в соединениях **2**, **5**, **11**, **13** и **9** в спектрах ЯМР ^{13}C, равных

53.22, 61.9, 45.3, 49.3 и 49.4, соответственно ([75] и данные настоящей работы) [273].

Ранее А. Катрицким было показано, что трехкомпонентная реакция 1*H*-бензотриазола, сульфонамидов и альдегидов приводит к 1-[(органилсульфамидо)алкилиден]бензотриазолам [274]. Например, в реакции метансульфонамида, формальдегида и 1*H*-бензотриазола, или при конденсации метансульфонамида с 1-оксиметилбензотриазолом образуется 1-(метилсульфониламидометил)бензотриазол [274]. Мы нашли, что аналогичным образом при взаимодействии 1-оксиметилбензотриазола **14** с трифламидом образуется смешанный продукт конденсации **15** [273]. При этом, по данным ЯМР ^{1}H образуется >30% бис(трифторметансульфонил-амино)метана **2**, полученного при конденсации трифламида с параформом [75].

Избежать образования соединения **2** удается путем проведения однореакторной трехкомпонентной реакции бензотриазола с параформом и трифламидом при небольшом нагревании (Схема 172):

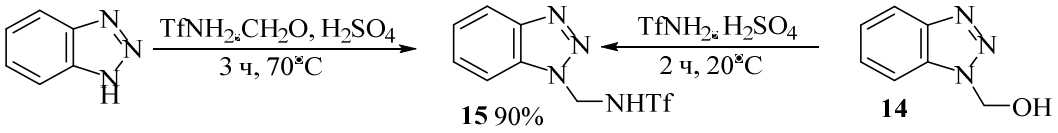


Схема 172

Как и другие N-замещенные трифламиды, 1-(бензотриазолилметил)-трифламид **15** представляет собой сильную NH-кислоту, измеренная в метаноле величина pK_a равна 11.08,* что практически совпадает с величиной pK_a для самого трифламида (11.06 [275]).

Смешанный циклический продукт конденсации двух разных сульфонамидов, близкий аналог соединения **5**, 1-метилсульфонил-3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазинан **16**, образуется наряду с

* Измерения pK_a всех производных трифламида выполнены В.А. Кухаревой (ИрИХ СО РАН) методом потенциометрического титрования.

линейным продуктом конденсации при взаимодействии эквимольной смеси трифламида **1** и метансульфонамида с параформом в конц. серной кислоте. Соотношение продуктов **2** и **16** в образующейся смеси до разделения составляет ~5:1. Соединение **2** вымывается из смеси продуктов обработкой смесью эфир:гексан 2:1, и после его отделения продукт **16** был выделен в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии [273] (Схема 173):

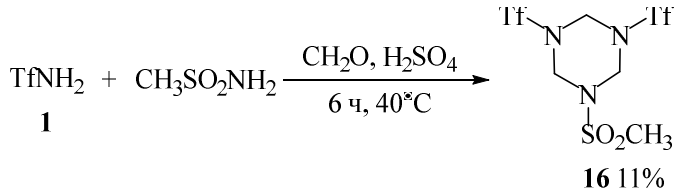


Схема 173

Строение соединения **16** подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{13}C сигналов группы CH_3SO_2 при 41 м.д., квартета группы CF_3 при 120 м.д. и двух близко расположенных сигналов групп CH_2 в соотношении 2:1 при 61.2 и 61.9 м.д., соответственно. В спектре ЯМР ^{1}H при комнатной температуре наблюдаются два сигнала в соотношении 1:2 – синглет группы CH_3SO_2 при 3.1 м.д. и очень широкий синглет метиленовых протонов при 5.3 м.д. При понижении температуры наблюдается декоалесценция последнего сигнала на отдельные сигналы аксиальных и экваториальных протонов шестичленного гетероцикла, а также декоалесценция других сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{19}F; это свидетельствует о том, что подобно соединению **5**, гетероцикл **16** является конформационно лабильным [276].

2.1.2.2 Конденсация трифламида и формальдегида с амидами и производными имидов двухосновных карбоновых кислот

Как показано выше, вовлечение второй амидной компоненты в реакцию конденсации трифламида **1** вносит свои особенности в направление протекания реакции конденсации, часто давая неожиданные продукты. Вовлечение в реакцию амидов двухосновных карбоновых кислот дает данным

реакциям возможность протекать по нескольким направлениям параллельно, так как молекула двухосновного амида несет на себе два N-нуклеофильных реакционных центра. Кроме того, как будет показано ниже, при использовании в качестве второй амидной компоненты амидов дикарбоновых кислот $H_2NCO(CH_2)_nCONH_2$ результат конденсации с параформом и трифламидом определяется числом мостиковых метиленовых групп. В рамках настоящего исследования были изучены реакции конденсации трифламида с параформом, оксамидом, малонамидом и сукцинамидом.

В реакции конденсации трифламида **1** и параформа с простейшим представителем этого ряда, оксамидом, предполагалось получить линейные продукты конденсации по одной или обеим амидным группам и, возможно, продукты гетероциклизации. Реакцию проводили в среде конц. серной кислоты и в этилацетате в присутствии серной кислоты, поскольку, как показано нами ранее, в этих средах могут образовываться различные продукты конденсации. Действительно, варьируя условия реакции, удалось выделить N-([трифторметилсульфонил]аминометил)оксамид **17**, N,N-бис([трифторметилсульфонил]аминометил)оксамид **18**, а также бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]этандиоат **19** и продукт гетероциклизации – N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифламид **20** [277] (Схема 174):

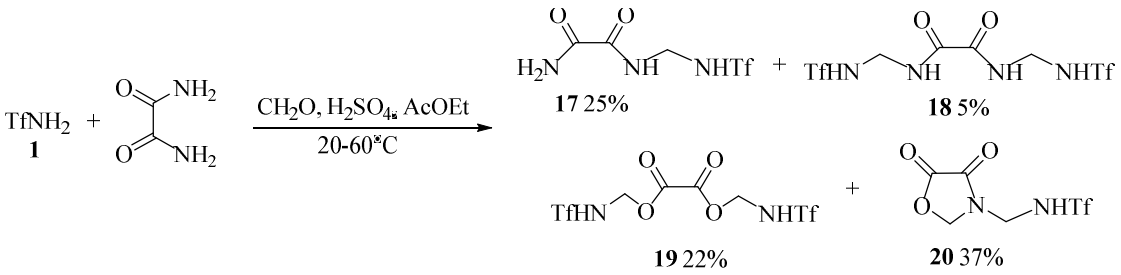


Схема 174

Кроме того, образуется бис(трифторметилсульфониламино)метан **2** и продукты гидролиза и алкоголиза (при проведении реакции в этилацетате) оксамида – щавелевая кислота и диэтилоксалат. Разделение продуктов реакции осуществляли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

Строение продуктов установлено с помощью ИК, КР, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектрах продуктов реакции (схема 174) присутствуют пики характерных осколочных ионов с *m/z* 162 ($CF_3SO_2NHCH_2$), 133 (CF_3SO_2), 78 (NSO_2), 69 (CF_3). В спектре ЯМР ^{1}H продукта монозамещения **17** присутствует дублет метиленовых протонов и четыре сигнала NH протонов одинаковой интенсивности: два синглета первичной амидной группы $CONH_2$ (7.86 и 8.16 м.д.), триплет вторичной амидной группы (9.34 м.д.) и наиболее слабопольный уширенный синглет сульфонамидной группы (10.13 м.д.). В его спектре ЯМР ^{13}C, кроме сигнала метиленового углерода (48.08 м.д.) и квартета группы CF_3 (119.32 м.д.), присутствуют два сигнала амидных карбонилов (160.65 и 161.35 м.д.). В отличие от этого, в спектре ЯМР ^{1}H симметричного продукта дизамещения **18**, кроме сигнала метиленовых протонов (4.57 м.д.), наблюдается два сигнала NH протонов – триплет группы NHCO (9.54 м.д.) и уширенный синглет группы $NHSO_2$ (10.18 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C, кроме сигналов CH_2 и CF_3 групп, наблюдается лишь один сигнал амидного карбонила. В спектре ЯМР ^{1}H продукта **19**, несмотря на его формально симметричное строение, помимо сигналов метиленовой группы (3.90 м.д.), наблюдается два неэквивалентных сигнала NH протонов в виде широких синглетов одинаковой интенсивности (1H) при 10 и 13 м.д. [277].

Исследование методами ИК и КР спектроскопии свидетельствует о том, что неэквивалентность NH протонов обусловлена тем, что они образуют водородные связи разного типа – один из них вовлечен в образование внутримолекулярной (ВВС), а другой – межмолекулярной водородной связи (МВС). На это указывает наличие в ИК спектре узкой полосы ν_{NH} при 3314 см$^{-1}$, отвечающей внутримолекулярно связанной группе NH, и широкой полосы ν_{NH} в области 3020–3120 см$^{-1}$, отвечающей межмолекулярно связанной группе NH. Низкочастотный сдвиг полосы ν_{NH} трифламидного фрагмента в указанную

область при образовании межмолекулярных водородных связей детально в работах[278-281].

В ИК спектре присутствует полоса асимметричных колебаний ν_{as}(CO) дикарбонильного фрагмента при 1722 см$^{-1}$, а в спектре КР – полоса его симметричных колебаний ν_s(CO) при 1672 см$^{-1}$ [277].

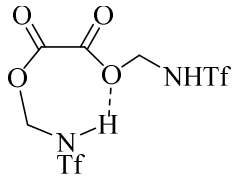
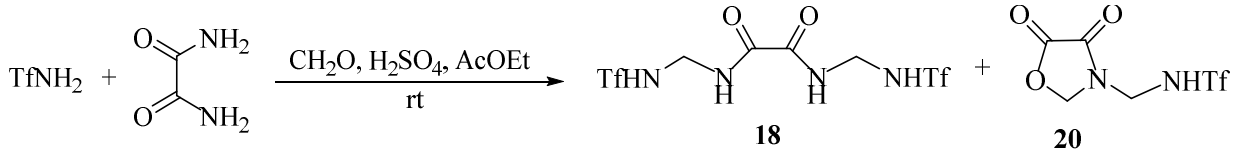


Схема 175

Строение гетероциклического продукта **20** (схема 174) доказывается наличием в спектре ЯМР ^{1}H сигналов двух неэквивалентных групп CH_2 (4.86 и 5.45 м.д.) и очень широкого сигнала NH (6.64 м.д.), в спектре ЯМР ^{13}C – двух сигналов метиленовых групп (49.88 и 75.93 м.д.), двух сигналов карбонильных углеродов (152.05 и 159.22 м.д.), одного квартета CF_3, и одного сигнала в спектре ЯМР ^{19}F. В ИК спектре также наблюдаются две полосы ν_{CO} при 1736 и 1812 см$^{-1}$ и одиночная полоса ν_{NH} при 3200 см$^{-1}$. Значения химических сдвигов сигналов в спектре ЯМР ^{13}C указывают на наличие фрагментов NCH_2N (50 м.д.), NCH_2O (76 м.д.) [75], а также сопряженных карбонильных групп >N–C=O или –O–C=O. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{1}H к метиленовым протонам NCH_2N и NCH_2O выполнено на основании спектра HSQC ^{1}H–^{13}C [282], в котором наблюдаются кросс-пики между сигналами δ 5.45 и 76 м.д. и δ 4.86 и 50 м.д. Пик молекулярного иона наблюдается только в масс-спектре отрицательных ионов с интенсивностью всего 2%. Его фрагментация протекает с расщеплением связи CH_2–NH и локализацией заряда на трифламидном фрагменте. Точная масса иона $[M + Na]^+$ в масс-спектре в режиме TOF MS ESI отвечает формуле $C_5H_5F_3N_2O_5SNa$ и совпадает с рассчитанной.

Соотношение продуктов существенно зависит от условий реакции. Так, при проведении реакции в этилацетате в присутствии серной кислоты, после

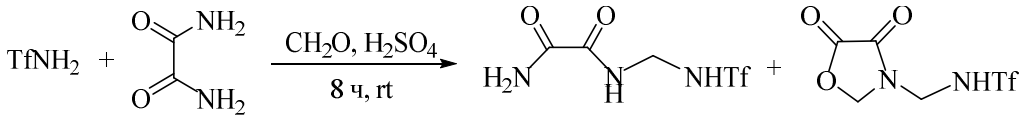
отмывания бис(трифторметилсульфониламино)метана **2** и непрореагировавшего трифламида **1** смесью эфир–гексан 1:6 и отгонки диэтилоксалата, были получены продукты **18** и **20** в соотношении ~6:1 (Схема 176):



18 **20**

Схема 176

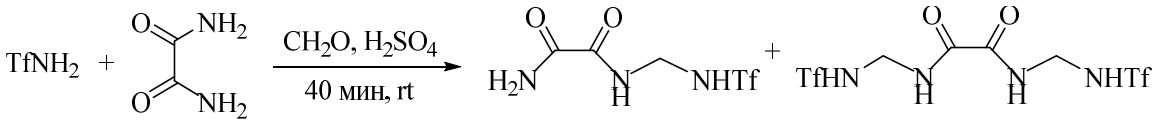
Проведение конденсации в серной кислоте без нагревания позволило повысить выход гетероцикла **20** и получить продукт монозамещения **17**, при этом соотношение **20**:**17** составило 3:1 (Схема 177):



17 **20**

Схема 177

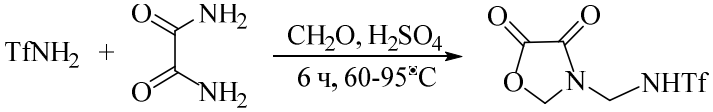
Кратковременное взаимодействие оксамида, трифламида **1** и параформа в серной кислоте (40 мин, к.т.) дает **17** в качестве основного продукта реакции (80%) (Схема 178):



17 **18**

Схема 178

В более жестких условиях, при нагревании этой же смеси реагентов в серной кислоте, основным является продукт гетероциклизации **20** (Схема 179):



20

Схема 179

Однако если смесь оксамида и трифламида нагреть в серной кислоте до полного растворения и затем прибавлять параформ, то образуется бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]этандиоат **19** (Схема 180):

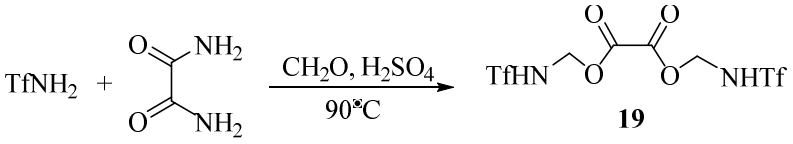


Схема 180

Полученные данные о зависимости соотношения продуктов от условий реакции позволяют заключить, что вначале образуется продукт монозамещения **17**. Далее он подвергается оксиметилированию либо по первичной амидогруппе с последующей конденсацией с трифламидом до продукта дизамещения **18**, либо по вторичной амидогруппе с последующей гетероциклизацией до 3-замещенного производного 4,5-диоксо-1,3-оксазолидина **20** (Схема 181):

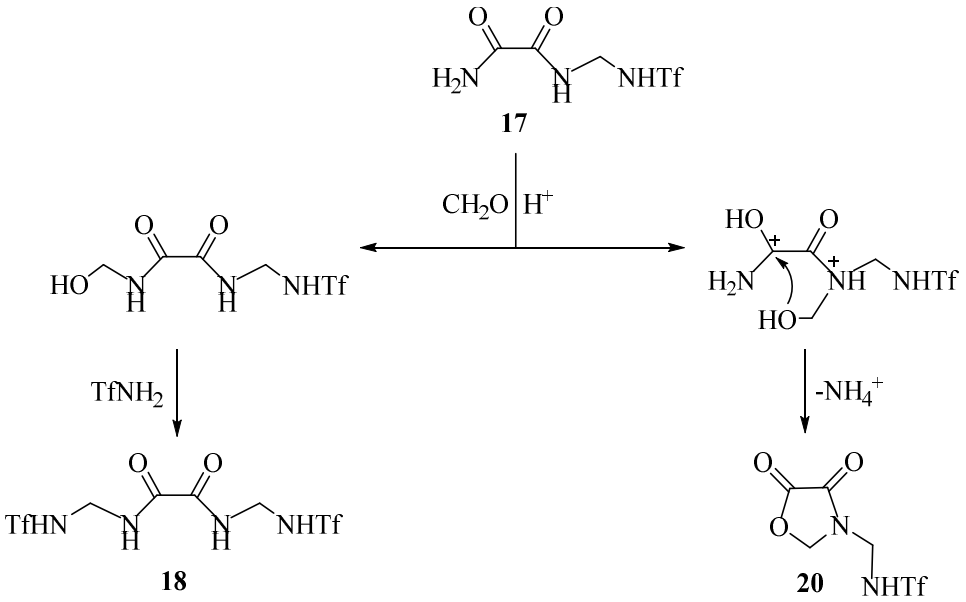


Схема 181

Образование продукта **19** в условиях, когда инициирующий конденсацию параформ прибавляется после растворения смеси амидов в горячей серной кислоте, очевидно, является результатом гидролиза оксамида и конденсации трифламида и параформа с образующейся щавелевой кислотой.

При попытке провести смешанную гетероциклизацию оксамида с параформом и бис(трифламидо)метаном **2**, независимо полученным конденсацией трифламида с параформом [75], в качестве основного продукта был получен гетероцикл **20** [277].

Неожиданно идет трехкомпонентная реакция конденсации следующего представителя амидов двухосновных кислот – малонамида – с параформом и трифламидом **1** [273], [283]. Из реакционной смеси был выделен высокоплавкий продукт, в спектре ЯМР ^{1}H которого присутствует синглет NH протона при 8.8 м.д. и два AB квартета при 4.0 и 4.8 м.д., а в спектре ЯМР ^{13}C – два сигнала групп CH_2 в области 50–56 м.д., квартет группы CF_3 и сигнал амидной группы при 165 м.д. В ИК спектре наблюдается полоса колебаний C=O при 1680 см$^{-1}$, т.е. выше присущих линейным амидам. Эти данные свидетельствовали в пользу циклической структуры, содержащей фрагменты C(O)NH и CF_3SO_2N в цикле. Оказалось, что образуется 4,10-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундекан-1,7-дион **21**, очевидно, в результате трехкомпонентной гетероциклизации с участием не только обеих амидных групп малонамида, но и его активной метиленовой группы по следующей схеме 182:

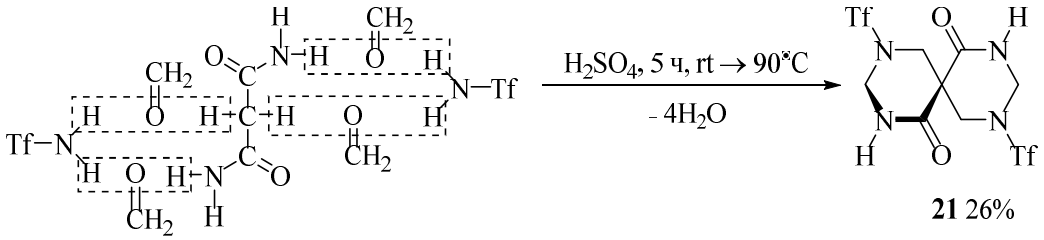


Схема 182

Окончательно структура соединения **21** была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа.*

* Рентгеноструктурный анализ выполнен в группе проф. В.К. Бельского (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва).

В молекуле соединения **21** межатомные расстояния и валентные углы соответствуют обычным значениям (табл. 2). Конформации обоих спиросочлененных гетероциклов почти одинаковы и представляют собой несимметричные кресла. В кольце C1-C2-C3-N1-N2 атомы C1,C2,C3 и N2 копланарны в пределах 0.08Å, атомы N1 и C4 выходят из этой плоскости в разные стороны на 0.66 и 0.12 Å соответственно; во втором кольце копланарны в пределах 0.09 Å атомы C1, C6, C7 и N3, атомы N4 и C5 отклоняются от этой плоскости на 0.26 и 0.66 Å также в разные стороны соответственно. Посредством межмолекулярных водородных связей NH···O с участием обеих NH-групп и карбонильных атомов кислорода молекулы объединяются в цепочки параллельные плоскости [010].

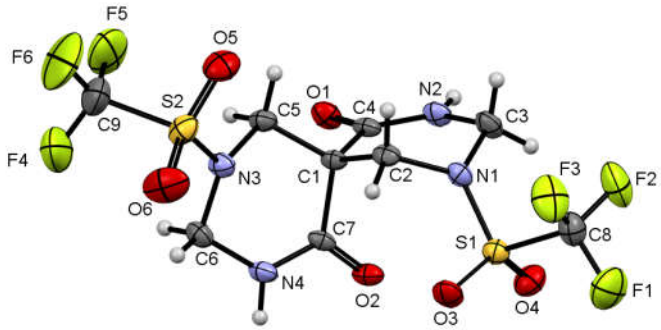


Рис. 3. Структура молекулы 4,10-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундекан-1,7-диона **21**

Таблица 2. Длины связей (*l*), валентные (*φ*) и торсионные (*θ*) углы в спироцикле **21** (данные приведены для одного из колец; геометрия второго кольца близка).

Связь	*l*, Å	Связь	*l*, Å
C1–C2	1.546	N1–C3	1.464
C1–C4	1.528	N2–C3	1.437
C2–N1	1.461	C4–O1	1.224
C4–N2	1.318	N1–S1	1.593
Угол	*φ*, град	Угол	*φ*, град
C2–C1–C4	111.8	N2–C4–O1	123.4
C1–C4–N2	118.4	C1–C4–O1	118.2
C4–N2–C3	128.2	C4–C1–C5	108.4

N2–C3–N1	110.1	C4–C1–C7	106.1
C3–N1–C2	112.9	C2–C1–C5	110.7
N1–C2–C1	109.7	C2–C1–C7	107.5
Угол	θ, град	Угол	θ, град
C1–C4–N2–C3	–2.2	N2–C4–C1–C5	136.7
C4–N2–C3–N1	18.5	N2–C4–C1–C7	102.6
N2–C3–N1–C2	–48.9	O1–C4–C1–C5	–44.3
C3–N1–C2–C1	62.6	C2–C1–C4–O1	166.7
N1–C2–C1–C4	–43.0	C2–C1–C5–N3	–73.0
C2–C1–C4–N2	14.4	C2–C1–C7–N4	95.4

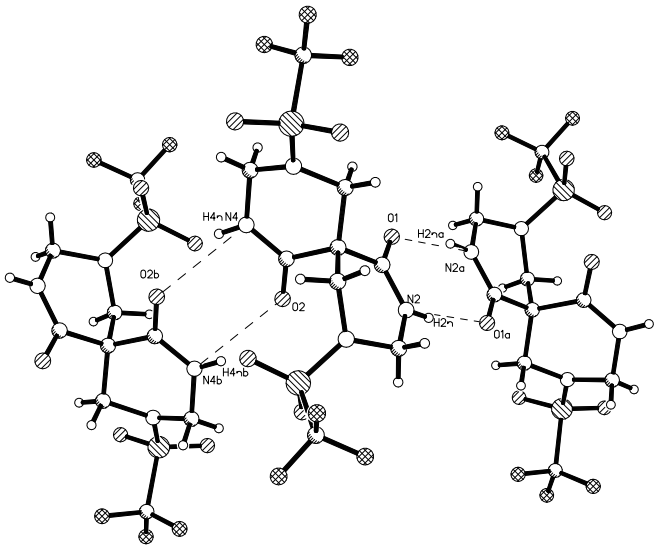


Рис. 4. Межмолекулярные водородные связи в кристалле молекулы **21**.

В продолжение исследований реакций трехкомпонентной конденсации трифламида, формальдегида и амидов двухосновных кислот было изучено взаимодействие с сукцинамидом, а на примере имидов – сукцинимида и фталимида показан альернативный способ реализации подобных превращений.

Исследование взаимодействия трифламид–формальдегид–сукцинамид выявило принципиальную зависимость направления реакции от условий ее проведения [284]. В среде конц. серной кислоты, помимо непрореагировавшего трифламида **1** и линейного продукта его конденсации с формальдегидом – бис(трифламидо)метана **2** – обнаружено образование продукта тройной конденсации по обеим амидным группам,

бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинамида **22**, который был выделен после отмывания продукта **2** смесью эфир–гексан и перекристаллизован из хлористого метилена.

Та же реакция при проведении в этилацетате в присутствии серной кислоты, помимо продукта **2**, неожиданно привела к циклическому продукту амидометилирования – N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцин-имиду **23**, выделенному аналогичным образом и перекристаллизованному из хлороформа [284] (Схема 183):

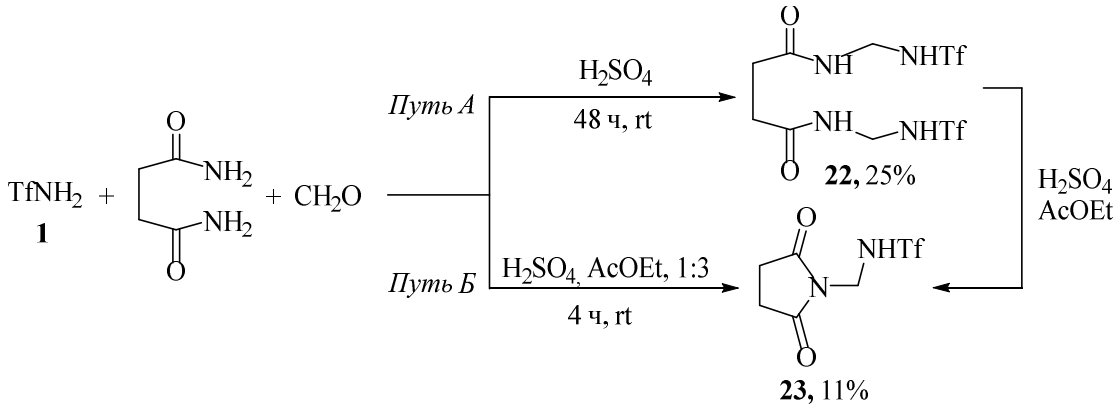


Схема 183

Строение продукта **22** доказано наличием в его спектре ЯМР ^{1}H синглета группы CH_2CH_2 при 2.36 м.д., уширенного синглета $NHSO_2$ (10.13 м.д.), триплета NHCO (8.82 м.д.) и дублета NCH_2N (4.45 м.д.) в соотношении 2:1:1:2 и соответствующих сигналов в спектре ЯМР ^{13}C. В отличие от этого, в спектре ЯМР ^{1}H продукта **23** присутствует синглет группы CH_2CH_2 при 2.68 м.д. и сигналы групп $NHSO_2$ (10.55 м.д.) и NCH_2N (4.75 м.д.) в соотношении 4:1:2, и соответствующие сигналы в спектре ЯМР ^{13}C.

Продукт **23** может быть результатом трифламидометилирования сукцинимида, образующегося после частичного гидролиза и дегидратации сукцинамида. Однако такая циклизация вряд ли возможна при комнатной температуре, тем более в этилацетате в присутствии серной кислоты, т.е. в менее кислой среде, чем сама серная кислота. Кроме того, такой механизм не объясняет выраженной зависимости направления реакции от природы

реакционной среды: присутствия незначительной примеси продукта **23** в реакционной смеси при проведении реакции по пути (*а*) (схема 183) и такой же незначительной примеси продукта **22** для реакции по пути (*б*). Мы проверили возможность циклизации сукцинамида в условиях реакции (*б*), то есть в смеси этилацетат-серная кислота, и обнаружили, что при его нагревании в этилацетате с серной кислотой в течение суток (~40°C) сукцинимид действительно не образуется, о чем свидетельствует отсутствие сигналов сукцинимида в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C выделенного продукта. Однако в этих условиях сукцинамид все же претерпевает превращения, так как в спектре ЯМР ^{1}H вместо синглета его группы CH_2CH_2 при 2.26 м.д. появляются два триплета при 2.32 и 2.44 м.д. (*J* 6.5 Гц), два уширенных синглета NH при 6.8 и 7.3 м.д. и сигналы этильной группы при 4.02 (кв) и 1.16 м.д. (т). В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют два сигнала группы C=O при 172.41 и 172.84 м.д., два сигнала неэквивалентных метиленовых групп фрагмента CH_2CH_2 при 28.84 и 20.52 м.д. и сигналы этильной группы при 14.06 и 59.75 м.д. Все это соответствует образованию этилового эфира 4-амино-4-оксобутановой кислоты $C_2H_5OOCCH_2CH_2CONH_2$ в результате частичного алкоголиза сукцинамида (Схема 184):

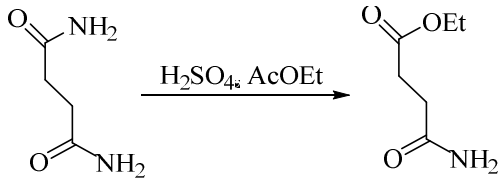


Схема 184

Мы исследовали поведение бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]-сукцинамида **22** в смеси этилацетат–серная кислота и нашли, что при слабом нагревании в течение 16 ч, в отличие от сукцинамида, он почти полностью (~90%) циклизуется в N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимид **23**, о чем свидетельствует совпадение сигналов образующегося продукта с сигналами заведомого образца **23**. Это позволяет предложить следующий механизм образования продукта **23** (Схема 185):

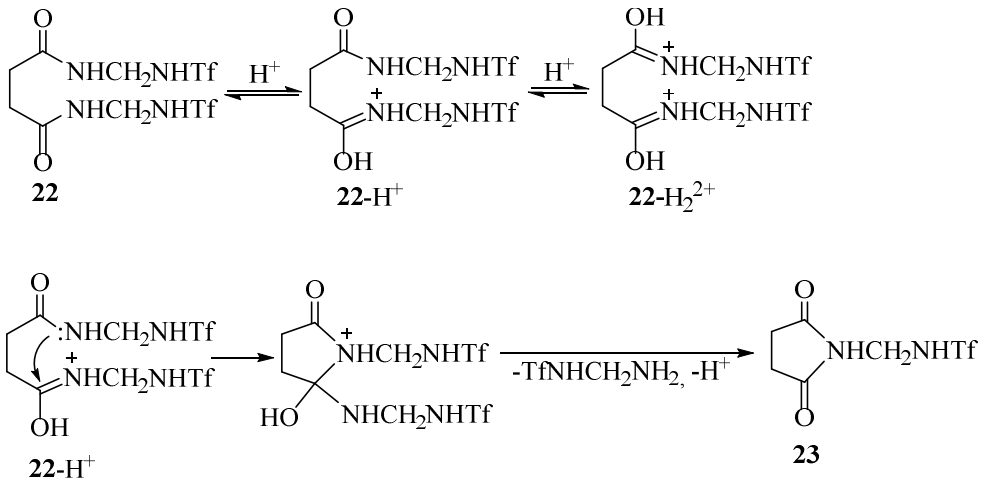


Схема 185

В серной кислоте основность обоих амидных атомов азота в линейном продукте **22** подавлена за счет протонирования до (**22-H_2^{2+}**), и реакция останавливается на стадии его образования. В менее кислых условиях (в смеси этилацетат–серная кислота) увеличивается относительная концентрация формы **(22-H^+)**, и вероятность атаки атома азота свободной амидной группы по атому углерода протонированной амидной группы с замыканием цикла повышается. Различное поведение сукцинамида и его дизамещенного продукта **22** в одних и тех же условиях обусловлено большей нуклеофугностью группы $TfNHCH_2NH$ по сравнению с NH_2 благодаря сильному электроноакцепторному эффекту трифильной группы.

С целью увеличения выхода продукта **22** были исследованы различные варианты этой реакции: конденсация в изопропаноле в присутствии поташа, в разбавленной и конц. соляной кислоте, в изопропаноле в присутствии соляной кислоты, конденсация в серной кислоте трифламида с N,N-бис(дигидрокси-метилен)сукцинамидом, полученным по реакции формальдегида и сукцинамида в присутствии поташа. Однако эти попытки желаемых результатов не принесли – были выделены исходный трифламид, сукцинамид или продукты его полимеризации с формальдегидом.

На примере сукцинимида и фталимида был исследован альтернативный способ получения продукта **23**, взаимодействием натриевой соли трифламида

с N-хлорметильными производными этих имидов, поскольку в трехкомпонентном испольнении реакции не протекают. N-Оксиметильные производные сукцинимида и фталимида, полученные по реакции с формалином, хлорировали PCl_5 и полученные N-хлорметилимиды **24а,б** [**24а** – N-хлорметилсукцинимид, **24б**– N-хлорметилфталимид] вводили в реакцию с натриевой солью трифламида **25** в ДМФА. Результат оказался неожиданным – в обоих случаях были получены бис-замещенные трифламиды **26а,б** (Схема 186):

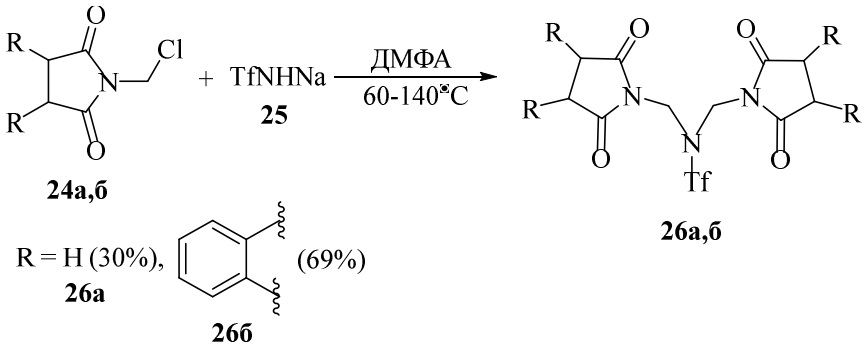


Схема 186

Соединение **26а** образуется в качестве единственного продукта реакции даже при эквимольном соотношении реагентов, характерный дублетный сигнал NCH_2 при 4.8 м.д. ожидаемого промежуточного продукта **23** в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси отсутствует. Это может означать, что промежуточно образующийся продукт монозамещения **23** реагирует с N-хлорметилсукцинимидом **24а** гораздо быстрее, чем натриевая соль трифламида. Вероятно, это связано с его большей NH-кислотностью и, как следствие, сдвигом вправо равновесия на приведенной ниже схеме 187:

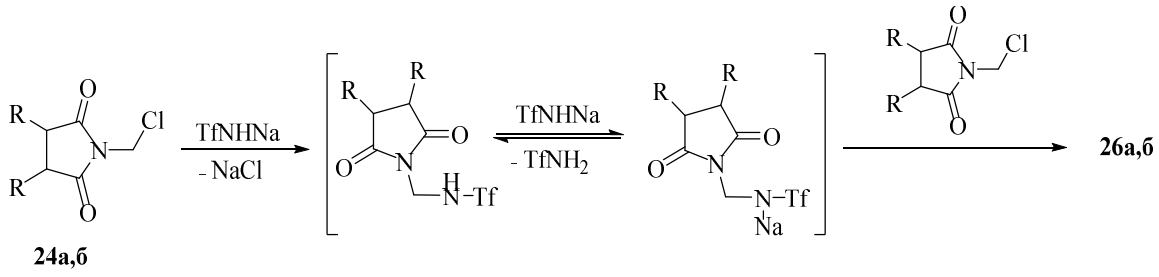


Схема 187

Оценить положение указанного равновесия можно на примере фталимидного производного путем сравнения величин pK_a уксусной и фталимидоуксусной кислоты, равных 4.75 и 3.0, соответственно. Последняя величина практически равна pK_a бромуксусной кислоты, т.е. величина σ* гетероциклического заместителя составляет ~0.5. Величина ΔpK_a 1.75 соответствует >98% содержанию натриевой соли соединения **23** и <2% натриевой соль трифламида **25**, что и объясняет наблюдаемый экспериментальный результат [284].

Были изучены также реакции раскрытия цикла в молекулах сукцинимида и фталимида при их взаимодействии с натриевой солью трифламида в водной или спиртовой среде. Реакция сукцинимида в воде с избытком соли **25** действительно приводит к раскрытию цикла, однако единственным продуктом этой реакции, выделенным после обработки реакционной смеси и перекристаллизации, оказалась сукцинаминовая кислота **28** (Схема 188):

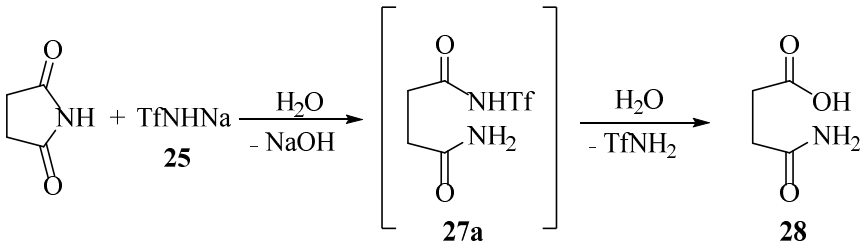


Схема 188

Образование продукта **28** доказано с помощью спектроскопии ЯМР, элементного анализа и совпадения температуры плавления с литературной. В спектре ЯМР ^1H присутствуют два триплета, отвечающие двум неэквивалентным фрагментам $CH_2C(O)$ (2.28 и 2.39 м.д.), и два сигнала неэквивалентных протонов амидной группы $CONH_2$ (6.76 и 7.29 м.д.), а в спектре ЯМР ^{13}C – два сигнала CH_2 (29.0 и 29.70 м.д.) и два сигнала карбонильной группы (173.10 и 173.93 м.д.). Поскольку сам сукцинимид с водой не реагирует даже при кипячении, реакция очевидно идет по типу

нуклеофильного катализа с образованием промежуточного N-трифторметил-сульфонилсукцинамида **27а** с высоконуклеофугной группой CF_3SO_2NH, который легко гидролизуется выделяющейся щелочью. Ранее мы наблюдали нуклеофильный катализ такого же типа с отщеплением остатка CF_3SO_2NH в виде трифламида в реакции 2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-карбоксамида с хлорангидридом трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_2Cl в метаноле [285].

Раскрытие имидного цикла происходит и в молекуле фталимида при взаимодействии его с натриевой солью трифламида в смеси метанола и изопропанола (Схема 189):

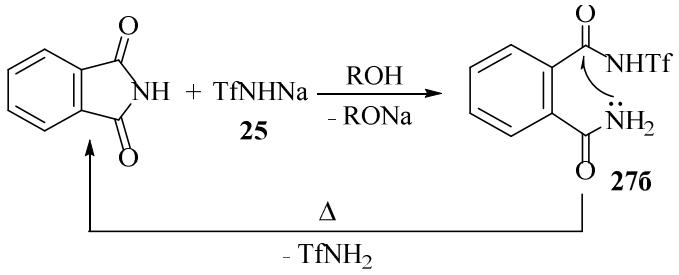


Схема 189

В спектре ЯМР ^{1}H сырого продукта **27б**, содержащего значительное количество фталимида, наблюдается семь сигналов одинаковой интенсивности: два дублета и два триплета четырех неэквивалентных ароматических протонов, два неэквивалентных сигнала амидной группы $CONH_2$ в области ~7.2 м.д. и сигнал при 9.1 м.д., т.е. в области, характерной для протона группы CF_3SO_2NH. Отметим, что в спектре ЯМР ^{1}H самого фталимида резонанс всех ароматических протонов имеет вид синглета при 7.76 м.д. Это позволяет приписать образующемуся продукту **27б** структуру N-(трифторметилсульфонил)фталамида.

К сожалению, выделить соединение **27б** в чистом виде не удалось, так как после перекристаллизации сырого продукта, представляющего собой его смесь с фталимидом в соотношении ~3:2, из изопропанола содержание фталимида увеличивается и указанное отношение возрастает до ~1:2, а при

перекристаллизации из бензола вообще выпадает смесь чистых фталимида и трифламида. Это означает, что при нагревании в продукте **27б** легко идет обратная циклизация с отщеплением трифламида.

2.2. Окислительное присоединение трифламида или аренсульфонамидов к алкенам или диенам

2.2.1. Взаимодействие трифламида с алкенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

В данной работе с целью получения новых N-трифторметилсульфонил-замещенных гетероциклов была предпринята попытка осуществить гетероциклизацию ряда алкенов по реакции с трифламидом в окислительных условиях. В качестве окислителя была выбрана окислительная система *t*-BuOCl + NaI в ацетонитриле. Данную систему авторы работы [286] использовали для азиридинирования стирола и его производных, а также ациклических алкенов тозиламидом, нозиламидом, *н*-бутилсульфонамидом и N-(триметилсилил)этансульфонамидом с выходами от хороших до количественных [286].

Реакцию трифламида со стиролом в системе *t*-BuOCl/NaI·2H_2O проводили в ацетонитриле при –10 °С. Все рассмотренные ниже реакции в присутствии *t*-BuOCl/NaI проводились в темноте в инертной атмосфере. В результате методом колоночной хроматографии удалось выделить и идентифицировать три продукта. Основным оказался продукт присоединения двух трифламидных остатков к атомам углерода C=C связи стирола, N-[2-фенил-2-(трифторметилсульфонил)аминоэтил]трифламид **29**, получающийся с выходом 52% (Схема 190):

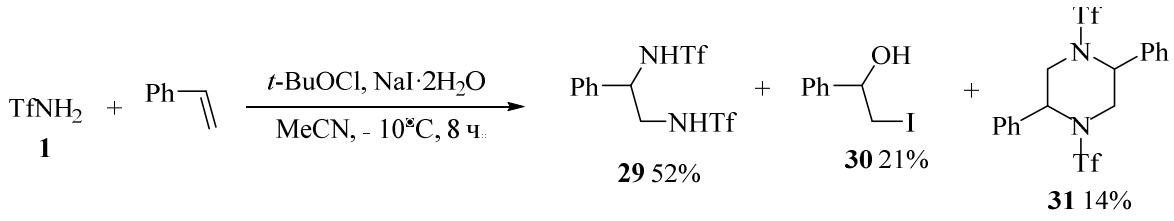


Схема 190

1-Фенил-2-иод-этанол **30** был выделен также колоночной хроматографией с выходом 21% и идентифицирован методами ЯМР и ИК спектроскопии, данные которых, а также температура плавления совпадают с литературными [287]. Соединение **30** могло бы образовываться и без участия трифламида, взаимодействием стирола с *t*-BuOCl+NaI; мы проверили такую возможность, но оказалось, что по данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C спирт **30** в отсутствие трифламида не образуется.

Отметим также, что в работе [286], методика азиридинирования алкенов которой была использована в нашей работе, линейные продукты окислительного присоединения подобные **29** и **30** обнаружены не были. В нашей работе, в свою очередь, не были идентифицированы азиридины, что в очередной раз свидетельствует о специфической реакционной способности трифламида.

Третий продукт, образующийся в реакции на схеме 190, дает в спектре ЯМР ^{1}H картину, типичную для спиновой системы ABX и, в целом, схожую со спектрами соединений **29** и **30**. Его элементный состав соответствовал промежуточно образующемуся азиридину, что, казалось бы, позволяло приписать этому продукту строение искомого N-(трифторметилсульфонил)азиридина, в полном соответствии с литературными данными (в частности, с данными по взаимодействию других сульфонамидов со стиролом в этих же условиях [286]). Сомнения возникли при анализе двумерного спектра [^{1}H-^{13}C] HMBC продукта **31**, который дает величину прямой константы спин-спинового взаимодействия $^{1}J_{CH}$ всего около 148 Гц, тогда как для азиридинов ее характерное значение лежит в диапазоне 170–180 Гц [288]. Таким образом, соединению **31** была приписана структура пиперазина. Кроме того, для однозначного ответа на вопрос о строении полученного продукта был выращен монокристалл и с помощью рентгеноструктурного анализа* показано, что образуется *цис*-2,5-дифенил-1,4-

* РСА выполнен в группе проф. U. Schilde (университет г. Потсдам, Германия).

бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **31**, формально являющийся димером соответствующего азиридина. Структура одного из энантиомеров приведена на рис. 5:

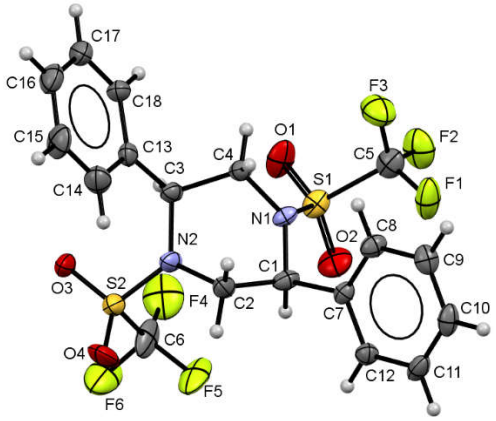


Рис. 5. Структура молекулы 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)-пиперазина **31**. Показан энантиомер с (*S*)-конфигурацией асимметрических центров.

В элементарной ячейке кристалла находятся три молекулы (A, B и C), в том числе два энантиомера. В основном они отличаются углом поворота фенильных колец по отношению к пиперазиновому циклу. В табл. 3 приведены основные геометрические параметры всех трех молекул.

Таблица 3. Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в **31**

Длины связей [Å]							
	A	B	C		A	B	C
C1-C2	1.536	1.523	1.520	S2-O3	1.418	1.515	1.420
C2-N2	1.478	1.478	1.475	S2-O4	1.404	1.416	1.427
N2-C3	1.485	1.482	1.474	N1-S1	1.599	1.598	1.605
C3-C4	1.535	1.547	1.524	S1-C5	1.826	1.827	1.803
C4-N1	1.465	1.469	1.462	S1-O1	1.413	1.411	1.407
N1-C1	1.488	1.490	1.493	S1-O2	1.420	1.424	1.419
N2-S2	1.582	1.588	1.613	C1-C7	1.521	1.527	1.510
S2-C6	1.779	1.802	1.78	C3-C13	1.512	1.497	1.515
Валентные углы (°)							
C1-C2-N2	109.7	110.3	109.8	C2-N2-C3	115.9	116.8	116.5
N2-C3-C4	107.0	107.4	107.0	C3-C4-N1	111.1	109.6	111.6
C4-N1-C1	116.5	116.3	116.3	N1-C1-C2	107.0	107.8	107.2
N1-S1-O1	110.9	110.1	110.3	N2-S2-O3	108.6	109.1	112.4
N1-S1-O2	109.5	109.3	110.0	N2-S2-O4	111.5	110.0	107.8
N1-S1-C5	104.3	103.8	105.1	N2-S2-C6	100.7	103.1	102.8
N1-C1-C7	113.9	112.4	112.9	N2-C3-C13	114.7	114.5	114.6

Торсионные углы [°]							
C1-C2-N2-C3	-66.3	-64.9	65.5	C2-N2-C3-C4	20.9	24.6	-19.3
N2-C3-C4-N1	40.1	36.4	-40.9	C3-C4-N1-C1	-63.6	62.0	62.0
C4-N1-C1-C2	18.0	26.0	-15.5	N1-C1-C2-N2	42.6	35.3	-43.6
C1-C2-N2-S2	117.2	113.0	-117.1	C3-C4-N1-S1	100.4	105.7	-100.3
C2-N2-C3-C13	-101.5	-97.8	103.8	C4-N1-C1-C7	-107.0	-99.9	108.6
C4-C3-C13-C14	11.2	65.4	108.0	C2-C1-C7-C8	-88.4	-47.5	86.1
C4-N1-S1-C5	92.6	90.4	99.6	C2-N2-S2-C6	-83.1	-82.9	78.2

Анализ структуры соединения **31** выявляет две заслуживающие внимания особенности. Первая заключается в том, что пиперазиновый цикл имеет конформацию 2,5-*твист*, а не привычную конформацию *кресла*. Вторая – это *цис*-расположение фенильных колец, что, на первый взгляд, приводит к более напряженной структуре, чем при их *транс*-расположении. В связи с этим было интересно теоретически оценить относительную стабильность этих изомеров. Расчет показал,* что ни в *цис*-, ни в *транс*-изомере соединения **31** пиперазиновый цикл не принимает конформацию *кресла*. *Транс*-изомер имеет слегка искаженную конформацию 3,6-*ванны*, а экспериментально наблюдаемый *цис*-изомер имеет конформацию 2,5-*твист*. Более того, *цис*-изомер лежит по энергии на 5.7 ккал/моль ниже, чем *транс*-изомер. Таким образом, теоретические расчеты находятся в полном соответствии с рентгеноструктурными данными (Рис. 6).

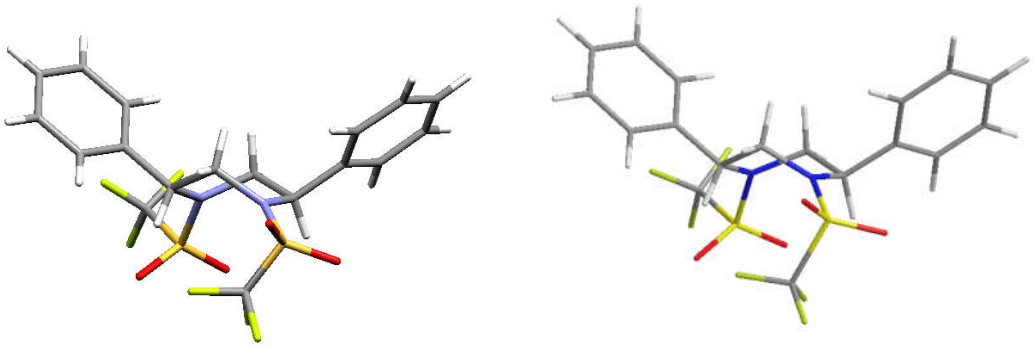


Рис. 6. Конформация 2,5-*твист* пиперазинового цикла в соединении **31** по данным рентгеноструктурного анализа (слева) и согласно расчету (справа).

* Расчеты выполнены Б.А. Шаиняном методом B3LYP/6-311G***(d,p) с полной оптимизацией геометрии с использованием программы Gaussian03.

Поскольку с арилсульфонамидами и стиролом в данной системе образуются азиридины, в случае с трифламидом также можно предположить образование такого продукта **29** путем раскрытия азиридинового интермедиата [289]. Направление раскрытия азиридинового кольца по связи N–C^3 соответствует общему правилу раскрытия 2-фенилазиридинов нуклеофилами, тогда как 2-алкилазиридины раскрываются в основном по связи N–C^2 [246].

Нам не удалось найти примеров образования пиперазинов в ходе реакции азиридинирования, однако известно, что под действием иодид-ионов азиридины способны димеризоваться в пиперазины [290, 291]. В соответствии с этим, мы предложили механизм образования продуктов реакции на схеме 190, как результат раскрытия азиридинового цикла под действием иодид-ионов и последующей димеризации полученного интермедиата для соединения **31**, гидролиза для иодоспирта **30** и трифламидирования для соединения **29** (Схема 191):

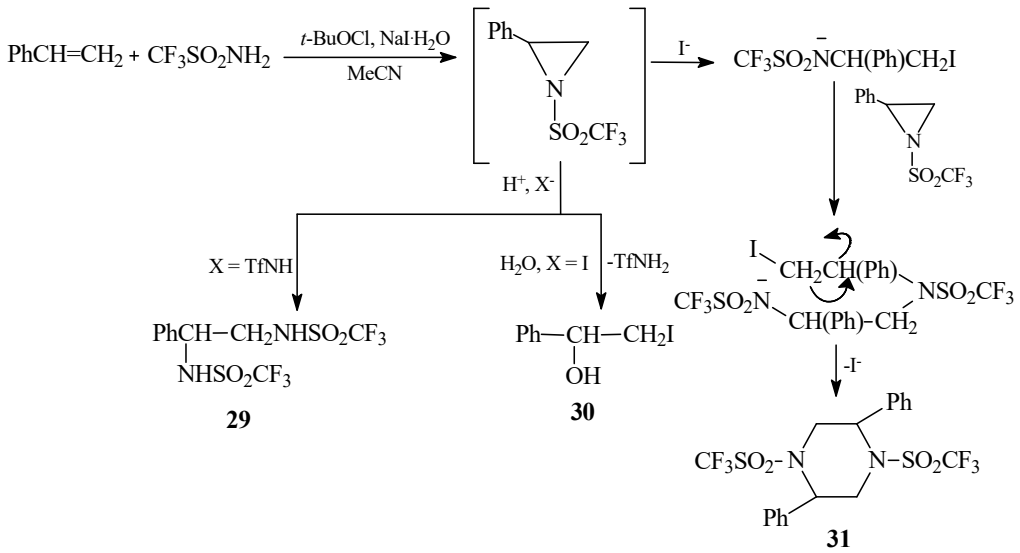


Схема 191

Стереохимия продукта **31** определяется направлением раскрытия азиридинового кольца анионом $[CF_3SO_2NCH(Ph)CH_2I]^-$, которое приводит к

стереоспецифичному образованию интермедиата **32** с одинаковой конфигурацией двух хиральных атомов углерода (*S,S* или *R,R*) (Схема 192):

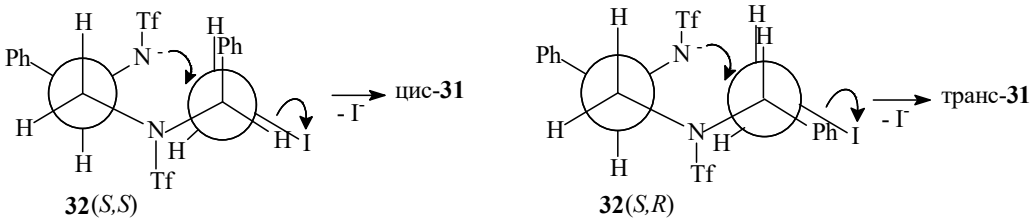


Схема 192

Причины такой стереоспецифичности являются предметом отдельного обсуждения, однако в данном случае несомненным является тот факт, что обычная тыловая внутримолекулярная атака нуклеофилом в интермедиате **32** неизбежно приводит к продукту **31** с *цис*-расположением двух фенильных групп (как в нашем случае), тогда как *транс*-**31** может образовываться только из (*S,R*) или (*R,S*) формы **32.**

Структура продуктов реакции на схеме 190 подтверждена также данными масс-спектрометрии. Масс-спектр высокого разрешения **29**, снятый в режиме ESI-MS, дает ион $[M + Na]^+$, точная масса которого совпадает с вычисленной. В условиях масс-спектрометрии отрицательных ионов у соединения **29** найдены ионы $[M - NHSO_2CF_3]^-$ с *m/z* 251 (40%) и $[NHSO_2CF_3]^-$ с *m/z* 148 (100%). В условиях положительной ионизации **29** дает пик с *m/z* 331, соответствующий $[M - CF_3]^+$ и основной пик с *m/z* 238, отвечающий фрагменту $[PhCHNHSO_2CF_3]^+$. Соединение **31** в условиях высокого разрешения дает ион $[M + Na]^+$ с *m/z* 525, с точной массой, совпадающей с вычисленной. В условиях положительной ионизации соединение **31** дает молекулярный ион с *m/z* 502 (15%) и основной пик $[M - SO_2CF_3]^-$ с *m/z* 369 [289].

Для более точного воспроизведения условий реакции азиридинирования алкенов сульфонамидами, описанных в работе [286], и в надежде получить соответствующий азиридин, мы провели реакцию в системе (*t*-BuOCl + NaI) с сухим иодидом натрия [292]. Реакция протекала аналогично вышеописанной [289] с образованием тех же продуктов раскрытия азиридинового кольца:

аддукта **29** и 1-фенил-2-иод-этанола **30**, однако третий выделенный продукт **33** отличался от полученного ранее пиперазина **31**. Точная молекулярная масса соединений **31** и **33**, измеренная методом масс-спектрометрии высокого разрешения, совпадает, то есть, они являются изомерами. Спектр ЯМР ^{1}H продукта **33**, кроме сигналов ароматических протонов, также содержит сигналы спиновой системы ABX, однако сигнал протона H^{A} смещен на 0.3 м.д. в сильное поле, а сигналы протонов H^{B} и H^{X} – на 0.2 и 0.1 м.д. в слабое поле относительно соответствующих сигналов в соединении **31**. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал метинового атома углерода CH смещен на 5 м.д. в сильное поле, а главное – в отличие от соединения **31**, в спектре наблюдаются два сигнала групп CF_3. Соответственно, эти группы дают два различных сигнала и в спектре ЯМР ^{19}F. На основании этих данных мы приписали соединению **33** строение 2,6-дифенил-1,4-(трифторметилсульфонил)пиперазина [292] (Схема 193):

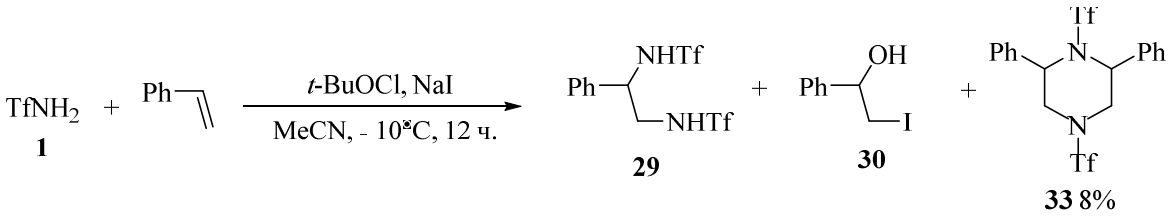


Схема 193

Несимметричную структуру **33**, помимо наличия сигналов двух различных групп CF_3 в спектрах ЯМР, подтверждают и характер распада его молекулярного иона. Фрагментация молекулярных ионов изомеров **31** и **33** протекает сходным образом, однако принципиальным отличием является наличие в масс-спектре соединения **33** осколочного иона *m/z* 194, отсутствующего в масс-спектре **31** и отвечающего иону $[PhCH{=}N{=}CHPh]^{+}$ образование которого естественно для изомера **33**, но невозможно для изомера **31**.

Механизм образования продукта **31** в реакции с $TfNH_2$, как показано выше, включает двукратное последовательное раскрытие цикла в

промежуточно образующемся 1-(трифторметилсульфонил)азиридине [289]. При этом, если обе стадии раскрытия азиридинового цикла идут с разрывом связи N–CH_2 (как, например, в [293]) с присоединением нуклеофила к незамещенному атому углерода (схема 194, путь *а*), то образуется симметрично замещенный пиперазин **31** [289].

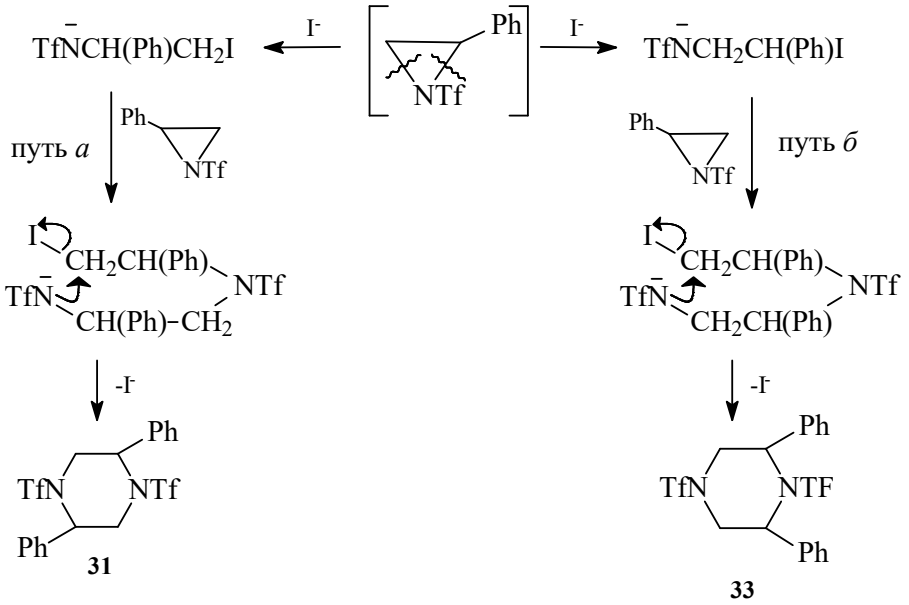


Схема 194

Если же на одной из стадий раскрытие пойдет по связи N–CH(Ph), как это происходит, например, в реакции близкого по строению 2-фенил-1-(тозил)азиридина с Me_3SiN_3 [293], то образуется изомерный 2,6-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **33**, как показано на схеме 194, путь *б* [292].

На схеме 194 в реакции с участием $NaI·2H_2O$ (путь *а*) раскрытие азиридинового цикла идет под действием объемного сольватированного иодид иона и стерически затрудненного N-нуклеофила $[CF_3SO_2NCH(Ph)CH_2I]^-$, что позволяет предположить разрыв связи N–C^3 на обеих стадиях и, как следствие, образование продукта **31**. В реакции с участием безводного NaI (путь *б*) на первой стадии атака менее объемного несольватированного иодид иона может идти по атому C^2, приводя к изомерному аниону $[CF_3SO_2NCH_2CH(Ph)I]^-$ и далее к продукту **33**.

Данные РСА и теоретические расчеты показали, что из-за наличия двух соседних объемных групп пиперазиновый цикл в соединении **31** имеет конформацию не *кресла*, а 2,5-*твист* [289]. Еще бóльшего напряжения можно ожидать у соединения **33**, в котором объемные группы расположены у трех соседних атомов. Действительно, расчет методом B3LYP/6-311G** также указывает на 2,5-*твист* конформацию пиперазинового цикла в изомере **33**, при этом полная энергия соединения **33** на 6.1 ккал/моль выше, чем у соединения **31**.

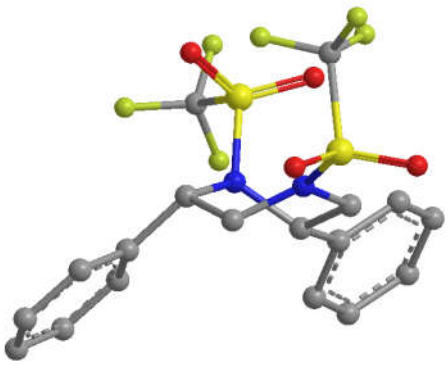


Рис. 7. Оптимизированная геометрия 2,6-дифенил-1,4-(трифторметилсульфонил)пиперазина **33**

Как было отмечено ранее [289], элементный анализ и обычная ЯМР спектроскопия не позволяют отличить азиридины от пиперазинов, являющихся продуктами их димеризации [290]; для этого необходим рентгеноструктурный анализ, или, как минимум, измерение констант спин-спинового взаимодействия $^{1}J_{CH}$. Отсутствие азиридинов в реакции стирола с $TfNH_2$ побудило нас повторить эксперимент по получению азиридинов по реакции стирола с метансульфонамидом и тозиламидом, описанный в [286], тщательно воспроизводя условия реакции, использованные авторами.

В спектре ЯМР ^{13}C сырого продукта реакции стирола с тозиламидом присутствуют сигналы целевого азиридина при 35.86 и 41.18 м.д., но лишь в качестве примеси (~5%). Основные сигналы наблюдаются при 30.53 и 51.29 м.д., имеют одинаковую интенсивность и принадлежат атомам углерода CH и CH_2 групп. В спектре ЯМР ^{13}C без развязки от протонов сигнал CH

расщепляется в дублет с $^1J_{CH}$ 154.4 Гц, а сигнал CH_2 расщепляется на 8 линий с константами $^1J_{CH}$ 142.2 и 144.0 Гц на диастереотопных протонах группы CH_2 и с константой $^2J_{CH}$ 4.1 Гц. Наблюдаемые величины констант $^1J_{CH}$ гораздо меньше значений, характерных для азиридинов (>170 Гц [288]). Аналогично, в спектре сырого продукта реакции азиридинирования стирола метансульфонамидом по способу [286] присутствуют мультиплеты с константами $^1J_{CH}$ 155–157 Гц. Данный факт означает, что реакция присоединения сульфонамидов (не только трифламида, но алкил и арилсульфонамидов) к стиролу в присутствии *t*-BuOCl+NaI не протекает с образованием азиридинов, как это описано в [286].

2,5-Дифенил-1,4-(трифторметилсульфонил)пиперазин **31** был также получен независимым способом, путем дегидробромирования N-(2-бром-2-фенилэтил)трифламида (синтезированного бромированием N-(2-фенилэтил)-трифламида) под действием триэтиламина [294] (Схема 195):

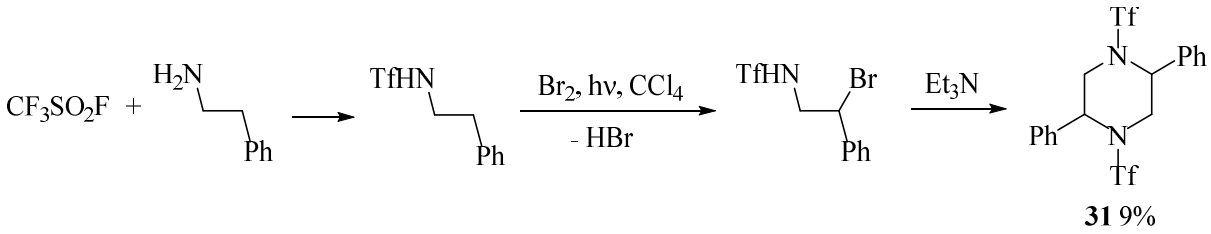


Схема 195

В продолжение изучения реакций окислительного присоединения трифламида с алкенами в присутствии окислительной системы *t*-BuOCl+NaI были исследованы взаимодействия с *n*-хлорстиролом и винилциклогексаном с целью выявления влияния заместителей при винильной группе на протекание реакции присоединения. Взаимодействие трифламида с винилциклогексаном проводилось как при комнатной температуре, так и при охлаждении (–10°C). Независимо от температуры, было выделено два продукта: 2,6-дициклогексил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **34** и 2-иод-1-циклогексилэтанол **35** в соотношении **34 : 35** = 1:3 (Схема 196):

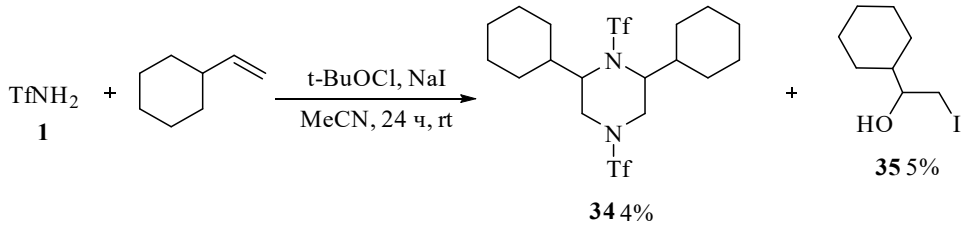


Схема 196

Несимметричное строение пиперазина **34** подтверждается наличием двух неэквивалентных групп CF_3 в спектре ЯМР ^{13}C и двух сигналов в спектре ЯМР ^{19}F. Сравнение спектров ЯМР ^{1}H соединения **34** с соответствующими спектрами описанных выше 2,5-дифенил- (**31**) [289] и 2,6-дифенилзамещенных (**33**) [292] аналогов также позволили понять строение данного гетероцикла [295]. Во всех случаях сигналы протонов пиперазинового кольца имеют вид, характерный для спиновой системы ABX, их отнесение выполнено на основании данных, полученных двумерной спектроскопией ЯМР ^{1}H–^{13}C HMQC (рис. 8).

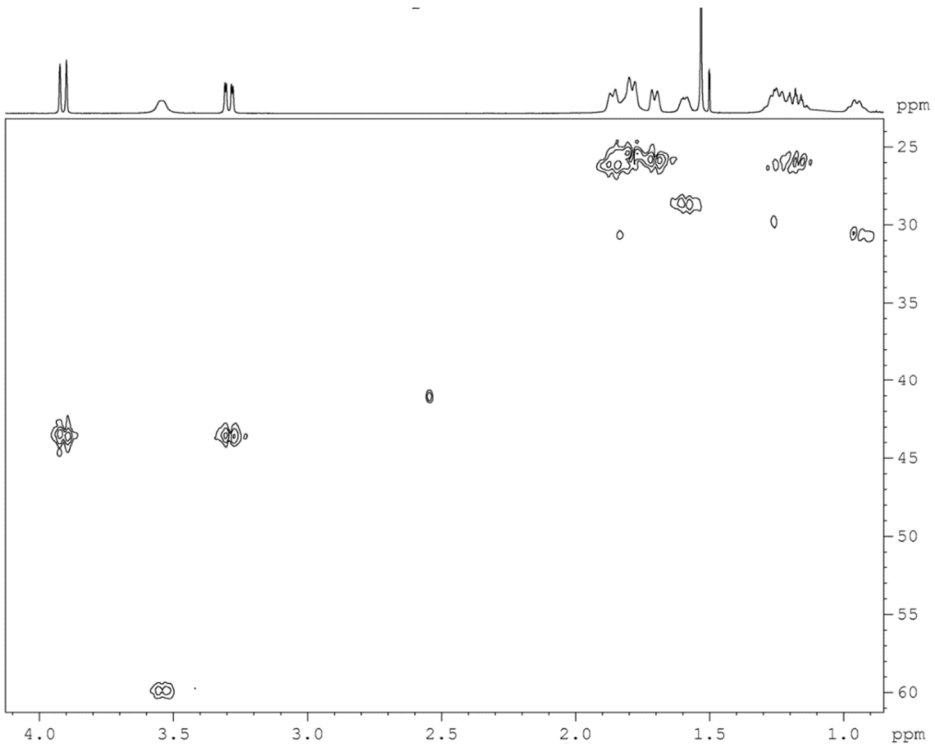


Рис. 8. Спектр ^{1}H–^{13}C HMQC соединения **34**.

В соединении **34** сильнопольный сигнал группы CH_2 имеет вид подрасщеплённого дублета (J = 14.5, 3.3 Гц), полностью аналогичного

таковому в спектре соединения **33** (J = 13.8, 3.6 Гц), но существенно отличного от сигнала в спектре соединения **31** (J = 15.5, 11.2 Гц). Слабопольный сигнал в соединениях **34** и **33** имеет вид дублета (J = 14.5 Гц), тогда как для соединения **31** это дублет дублетов (J = 15.5, 6.8 Гц). Наконец, сигнал метинового протона в соединениях **34** и **33** имеет вид уширенного синглета или слабо расщеплённого дублета, а для соединения **31** это чётко выраженный дублет дублетов (J = 11.2, 6.8 Гц). Полное подобие расщепления сигналов в соединениях **34** и **33**, их существенное отличие от соединения **31**, а также наличие двух сигналов группы CF_3 в спектре ЯМР ^{19}F соединения **34** позволяют приписать ему структуру 2,6-дизамещённого пиперазина с неэквивалентными трифлильными группами. Различие сигналов групп CF_3 в спектре ЯМР ^{19}F невелико, всего 0.9 м.д., и в спектре ЯМР ^{13}C эти сигналы совпадают, давая один квартет.

Строение иодоспирта **35** подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{13}C, снятом без развязки от протонов, триплета CH_2I при 11.1 м.д. и дублета CHOH при 68.2 м.д.

В отличие реакции со стиролом [289, 292], линейный продукт дитрифламидирования винилциклогексана $CF_3SO_2NHCH(цикло\text{-}C_6H_{11})CH_2NHSO_2CF_3$ не был идентифицирован даже в следовых количествах. Для объяснения наблюдаемых различий в поведении стирола [289, 292] и винилциклогексана [295] рассмотрим следующий возможный механизм реакции. Стоит отметить, что, поскольку нам не удалось обнаружить и выделить N-трифторметилсульфонилазиридины в реакциях трифламида с алкенами, то можно предположить, что реакции могли бы протекать через другие интермедиаты. Из литературы известно, что при взаимодействии *t*-BuOCl с амидами карбоновых кислот в присутствии NaI образуются *N*-иодзамещённые амиды [296]. Также известно, что реакция *N*-галогенамидов с алкенами в безводных условиях приводит к продуктам их галогенаминирования [231, 297-299]. В присутствии же воды, *N*-галогенамиды

реагируют с терминальными алкенами, образуя 1-алкил-2-иодэтанолы [300]. С учётом этого, можно предложить следующую схему образования продуктов **34** и **35** (Схема 197):

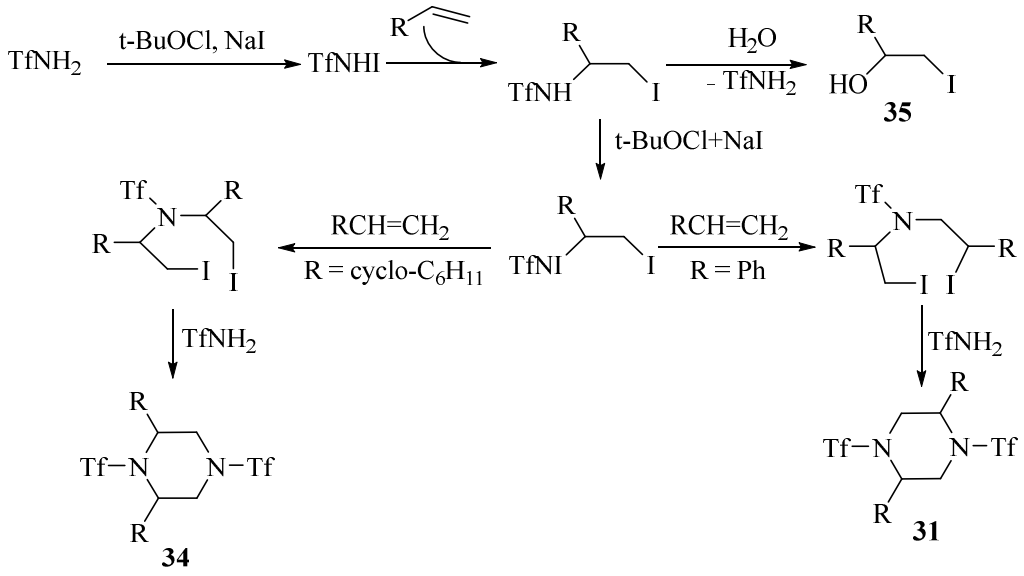


Схема 197

Различная регионаправленность иодамидирования винилциклогексана и стирола (электрофильная атака атома иода, соответственно на терминальный и интернальный углеродный атом связи C=C) может быть обусловлена тем, что, согласно квантово-химическим расчётам, высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) в винилциклогексане в большей степени локализована на терминальном олефиновом атоме углерода, тогда как в стироле молекулярная орбиталь связи $\pi_{C=C}$ локализована в большей степени на интернальном атоме углерода (расчеты выполнены методом HF/6-311G**). Замыкание *ε*-дииодидов в шестичленные пиперазиновые циклы под действием трифламида **1** аналогично замыканию соответствующих шестичленных Si,N-гетероциклов 2,2,6,6-тетраметил-1,4-оксааза-2,6-дисилинана и 4-силапиперидина при действии трифламида **1** на кремнийорганические *ε*-дихлориды [301] и *ε*-дибромиды [302]. Также 1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазины образуются в реакции N-аллилтрифламида с арилсульфонамидами и трифторацетамидом в присутствии (*t*-BuOCl + NaI) [303, 304]. Реакция N-фенилтрифламида со

стиролом или винилциклогексаном в присутствии *t*-BuOCl+NaI, помимо продуктов иодирования фенильного кольца при атоме азота, также соответствующие иодгидрины и продукты иодтрифламидирования этих субстратов с аналогичной регионаправленностью [305].

Отсутствие диаддукта *c*-$C_6H_{11}CH(NHTf)CH_2NHTf$, аналогичного ранее полученному $PhCH(NHTf)CH_2NHTf$ [289, 292], может быть связано с крайне низкой нуклеофильностью трифламида **1**, неспособного заместить атом иода в промежуточном аддукте *c*-$C_6H_{11}CH(NHTf)CH_2I$ (Схема 197). В реакции со стиролом, анхимерное содействие фенильной группы в аналогичном интермедиате $PhCH(NHTf)CH_2I$ облегчает замещение атома иода и, несмотря на низкую нуклеофильность трифламида **1**, диаддукт **29** образуется.

При понижении температуры в спектре ЯМР ^1H соединения **34** наблюдаются изменения, свидетельствующие о наличие конформационного равновесия, которое при –80°C полностью замораживается (рис. 9) [295]. В основном изменяется вид сигналов $CH–CH_2$ (ABX). Дублет при 3.3 м.д. даёт сложный сигнал, представляющий собой суперпозицию сигналов CH^A и $CH^{A'}$ групп CH_2 в двух цепочках, уширенный синглет при 3.5 м.д. даёт четыре дублета, относящиеся к метиновым протонам в двух цепочках, расщеплённых с разными константами на протонах CH^A, $CH^{A'}$ и CH^B, $CH^{B'}$, а дублет при 3.9 м.д. декоалесцирует на два дублета дублетов, относящихся к протонам CH^B и $CH^{B'}$ групп CH_2 в двух цепочках с частичным наложением сигналов (рис. 10). Такая картина свидетельствует о равновесии между двумя энергетически эквивалентными конформерами, в каждом из которых два фрагмента $CHCH_2$ цикла магнитно неэквивалентны. Наиболее информативно наличие четырёх дублетов протонов CH пиперазинового цикла при 3.4–3.6 м.д. с константами J = 9.0 и 10.4 Гц, что свидетельствует об их расщеплении лишь на циклогексильных протонах CH, но не на протонах CH_2 цикла (рис. 9).

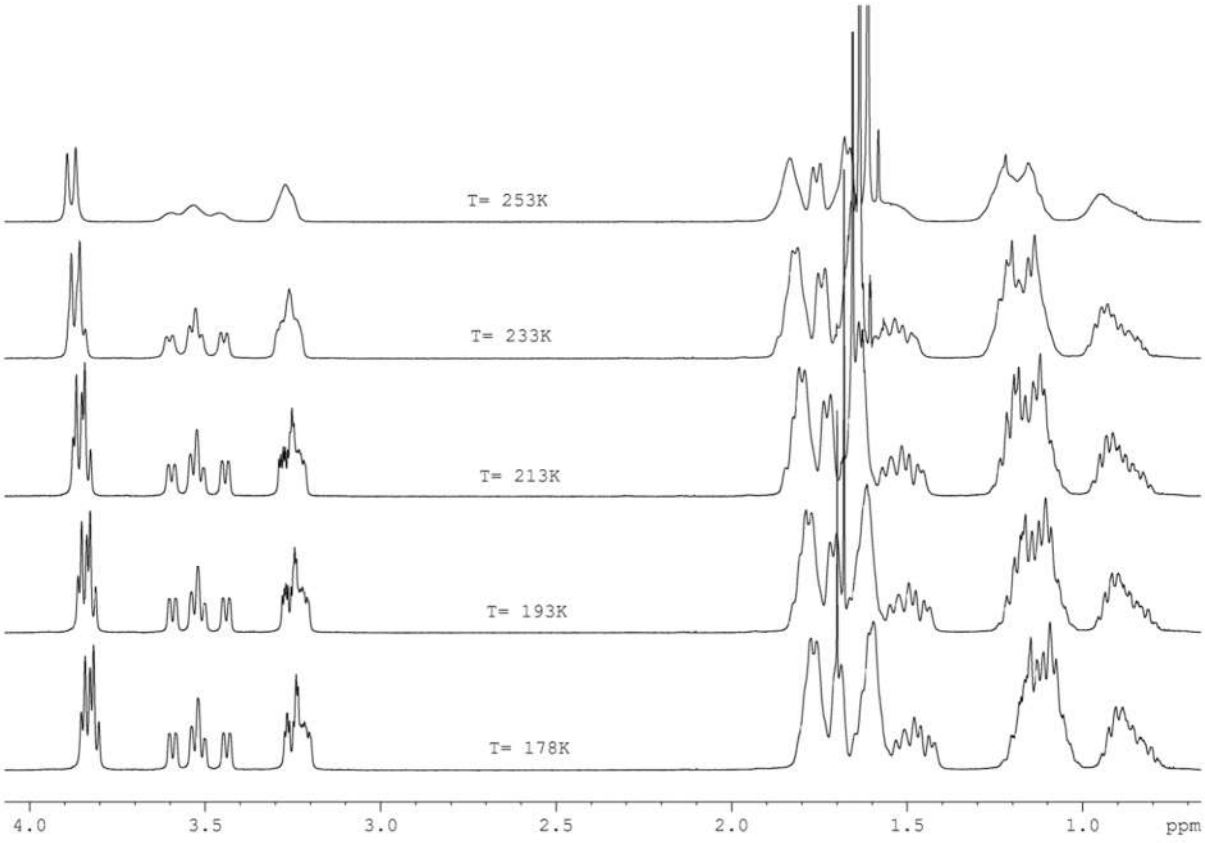


Рис. 9. Низкотемпературные спектры ЯМР ^{1}H соединения **34**.

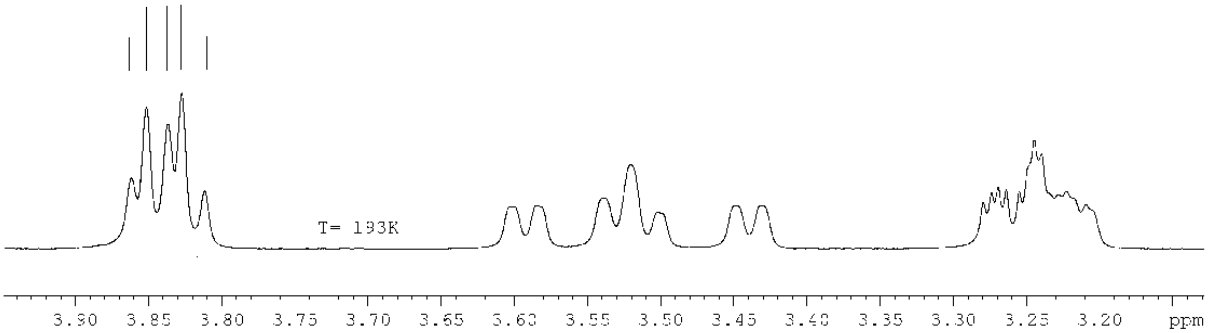


Рис. 10. Сигналы пиперазинового цикла в спектре ЯМР ^{1}H соединения **34**.

Расщепление сигнала протонов CH^B при 3.8–3.9 м.д. с константой $J = 15$ Гц, по-видимому, объясняется совпадением химических сдвигов одного из этих протонов в двух конформерах (линии при 3.83 и 3.85 м.д.) и их различием для другого (линии при 3.81 и 3.84 м.д. и при 3.84 и 3.86 м.д.). Сигнал протонов

CH^A при 3.2–3.3 м.д. расщепляется в неразрешённый сложный мультиплет, очевидно, из-за слабых дальних взаимодействий.

Отсутствие видимого вицинального расщепления в $CHCH_2$ фрагментах пиперазинового цикла (малые значения констант) возможно в *твист*-конформации, которая была подтверждена для дифенилзамещённого аналога соединения **34** [292] и в которой диэдральные углы $HCCH^A$ и $HCCH^B$ достигают 70°. Это позволяет объяснить изменения в спектрах ЯМР при низких температурах наличием представленного ниже конформационного равновесия (Схема 198):

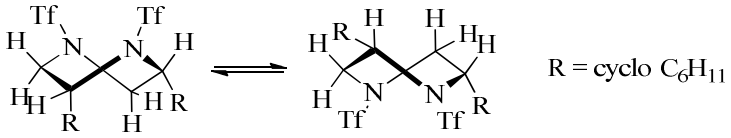


Схема 198

В отличие от реакции с винилциклогексаном, взаимодействие *n*-хлорстирола с трифламидом в системе (*t*-BuOCl + NaI) в ацетонитриле приводит к образованию линейных продуктов окислительного присоединения, *N*,*N*′-(1-(*n*-хлорфенил)этан-1,2-диил)бис(трифламида) **36** и 2-иод-1-(*n*-хлорфенил)этанола **37** в соотношении ~1:1 по данным ЯМР (Схема 199). В отличие от ранее изученной реакции со стиролом **1**, производные пиперазина в реакции с *n*-хлорстиролом не обнаружены [295].

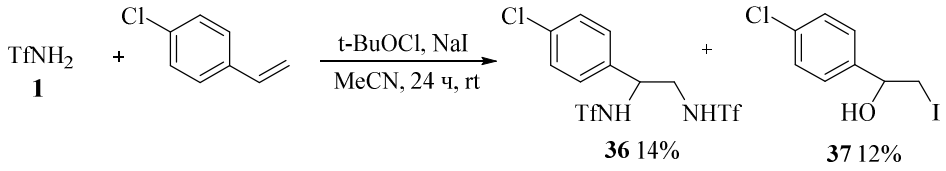


Схема 199

Строение продукта **36** подтверждается наличием в его ИК спектре полосы поглощения NH-групп при 3483 $см^{-1}$ и сигналов двух неэквивалентных групп CF_3 в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F.

В реакции со стиролом [289] соотношение диаддукта и иодоспирта, аналогичных соединениям **36** и **37**, составляло 5:2; уменьшение доли

диаддукта **36** в реакции с *n*-хлорстиролом [295] согласуется с предположением об анхимерном содействии арильной группы, так как для *n*-хлорфенильной группы этот эффект слабее, чем для фенильной. Поскольку, согласно схеме 197, пиперазины образуются за счёт электрофильного иодамидирования второй молекулы алкена промежуточно образующимся $TfN(I)CH(R)CH_2I$, понижение электронной плотности винильной группы для R = *n*-ClC_6H_4 по сравнению с R = Ph также согласуется с предложенным механизмом реакции и отсутствием продукта гетероциклизации на схеме 199.

α-Метилстирол, аналогично стиролу, реагирует с *n*-толуолсульфонамидом в системе (*t*-BuOCl + NaI), по данным работы [286], с образованием 1-тозил-2-метил-2-фенилазиридина. Мы провели аналогичную реакцию с трифламидом **1**. Удивительным оказался тот факт, что результатом реакции как в системе с водным, так и с прокаленным иодидом натрия было образование только 1-иод-2-фенилпропан-2-ола **38**. Производные трифламида в данной реакции обнаружены не были (Схема 200):

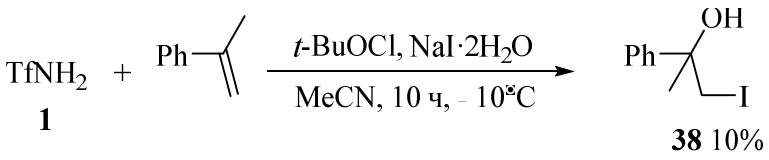


Схема 200

Характеристики иодоспирта **38** идентичны литературным [306].

Для того, чтобы проверить, не является ли инертность по отношению к трифламиду общим свойством алкенов с двумя геминальными заместителями, мы провели реакцию трифламида с 2-метилпентеном-1 в системе *t*-BuOCl+NaI. В этом случае было выделено три продукта трифламидирования алкена – N,N'-(2-метилпентан-1,2-диил)бис(трифламид) **39,** трифтор-N-(2-гидрокси-2-метилпентил)метансульфонамид **40** и N,N'-[оксибис(2-метилпентан-2,1-диил)]бис(трифламид) **41** (Схема 201):

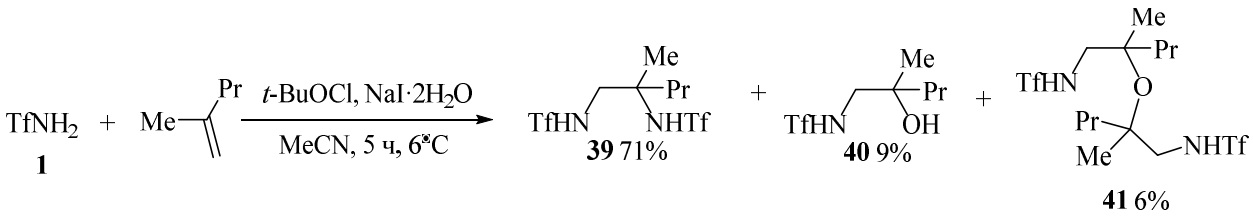


Схема 201

Таким образом, исследование взаимодействия различных алкенов с трифламидом в окислительной системе *t*-BuOCl–NaI–MeCN показало, что эти реакции идут принципиально отлично от ранее изученных в той же системе реакций нефторированных сульфонамидов (аренсульфонамидов), с образованием не только гетероциклических, но и линейных продуктов окислительного трифламидирования без образования азиридинов в качестве продуктов.

2.2.2. Взаимодействие трифламида или аренсульфонамидов с диенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

Данный раздел посвящен исследованию реакций трифламида с линейными сопряженными и несопряженными диенами. Изучены реакции с 1,5-гексадиеном, 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, 2,5-диметил-2,4-гексадиеном, 1,4-дифенил-1,3-бутаденом и 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиеном. С целью изучения влияния заместителей в молекулах субстратов и реагентов на направление реакции были также осуществлены взаимодействия указанных диенов с нефторированными сульфонамидами, такими как тозиламид **43**, бензолсульфонамид **44** и метансульфонамид **45**.

2.2.2.1. Присоединение трифламида или аренсульфонамидов к 1,5-гексадиену

Одним из наиболее значимых результатов данной работы является однореакторная сборка 3,8-диазабицикло[3.2.1]октановой структуры в реакции трифламида с 1,5-гексадиеном. N,N'-Дизамещенные 3,8-диазабицикло[3.2.1]октаны (*аза*-аналоги тропана) активно исследовались в

качестве препаратов на основе пиперазинов с анальгетическими, антиаритмическими, противокашлевыми, противоопухолевыми и антипролиферативными свойствами [307-315]. Детально эти результаты освещены в недавнем обзоре [316].

Однако, начиная с первых попыток многостадийных синтезов 3,8-диазабицикло[3.2.1]октановых структур (*Cignarella и др*. [317-321]) с 1960-х годов не было достигнуто какого-либо существенного прогресса в упрощении методологии данных превращений [322]. Например, недавно был описан диастереоселективный синтез 3,8-диазабицикло[3.2.1]октан-2-карбоновой кислоты циклизацией предварительно полученного производного пирролидина с последующим восстановлением образовавшегося бициклического аддукта до целевого продукта в восемь стадий [323].

Альтернативный метод синтеза 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанов, разработанный *J.A. Joule* с сотр. и основанный на пионерских работах *A.R. Katrizky* [274] заключается во взаимодействии 3-оксидопиразиния с метакрилатом [324-327]. Известно образование замещенного 3,8-бис(тозил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октанов с низким выходом из 2-бензоил-1,4-бис(тозил)пиперазинов при воздействии УФ-облучения [328-331]. Выходы реакций удовлетворительные, однако субстраты для превращений необходимо предварительно получать из коммерчески доступных реагентов. Нам известны только два примера получения 3,8-диазабицикло[3.2.1]-производных октан-2-она путем внутримолекулярной циклизации, а именно, их получение из N,N'-дизамещенного 5-аллил-2-пиперазинона в девять стадий с общим выходом 23% [332] и из 3-аллил-2-пиперазинона в пять стадий с общим выходом 32% [333].

В продолжение наших систематических исследований реакций окислительного присоединения трифламида **1** к непредельным субстратам в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI) мы изучили взаимодействие трифламида с 1,5-гексадиеном. Реакция протекает в мягких

условиях в мягких условиях (в MeCN при охлаждении). Были получены два продукта с общим препаративным выходом 91%. Продукты были разделены методом колоночной хроматографии и идентифицированы как 2,5-бис-(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил) пирролидин **46** и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан **47** [334], присутствующие, по данным ЯМР ^{1}H реакционной смеси, в соотношении 3:2 (Схема 202):

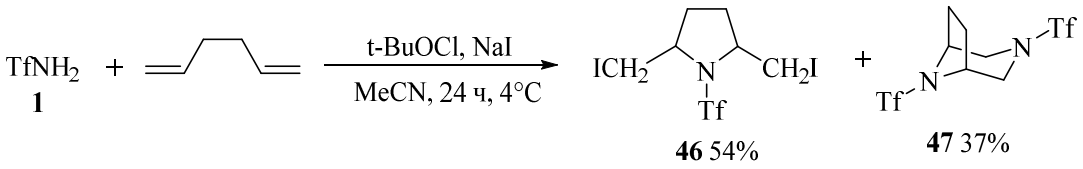


Схема 202

Спектры ЯМР ^{1}H данных продуктов имеют одинаковое количество сигналов, но отличаются тем, что сигналы пирролидина **46** уширены за счет гибкости пятичленного кольца, в то время как для жесткой бициклической структуры **47** сигналы узкие и хорошо разрешены [334]. Структура бицикла **47** подтверждается наличием сигналов двух различных групп CF_3 в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F. Окончательно строение бициклического продукт **47** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 11) [334, 335]:

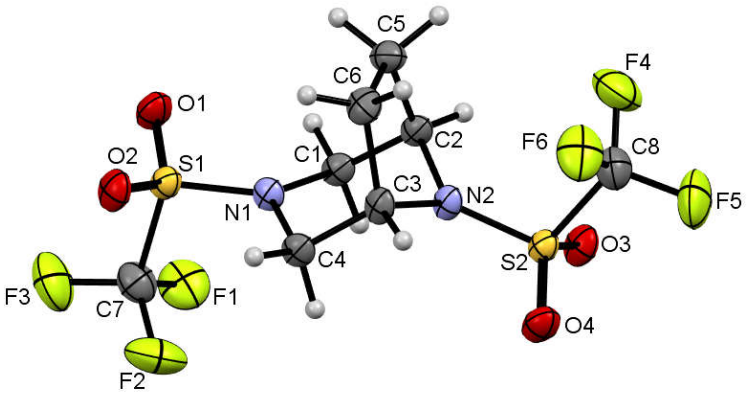


Рис. 11. Структура молекулы 3,8-бис-(трифторметилсульфонил)--3,8-диазабицикло[3.2.1]октана **47**.

В молекуле соединения **47** длины связей и валентные углы соответствуют обычным значениям (табл. 4).

Таблица 4. Избранные длины связей и валентные углы в молекуле **47**

C1 - N1	1.483(3)	C1 - C2	1.519(3)
C2 - N2	1.483(3)	C2 - C5	1.532(4)
C3 - N2	1.482(2)	C3 - C4	1.519(3)
C3 - C6	1.540(4)	C4 - N1	1.482(3)
C5 - C6	1.543(4)	C7 - S1	1.834(3)
C8 - S2	1.829(3)	N1 – S1	1.587(2)
N2 - S2	1.574(2)	O1 - S1	1.421(2)
O2 - S1	1.417(2)	O3 - S2	1.418(2)
O4 - S2	1.417(2)		

N1 - C1 - C2	107.4(2)	N2 - C2 - C1	106.0(2)
N2 - C2 - C5	102.7(2)	C1 - C2 - C5	112.5(2)
N2 - C3 - C4	105.6(2)	N2 - C3 - C6	102.4(2)
C4 - C3 - C6	112.4(2)	N1 - C4 - C3	108.0(2)
C2 - C5 - C6	105.2(2)	C3 - C6 - C5	105.0(2)
C4 - N1 - C1	116.3(2)	C4 - N1 - S1	121.0(1)
C1 - N1 - S1	120.8(2)	C3 - N2 - C2	104.5(2)
C3 - N2 - S2	126.1(2)	C2 - N2 - S2	127.3(1)

Образование бициклического продукта **47** является первым примером однореакторной сборки 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанового каркаса [334]. Можно предложить два механизма образования продукта бициклизации **47** – через 2,5- (путь **А**) или 1,6-циклоприсоединение (путь **Б**) промежуточно образующегося N-иодтрифламида к 1,5-гексадиену на первой стадии [334] (Схема 203):

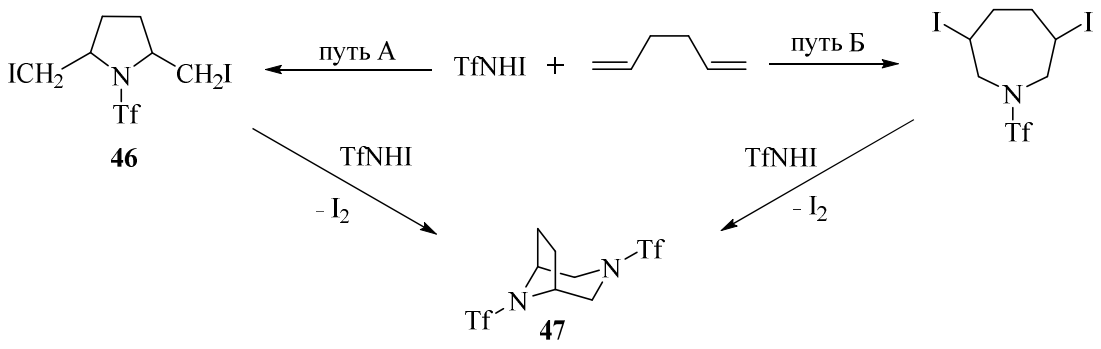


Схема 203

В случае варианта **А** формирование бицикла **6** возможно только при условии *цис*-расположения двух иодометильных групп в 2,5-бис(иодометил)-1- (трифторметилсульфонил)пирролидине. В связи с этим, установление

структуры соединения **46** представляло особый интерес. Специальный эксперимент показал, что соединение **46** не реагирует с трифламидом в присутствии *t*-BuOCl+NaI в ацетонитриле [334]. И действительно, методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что соединение **46** имеет две иодметильные группы в *транс*-положении по отношению к гетероциклическому кольцу (рис. 12):

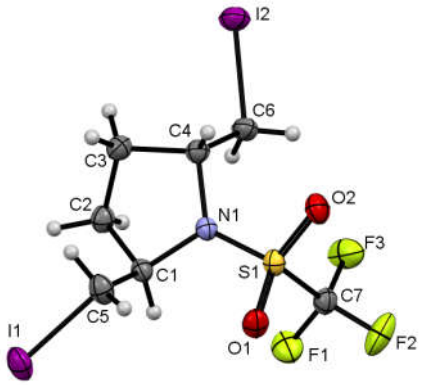


Рис. 12. Структура молекулы *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **46**.

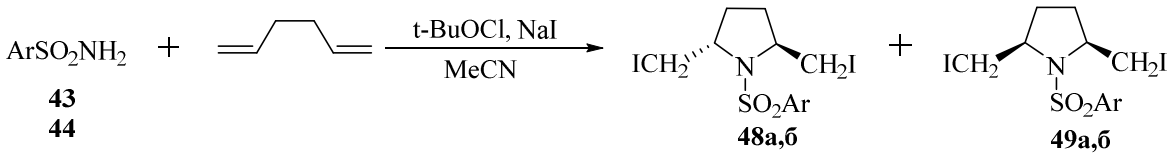
В молекуле соединения **46** длины связей и валентные углы отвечают обычным значениям (табл. 5).

Таблица 5. Избранные длины связей и валентные углы в молекуле **47**

C1 - N1	1.497(7)	C1 - C2	1.514(8)
C1 - C5	1.520(8)	C2 - C3	1.520(9)
C3 - C4	1.523(9)	C4 - N1	1.504(7)
C4 - C6	1.509(8)	C5 - I1	2.146(7)
C6 - I2	2.150(6)	N1 - S1	1.584(5)
O1 - S1	1.424(5)	O2 - S1	1.416(5)
N1 - C1 - C2	101.0(5)	N1 - C1 - C5	110.9(5)
C2 - C1 - C5	113.2(6)	C1 - C2 - C3	103.5(5)
C4 - C3 - C2	104.2(5)	N1 - C4 - C6	110.4(5)
N1 - C4 - C3	101.2(5)	C6 - C4 - C3	114.5(6)
C1 - C5 - I1	110.4(4)	C4 - C6 - I2	111.1(4)
C1 - N1 - C4	112.4(4)	C1 - N1 - S1	122.8(4)
C4 - N1 - S1	124.7(4)	O2 - S1 - O1	122.4(3)
O2 - S1 - N1	109.2(3)	O1 - S1 - N1	110.3(3)
O2 - S1 - C7	105.2(3)	O1 - S1 - C7	102.0(3)
N1 - S1 - C7	106.2(3)		

Это объясняет, почему соединение **46** не реагирует с трифламидом, но не закрывает вопрос о том, каким образом образуется продукт **47** – путем **Б** или путем **А** через переходный *цис*-изомер **46** [334]. Решить вопрос установления пути протекания реакции образования бициклического продукта **47** помогли дополнительные эксперименты с участием аренсульфонамидов и метансульфонамида в присутствии 1,5-гексадиена [334].

Реакции с тозиламидом **43** и бензолсульфонамидом **44** протекают иначе, чем с трифламидом **1**. В обоих случаях были получены два продукта реакции практически в равных количествах (1:1.1 для **43** и 1:1.2 для **44**). Соединения были идентифицированы как *транс*- и *цис*-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(арилсульфонил)пирролидины **48**, **49** (схема 204):



Ar = p-Tol (**43**, **48а**, **49а** (81%); 6 ч, - 6°C
Ph (**44**, **48б**, **49б**, (80%); 24 ч, - 30°C

Схема 204

С аренсульфонамидами $ArSO_2NH_2$ (Ar = Ph, Tol) реакция останавливается на стадии образования *транс*- и *цис*-изомеров 2,5-бис-(иодометил)-1-(арилсульфонил)пирролидинов **48** и **49** (1:1). *Цис*-изомеры **48** и **49** не циклизуются до соответствующего 3,8-дизамещенного 3,8-диазабицикло[3.2.1]октана **47**. Смесь диастереомеров **48а** и **49а** разделяли методом колоночной хроматографии. Структуру **49а** определили методом рентгеноструктурного анализа [334].

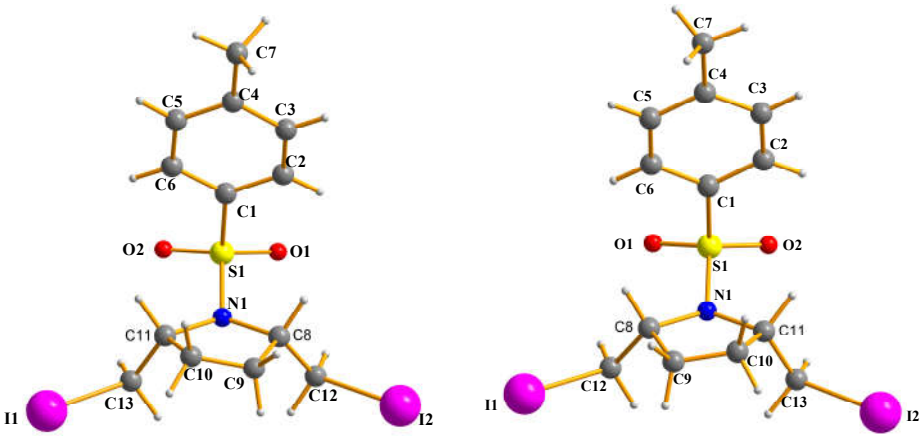


Рис. 13. Структуры энантиомеров *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)-пирролидина **49a**.

В молекуле **49a** длины связей и валентные углы отвечают обычным значениям (табл. 6).

Таблица 6. Избранные длины связей и валентные углы в молекуле **49a.**

C1 - S1	1.758(8)	C8 - N1	1.48(1)
C5 - C6	1.39(2)	C8 – C9	1.51(1)
C9 - C10	1.39(2)	C8 - C12	1.48(1)
C11 - N1	1.49(1)	C12 - I1	2.16(1)
C13 - I2	2.14(1)	N1 - S1	1.642(7)
O1 - S1	1.430(6)	O2 - S1	1.429(6)
C2 - C1 - S1	119.8(6)	C6 - C1 - S1	119.3(6)
N1 - C8 - C12	108.7(7)	N1 - C8 - C9	102.5(8)
C12 - C8 - C9	114.2(11)	C10 - C9 - C8	110.5(11)
C10 - C9 - C8	110.5(11)	C9 - C10 - C11	109.1(11)
C13 - C11 - N1	108.5(8)	C13 - C11 - C10	117.4(10)
N1 - C11 - C10	102.2(8)	C8 - C12 - I1	110.9(7)
C11 - C13 - I2	112.9(7)	C8 - N1 - C11	112.1(7)
C8 - N1 - S1	119.1(6)	C11 - N1 - S1	118.6(6)
N1 - S1 - C1	106.9(3)	O1 - S1 - C1	108.0(4)
O2 - S1 - C1	108.4(4)	N1 - S1 - C1	106.9(3)

Следует отметить, что вследствие непланарного строения пирролидинового кольца, соединение **49a** существует в кристалле в виде смеси энантиомеров (в растворе происходит колебательное усреднение сигналов) [334]. Спектры ЯМР ^{1}H *цис*- и *транс*-изомеров аналогичны в том, что оба представлены протонной системой ABX, но отличаются относительным положении

сигналов. В одном из изомеров сигналы разнесены на 1.2 м.д. (4.1÷2.9 м.д.), практически так же, как в соединении **46**. Для Ts-производного наблюдается сдвиг в сильное поле относительно продукта **46 (**Tf-производного) на 0.2 м.д. вследствие более слабых электороноакцепторных свойств Ts-группы относительно Tf-группы. Этот сравнительный анализ позволили приписать основному продукту структуру *транс*-изомера **48a**. Сигналы минорного продукта, *цис*-изомера **49a**, гораздо более приближены друг к другу (3.7÷3.3 м.д.). Сигналы группы CH_2CH_2 для *цис*-изомера **49a** хорошо разрешены и смещены в сильное поле относительно плохо разрешенных сигналов CH_2CH_2 для транс-изомера **48a**, который, как сказано выше, дает сигналы, близкие к соответствующим плохо разрешенным сигналам *транс*-изомера 5 (Рис. 14):

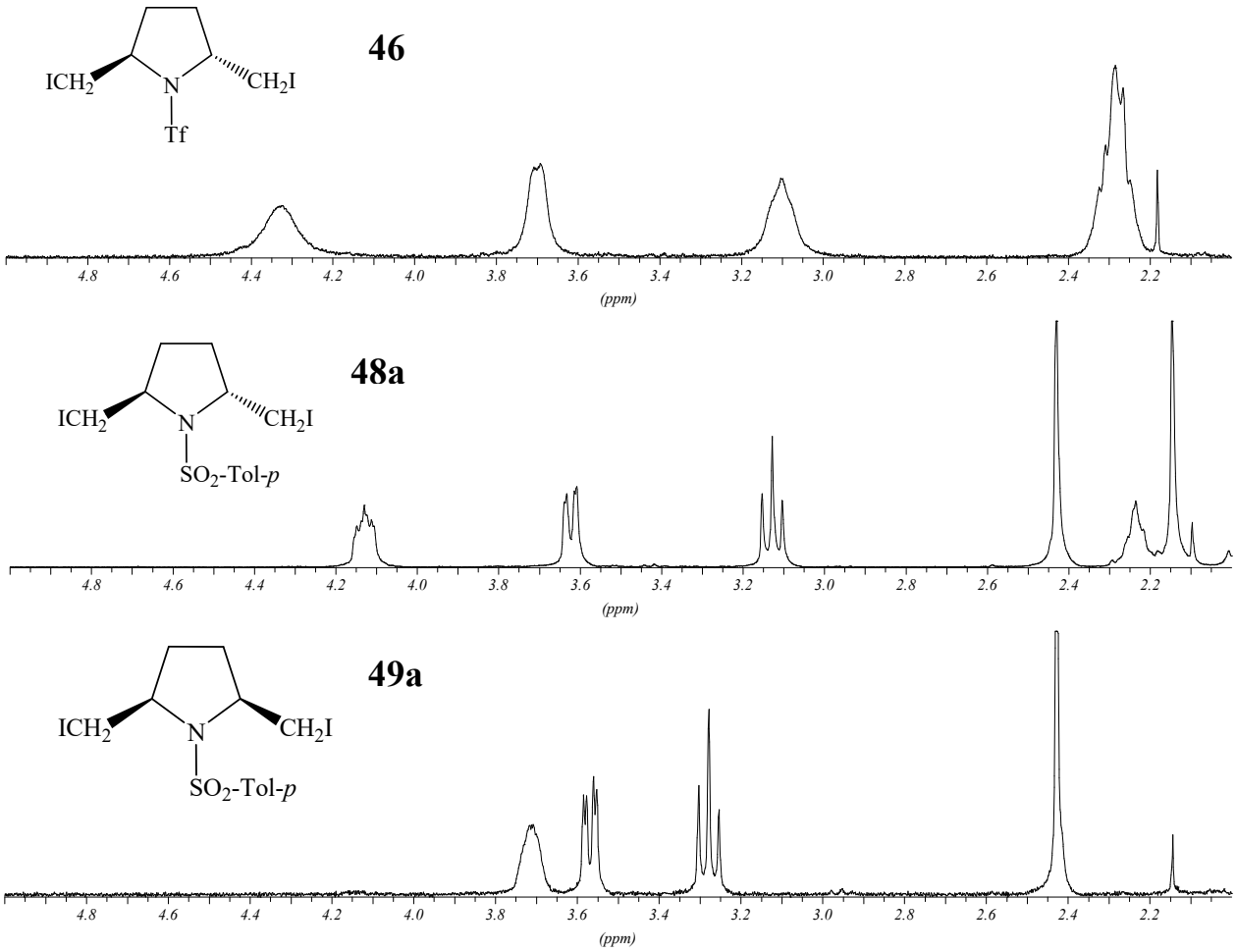


Рис. 14. Спектры ЯМР ^{1}H *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **46**, *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)пирролидина **48а** и *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)пирролидина **49а**.

Диастереомеры $PhSO_2$-замещенного пирролидина **48б** и **49б** не удалось разделить методом колоночной хроматографии, поэтому отнесение сигналов было сделано на основе сопоставления сигналов смеси диастереомеров в ^{1}H ЯМР спектрах с их Ts-замещенными аналогами **48а** и **49а**. Сигналы основного *транс*-диастереомера **48б** также разнесены на 1.2 м.д. (4.2÷3.0 м.д.), как и в случае с **48а**, тогда как для минорного *цис*-диастереомера **49б** они практически совпадают с соответствующими сигналами **49а** (Рис. 15):

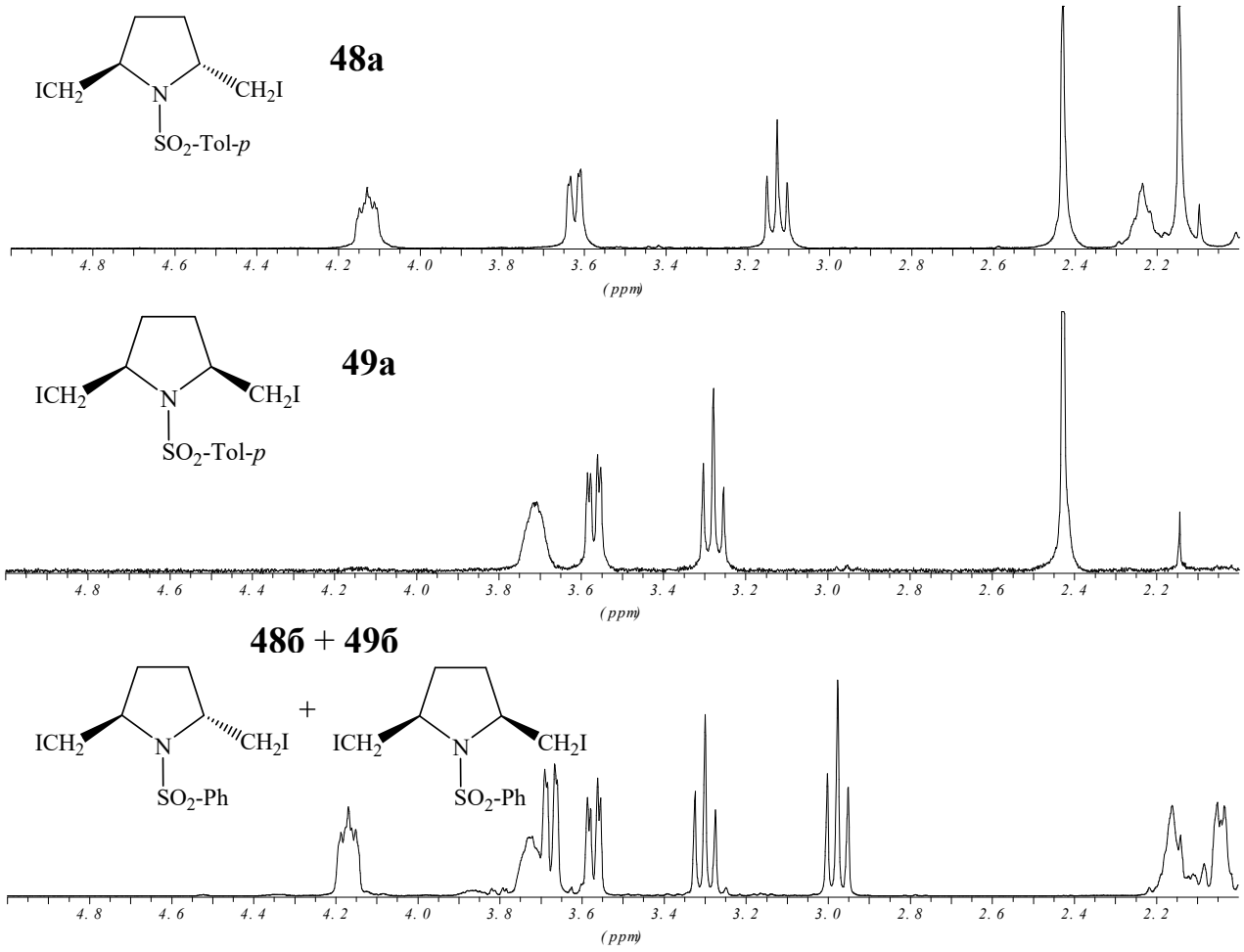


Рис. 15. Спектры ЯМР ^{1}H *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)пирролидина **48а**, *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)пирролидина **49а** и смеси *транс*- и *цис*-изомеров 2,5-бис(иодметил)-1-(фенилсульфонил)пирролидина **48б**, **49б**.

В реакциях с аренсульфонамидами не образуется никаких бициклических продуктов, аналогичных **47**. Более того, специальный эксперимент показал, что ни один из изомеров 2,5-бис(иодметил)-1-(тозил)пирролидина **48а**, **49а** не реагирует с трифламидом в окислительных условиях. ^{1}H ЯМР анализ остатка реакционной смеси показал наличие непрореагировавшего трифламида и изомеров **48а**, **49а** в том же соотношении, что было введено в реакцию [334]. Формально, данный факт можно считать аргументом против образования соединения **47** по пути **А** (схема 203) и в пользу альтернативного маршрута, например, пути **Б** на схеме 203 [334]. Однако, наличие в качестве продуктов обоих изомеров **48** и **49** в реакции 1,5-гексадиена с аренсульфонамидами **43**, **44** делает маловероятным любой механизм образования бицикла **47**, протекающий без участия *цис*-изомера **46**. Скорее всего, отсутствие продуктов бициклизации, аналогичных **47** с участием аренсульфонамидов следует рассматривать как проявление различий в реакционной способности между трифламидом и другими сульфонамидами [336]. Следует отметить, что никаких превращений в реакции с метансульфонамидом не наблюдалось. Как подчеркивалось в работе [9], даже небольшая разница в электроноакцепторной способности заместителя при сульфогруппе сульфонамида может привести к принципиальным изменениям в реакционной способности RSO_2NH_2, и, в частности, это проявляется в разных направлениях реакций при взаимодействии с непредельными субстратами в одной и той же окислительной системе [286, 289]. В обзоре [9] также было высказано предположение, что, вследствие воздействия такого сильного акцептора как сульфонильная группа, у сульфонамидов возникает такой порог реакционной

способности, за которым даже удаленное и тем самым ослабленное влияние таких групп, как CF_3, может вызывать наблюдаемые радикальные изменения в направлении протекания химических реакций. Учитывая все вышеизложенное, можно предположить следующий механизм образования продуктов моно- и бициклизации, как показано на схеме 205 [334]:

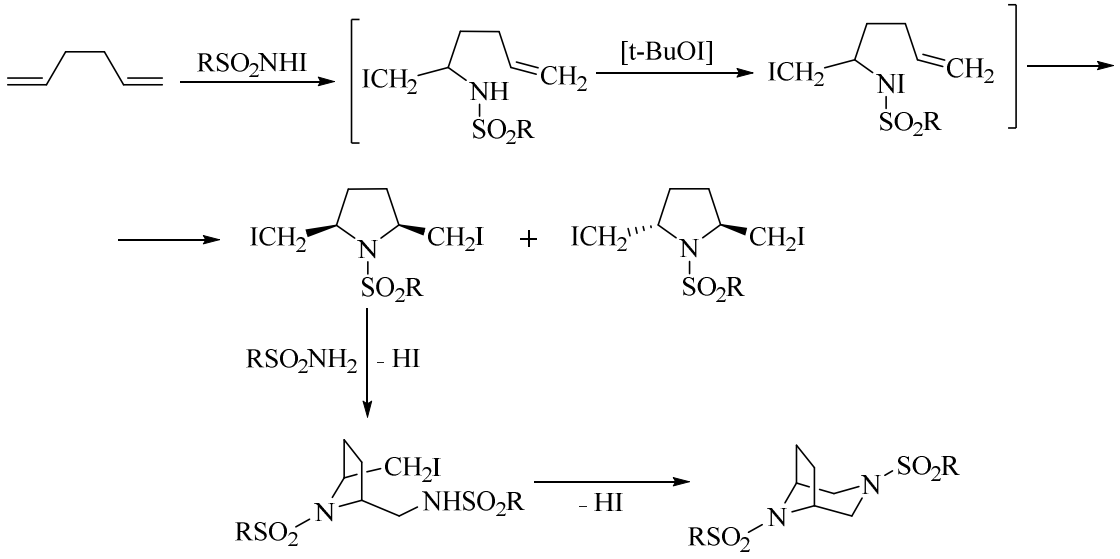


Схема 205

Инертность метансульфонамида **45** в рассматриваемых условиях, по-видимому, является результатом проявления его более слабых электрофильных свойств по сравнению аренсульфонамидами или трифламидом. Стоит отметить, что алкансульфонамиды в реакциях окислительного сульфонамидирования используются гораздо реже, чем аренсульфонамиды [286, 337, 338] и демонстрируют более низкие выходы [286]. Отсутствие бициклических продуктов в реакциях 1,5-гексадиена с аренсульфонамидами **43**, **44** и пассивность пирролидинов **48** и **49** в отношении трифламида в рассматриваемых условиях дают основания предполагать, что реакции замещения атомов иода очень чувствительны к электроноакцепторным свойствам группы RSO_2 в молекуле 1,5-бис(иодметил)-1-(сульфонил)пирролидинов. Наконец, отмеченная инертность *транс*-*N*-трифторметилсульфонилпирролидина **46** к трифламиду **1** указывает на то, что последние два этапа замещения атома иода и циклизация

определенным образом взаимосвязаны (схема 205), в противном случае мы должны были обнаружить продукты моно- или дизамещения трифламидом **1** атома иода в соответствующих пирролидинах **48**, **49**.

Стоит отметить, что при анализе литературы нам удалось обнаружить всего несколько примеров реакций сульфонамидов с соединениями, содержащими 1,5-диеновый фрагмент. Так, катализируемое солями золота(I) гидроаминирование 1,5-гексадиенов приводит к смеси *цис*- и *транс*-аддуктов в соотношение 1:1,7 (Схема 206) [336]:

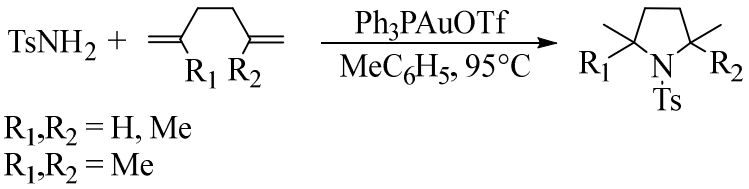


Схема 206

В качестве еще одного примера приведем образование 2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонана, которое будет описано ниже [339] в рамках настоящей работы. Продукт содержит пирролидиновый фрагмент, полученный в результате реакции окислительного трифламидирования 1,5-циклооктадиена (циклического аналога 1,5-гексадиена).

N-Сульфонилзамещенный пирролидиновый фрагмент входит в состав противомигреневого препарата алмотриптан [340], а 2,5-дизамещенные пирролидины, как структурная единица, присутствуют во многих природных соединениях [341], фармацевтических препаратах [341, 342], лигандах переходных металлов [343-345] и катализаторах для асимметрического синтеза [346, 347].

Самым доступным методом получения, например, 3-алкилиденовых производных является использование 1,4-дизамещённых субстратов, которые уже имеют в своей структуре двойные связи и могут реагировать с некоторыми доступными аминами и амидами [348] (Схема 207):

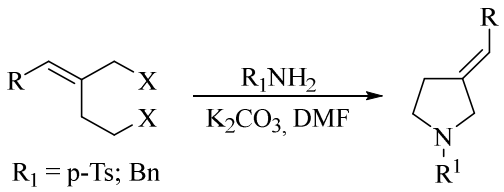


Схема 207

В литературе описан ряд методов синтеза 2,5-дизамещенных пирролидинов [349, 350] и N-сульфонилзамещенных пирролидинов путем тандемного S_N2-замещения/присоединения по Михаэлю [351] (Схема 208):

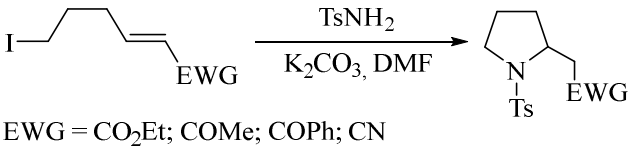


Схема 208

Также известны реакции метиленциклопропанов с тозиламидом, катализируемые $Sn(OTf)_2$ [13] или Au(OTf)–$Au(PPh_3)Cl$ [14] и протекающие через последовательное раскрытие кольца и внутримолекулярную циклизацию с участием сульфонамидной группы (Схема 209):

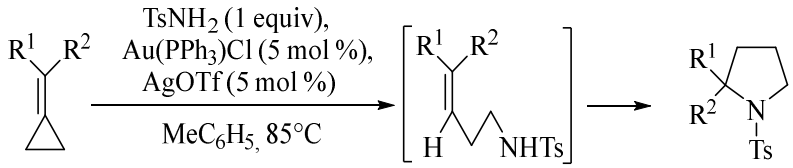


Схема 209

Для стереоселективного синтеза этих важных гетероциклических систем используется простая внутримолекулярная циклизация непредельных соединений, содержащих сульфонамидный компонент, в различных условиях. Так, например, иодциклизация энантиомерно чистых гомоалльных сульфонамидов даёт *транс*-2,5-дизамещённые 3-иодпирролидины с высокими выходом и селективностью [352] (Схема 210):

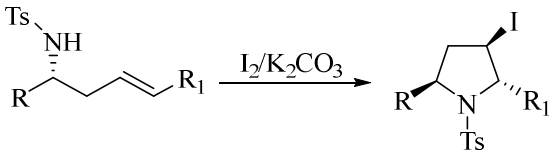


Схема 210

цис-Замещенные N-сульфинил- [353] и N-сульфонил-2,5-дизамещенные пирролидины [354] образуются стереоселективно при наличии оптически активного центра в молекуле в α- или γ-положении к двойной связи (Схема 211):

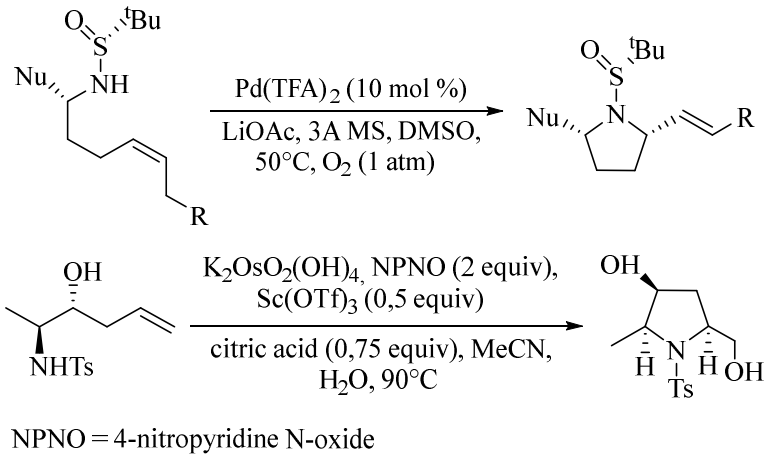


Схема 211

Взаимодействие α,ω-дизамещенного 2,6-октадиена с *n*-нозиламидом в присутствии комплекса иридия и хиральных фосфорамидитных лигандов идет с очень высокой энантиоселективностью (>99%) и умеренной диастереоселективностью [355] (Схема 212):

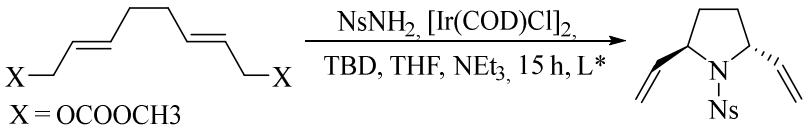


Схема 212

Все приведённые выше методы получения пирролидинов требуют либо функционализации сульфонамидной компоненты, либо предварительной подготовки субстрата. Кроме того, возможность осуществления реакции и ее селективность в большинстве случаев обеспечивается использованием катализаторов на основе тяжелых металлов.

В продолжение исследований реакций 1,5-гексадиена с сульфонамидами в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI) мы изучили взаимодействие с электронодефицитными аренсульфонамидами *n*-

$XC_6H_4SO_2NH_2$ [X = NO_2 **50**, Cl **51**,] [356] в указанной системе с целью сопоставления с описанными выше результатами по взаимодействию трифламида, тозиламида и бензолсульфонамида с 1,5-гексадиеном в тех же условиях [334]. В частности, было интересно установить, будет ли наиболее электронодефицитный аренсульфонамид **50** реагировать подобно трифламиду, т.е. с образованием бициклического продукта, дизамещенного 3,8-диазабицикло[3.2.1]октана **47** [347].

Взаимодействие 1,5-гексадиена с сульфонамидом **50** приводит к образованию *цис* и *транс*-изомеров 2,5-бис(иодметил)-1-[(*n*-нитрофенил)-сульфонил]пирролидина **52а, 53а** в отношении *цис*:*транс* = 1:3. Аналогично идет и реакция с сульфонамидом **51**. В этом случае *цис* и *транс*-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-[(*n*-хлорфенил)сульфонил]пирролидина **52б, 53б** образуются в эквимольном соотношении [356] (Схема 213):

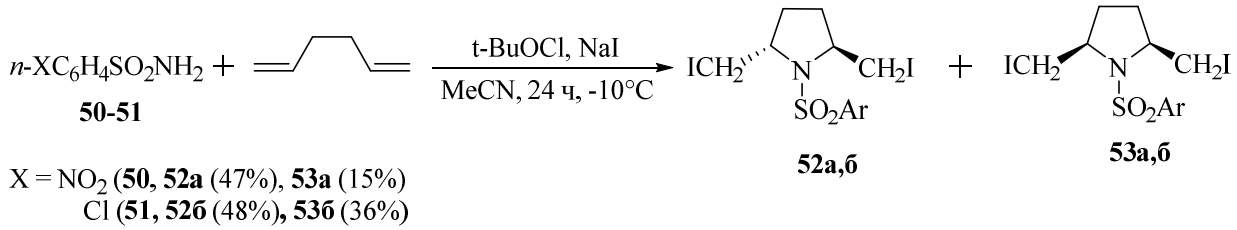


Схема 213

После очистки от продуктов осмоления на колонке с силикагелем, диастереомеры **52а** и **53а** были разделены благодаря их различной растворимости в изопропаноле, а диастереомеры **52б** и **53б** – путем дробной кристаллизацией из этилацетата. Строение диастереомеров было установлено сопоставлением их спектров со спектром 2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **46**, имеющего, по данным РСА, *транс* структуру. Полное подобие спектра этого соединения и спектров диастереомеров **53а** и **53б** позволяет приписать последним структуру *транс*-изомеров, а диастереомерам **52а** и **52б**, соответственно, структуру *цис*-изомеров (рис. 16) [356]. Правильность отнесения доказана результатами рентгеноструктурного анализа продукта **52б** (рис. 17). По данным РСА,

иодметильные заместители в **52б** находятся в *транс*-положении, в отличие от *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-тозилпирролидина **48a** [334]. Угол N1–S1–C3 равен 107.05º, что близко к значениям этого угла в подобных структурах [357-359]. Укороченные контакты (3.09–3.16 Å) наблюдаются между атомами иода и протонами CH_2 соседней молекулы. Длины связей и углы в пирролидиновом цикле молекулы **52б** приведены в табл. 7.

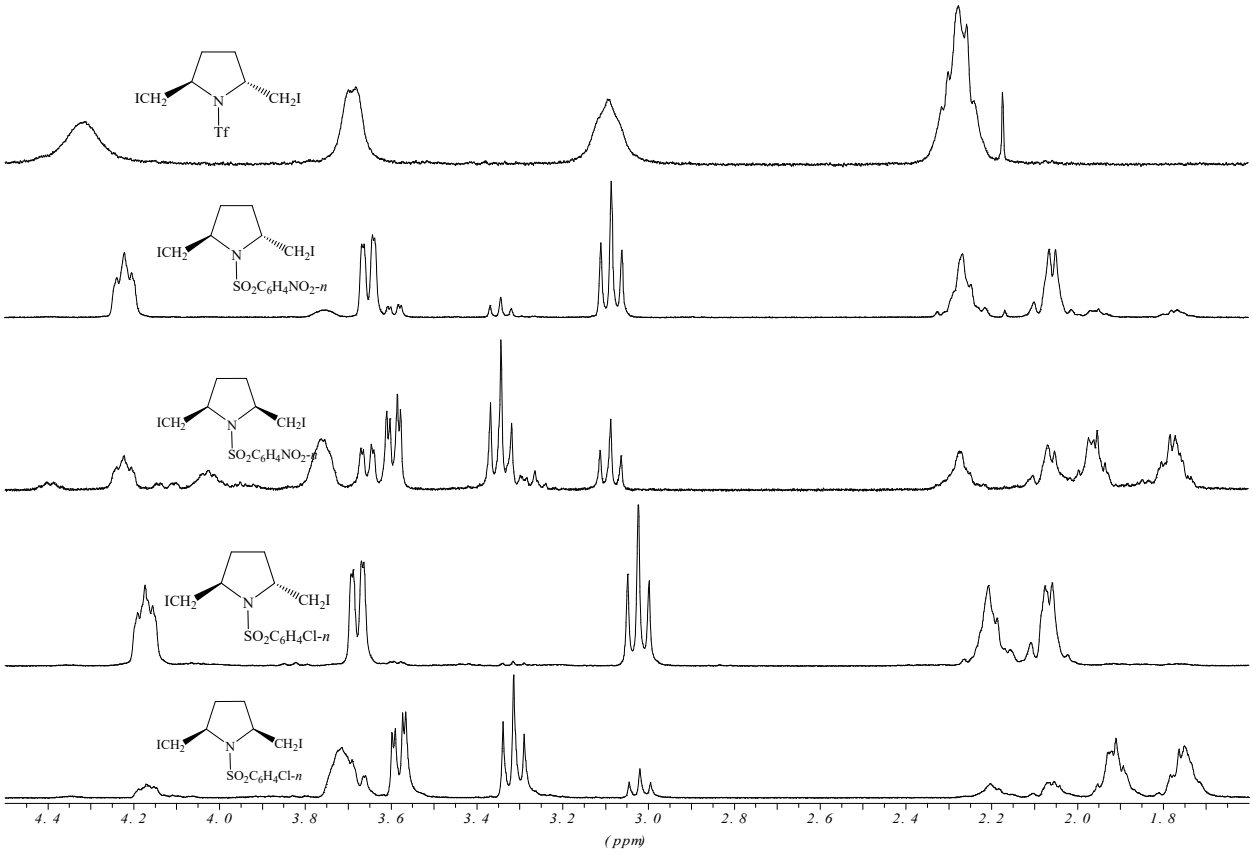


Рис. 16. Спектры ЯМР ^{1}H диастереомеров 2,5-бис(иодметил)-N-(сульфонил)-пирролидинов. В спектрах **52-53** имеются сигналы второго диастереомера.

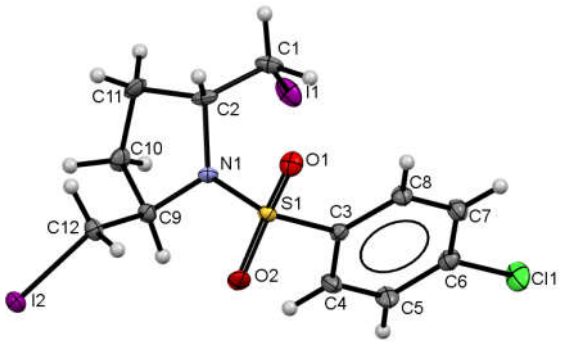


Рис. 17. РСА *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-[(4-хлорфенил)сульфонил]-пирролидина **52б**

Таблица 7. Длины связей, валентные и торсионные углы в пирролидиновом цикле в **52б**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, град	Торсионный угол	θ, град
I1–C1	2.161	C2–N1–C9	113.8	O1–S1–N1–C9	–147.1
Cl1–C6	1.739	C2–N1–S1	123.1	O2–S1–N1–C9	–16.4
S1–C3	1.763	C9–N1–S1	122.7	C3–S1–N1–C9	97.8
N1–C2	1.481	C2–C1–I1	115.6	C9–N1–C2–C1	–127.0
N1–C9	1.487	N1–C2–C1	115.1	S1–N1–C2–C1	60.2
I2–C12	2.159	N1–C2–C11	102.2	C9–N1–C2–C11	0.0
C9–C10	1.528	C1–C2–C11	116.3	S1–N1–C2–C11	–172.8
C2–C11	1.537			I1–C1–C2–N1	66.9
C10–C11	1.539			I1–C1–C2–C11	–52.5

Бициклические продукты, аналоги 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октана, который образуется в реакции трифламида с 1,5-гексадиеном наряду с *транс*-пирролидином [334], в реакциях с исследованными аренсульфонамидами не образуются. Установлено также, что синтезированные *цис*-изомеры, которые подготовлены пространственно для циклизации в 3,8-диазабицикло[3.2.1]октаны, не реагируют с трифламидом в используемых окислительных условиях. Анализ спектров ЯМР ^{1}H реакционных смесей показал присутствие непрореагировавших *цис*-изомеров **53а** и **53б** в том же соотношении с *транс*-изомерами **52а** и **52б**, что и в их смеси, взятой в реакцию. Поскольку различия в электронных эффектах *n*-$NO_2C_6H_4SO_2$ и CF_3SO_2 групп относительно невелики (σ_I = 0.61 и 0.71, соответственно [360]), то полученные данные подтверждают тезис о специфической реакционной способности трифламида **1** [9], отличной от таковой даже у наиболее близкого к нему электронодефицитного *n*-нитробензолсульфонамида **50** [356].

Таким образом, реакция 1,5-гексадиена с трифламидом в присутствии окислителя дает *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)-пирролидин **46** и 3,8-бис(трифторметилсулфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]-октан **47**, тогда как с менее электрофильными аренсульфонамидами реакция останавливается на стадии образования изомерных 2,5-бис(иодметил)-1-(арилсульфонил)пирролидинов **48-49**, **52-53** [334, 356]. Предполагаемый

механизм включает образование *цис*- и *транс*-изомеров 2,5-бис(иодметил)-1-(органилсульфонил) пирролидинов. *транс*-Изомер является конечным продуктом в реакциях трифламида и аренсульфонамидов, в то время как *цис*-изомер, в зависимости от заместителя при сульфонильной группе может участвовать в образовании бициклического продукта. Реакция с трифламидом представляет собой первый пример однореакторной сборки 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанового каркаса [334].

2.2.2.2. Присоединение трифламида или аренсульфонамидов к производным 1,3-бутадиенов

Данный раздел посвящен реакциям сульфонамидирования и гетероциклизации сопряженных линейных диенов – 2,3-диметилбута-1,3-диена, 2,5-диметилгекса-2,4-диена, 1,4-дифенилбута-1,3-диена, 1,1,4,4-дифенилбута-1,3-диена в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI) в ацетонитриле.

Азиридины являются важными структурными элементами во многих биологически активных молекулах и являются ценными субстратами для синтеза многочисленных азотсодержащих соединений [361]. Соединения, имеющие в своей структуре азиридиновое кольцо, найдены во многих природных продуктах и обладают противоопухолевым, противомикробным действием и проявляют другие виды биологической активности [362]. N,N',N''-Триэтиленфосфорамид и N,N',N''-триэтилентиофосфорамид, имеющие три азиридиновых кольца в молекуле, известны как алкилирующие агенты и используются при терапии злокачественных опухолей [363].

Как было сказано выше [289, 292, 295, 334, 339, 356, 364-369], мы изучали реакции трифламида с рядом с алкенов и диенов, и одной из задач нашего исследования было получение N-трифлилазиридинов, но ни одно из этих превращений не привело к данным продуктам. До опубликования результатов, изложенных в данной главе, единственным вариантом синтеза N-трифлилазиридинов было использование имино-λ^3-броманов $CF_3SO_2N{=}BrC_6H_4CF_3$ в качестве азиридинирующих реагентов [370, 371].

Однако, эти реакции применялись исключительно к алкенам. Стоит отметить, что имино-λ^3-броман $CF_3SO_2N{=}BrC_6H_4CF_3$ устойчив только на холоду и его приготовление требует наличия специальных реагентов, таких как *n*-трифторметилфенил(дифтор)-λ^3-броман [370-372]. Стоит отметить, что известен метод синтеза N-трифторметилсульфонилзамещенных азиридинов путем дегидратации *β*-аминоспиртов ангидридом трифторметансульфоновой кислоты [373].

Потенциально, как показывает анализ литературы [116, 219, 374-376], реакция окислительного присоединения трифламида к 1,3-диенам может протекать в нескольких направлениях: окислительное 1,2-присоединение к одной или двум двойным связям, гетероциклизация с образованием 3-пирролина (2,5-дигидро-1*H*-пиррола) или азиридинирование по одной или двум двойным связям. Однако, как будет как показано ниже, реакция селективно приводит к продуктам последовательной гетероциклизации, имеющим 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексановую структуру и содержащим конденсированные азиридиновые и пирролидиновые кольца.

3,6-Диазабицикло[3.1.0]гексановый каркас присутствует в структуре многих противоопухолевых препаратов и антибиотиков, производных митомицина [377-380]. Как и в случае с митомицином С, синтез бициклического соединения с конденсированными азиридиновыми и пирролидиновыми циклами, представляют собой сложную многостадийную задачу [381], требует использования труднодоступных субстратов и, зачастую, жестких условий реакции. Один из первых синтезов таких структур был реализован путем взаимодействия N-арилмалеимидов с арилазидами с образованием соответствующих 2,4-диоксо-3,6-диазабицикло [3.1.0] гексанов [382] (Схема 214):

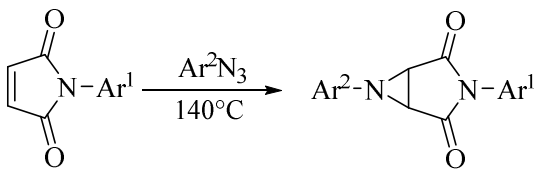


Схема 214

Попытка восстановления карбонильных групп до соответствующих метиленовых под действием $LiAlH_4$ приводит к образованию продуктов гидролиза и лишь к следовым количествам целевых продуктов, в то время как обработка $NaBH_4$ дает целевые бициклические продукты [383] (Схема 215):

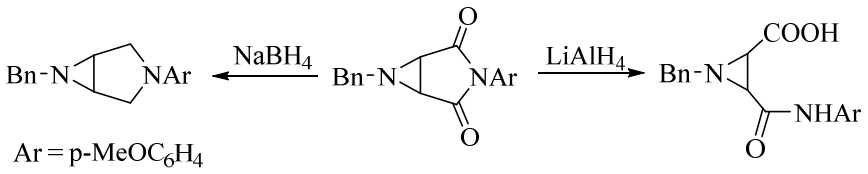


Схема 215

Реакция арилазидов с 3-пирролинами после элиминирования молекулы азота дает 6-арил-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексаны с хорошим выходом [384] (Схема 216):

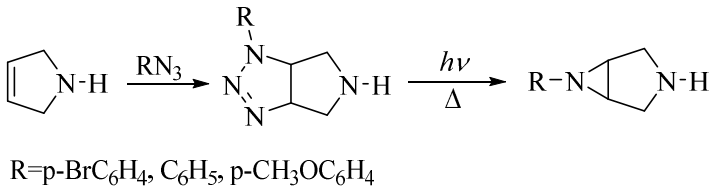


Схема 216

Другой подход основан на использовании 3-пирролинов, которые не являются легкодоступными реагентами. Например, известна реакция эпоксидирования N-бензоил-3-пирролина трифторнадуксусной кислотой до N-бензоил-3,4-эпоксипирролидина, который последовательно обрабатывают азидом натрия и метансульфохлоридом MsCl с образованием эфира метансульфоновой кислоты. Далее продукт восстановливают $LiAlH_4$ в присутствии Co(II) с образованием 3-бензил-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексана с общим выходом 60%. Если использовать систему $NaBH_4$/Co(II), то образуется 3-бензоил-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексаном с выходом 68% [385, 386]. Характер заместителей при атоме азота в 3-пирролине не влияет на ход реакции [387] (Схема 217):

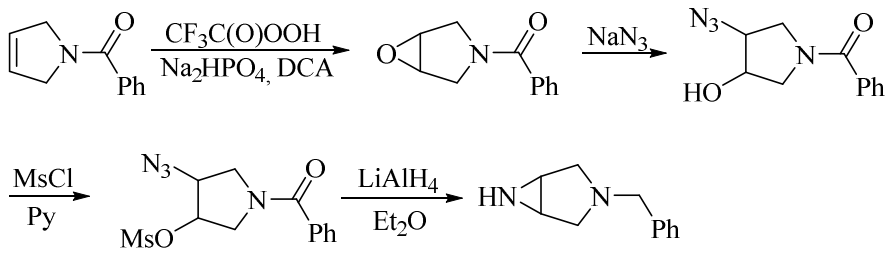


Схема 217

Далее продукты, как правило, обрабатывают ацилгалогенидами, получая 6-ацилпроизводные [386-388]. Аналогичные методики синтеза 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанов из 3-пирролинов использовались и в более поздних работах. Для синтеза 6-диазабицикло[3.1.0]гексанового каркаса формирование азиридинового фрагмента в молекуле можно осуществлять классическим способом путем преобразования азидной группы в амидную с последующей обработкой MsCl в пиридине и дальнейшего элиминирования MsOH под действием основания [389] (Схема 218):

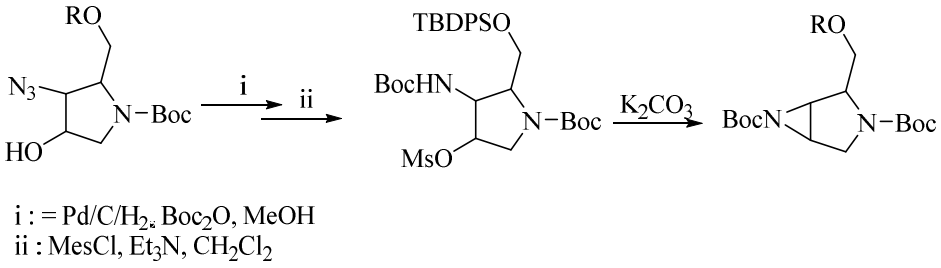
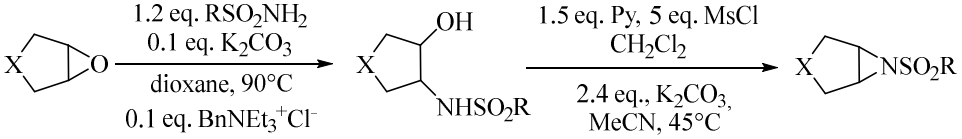


Схема 218

Если преобразовывать азидную группу в N-алкиламинную или карбаматную, то нет необходимости получать мезилат-производное и дегидратация N-метиламинопроизводного можно осуществлять напрямую с выходом 76%, используя систему $Ph_3P/CCl_4/Et_3N$ [390]. Дегидратация бензилкарбаматов осуществляется в присутствии Ph_3P и DIAD в ТГФ [391]. Если в субстрате присутствует эпоксидный фрагмент, то он может быть раскрыт непосредственно сульфонамидом как источником азота в присутствии основания. В этом случае на второй стадии также необходимо образование мезилат-производного, которое под действием K_2CO_3 в MeCN

дает целевой продукт, имеющий N-арилсульфонилазиридиновый фрагмент в молекуле [392, 393] (Схема 219):



X=CH_2, O, TsN, BocN, 2,4,6-$iPr_3C_6H_2SO_2N$
R=4-MeC_6H_4, 2-ClC_6H_4, 3-ClC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2,4,6-$Me_3C_6H_4$, 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$

Схема 219

С литийорганическими реагентами 3,6-бис(арилсульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексаны дают продукты раскрытия как азиридинового, так и пирролидинового кольца с образованием ациклических бис(бисарилсульфонамидов) [394]. Таким образом, как видно из приведенных выше примеров, даже самый простой синтез 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанов представляет собой 3-ступенчатый синтез, основанный на последовательной функционализации 3-пирролин-производных.

Проведенное нами исследование позволило предложить простой одно-реакторный синтез 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанового каркаса, основанный на реакции трифламида **1** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI). Реакция с 2,3-диметилбута-1,3-диеном протекает в мягких условиях и приводит к единственному продукту – 2,4-диметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексану **54** с выходом 80% [395] (Схема 220):

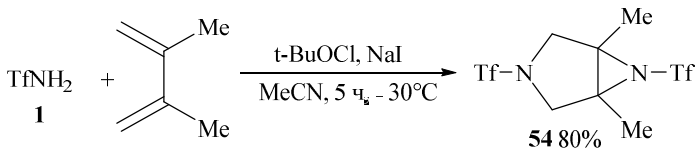


Схема 220

Проведение реакции при комнатной температуре или при охлаждении до 0°C приводит к сильному осмолению реакционной смеси. Строение **54** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{19}F. Спектр ЯМР ^1H соединения **54** дает сигналы 1,5-метильных групп при 1.7 м.д. и два дублета

метиленовых протонов при 3.5 и 4.2 м.д.. Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы атомов углерода CH_3-групп при 12.8 м.д., CH_2-групп при 54.3 м.д. и четвертичных атомов углерода при 61.7 м.д., а также два CF_3 сигнала при 119.5 и 120.9 м.д. Наличие двух различных трифторметилсульфонильных групп подтверждается также наличием двух сигналов в спектре ЯМР ^{19}F. Состав продукта подтвержден данными элементного анализа. Окончательно структура соединения **54** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 18):

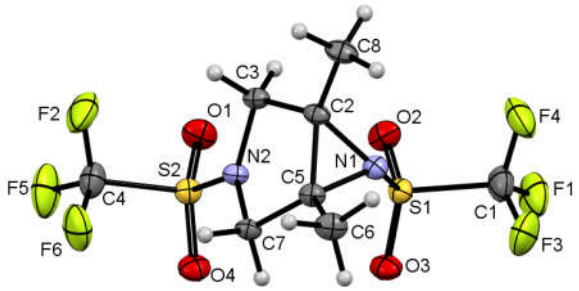


Рис. 18. Структура молекулы 2,4-диметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазибицикло[3.1.0]гексана **54**.

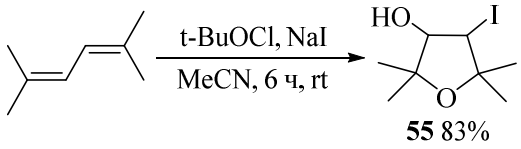
В молекуле **54** длины связей и валентные углы соответствуют обычным значениям (табл. 8).

Таблица 8. Избранные длины связей [Å] и валентные углы [°] в молекуле **54**.

S1 – O3	1.413(2)	N1 – C5	1.481(3)
S1 – N1	1.611(2)	N2 – C7	1.474(3)
S2 – O1	1.413(2)	C2 – C8	1.497(3)
S2 – N2	1.589(2)	C2 – C3	1.507(3)
C5 – C7	1.508(3)	C2 – C5	1.504(3)
C5 – C6	1.501(3)		
O3 – S1 – O2	121.0(1)	O3 – S1 – N1	111.6(1)
O2 – S1 – N1	112.8(1)	O3 – S1 – C1	106.1(2)
O2 – S1 – C1	104.5(2)	N1 – S1 – C1	97.4(2)
O1– S2 - O4	121.6(1)	O1 – S2 – N2	109.9(1)
O4 – S2 – N2	109.8(1)	O1– S2 – C4	105.6(2)
O4 – S2 – C4	104.7(2)	N2 – S2 – C4	103.5(1)

C5 – N1 – C2	61.0(1)	C5 –N1 – S1	129.1(1)
C2 – N1 – S1	129.1(2)	C7 – N2 – C3	111.1(2)
C7 – N2 – S2	123.6(1)	C3 – N2 – S2	123.7(1)

Реакцию трифламида **1** с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном проводили как при комнатной температуре, так и при охлаждении до –30 °С. При комнатной температуре никакие фторсодержащие продукты обнаружены не были; единственным продуктом, выделенным с выходом 83%, по данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C и элементного анализа был 4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ол **55**. Трифламид в данном превращении не участвует [395] (Схема 221):



55 83%

Схема 221

Спектр ЯМР ^{1}H соединения **55** дает расщепленные сигналы протонов метиновых групп в виде дублета дублетов при 4.2 (CHOH) и дублета при 4.1 м.д. (CHI), сигнал OH и четыре сигнала метильных групп в диапазоне 1.4–1.2 м.д. Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы при 85.7 м.д. (CHOH) и 41.0 м.д. (CHI), четыре сигнала метильных групп при 29.9–23.7 м.д. и два сигнала четвертичных атомов углерода при 80.3 и 78.5 м.д. Большая константа J_{CHCH} в соединении **55** (10.4 Гц), позволяет предположить *транс*-расположение групп OH и атома иода в молекуле. Состав **55** подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения [395].

Иначе идет реакция при более глубоком охлаждении реакционной смеси. При –30 °С были выделены 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметил-сульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексан **56** с выходом и смесь диастереомеров 3-иод-4-хлор-2,2,5,5-тетраметил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **57** в соотношении 1:1. Состав и структура соединений **56** и **57** доказаны методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C,

^{19}F, двумерной ЯМР-спектроскопия (COSY, HMBC, HSQC), масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и элементного анализа [395] (Схема 222):

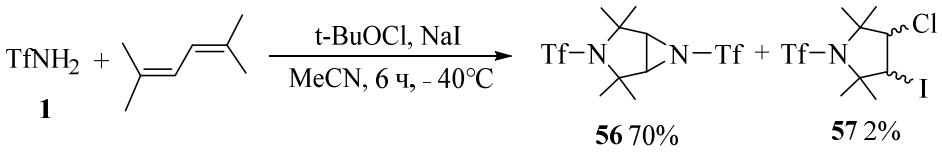


Схема 222

Структура **56** установлена по наличию сигнала CH-протонов при 3.6 м.д. и двух сигналов диастереотопных метильных групп при 1.6 и 1.7 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H. Спектр ЯМР ^{13}C с развязкой от протонов дает два квартета метильных групп при 23.6 и 27.4 м.д., дублет метиновых атомов углерода при 80.3 м.д., синглет четвертичного углерода при 69.2 м.д., и два квартета CF_3-групп при 119.1 и 123.9 м.д., которым соответствуют два сигнала в спектре ЯМР ^{19}F. Наличие азиридинового фрагмента подтверждает константа $^{1}J_{CH}$ в метиновой группе, равная 186.1 Гц, лежащая в диапазоне 170–190 Гц, характерном для азиридинов, [288, 396, 397], в то время как в пиперазинах (которые можно считать димерами азиридинов) эти константы лежат в диапазоне 140–160 Гц [289]. Структура продукта **56** была однозначно доказана с помощью метода РСА [395] (Рис. 19):

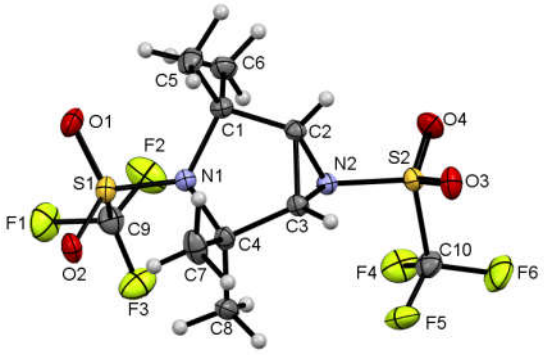


Рис. 19. Структура молекулы 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметил-сульфонил)-3,6-диазибицикло[3.1.0]гексана **56**.

В молекуле соединения **56** длины связей и валентные углы отвечают обычным значениям (табл. 9).

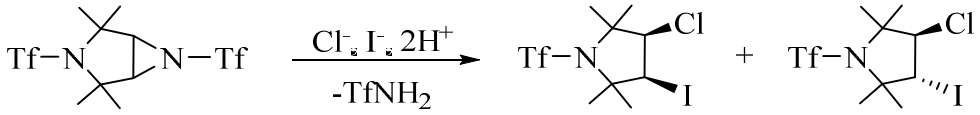
Таблица 9. Избранные длины связей [Å] и валентные углы [°] в молекуле **56**.

S1 – O1	1.420(2)	S2 – O3	1.423(2)
S1 – O2	1.427(2)	S2 – O4	1.425(2)
S1 – N1	1.592(2)	S2 – N2	1.631(2)
S1 – C9	1.849(3)	S2 – C10	1.828(3)
C1 – N1	1.527(3)	C4 – N1	1.525(3)
C1 – C2	1.504(4)	C2 – C3	1.465(4)
C3 – C4	1.511(4)	C2 – N2	1.509(3)
C3 – N2	1.505(3)		
S1 – N1 – C1	122.4(2)	S1 – N1 – C4	122.7(2)
S2 – N2 – C2	114.3(2)	S2 – N2 – C3	116.9(2)
N2 – C2 – C3	60.8(2)	N2 – C3 – C2	61.1(2)

Хотя продукт **56** является мезосоединением, то есть содержит два хиральных центра (атомы углерода азиридинового кольца) и является ахиральным из-за наличия зеркальной плоскости симметрии, проходящей через атомы S1–N1–N2–S2, существовала вероятность, что в одной из зеркальных форм группы CF_3 ориентированы в противоположном направлении. Правильная конфигурация структуры **56**, показанная на рис. 19, была установлена с помощью параметра FLACK, используемого в методе РСА для определения абсолютной конфигурации соединения [395]. Измеренная методом HRMS точная масса соединения **56** составила 404.0292 (вычислено 404.0290).

Попытки вырастить кристалл соединения **57**, пригодный для РСА, не имели успеха. Тем не менее, наличие двух пар сигналов CH-протонов равной интенсивности с так называемым «эффектом крыши» вицинальных протонов (более выраженным для дублетов при 4.13 и 4.27 м.д. и менее явно – для сигналов при 3.99 и 4.37 м.д., J=12.2 Гц) и восемь сигналов метильных групп (два из них перекрываются) в спектре ЯМР ^{1}H, а также два сигнала групп CHCl, два сигнала групп CHI, четыре сигнала четвертичных атомов углерода, восемь сигналов метильных групп в совокупности с двумя квартетами CF_3 в спектре ЯМР C^{13}, которым отвечают два сигнала одинаковой интенсивности в

спектре ЯМР ^{19}F, однозначно указывают на образование эквимолярной смеси (3*R*,4*R*)(3*S*,4*S*)/(3*R*,4*S*)(3*S*,4*R*) диастереомеров соединения **57**. В спектре ЯМР [^{1}H–^{13}C] HSQC наблюдаются кросс-пики между протонами CHI при 4.37 и 4.13 м.д. и атомами углерода этих групп при 40.0 и 40.4 м.д., а также между протонами CHCl при 4.27 и 3.99 м.д. и соответствующими атомами углерода при 70.0 и 71.4 м.д. Стоит отметить, что понижение температуры реакции до –40 °C позволяет увеличить выход продукта **56** до 70% и резко снизить выход **57** до следовых количеств [395]. Это позволяет предположить, что продукт **57** образуется в результате нуклеофильной атаки азиридинового кольца анионами Cl^- или I^- [398], присутствующими в реакционной смеси, которая сопровождается раскрытием азиридинового цикла [395] (Схема 223):



56 **57**-3*R*,4*S* **57**-3*R*,4*R*

Схема 223

Также была изучена реакция 2,3-диметилбута-1,3-диена с бензолсульфонамидом **44** и тозиламидом **43**. Реакция проводилась как при комнатной температуре, так и при охлаждении реакционной смеси до –30 °C [395]. Однако, в отличие от реакции с трифламидом, которая дает гетероциклы **54** или **56-57**, взаимодействие 2,3-диметилбута-1,3-диена с бензолсульфонамидом **44** и тозиламидом **43** не зависит от температуры и не приводит к продуктам гетероциклизации. С выходом 79% образуются лишь линейные продукты окислительного 1,4-присоединения **58** и **59** [395] (Схема 224):

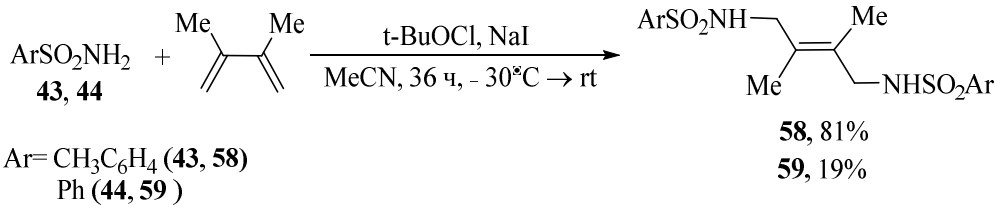


Схема 224

Симметричная структура соединений **58** и **59** подтверждается наличием только одного набора сигналов: дублетов протонов групп CH_2 при 3.4 м.д., сигналов метильных групп при двойной связи при 1.5 м.д., а также сигналов NH-протонов при 6.4 м.д. **58** и 4.4 м.д. **59** в спектре ЯМР ^1H и соответствующих им сигналов при 46 м.д. (CH_2) и 17 м.д. (CH_3), а также сигнала олефиновых атомов углерода при 129 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C. Наличие симметрично замещенной двойной связи подтверждается появлением полосы поглощения при 1660 $см^{-1}$ в спектре КР, отсутствующего в ИК спектре. Для продукта **58** структура была подтверждена с помощью РСА (рис. 20):

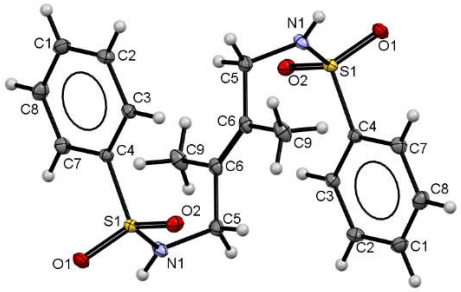


Рис. 20. Структура молекулы *N*,*N'*-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-ди(фенилсульфонамида) **58**.

В молекуле соединения **58** длины связей и валентные углы соответствуют обычным значениям (табл. 10).

Таблица 10. Избранные длины связей [Å], валентные углы [°] в молекуле **58**.

S1 – O2	1.4383(9)	S1 – O1	1.4425(8)
S1 – N1	1.616(1)	S1 – C4	1.768(1)
C1 – C2	1.387(2)	C1 – C8	1.394(2)
C6 – C9	1.508(2)	C7 – C8	1.389(2)
C5 – C6	1.515(2)	C6 – C6	1.343(2)
N1 – C5	1.481(2)	C2 – C3	1.395(2)
O2 – S1 – O1	119.41(6)	O2 – S1 – N1	107.57(5)
O1 – S1 – N1	105.96(5)	O2 – S1 – C4	107.67(5)
O1 – S1 – C4	106.26(5)	N1 – S1 – C4	109.76(5)
C5 – N1 – S1	119.79(8)	C3 – C4 – S1	119.73(8)
C7 – C4 – S1	118.79(8)	N1 – C5 – C6	114.27(9)

Механизмы реакции сульфонамидов **1**, **43** и **44** с 1,3-диенами должны быть схожи до определенной точки на поверхности потенциальной энергии, после которой реакции расходятся на два независимых пути, первый из которых приводит к внутримолекулярной гетероциклизации до 3-пирролинов (с трифламидом), а второй – к линейным аддуктам (с аренсульфонамидами), как показано ниже (Схема 225):

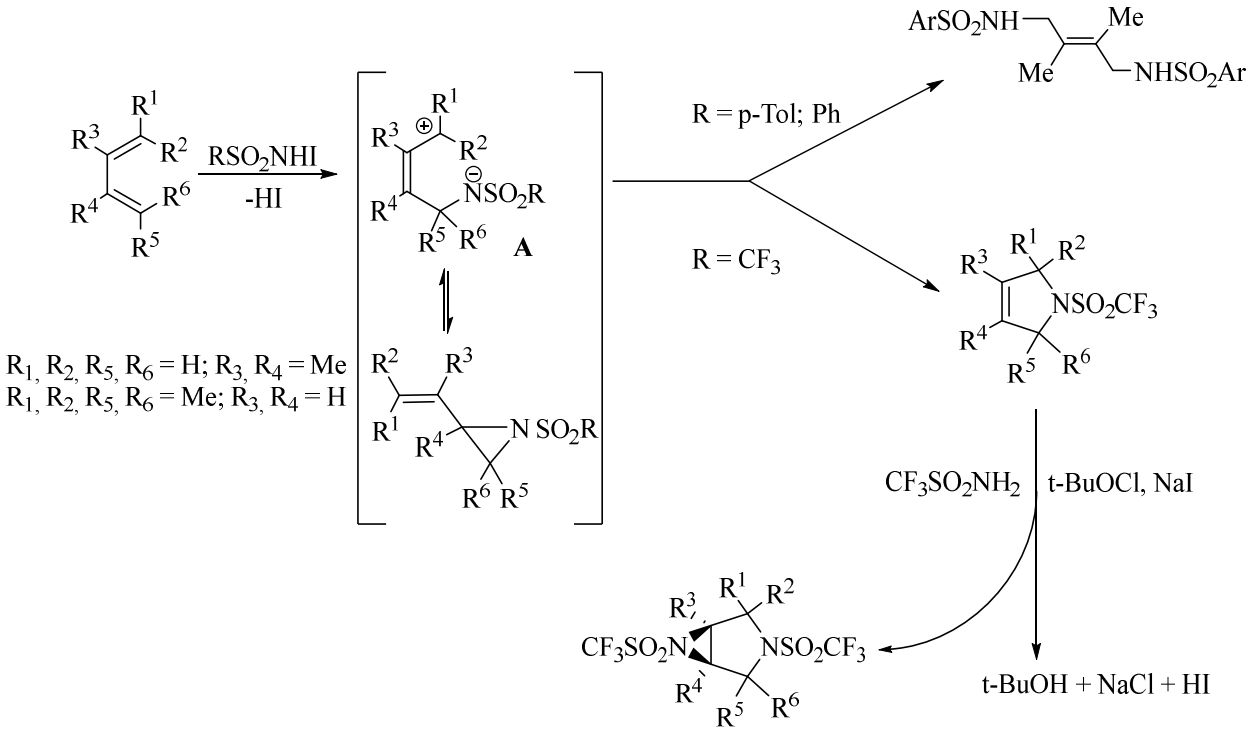


Схема 225

Нельзя исключать равновесие между цвиттер-ионом **A** и винил-азиридином, поскольку время образования этих интермедиатов остается под вопросом. Для производных трифламида дальнейшее азиридинирование 3-пирролинов приводит к образованию 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанов **54** и **56**.

Формированию линейных или циклических продуктов предшествует образование иодониевых интермедиатов путем электрофильного иодирования двойных связей в присутствии RSO_2NHI, как предполагалось выше для реакции трифламидирования циклических диенов [364, 367] или реакций иодаминирования алкенов в присутствии $TsNNaCl + I_2$ [116]. Образование 3-пирролинов может идти непосредственно через 1,4-присоединение, либо через

1,2-присоединение с последующей перегруппировкой образующегося 2-винилазиридина [395]. Однако, главный вопрос, на который необходимо ответить, это причины различной реакционной способности трифламида и аренсульфонамидов. Мы считаем, что основной причиной является разница в основности и нуклеофильности атома азота. Вследствие более сильного электроноакцепторного эффекта для группы CF_3, основность азота в интермедиате **A** на схеме 225 (R=CF_3) должна быть ниже, чем для R=Ar. Это согласуется с разницей в значених pK_a трифламида (6.33 в воде, [399], 9.7 в ДМСО [400]) и аренсульфонамидов (16.1 у $PhSO_2NH_2$ и 16.3 у $TsNH_2$ в ДМСО [401]). Это подтверждается и расчетами MP2/6-311G**. Для анионов $CF_3SO_2NH^-$ и $PhSO_2NH^-$ заряды по Малликену q_{NH} равны соответственно 0.579 и 0.624. На первый взгляд, нуклеофильность, как и энергия ВЗМО должна понижаться вследствие влияния группы CF_3. И действительно, $E_{ВЗМО}$ для $CF_3SO_2NH^-$ и $PhSO_2NH^-$ равны 0.224 и 0.189 эВ соответственно. Однако более тщательный анализ показывает, что, в то время как в анионе $CF_3SO_2NH^-$ около 40% ВЗМО локализовано на атоме азота, в $PhSO_2NH^-$ это значение существенно ниже, 28%, и следующая занятая орбиталь, в значительной степени (23%) также локализована на атоме азоте и имеет энергию 0.235 эВ, то есть лежит ниже, чем ВЗМО в $CF_3SO_2NH^-$. Это позволяет предположить, что для R=CF_3 на схеме 225 интермедиат **A** может быть более склонным к образованию связи N–C и продуктов гетероциклизации, в то время как более основные и менее нуклеофильные интермедиаты с R=Ar более склонны к протонированию и образованию диаддуктов **58**, **59**.

Таким образом, нами показано, что взаимодействие замещенных бута-1,3-диенов с сульфонамидами в окислительных условиях сильно зависит от заместителя при сульфонильной группе и условий реакции. С трифламидом образуются бициклические аддукты, содержащие как азиридиновые, так и пирролидиновые фрагменты, с конденсированными гетероциклами в молекуле. С аренсульфонамидами образуются исключительно продукты

окислительного 1,4-присоединения, содержащие два аренсульфонамидных остатка в молекуле. Описанные реакции принципиальным образом отличаются от взаимодействия сульфонамидов с сопряженными диенами, которые направлены в сторону 1,2-присоединения с образованием 2-алкенилазиридинов [374, 375] или 1,4-присоединения с образованием 3-пирролинов [219, 376].

Интересные результаты были получены при изучении реакций трифламида и нозиламида с фенилзамещенными бутадиенами в системе (*t*-BuOCl + NaI). С 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном образуются продукты гетероциклизации – замещенные N-сульфонилпирролидины. Реакция с трифламидом идет в две стадии: на первом этапе происходит 1,4-цикло-присоединение с образованием 2,5-дифенил-1-(трифторметилсульфонил)-3-пирролина, с последующим его иодтрифламидированием и образованием N-(4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин-3-ил)трифламида **60** (Схема 226):

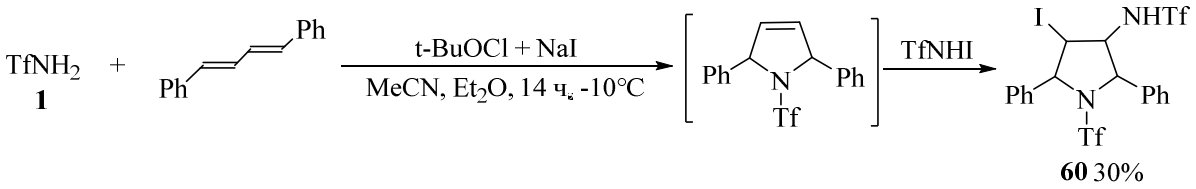
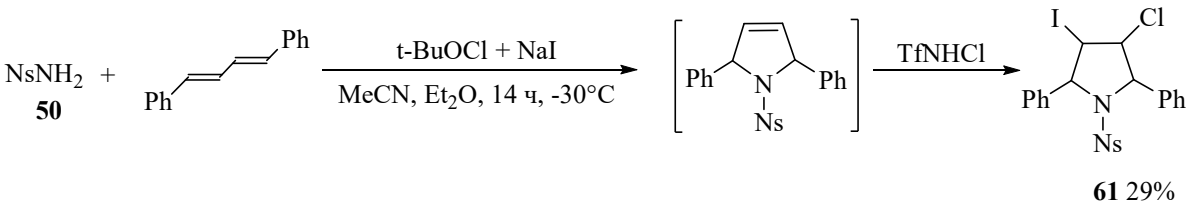


Схема 226

Соединение **60** имеет четыре хиральных центра и может существовать в виде восьми диастереомеров. Однако продукт образуется в виде смеси лишь двух диастереомеров, что подтверждается наличием только двух наборов сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C, а также двух сигналов в спектре ЯМР ^{19}F в соотношении ~7:3. К сожалению, получить кристалл, пригодный для РСА, не удалось [402]. Для сравнения также была проведена реакция 1,4-дифенил-1,3-бутадиена с нозиламидом **50**, который из аренсульфонамидов наиболее близок по NH-кислотности к трифламиду [pK_a 9.48 ($NsNH_2$) и 6.33 ($TfNH_2$)]. В этом случае образуется единственный продукт, который также имеет структуру

пирролидина **61**, но отличается от продукта **60** тем, что имеет атом хлора вместо трифламидной группы в кольце [402] (Схема 227):

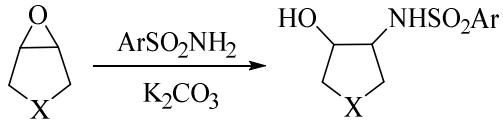


61 29%

Схема 227

Образование аналогичных продуктов, содержащих как атомы иода, так и атомы хлора, было описаны выше [395]. Состав и структура продукта **61** подтверждены данными элементного анализа, HRMS и ЯМР-спектроскопии. Спектр ЯМР ^{1}H содержит триплеты групп CHI и CHCl при 4.43 и 4.64 м.д., два дублета неэквивалентных метиновых протонов в группах CHPh при 5.31 и 5.40 м.д., и сигналы 14-ти фенильных протонов в области 7.2–8.1 м.д. Спектр ЯМР ^{13}C содержит сигналы при 30.4 м.д. (CI), 69.9 м.д. (CCl), 74.1 и 75.5 (CPh), и ароматических атомов углерода при 123–149 м.д. Заслуживает внимания высокая стереоселективность реакции – образование одного из восьми возможных диастереомеров. Его конфигурация не установлена, поскольку не удалось вырастить кристалл, пригодный для РСА, однако по данным спектроскопии ЯМР значения вицинальных констант H-H, равные 6.4 и 4.3 Гц для CH-протонов в положениях 2 и 5, позволяют предполагать, как наиболее вероятную, структуру с *цис*-ориентацией двух фенильных групп. Отметим, что это согласуется с преимущественным образованием *цис*-пирролина в реакции 1,4-дифенил-1,3-бутадиена с TsN=IPh в присутствии Cu(hfacac)$_2$ [376]. Кроме описанной выше гетероциклизации 2,3-диметибута-1,3-диена, приводящей к пирролидиновым продуктам, содержащим N-трифторметилсульфонильную группу [395], нами найдено несколько вариантов химических превращений, приводящих к пирролидинам, содержащим амидный или сульфонамидный фрагмент в положении *3* гетероциклического кольца [402]. Одной из таких реакций является раскрытие оксиранового цикла в эпоксипроизводном

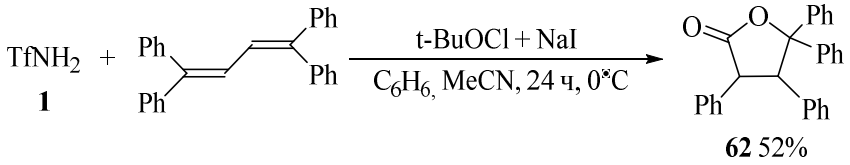
пирролидина с последующим ацилированием ацилгалогенидами с образованием 3-ацилпирролидинов [385-388]. Эпоксидное кольцо также может раскрываться сульфонамидами в присутствии оснований [392, 393] (Схема 228):



X = CH_2, O, BocN, $ArSO_2N$.

Схема 228

По аналогии со схемой 227, в реакции трифламида **1** с 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диеном можно было ожидать образования N-(4-иод-2,2,5,5-тетрафенил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин-3-ил)трифламида, либо одного из его изоэлектронных аналогов с иной комбинацией электроотрицательных групп (NHTf, Cl, I, OH) в положениях 3 и 4 пирролидинового цикла [402]. Однако, единственным продуктом, выделенным из реакционной смеси, оказался 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3H)-он **62** – продукт окислительной гетероциклизации диена с миграцией нескольких фенильных групп (Схема 229):



62 52%

Схема 229

Структура продукта **62** подтверждена данными ИК, ^{1}H, ^{13}C ЯМР спектроскопии и данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 21, табл. 11):

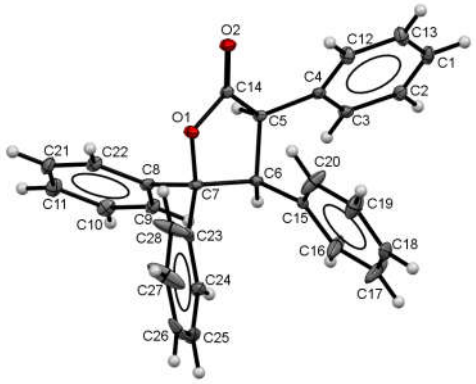


Рис. 21. Структура молекулы 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3H)-она **62**.

Таблица 11. Избранные длины связей [Å], валентные углы [°] в молекуле **62**.

Связь	Å	Валентный угол, °		Торсионный угол, °	
O1-C14	1.358(3)	C14-O1-C7	110.57(19)	C13-C1-C2-C3	0.9(4)
O2-C14	1.202(3)	C2-C1-C13	119.6(3)	C1-C2-C3-C4	-0.8(4)
C1-C13	1.393(5)	C1-C2-C3	120.2(3)	C2-C3-C4-C12	0.0(4)
C2-C3	1.387(4)	C2-C3-C4	120.9(3)	C2-C3-C4-C5	-179.5(2)
C3-C4	1.395(4)	C12-C4-C3	118.9(2)	C12-C4-C5-C14	7.5(4)
C4-C12	1.390(4)	C3-C4-C5	117.1(3)	C3-C4-C5-C14	-173.0(2)
C5-C14	1.511(3)	C12-C4-C5	124.0(2)	C15-C6-C7-O1	85.5(2)
O1-C7	1.474(3)	C14-C5-C4	118.8(2)	C5-C6-C7-O1	-35.8(2)
C1-C2	1.381(5)	C4-C5-C6	115.8(2)	C4-C5-C14-O2	30.5(4)
C4-C5	1.515(4)	C14-C5-C6	102.23(19)	C4-C5-C14-O1	-150.3(2)
C5-C6	1.554(3)	C15-C6-C5	113.3(2)	C2-C1-C13-C12	-0.3(4)
C6-C15	1.517(4)	C5-C6-C7	100.28(19)	C7-O1-C14-O2	177.3(2)
C6-C7	1.558(3)	O1-C7-C8	107.3(2)	O1-C7-C23-C28	9.4(4)
C7-C23	1.523(3)	O1-C7-C6	102.87(19)	C14-O1-C7-C23	145.2(2)
C8-C9	1.391(4)	O2-C14-O1	120.6(2)	C6-C5-C14-O2	159.3(3)
C9-C10	1.394(4)	O1-C14-C5	109.8(2)	O1-C7-C8-C22	-39.4(3)
C10-C11	1.388(4)	O1-C7-C23	108.1(2)	C12-C4-C5-C6	-114.7(3)

Элементарная ячейка содержит энантиомеры (3*S*,4*R*) и (3*R*,4*S*), что доказывает образование только одного из двух возможных диастереомеров. Отсутствие трифламидного остатка в молекуле могло бы являться

свидетельством того, что образование продукта **62** протекает без участия трифламида или его производных в реакции. Однако специальный холостой опыт в тех же условиях, но без добавления трифламида, привел к выделению из реакционной смеси исключительно исходного диена, что явно указывает на участие трифламида в реакции на схеме 229. Ниже представлен вероятный механизм образования продукта **62**, который включает электрофильное иодирование диена промежуточно образующимся в системе (*t*-BuOCl + NaI) и $CF_3SO_2NH_2$ N-иодтрифламидом [402] (Схема 230):

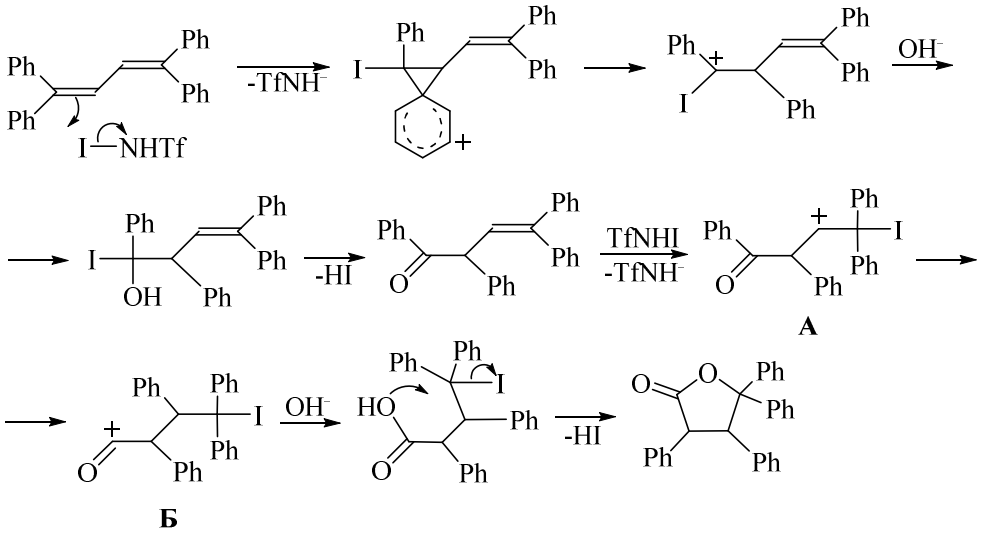


Схема 230

Перегруппировка катиона **А** в катион **Б** может происходить либо через 1,3-перегруппировку фенильной группы от карбонильной, либо через две последовательные 1,2-перегруппировки [402] (Схема 231):

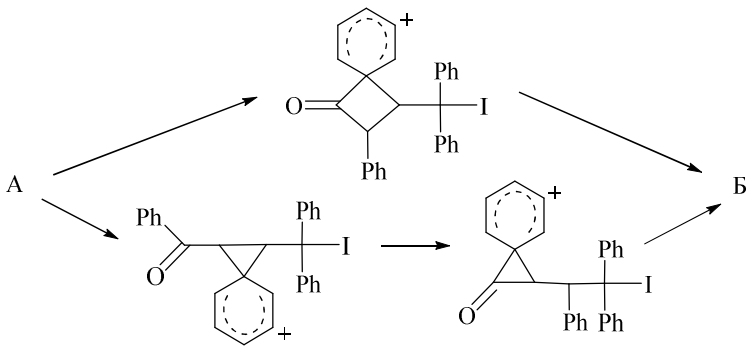


Схема 231

Перегруппировки с миграцией арильных и алкильных групп в катионах хорошо известны в литературе и восходят к пинакон-пинаколиновой или, в более общем смысле, из перегруппировки Вагнера-Меервейна. Например, в присутствии кислот, Ph_2CHCHO перегруппировывается в $PhCH_2C(O)Ph$ [403]. Несимметрично замещенные эпоксиды претерпевают раскрытие цикла в присутствии $InCl_3$ с последующей перегруппировкой, приводящей к образованию кетонов или альдегидов с количественным выходом [404]. Аналогично, вицинальные диолы подвергаются катализируемой железом или ванадием перегруппировке в соответствующие кетоны [405, 406] (Схема 232):

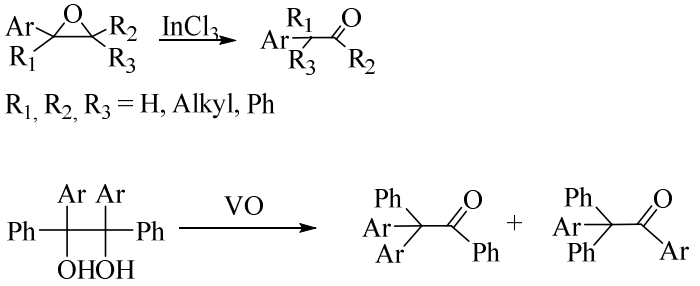


Схема 232

Механизм на схеме 233 позволяет объяснить различную реакционную способность фенилзамещенных диенов по отношению к трифламиду в окислительных условиях: для дизамещенного диена первично образующийся катион не претерпевает миграцию фенильной группы, поскольку при этом не образуется катион бензильного типа, как в случае с тетразамещенным диеном. Вместо этого катион **C** стабилизируется путем сопряжения с C=C связью таким образом, что на втором терминальном атоме углерода образуется положительный заряд, к которому присоединяется трифламидный остаток. Образующийся интермедиат претерпевает внутримолекулярную циклизацию с последующим иодамидированием [402] (Схема 233):

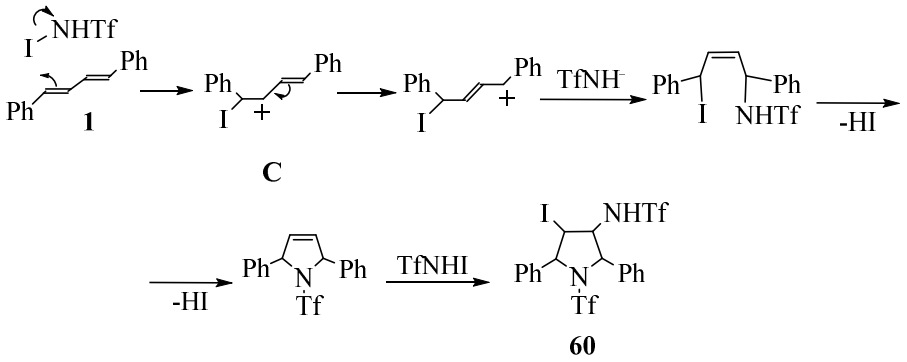


Схема 233

В отличие от реакции нозиламида с 1,4-дифенилбута-1,3-диеном, которая протекает аналогично взаимодействию с трифламидом, 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диен не реагирует с нозиламидом; при проведении реакции в тех же условиях из реакционной смеси были выделены только исходные соединения. Этот факт также можно объяснить в рамках схемы 233. С учетом более низкой кислотности $NsNH_2$ по отношению к $TfNH_2$, NsNHI является менее активным иодирующим агентом, чем TfNHI, который, с учетом более сильных стерических помех в тетразамещенном диене по сравнению с дизамещенным, может не вступать в реакцию [402].

Таким образом, реакция трифламида с 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) приводит к образованию 2,4-диметил- или 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)диазабицикло[3.1.0]гексанов **54** и **56**, имеющих в своей структуре конденсированные азиридиновый и пирролидиновый фрагмент. Взаимодействие протекает однореакторно в две стадии. Реакция 2,5-диметилгекса-2,4-диена с аренсульфонамидами $ArSO_2NH_2$ (Ar = Ph, Tol) останавливается на образовании продуктов окислительного 1,4-сульфонамидирования с образованием N,N'-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил) диарилсульфонамидов **58-59**, что является еще одним доказательством существенного различия между реакционной способностью трифламида и его арилзамещенных аналогов [395]. Реакции фенилзамещенных бута-1,3-диенов с сульфонамидами в окислительных условиях очень чувствительны к

количеству концевых фенильных групп субстрата и типу заместителя у атома серы в сульфонамиде. В то время как 1,4-дифенил-1,3-бутадиен вступает в реакции с сульфонамидами с образованием продуктов окислительного 1,4-циклоприсоединения **60-61**, 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиен инертен по отношению к нозиламиду. С трифламидом данный диен дает единственный продукт – замещенный тетрафенил-γ-бутиролактон **62**, образующийся путем последовательной миграции нескольких фенильных групп и последующей циклизации [402].

2.2.2.3. Взаимодействие трифламида с линейными гетеродиенами

В настоящем разделе изложены результаты исследования реакций трифламида с соединениями, содержащими, наряду с двойными связями, атом серы в различной степени окисления в системе (*t*-BuOCl + NaI).

Для сравнения с ранее рассмотренными диенами и оценки влияния наличия и природы гетероатома в молекуле диена на направление реакции, мы исследовали поведение трифламида в реакциях с различными серосодержащими диенами – диаллилсульфидом, дивинилсульфоном, дивинилсульфоксидом, дивинилсульфидом. Ранее реакции этих субстратов с сульфонамидами описаны не были. Также была изучена реакция с классическим для взаимодействий сульфонамидов в окислительных условиях субстратом - дифенилсульфидом.

В молекуле диаллилсульфида имеется три реакционных центра, по которым может осуществляться электрофильная атака: две π-связи C=C и атом S(II). Оказалось, что присутствие атома серы в молекуле диена принципиально меняет направление реакции по сравнению с ранее изученными диенами. Трифламид реагирует с диаллилсульфидом в указанной системе, образуя единственный продукт, *N*,*N*'-(дипроп-2-ен-1-ил-λ^4-сульфандиил)бис(трифламид) **63** с хорошим выходом. Соединение **63** представляет собой продукт присоединения двух трифламидных остатков по

атому серы с образованием двух новых $\sigma_{S\text{-}N}$ связей. Как показано на схеме 234 – реакция не затрагивает двойные связи диаллилсульфида [366] (Схема 234):

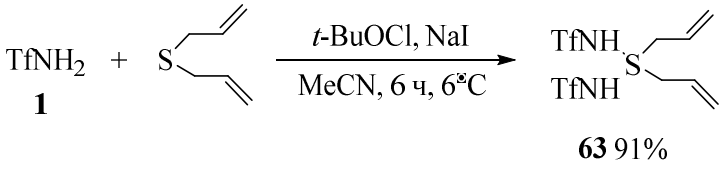


Схема 234

Строение продукта **63** доказано наличием в спектре ЯМР ^{1}H уширенного синглета групп NH при 6.8 м.д. и сигналов аллильных групп, смещённых в слабое поле относительно сигналов в диаллилсульфиде на 0.7 м.д. для ближайшей группы CH_2 и на 0.2 м.д. для более удалённой группы CH_2=CH [366]. Кроме того, сигнал группы CH_2 в соединении **63** проявляется в виде триплета, что обусловлено расщеплением его на протонах групп CH и NH с близкими константами, в отличие от сигнала этой группы в исходном диаллилсульфиде, где он имеет вид дублета. В спектре ЯМР ^{13}C, помимо квартета группы CF_3, имеются сигналы атомов углерода аллильных групп, значения которых смещены в слабое поле относительно сигналов в спектре ЯМР ^{13}C исходного диаллилсульфида на 13 м.д. для фрагмента CH_2 и на 2 м.д. для сигналов группы CH_2=CH. Кроме того, строение соединения **63** подтверждено данными ИК спектроскопии (наличие полосы поглощения ν_{NH} при 3317 см$^{-1}$) и элементного анализа [366].

Для понимания причин наблюдаемого неожиданного направления реакции был выполнен квантовохимический расчёт молекулы диаллилсульфида на уровне B3LYP/6-311G** и анализ структуры граничных орбиталей. Оказалось, что ВЗМО молекулы диаллилсульфида менее чем на 2% локализована на всех четырёх олефиновых атомах углерода, и более чем на 55% – на атоме серы. Это объясняет протекание электрофильной реакции окисления по атому серы без затрагивания двойных связей C=C [407].

Данные о λ^4-сульфанах в литературе весьма ограничены. Основные работы, посвященные соединениям тетракоординированной серы, имеющим

фрагмент N–S–N или N–S–O, приходятся на спироциклические λ^4-сульфаны, которые легко получаются из соответствующих 2,2'-дитиобензамидов [408-411] (Схема 235):

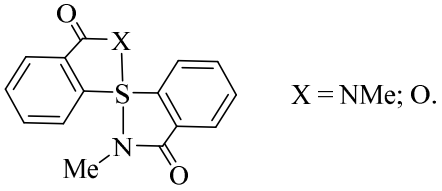


Схема 235

Кроме циклических λ^4-сульфанов, содержащих третичный амидный атом азота известны лишь *S,S*-диалкилсульфодиимины $R_2S(NH_2)_2$ (R=Me, Et), образующиеся по реакции хлорамина с диалкилсульфидами с последующей обработкой этилатом натрия [412].

Для производных трифламида известен лишь металлорганический 1-λ^4,2,4,3-тиадиазаплюмбетидин, образующийся при присоединении $(Ph)_4Pb$ к $(CF_3SO_2N=)_2S$ [413] (Схема 236):

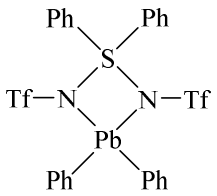


Схема 236

Данных об аналогах продукта **63** ациклического строения обнаружить не удалось, поэтому он может рассматриваться как первый представитель ациклических λ^4-сульфанов [366].

В развитие этих исследований с целью изучения влияния природы гетероатома и положения двойных связей мы также изучили взаимодействие трифламида **1** с дивинилсульфоном, -сульфоксидом и -сульфидом, в которых гетероатом не отделен от двойной связи метиленовым мостиком.

В литературе описаны реакции дивинилсульфона и -сульфоксида с аминами. Дивинилсульфон реагирует с первичными и вторичными *N*-

нуклеофилами по типу 1,5-гетероциклизации или двойного 1,2-присоединения [414, 415] (Схема 237):

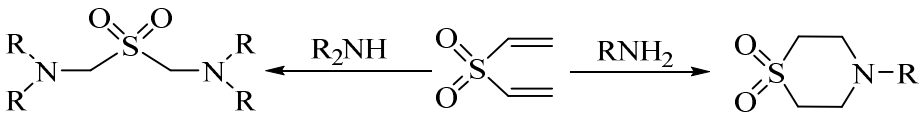


Схема 237

Дивинилсульфоксид реагирует аналогично, образуя 1,4-пергидротиазин 1-оксиды [416-418]. Из реакций с сульфонамидами известно лишь образование макроциклов при взаимодействии дивинилсульфона с *α,ω*-бис(тозил)амидами в присутствии избытка поташа [415].

Реакция дивинилсульфона с трифламидом **1** приводит к продукту гетероциклизации – 2,6-дииод-4-(трифторметилсульфонил)тиоморфолин 1,1-диоксиду **64** как единственному продукту реакции (Схема 238):

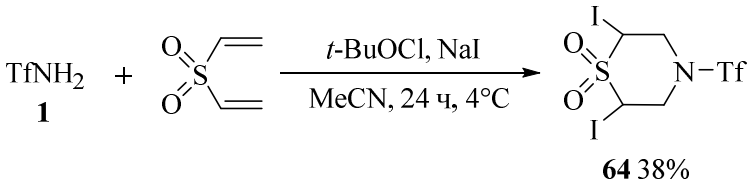


Схема 238

Состав и строение продукта **64** доказаны методами ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F спектроскопии и данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^{1}H наблюдаются три сигнала, характерные для спиновой системы ABX, при этом сильнопольный сигнал аксиального атома водорода группы CH_2 при 3.9 м.д. расщеплён в дублет дублетов с большой геминальной и вицинальной ($J_{ax–ax}$) константами, а слабопольный сигнал экваториального атома водорода CH_2 группы при 4.4 м.д. – с большой геминальной и маленькой вицинальной ($J_{ax–eq}$) константой. Сигнал группы CHI при 5.4 м.д. относится к аксиальному атому водорода, поскольку объёмные атомы иода занимают экваториальное положение. Спектр ЯМР ^{13}C без развязки от протонов содержит три сигнала – дублет группы CHI при 31.3 м.д., триплет группы CH_2 при 54.6 м.д., а также квартет группы CF_3 при 121.7 м.д.

В реакции трифламида **1** с дивинилсульфоксидом также образуется гетероциклический продукт **64**, очевидно в результате окисления дивинил-сульфоксида до дивинилсульфона в системе (*t*-BuOCl + NaI) (Схема 239):

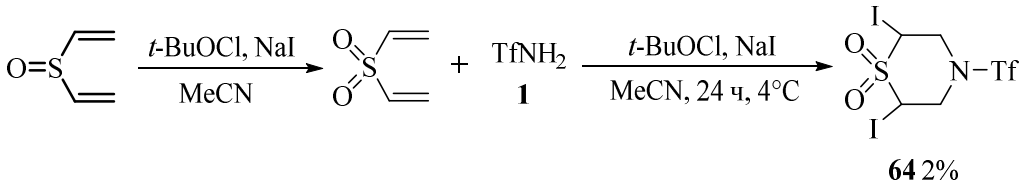
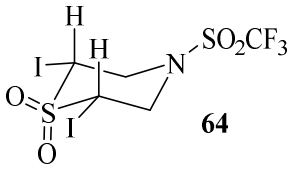
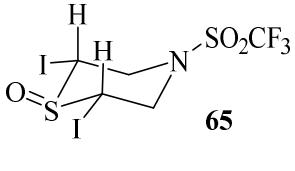


Схема 239

Обнаружить продукты сульфимидного строения вида $R_2S(O)=NTf$ не удалось, т.е. окисление дивинилсульфоксида идёт лишь до дивинилсульфона, но не до имидосульфоксида. Однако тщательный анализ продуктов реакции методом колоночной хроматографии позволил получить фракцию, содержащую как продукт **64**, так и продукт циклизации дивинилсульфоксида – 2,6-дииод-4-(трифторметилсульфонил)тиоморфолин 1-оксид **65**, о чём свидетельствует наличие двух наборов сигналов фрагментов $CHCH_2$ в спектре ЯМР ^{1}H (рис. 22). Наличие шести отдельных сигналов в соединении **65**, в отличие от трёх сигналов в соединении **64**, обусловлено наличием хирального атома серы в **65** из-за разной конфигурации заместителей у соседних атомов углерода (CHI) – *R* и *S*. Как следствие, каждый из фрагментов $CHI–CH_2$ в молекуле **65** дает свой набор сигналов. В обоих соединениях, **64** и **65**, атомы иода находятся в экваториальном положении, так как их диаксиальное расположение невозможно из-за большого объема.



64



65

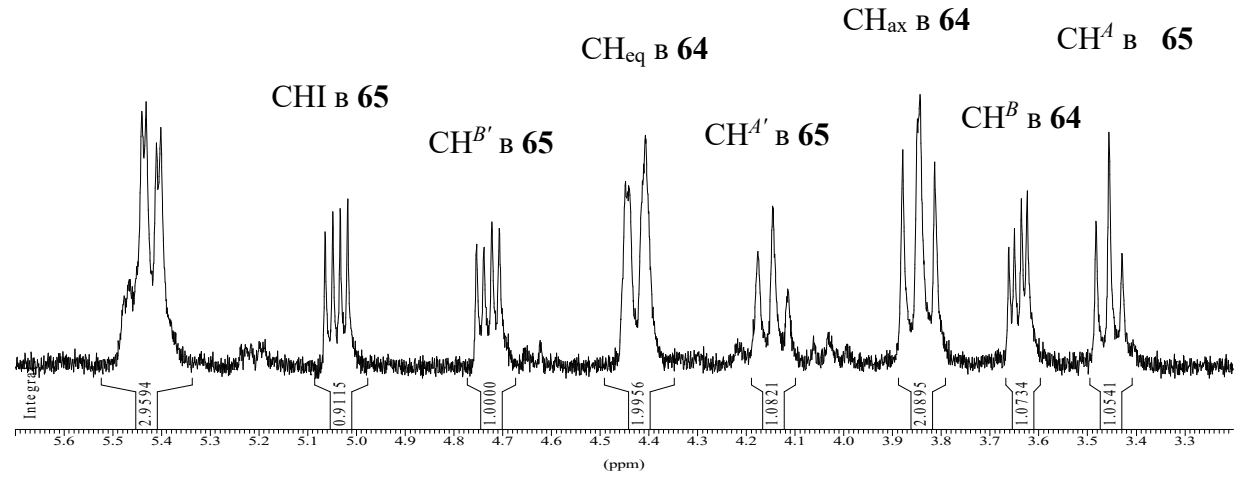


Рис. 22. Спектр ЯМР ^{1}H смеси продуктов гетероциклизации дивинилсульфона **64** и дивинилсульфоксида **65**.

Механизм гетероциклизации сульфона, по-видимому, аналогичен предложенному ранее для реакции с циклодиенами [367] и включает взаимодействие образующегося *in situ* CF_3SO_2NHI с одной двойной связью дивинилсульфона с образованием промежуточного аддукта **А**, с последующей атакой второй молекулой CF_3SO_2NHI и образованием аддукта **Б**, который циклизуется с образованием продукта **64** (Схема 240):

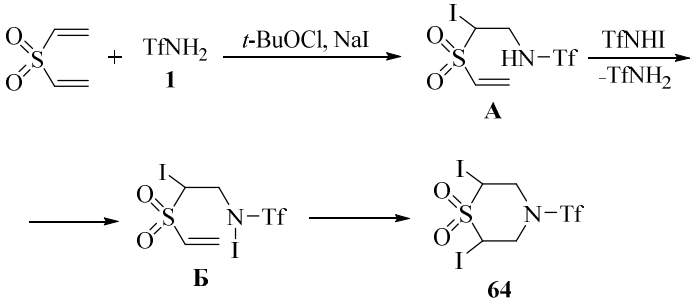


Схема 240

Реакция трифламида с дивинилсульфидом в системе (*t*-BuOCl + NaI) идёт с очень сильным осмолением реакционной смеси, из которой удалось выделить лишь исходный трифламид. Спектр ЯМР ^{1}H остатка после обработки реакционной смеси тоже содержал только сигнал NH трифламида.

В реакции с дифенилсульфидом, как и в реакции с диаллилсульфидом [366], трифламид **1** даёт продукт окисления по атому серы, но в данном случае сульфиминного строения – *N*-(дифенил-λ^4-сульфанилиден)трифламид **66** **(**Схема 241):

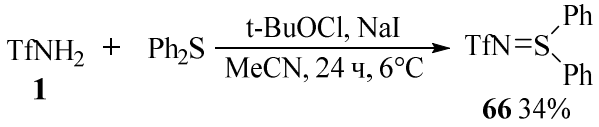


Схема 241

Строение продукта **66** подтверждено методами ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F спектроскопии и масс-спектрометрии, в том числе измерением точной массы методом HRMS. Наиболее характерным изменением в спектре ЯМР ^{1}H продукта **66** относительно исходного дифенилсульфида является слабопольный сдвиг всех сигналов ароматических протонов на 0.3–0.4 м.д., а в спектре ЯМР ^{13}C – слабопольный сдвиг C^n на 7 м.д. и сильнопольный сдвиг сигнала C^u на 5 м.д. Основными направлениями распада молекулярного иона **66** являются разрыв по связи CF_3–SO_2 с примерно равновероятной локализацией заряда на обоих фрагментах, отрыв групп CF_3SO_2 и CF_3SO_2N в виде нейтральных радикалов, и образование фенил-катиона.

Ранее соединение **66** было получено окислительным иминированием дифенилсульфида под действием таких производных трифторметил-сульфонамида, как $CF_3SO_2NCl_2$ [419] или $CF_3SO_2N{=}BrC_6H_4CF_3$ [372]. Однако эти методы требуют предварительного получения реагентов на основе трифламида **1**, тогда как реакция на схеме 241 представляет собой прямой одностадийный способ синтеза.

Таким образом, введение гетероатома в молекулу диена существенно меняет его реакционную способность, приводя к образованию новых и в некоторых случаях неожиданных продуктов трифламидирования. Отметим также, что мы пытались исследовать реакцию трифламида в окислительных условиях с диаллиловым эфиром, однако, как отмечалось в [366], наблюдали лишь исчезновение сигналов винильных групп в спектрах ЯМР; выделить какие-либо индивидуальные продукты не удалось. В ходе работы над диссертацией нам удалось выделить интересные продукты гетероциклизации в реакции диаллилового эфира с трифламидом, однако эти данные в настоящую работу не вошли и здесь не обсуждаются.

2.2.2.4. Присоединение трифламида к циклодиенам в системе *t*-BuOCl+NaI

В данном разделе описаны результаты изучения взаимодействия трифламида 1 с циклическими диеновыми субстратами в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI). В число исследованных субстратов входят циклопентадиен, 1,3- и 1,4-циклогексадиен, а также 1,5- и 1,3-циклооктадиены. Все реакции проводили в среде ацетонитрила в атмосфере аргона и при охлаждении.

Реакция трифламида **1** с циклопентадиеном идёт с образованием единственного продукта – *N*-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида **67**. Реакция протекает региоселективно как присоединение промежуточно образующегося *N*-иодтрифламида CF_3SO_2NHI к одной двойной связи субстрата [364] (Схема 242):

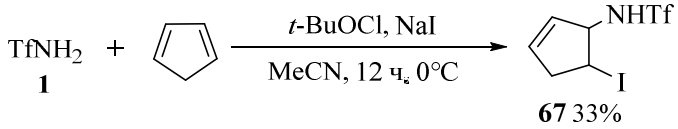


Схема 242

Строение продукта иодаминирования **67** доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C. Спектр ЯМР ^{13}C дает сигналы при 24.4 и 72.8 м.д., принадлежащие группам CHI и CHNH соответственно, при 129.3 и 136.3 м.д. – винильным протонам CH, а группа CH_2 даёт сигнал при 45.1 м.д. Кроме того, в спектре HSQC присутствует кросс-пик сигнала метинового протона при 4.1 м.д., расщеплённого в дублет триплетов на протонах групп NCH и CH_2 с константами 7.3 и 4.8 Гц, соответственно, с сигналом ^{13}C при 24.4 м.д., что также говорит о принадлежности его группе CHI [364]. Структура продукта была доказана методом РСА (Рис. 23) [367]:

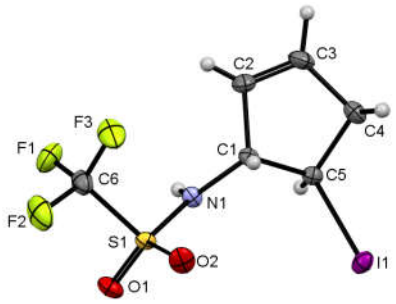


Рис. 23. Структура молекулы *N*-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида **67**.

В кристалле соединения **67** обнаружены оба энантиомера - C1(*R*)/C5(*R*) и C1(*S*)/C5(*S*) (на рис. 23 представлен энантиомер (1*R*,5*R*)). Геометрические параметры молекулы представлены в табл. 12.

Региоселективность присоединения интермедиата CF_3SO_2NHI к циклопентадиену на схеме 242 согласуется с тем фактом, что ВЗМО циклопентадиена локализована в основном на C1 и C4 атомах [420].

Таблица 12. Избранные длины связей (Å), валентные (°) и торсионные углы (°) в молекулах **67**, **68a** и **71**.

	Длины связей		
C1 – C2	1.511(4)	1.5134(18)	1.524(3)
C2 – C3	1.311(5)	1.227(4)	1.494(4)
C2' – C4'	-	1.529(4)	-
C3 – C4	1.500(5)	-	-
C3 – C4'	-	1.499(5)	-
C3 – C3'	-	-	1.320(4)
C4 – C5	1.527(4)	-	-
C1 – C5	1.528(4)	-	-
C1 – C1'	-	1.532(2)	1.548(3)
C1 – N1	1.463(3)	1.4797(15)	1.479(3)
N1 – S1	1.581(2)	1.5844(10)	1.5804(19)
S1 – C6/C5/C4	1.828(4)	1.8356(13)	1.8400(19)
C6/5/4 – F1	1.317(5)	1.3274(16)	1.317(3)
C6/5/4 – F2	1.307(4)	1.3205(16)	1.318(3)
C6/5/4 – F3	1.313(4)	1.3221(16)	1.314(3)
C5 – I1	2.145(3)	-	-
	Валентные углы		
C1 – C2 – C3	111.2(3)	126.4(2)	113.45(17)
C2 – C3 – C4	112.4(3)	-	-
C2 – C1 – C1'	-	111.01(9)	109.85(15)
C2 – C3 – C4'/C3'	-	122.1(3)	123.09(13)
C3 – C4 – C5	100.5(2)	-	-
C4 – C5 – C1	105.3(2)	-	-
C2 – C1 – C5	100.7(2)	-	-
C2 – C1 – N1	114.6(2)	114.6(2)	108.13(15)
C1 – N1 – S1	125.54(18)	124.77(9)	126.20(15)
N1 – S1 – O1	109.37(12)	109.12(6)	110.25(8)
N1 – S1 – O2	109.12(13)	110.21(6)	109.13(10)
N1 – S1 – C6/C5/C4	104.67(15)	104.93(6)	103.85(10)
C1 – C5 – I1	114.75(17)	-	-
	Торсионные углы		
C1 – C2 – C3 – C4	-0.2(4)	-	-
C1 – C2 – C3 – C4'/C3'	-	10.2(7)	-15.5(4)
C2 – C3 – C4 – C5	19.2(4)	-	-
C3 – C4 – C5 – C1	C1-29.9(3)	-	-
C5 – C1 – C2 – C3	-18.8(3)	-	-
C1' – C1 – C2 – C3	-	-25.2(3)	44.7(3)
C3 – C2 – C1 – N1	-138.1(3)	-146.4(3)	-165.39(17)
C3 – C4 – C5 – I1	-156.9(2)	-	-
C4 – C5 – C1 – C2	29.8(3)	-	-
N1 – C1 – C5 – I1	-81.5(2)	-	-

C1–N1–S1–C6/C5/C4	85.5(2)	79.31(10)	-76.44(16)

Реакция трифламида **1** с 1,3-циклогексадиеном идёт с образованием продукта иодаминирования **68** с выходом 60%. По составу он отвечает продукту окислительного присоединения двух трифламидных остатков к молекуле 1,3-циклогексадиена, для которого можно предположить две структуры, **68а** и **68б**, образующиеся в результате 1,2- и 1,4-присоединения, соответственно (Схема 243):

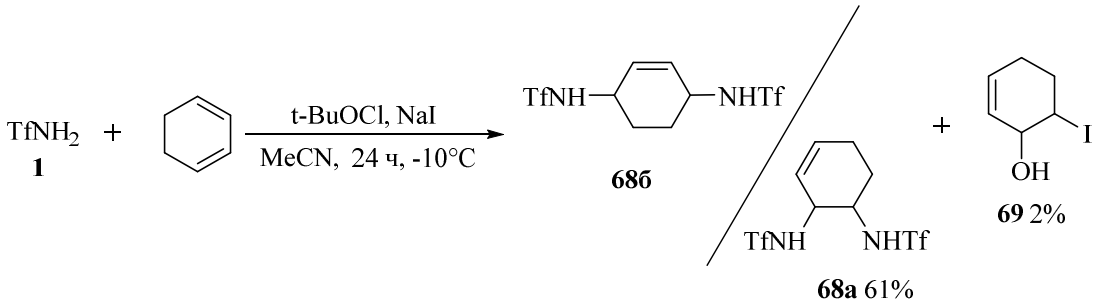


Схема 243

Наличие в спектрах ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F сигналов двух неэквивалентных групп CF_3, CH, CH_2, =CH и NH убедительно указывает на несимметричную структуру **68а**. В то же время, крайне низкая интенсивность полосы валентных колебаний ν(C=C) в ИК спектре **68**, характерная для симметрично замещенных алкенов, свидетельствовала в пользу симметричной структуры **68б**. Рентгеноструктурный анализ подтвердил структуру **68а** и показал ее существование в виде *анти*-изомера [367] (Рис. 24):

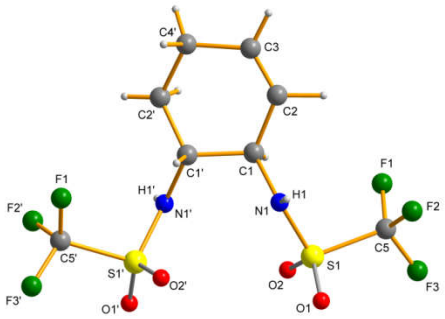


Рис. 24. Структура молекулы *транс-N,N'*-циклогекс-3-ен-1,2-диил-бис(трифламида) **68**.

Молекула разупорядочена, усредненная молекула обладает симметрией C2. Асимметричная ячейка содержит половину молекулы. В элементарной ячейке содержатся оба энантиомера C1(R)/C1'(R) и C1(S)/C1'(S). Двойная связь между C2 и C3 неупорядочена относительно осей C2. Связь C=C является чрезвычайно короткой (1.227Å) и попадает в диапазон, типичный для ацетиленовых связей. Аналогичные длины связей были найдены в некоторых монозамещенных и 3,4-дизамещенные циклогексеновых системах (CSD коды соединений: BUYKEL (1.292 Å), GIJYUT (1.274 Å), KAJWIB (1.249 Å), QUAYJEG (1.270 Å), ZAPYIY (1.289), XURFUM). Как следует из этих данных, двойная связь C=C в **68** является самой короткой из всех известных для циклогексенов [364]. В молекуле **68** остальные межатомные расстояния и валентные углы соответствуют обычным значениям (табл. 12).

Транс-расположение двух вицинальных трифламидных групп в соединение **68** позволило нам предложить следующую вероятную схему его образования. Иодониевый катион, образующийся под действием *t*-BuOI (как продукта реакции *t*-BuOCl и NaI) подвергается раскрытию молекулой TfNHNa с последующим образование N-трифлилазиридина, который, в свою очередь, также подвергается раскрытию следующей молекулой TfNHNa [367] (Схема 244):

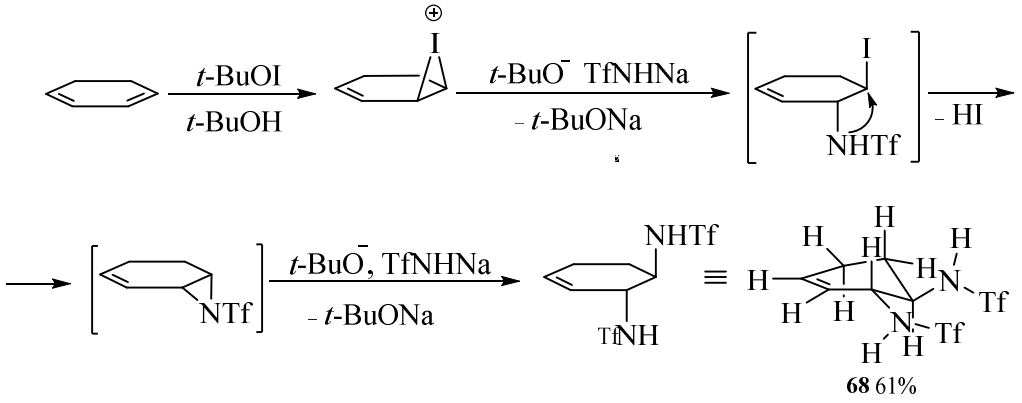


Схема 244

В качестве альтернативы, можно предположить *транс*-присоединение к диену *N*-иодтрифламида с последующей галогенофильной атакой второй

молекулы TfNHI на атом иода в промежуточном аддукте с образованием **68** [364] (Схема 245):

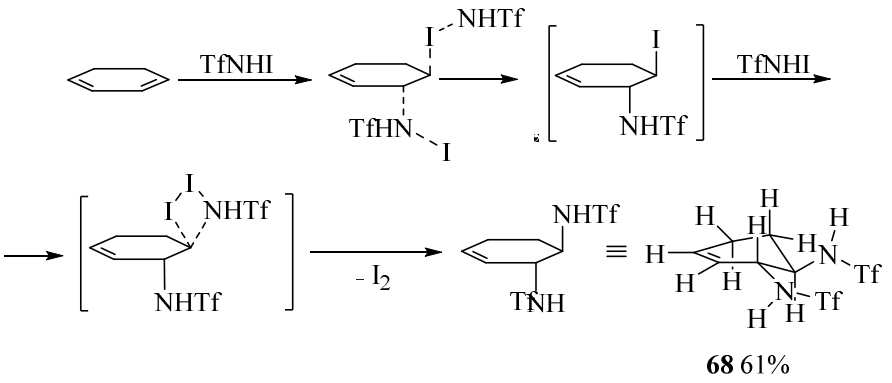


Схема 245

Еще один альтернативный механизм включает образование на первой стадии *цис*-аддукта и замещение в нем атома иода по механизму S_N2 [367] (Схема 246):

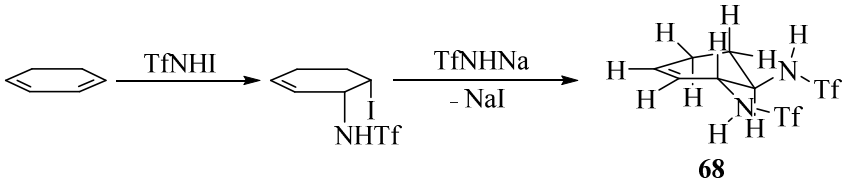


Схема 246

Он представляется менее вероятным из-за крайне низкой нуклеофильности атома азота в трифламиде **1** [364]. Хотя TfNHI и не был зарегистрирован как реально существующая частица, его образование можно предположить по аналогии с карбоксамидами, которые, как известно, реагируют с *t*-BuOCl в присутствии NaI с образованием N-иодокабоксамидов [296, 421], которые могут быть выделены и прекрасно реагируют с алкенами [231].

В качестве примеси (~10%) на схеме 243, по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, образуется 6-иодциклогекс-2-ен-1-ол **69**, вероятно, в результате гидролиза промежуточного аддукта, образующегося, как показано выше [367]. Иодгидрин описан ранее в работе [422].

Иначе идёт взаимодействие трифламида **1** с несопряжённым 1,4-циклогексадиеном. В этом случае образуется продукт **70**, не содержащий, по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, винильной группы, что свидетельствует о присоединении трифламида **1** по обеим двойным связям. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается шесть сигналов атомов углерода цикла, что указывает на несимметричное строение аддукта, хотя сигнал углерода группы CF_3 представлен только одним квартетом. Последний факт является результатом совпадения сигналов ^{13}C двух трифламидных остатков, что доказывается наличием двух близких сигналов одинаковой интенсивности в спектре ЯМР ^{19}F (–77.9 и –78.1 м.д.) и двух дублетов NH в спектре ЯМР ^{1}H (9.7 и 9.8 м.д.). По элементному составу продукт **70** соответствует формуле $C_8H_{10}ClF_6IN_2O_4S_2$ и может представлять собой *N*,*N*′-(4-хлор-5-иодциклогексан-1,2-диил)бис(трифламид) **70а** или один из его позиционных изомеров **70б** или **70в** (Схема 247):

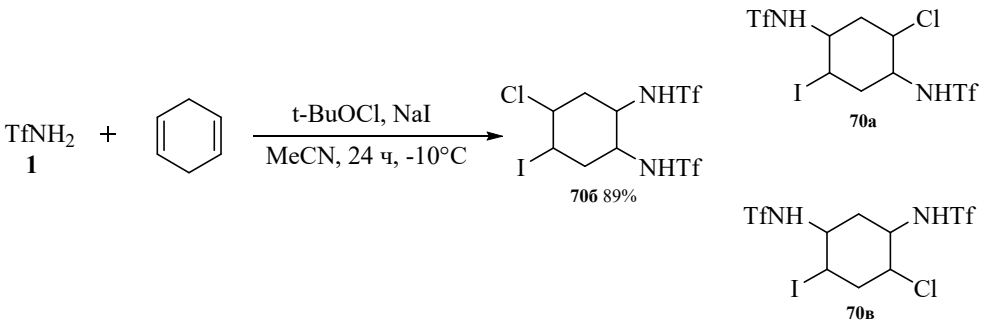
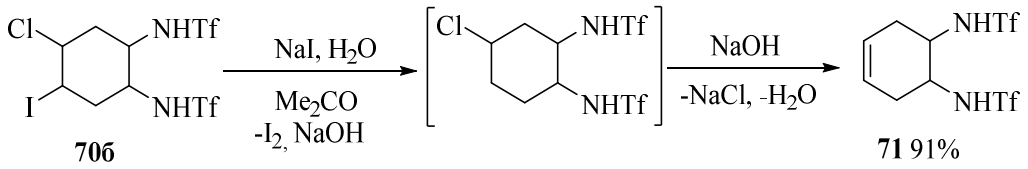


Схема 247

Для выбора между структурами **70а**, **70б** и **70в** мы попытались заместить атом хлора в соединении **70** на атом иода по реакции с иодидом натрия, рассчитывая получить более симметричный продукт замещения с двумя идентичными [из **70а и 70б**] или различными [из **70в**] группами CH_2 и далее на основании анализа спектров ЯМР ограничить число возможных структур. Реакция **70** с избытком NaI в ацетоне идёт гладко, но неожиданно в качестве единственного продукта с выходом 92% образуется соединение **71**, не содержащее атомов галогена (Схема 248):



70б **71** 91%

Схема 248

По данным ЯМР спектроскопии, соединение содержит симметрично замещённую –CH=CH– группу, что доказывается наличием в спектре ЯМР ^{13}C, кроме квартета группы CF_3, одного сигнала винильного углерода. J-модулированный спектр ЯМР ^{13}C показал, что сигнал при 55.83 м.д. принадлежит группе CH, а при 32.37 м.д. – CH_2. В спектре ЯМР ^{1}H присутствуют сигналы двух химически эквивалентных, но магнитно неэквивалентных винильных протонов, мультиплет от двух CH протонов, два сигнала аксиальных и экваториальных CH_2 групп и сигнал NH протонов от двух трифламидных групп. Образование продукта **71** является результатом галогенофильного восстановления группы CHI до CH_2 и элиминирования HCl под действием щелочи, образующейся в присутствии следов воды.

Структуру **70б** легко обосновать, так как её образование можно объяснить присоединением промежуточных *N*-галогентрифламидов (CF_3SO_2NHI и CF_3SO_2NHCl) к двойным связям 1,4-циклогексадиена. Однако, к нашему удивлению, метод РСА показал образование в реакции **70** с NaI именно продукта **71** с *транс*-расположением трифламидных групп (Рис. 25):

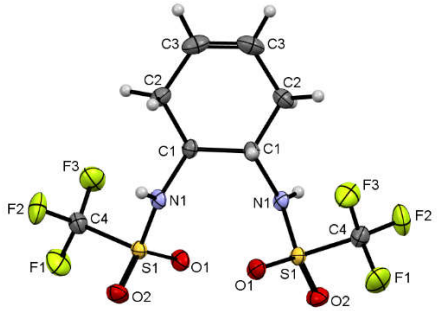
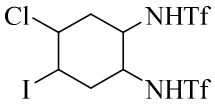


Рис. 25. Структура *транс*-*N*,*N*′-циклогекс-4-ен-1,2-диил-бис(трифламида) **71**.

Кристалл относится к группе симметрии C_2. Данная молекула не имеет плоскости симметрии, соединение существует в виде двух энантиомеров с атомами C1 и C1', имеющими одинаковую хиральность (на рис. 25 приведен *S*,*S*-энантиомер). В отличие от молекулы **68**, имеющей аномально короткую двойную связь, длина двойной связи C3=C3' в изомерной молекуле **71** имеет обычное значение 1.320(4) Å, как и остальные межатомные расстояния и валентные углы [367] (табл. 12).

Таким образом, взаимодействие трифламида с 1,4-циклогексадиеном дает единственный продукт *N*,*N*'-(4-хлор-5-иод-циклогексан-1,2-диил)бис-(трифламид) **70б** с выходом 89% [367] (Схема 249):



70б

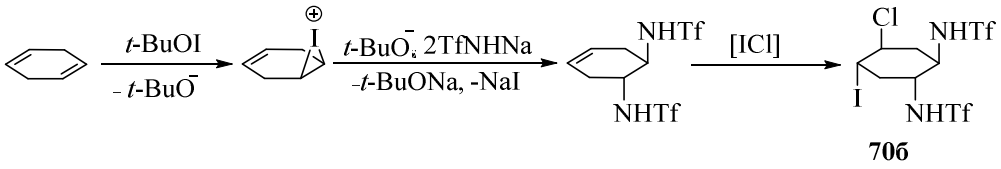
Схема 249

В результате галогенофильного восстановления продукта **70б** образуется циклогексен **71**, формально, продукт 1,2-диаминирования 1,4-циклогексадиена.

Как видно на схемах выше, оба продукта образуются с почти количественными выходами. Самым неожиданным и требующим объяснения здесь является именно образование соединения **70б**, имеющего как

вицинальные трифламидные остатки, так и вицинальные атомы галогенов [367].

Ниже приведен предполагаемый механизм образования продукта **70б**. Мы считаем, что на первой стадии происходит присоединение TfNHI к одной двойной связи аналогично тому, как это происходило при образовании продукта **68** на схеме 244 – через образование иодониевого катиона с последующим его раскрытием и образованием промежуточного аддукта – циклогексенового диамина, который далее подвергается присоединению атомов иода и хлора по второй двойной связи (Схема 250):



70б

Схема 250

Частица [ICl] , представленная на схеме 250, условно обозначает смесь димеров и тримеров, образованных в результате взаимодействия *t*-BuOCl и иодидов. Ее образование и реакции тщательно изучены Tanner с сотрудниками [421]. *t*-BuOCl, *t*-BuOI и [ICl] находятся в равновесии, содержат связи O–I и I–Cl и способны иодировать и хлорировать двойные связи [421]. Независимо от конкретного механизма данных реакций присоединения, остается открытым вопрос о том, почему в 1,3-циклогексадиене только одна связь C=C является реакционноспособной тогда как в изомерном ему 1,4-циклогексадиене участвуют обе двойные связи. По-видимому, это связано с дезактивацией второй двойной связи сильным акцептором (TfNH) в α-положении в продукте **68**, тогда как вторая двойная связь в моноаддукте на схеме 248, имеющая TfNH-группу в более удаленном β-положении (продукт **71**) остается активной для дальнейшего электрофильного присоединения [367].

Нельзя исключать и альтернативный механизм, который включает 1,5-присоединение TfNHX к 1,4-циклогексадиену, как показано на схеме 251:

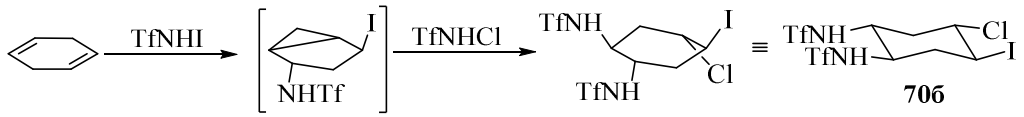


Схема 251

Данный механизм косвенно подтверждается образованием продуктов 1,5-присоединения N-галогенамидов к молекуле норборнадиена [231].

Мы также исследовали реакцию несопряженного 1,5-циклооктадиена (1,5-COD) с трифламидом в той же окислительной системе. При взаимодействии эквимольных количеств 1,5-COD и трифламида **1** было выделено два продукта, структура которых была установлена методом рентгеноструктурного анализа [367].* Оказалось, что образуются *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан **72** и *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан **73** (Схема 252, рис. 26, табл. 13):

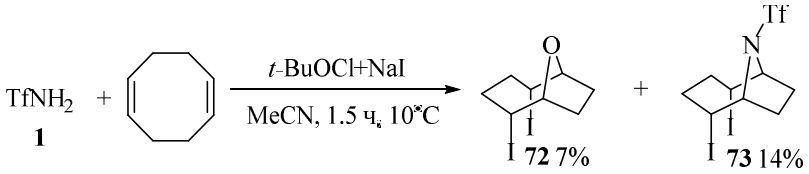
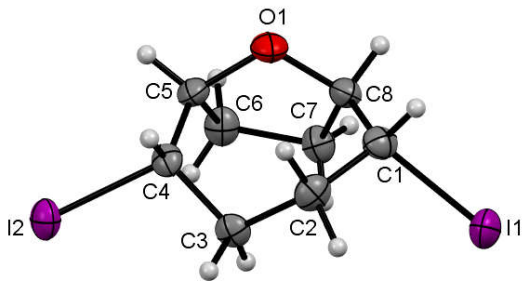


Схема 252

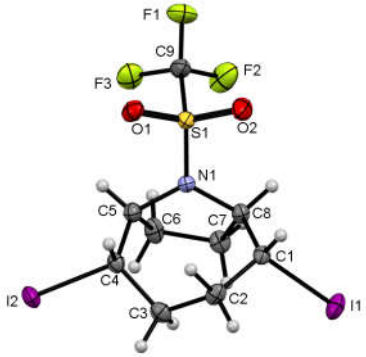
* РСА выполнен в группе проф. U. Schilde (университет г. Потсдам, Германия).

Таблица 13. Некоторые длины связей (*l*) и валентные углы (*φ*) в молекулах **72** и **73**.

(X)		(XI)	
Связь	*l*, Å	Связь	*l*, Å
C1 – I1	2.179(6)	C1 – I1	2.194(5)
C4 – I2	2.179(6)	C4 – I2	2.182(4)
C5 – N1	1.491(7)	C5 – O1	1.444(5)
C8 – N1	1.490(7)	C8 – O1	1.434(6)
N1 – S1	1.589(5)		
Угол	*φ*, град	Угол	*φ*, град
C5 – N1 – C8	110.4(4)	C5 – O1 – C8	108.8(3)
C1 – C2 – C3	119.2(5)	C1 – C2 – C3	118.2(4)
C2 – C3 – C4	113.1(5)	C2 – C3 – C4	111.2(4)
C3 – C4 – C5	116.0(5)	C3 – C4 – C5	117.0(4)
C4 – C5 – C6	115.5(5)	C4 – C5 – C6	116.6(4)
C5 – C6 – C7	107.0(4)	C5 – C6 – C7	104.5(3)
C6 – C7 – C8	107.0(5)	C6 – C7 – C8	104.7(4)
C7 – C8 – C1	117.1(5)	C7 – C8 – C1	118.2(4)
C1 – C2 – C3 – C4	-75.5(7)	C1 – C2 – C3 – C4	-76.7(6)
C2 – C3 – C4 – C5	71.1(6)	C2 – C3 – C4 – C5	67.6(5)
C3 – C4 – C5 – C6	49.5(7)	C3 – C4 – C5 – C6	55.3(5)
C4 – C5 – C6 – C7	-86.5(6)	C4 – C5 – C6 – C7	-86.6(5)
C5 – C6 – C7 – C8	-16.0(7)	C5 – C6 – C7 – C8	-18.0(6)
C6 – C7 – C8 – C1	113.3(6)	C6 – C7 – C8 – C1	118.0(5)
C7 – C8 – C1 – C2	-69.3(7)	C7 – C8 – C1 – C2	-75.0(6)
C8 – C1 – C2 – C3	27.8(8)	C8 – C1 – C2 – C3	32.6(7)



72



73

Рис. 26. Структура молекул *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонана **72** и *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонана **73**.

Соединения **72**, **73** имеют одинаковые конформации, кристаллизуются в центросимметричных пространственных группах, причем в элементарной

ячейке присутствуют обе энантиомерные формы. Пирролидиновое кольцо в **73** и тетрагидрофурановое кольцо в **73** имеют конформацию конверта. Семичленные кольца (азепан и оксепан, соответственно), а также циклооктановые кольца имеют конформацию искаженного кресла. Атомы иода находятся в квази-аксиальных и квази-экваториальных положениях по отношению к семичленным циклам.

В литературе описан бромистый аналог соединения **72,** 2,5-дибромо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан, существующий в конформации, сходной с приведенной на рис. 26 [156]. В отличие от этого, изомерный соединению **72** 2,6-дииодо-9-оксабицикло[3.3.1]нонан существует в конформации ванны **[**157**]** (Схема 253):

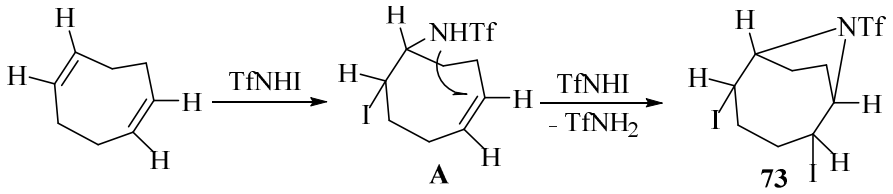


Схема 253

Эндо-расположение обоих атомов иода в соединениях **72 и 73** позволяет сделать некоторые выводы о механизме их образования. Вероятно, промежуточно образующийся из трифламида в системе (*t*-BuOCl + NaI·2H_2O) N-иодтрифламид CF_3SO_2NHI реагирует с 1,5-COD по типу *транс*-присоединения, как показано на схеме 253. При этом, образование производного бицикло[4.2.1]нонана, а не изомерного бицикло[3.3.1]нонана, обусловлено более легкой атакой атома азота в интермедиате **A** на более близко расположенный атом углерода двойной связи. Аналогично, продукт **72** образуется путем замещения трифламидного остатка в интермедиате **A** на гидроксильную группу с последующим замыканием тетрагидрофуранового цикла (Схема 253).

Образование соединений **72** и **73** по схеме 252 представляет собой первый пример прямой сборки N-трифилзамещенного бициклононанового скелета.

В отличие от 1,5-циклооктадиена, который, как показано выше, претерпевает гетероциклизацию в реакции с трифламидом в системе (*t*-BuOCl + NaI), его сопряженный изомер 1,3-циклооктадиен не реагирует с трифламидом в тех же условиях. Как при комнатной температуре, так и при 0°C из сильно осмоленной реакционной смеси был выделен только непрореагировавший трифламид [367].

Однако, проведя реакцию при –30°C, мы неожиданно получили N-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламид **74** с умеренным выходом (57%) [368] (Схема 254):

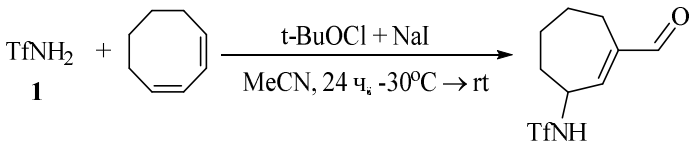


Схема 254

Строение продукта **74** доказано методами ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F спектроскопии, включая NOE, COSY ^{1}H–^{1}H, ^{1}H–^{13}C. Так, отнесение сигнала C-4 подтверждается наличием кросс-пика между сигналом ^{13}C при 23.6 м.д. и ^{1}H при 2.85 м.д., а также наличием эффекта Оверхаузера между последним сигналом и сигналом –CH=O группы. Для винильного протона наблюдается эффект Оверхаузера с альдегидным протоном и протонами NH и NCH групп, а для NH протона – еще и с протонами 7-CH_2 при 1.81 и 2.09 м.д.[368]

Ниже приведены наблюдаемые в двумерных спектрах ЯМР взаимодействия между протонами кольца и заместителей:

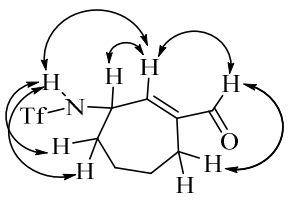
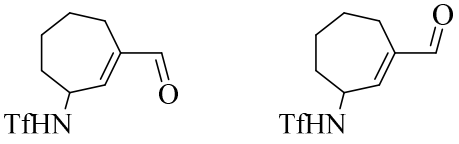


Рис. 27. NOE в молекуле *N*-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламида **74**.

Молекула **74** может существовать в виде *s-цис* и *s-транс* конформеров[369] (Схема 255):



74–*s-цис* **74**–*s-транс*

Схема 255

Разность частот колебаний $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$ в соединении **74** в твердом состоянии составляет всего 23 $см^{-1}$, что позволяет приписать ему *s-транс* строение, поскольку для *s-цис* формы эта разность, как правило, больше 70 $см^{-1}$, тогда как для *s-транс* формы она меньше 60 $см^{-1}$ [423]. Большая величина отношения пиковых интенсивностей полос $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$ в ИК спектре амида **74** ($74_{C=O}/74_{C=C}$ ~8) также указывает его существование в *s-транс* форме, так как для *s-цис*-формы это отношение должно быть гораздо меньше ($74_{C=O}/74_{C=C}$ ~1.5). Такое различие связано с большей симметрией фрагмента C=C–C=O в *s-транс* форме, и действительно, вычисленный дипольный момент *s-транс* формы амида **74** на 1.61 Д меньше, чем у его *s-цис* формы (4.30 и 5.91 Д соответственно) [369].

NH-Кислотность амида **74** в метаноле, измеренная методом потенциометрического титрования, дала величину pK_a 11.26, что почти на полторы единицы pK меньше, чем у N-метилтрифламида (12.70) и очень близко к величине pK_a для незамещенного трифламида в этом же растворителе, 11.06 [7]. Очевидно, это результат наличия электроноакцепторного енонового фрагмента в β-положении к атому азота в молекуле **74** [369]. Можно предположить следующий механизм образования продукта **74** [368] (Схема 256):

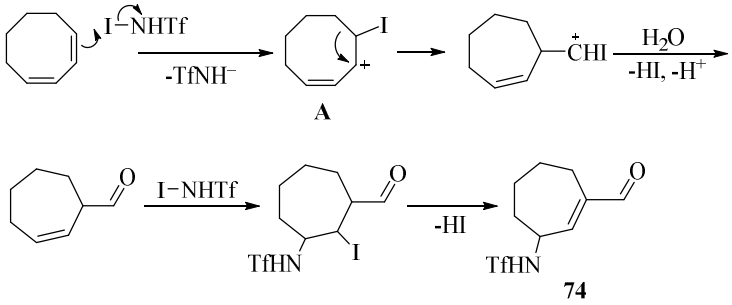


Схема 256

Альтернативный механизм может включать промежуточное образование производного 1,2-циклооктадиена **Б** с последующим сужением цикла [368] (Схема 257):

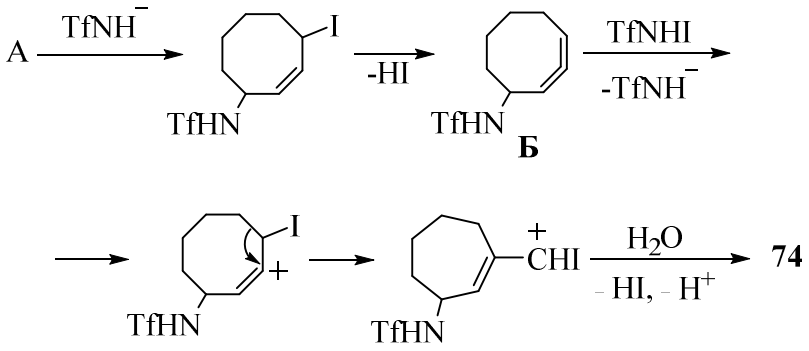


Схема 257

Сам 1,2-циклооктадиен известен давно [424]; он устойчив при –60°С, хотя при комнатной температуре димеризуется [425]. Его стерически напряженный аналог, 1-*трет*-бутил-1,2-циклооктадиен, устойчив к димеризации [426]. Циклическая кумуленовая структура типа **Б** может существовать и в семичленных циклах [427], и предполагалась даже для шестичленных циклов [428].

В литературе мы нашли лишь один пример сужения циклов, приводящий к алициклическим альдегидам – это окислительное расщепление 1,2-диолов при микроволновом облучении [429]. Циклогексан-1,2-диолы дают циклопент-1-енкарбальдегиды с выходом 63–82%, а для наиболее близкого к изученному нами объекту циклооктан-1,2-диола выход циклогепт-1-енкарбальдегида составил всего 17% [429].

Таким образом, обнаружен редкий случай сужения восьмичленного цикла до семичленного при окислительном трифламидировании 1,3-циклооктадиена и получен первый трифламидозамещенный циклогептен [368].

По результатам данного раздела можно сделать следующее заключение. Реакции трифламида с циклическими гексадиенами в присутствии окислительной системы (t-BuOCl+NaI) представляют собой присоединение по одной или двум двойным связям субстратов и в некоторых случаях могут рассматриваться как простой и удобный синтетический метод для формирования N-аллилсульфонамидной группы. Направление реакции с сопряженными и несопряженными диенами разные: с 1,3-диенами присоединение протекает только по одной двойной связи, тогда как в 1,4-диеновой системе присоединение затрагивает обе двойные связи с образованием галогенаминов. На примере реакции трифламида с 1,5-циклооктадиеном в системе (t-BuOCl + NaI·2H_2O) впервые осуществлена прямая сборка N-трифилзамещенного бициклононанового скелета и получены 2,5-дииод-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан и 2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан.

2.2.2.5. Взаимодействие трифламида с норборненом или норборнадиеном в окислительных условиях

В продолжение исследований окислительного трифламидирования алкенов и диенов мы изучили реакции норборнена и норборнадиена с трифламидом **1** в присутствии различных окислителей (*t*-BuOCl + NaI, N-бромсукцинимид NBS, N-иодсукцинимида NIS) и в разных растворителях [430].

Совершенно неожиданно реакция в ацетонитриле в присутствии (*t*-BuOCl + NaI) протекает с включением в состав продукта молекулы растворителя и со скелетной перегруппировкой, приводя к образованию N-(7-иодбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **75**

(68%) и (1-*Z*)-N-трицикло[2.2.1.$0^{2,6}$]-гепт-3-ил-N'-[(трифторметил)сульфонил]ацетамидина **76** (30%) (Схема 258) [430]:

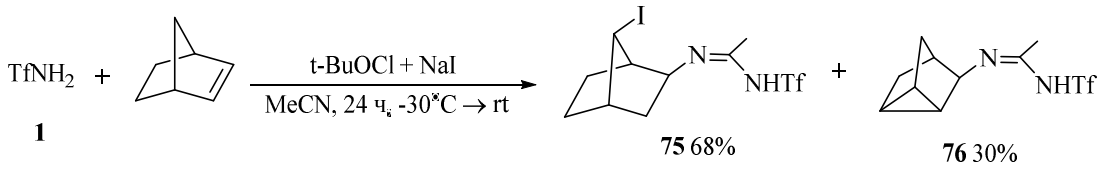


Схема 258

Структура перегруппировочного продукта **75** была установлена с помощью рентгеноструктурно анализа (рис. 28) и подтверждена данными масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

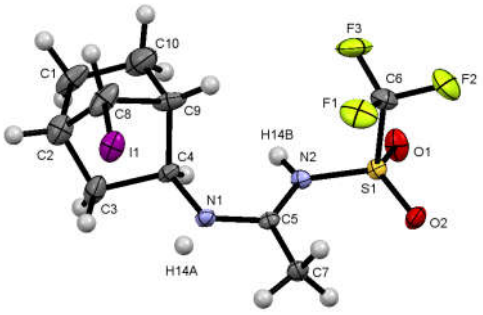


Рис. 28. Структура молекулы (2*S*,7*R*)-N-(7-иодбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **75**-(2*S*,7*R*).

Геометрические параметры молекулы **75**-(2*S*,7*R*) приведены в табл. 14.

Таблица 14. Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **75**-(2*S*,7*R*).

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C8	2.178(6)	O2-S1-O1	118.3(2)	N1-C5-N2-S1	173.0(3)
S1-O2	1.428(3)	O2-S1-N2	117.9(2)	C7-C5-N2-S1	-8.5(6)
S1-O1	1.434(3)	O1-S1-N2	108.9(2)	O2-S1-N2-C5	16.9(4)
S1-N2	1.574(4)	O2-S1-C6	103.3(2)	O1-S1-N2-C5	155.2(4)
S1-C6	1.835(5)	F3-C6-F2	108.4(4)	C6-S1-N2-C5	-94.8(4)
F1-C6	1.326(6)	N2-S1-C6	101.1(2)	C10-C1-C2-C3	-68.0(6)
F2-C6	1.327(6)	N1-C5-N2	116.6(4)	C10-C1-C2-C8	35.7(6)
F3-C6	1.320(6)	N1-C5-C7	116.0(4)	C8-C2-C3-C4	-39.0(6)

C5-N1	1.310(6)	N2-C5-C7	127.3(4)	C1-C2-C3-C4	62.2(6)
C5-N2	1.334(5)	C5-N2-S1	124.6(3)	C2-C3-C4-N1	130.1(4)
C5-C7	1.501(6)	C10-C1-C2	105.7(5)	C2-C3-C4-C9	6.9(5)
C4-N1	1.465(5)	N1-C4-C3	110.7(4)	N2-S1-C6-F3	-61.3(4)
C4-C9	1.546(6)	C9-C4-C3	102.9(4)	C1-C2-C8-C9	-57.2(5)

Образование именно 7-иод-изомера продукта **75**, а не 3-иод-изомера, как можно было ожидать при протекании реакции как 1,2-иодоамидирования, можно объяснить скелетной перегруппировкой в первоначально образующемся карбкатионе (Схема 259) [430]:

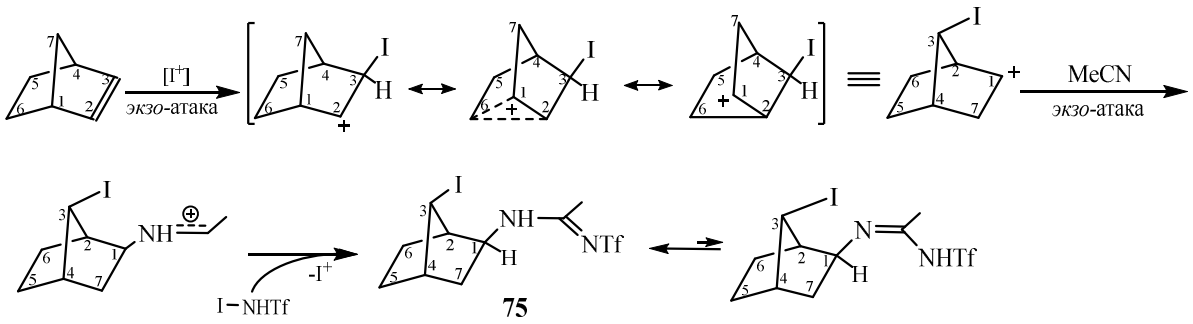


Схема 259

Структура продукта **76**, имеющего скелет трицикло[2.2.1.$0^{2,6}$]гептана, был доказана с помощью ЯМР спектроскопии ^{13}C, которая показала наличие только двух атомов углерода групп CH_2 и пяти атомов CH-групп. Три сигнала CH проявляются в сильном поле и имеют константы $J_{CH} \sim 180$ Гц, характерные для циклопропановых фрагментов. Структура соединения **76** также подтверждается данными HRMS, дающими пик $[M - HI]^+ = 283$, точная масса которого соответствовала вычисленной. Однако продукт **76** не может образоваться из соединения **75**, поскольку элиминирование HI из последнего могло дать лишь 3-, 4- или 6-амидинозамещенный трицикло[3.2.0.$0^{2,7}$]гептан. Мы полагаем, что соединение **76** образуется параллельно соединению **75** путем 2,6-элиминирования HI из исходного 2-иод-3-амидина (Схема 260):

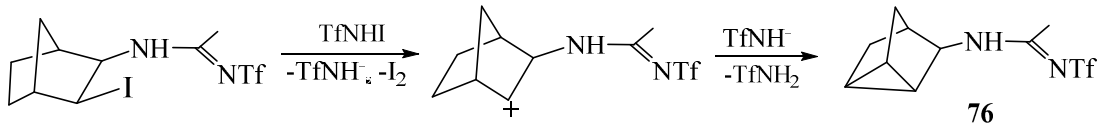


Схема 260

Участие растворителя в окислительных реакциях присоединения сульфонамидов к алкенам и диенам при проведении их в среде ацетонитрила известно в литературе (реакции типа Риттера), хотя в реакциях окислительного трифламидирования они ранее не встречались. Некоторые реакции уже упоминались в литературном обзоре, однако в контексте данного исследования стоит рассмотреть эти превращения более детально.

Так, *N*-хлорсахарин вступает в реакцию Риттера с алкенами в MeCN при –42 ˚C, давая *β*-хлорсульфониламидины, которые далее циклизуются с образованием соответствующих имидазолинов. Конкурирующее образование азиридинов, а также аллилхлоридов наблюдается или нет в зависимости от природы алкена [431]. С производными стирола наблюдается в основном образование имидазолинов, азиридины образуются в качестве примесей (Схема 261):

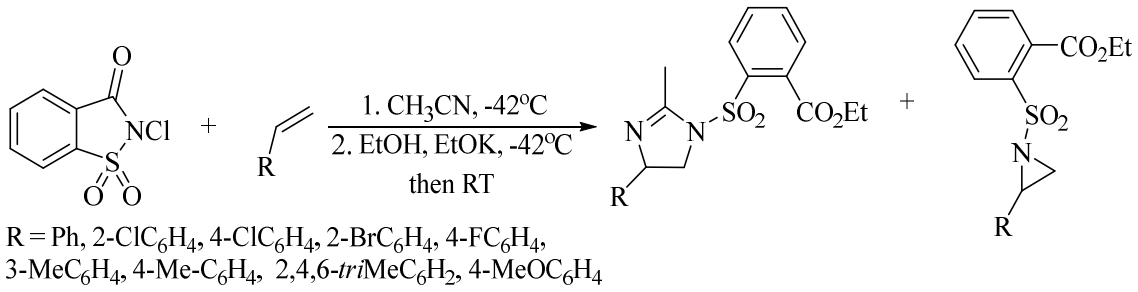


Схема 261

Максимальный выход имидазолина дает стирол (60%), и образуется 7% азиридина. Результат реакции зависит от заместителя в цикле. Так, в реакции с 4-метоксистиролом не были выделены ни имидазолин, ни азиридин. В этом случае, возможно, хлорониевый интермедиат раскрывается и, вследствие донорного эффекта MeO-группы, дает стабильный катионный интермедиат, который не реагирует ни с сахарином, ни с ацетонитрилом. В случае 4-метил

и 2,4,6-триметилстирола, азиридины были единственными продуктами. Это может указывать на то, что слабый индуктивный эффект метильных групп делает винильные атомы углерода менее реакционноспособными по отношению к ацетонитрилу. В случае 2,4,6-триметилстирола вероятна стерическая дезактивация бензильного положения в хлорониевом катионе, что делает его менее доступным для нуклеофилов [431].

Был исследован большой ряд ациклических и циклических алкенов. В большинстве случаев имидазолины образовывались в качестве основных продуктов. В случае циклогексадиена-1,4 были получен нециклизованный *β*-хлорсульфониламидиновый аддукт с выходом 61% (Схема 262):

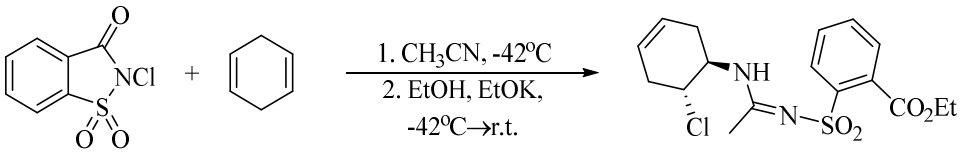
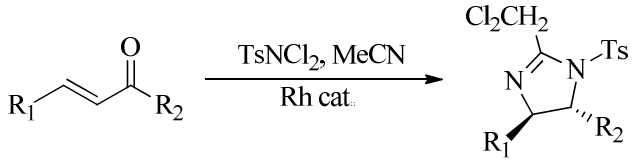


Схема 262

Аналогичный результат дает циклооктен. Под действием NaH в DMF данные аддукты легко циклизуются в имидазолины [431].

При использовании дихлорамина-Т ($TsNCl_2$) реакция протекает с образованием не 2-метил, а 2-дихлорметилимидазолинов регио- и стереоселективно и с хорошими выходами (45-82%) [141, 432] (Схема 263):



R_1 = Ph, diMe, 4-MePh
R_2 = Ph, 4-MeOPh, OEt, OMe

Схема 263

Известны реакции линейных и циклических алкенов с дихлорамином-Т а также с циклогексадиеном-1,4 и -1,3 с включением молекулы ацетонитрила [433]. Реакция с циклогексадиеном-1,4 протекает по одной двойной связи с выходом 90% (Схема 264):

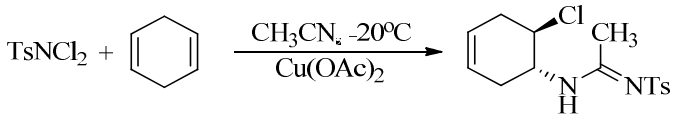


Схема 264

Аналогичная реакция с циклогексеном приводит к образованию двух аддуктов – амидина и 1-хлор-2-ацетамидоциклогексана в соотношении от 1:1 до 5:1 в зависимости от катализатора. Однако в присутствии $Cu(OAc)_2$ в ТГФ с добавлением нитрилов (MeCN, EtCN, PhCN, $ClCH_2CN$) в соотношении 5:1 образования ацетамидного аддукта не наблюдалось [433]. С циклогексеном без катализатора амидин образуется с выходом 45%, 1-хлор-2-ацетамидо-циклогексан – 40%, а в присутствии $Cu(OAc)_2$ выход амидина 90% [433].

Реакция с циклогексадиеном-1,3 дает продукт 1,4-галогенаминирования с выходом 80% в виде единственного диастереоизомера [433] (Схема 265):

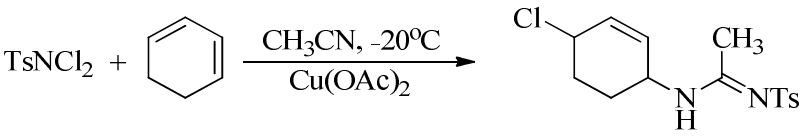


Схема 265

Полученный из циклогексадиена-1,4 амидин под действием KOH дает соответствующий тетрагидро-1*H*-бензимидазол в виде одного диастереомера с выходом 65% [433] (Схема 266):

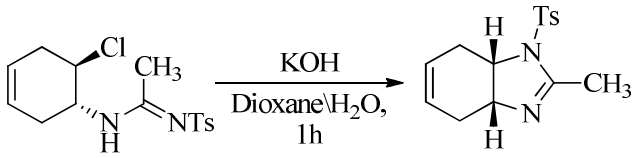
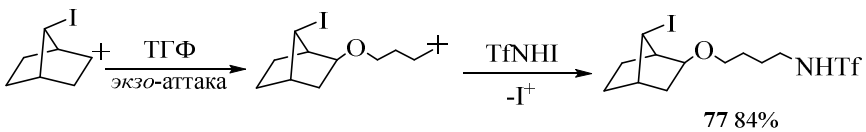


Схема 266

Хлорамин-Т в реакциях с алкенами и диенами в ацетонитриле в присутствии эквимольных количеств трифторметансульфоновой кислоты также дает *β*-хлорамидиновые аддукты [117]. В реакции с циклооктеном было показано образование *β*-хлорамидинового аддукта и продукта хлораминирования в соотношении 6:1 с общим выходом 69%. Для циклогексена и циклопентена выходы выше – 95 и 89% [117].

В присутствии *N*-галогенсукцинимидов сульфонамиды и карбоксамиды также вступают в трехкомпонентные реакции с алкенами и диенами с участием нитрилов [233]. На примере циклогексена было показано, что тозиламид дает наилучшие выходы соответствующего галогенамидина с NBS (92%) в отсутствие катализаторов в соотношении 0.6 ммоль алкена, 0.6 ммоль NBS и 0.5 ммоль сульфонамида при 25°C в течение 4 ч. В присутствии *N*-хлор- и *N*-иодсукцинимида выходы галогенамидинов составляют 24% и 26% соответственно. С другими нитрилами (EtCN, *n*PrCN, *i*PrCN, CH_2=CHCN, PhCN) в присутствии NBS циклогексен и $TsNH_2$ также дают амидины с выходами от 53 до 88% [233]. В данных условиях бромамидины образуются в реакциях нозил- и тозиламида с циклооктеном (84% и 86%), бутеном-2 и 2,4-диметоксибутеном-2 (50% и 47%) [233]. С 1-замещенными циклогексенами, 1-метилциклогексадиеном-1,4, изомерными 2-метилбутенами и стиролами реакция дает имидазолины с выходами от хороших до количественных [233].

Во избежание включения молекул растворителя в состав продуктов мы исследовали реакцию трифламида **1** с норборненом в ТГФ. Продукт иодтрифламидирования не был получен, но оказалось, что, как и в случае с MeCN, действующим как N-нуклеофил, ТГФ действует как O-нуклеофил по отношению к промежуточному иодсодержащему карбкатиону, давая N-(4-(3-иодобицикло[2.2.1]-гептана-2-илокси)бутил)трифламид **77** с выходом 84%. В данной реакции не было зарегистрировано трициклических продуктов, аналогичных соединению **76** на схеме 260. Структура продукта **77** была доказана методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C, включая J_{mod} и двумерные методики COSY, NOESY, HMBC. Механизм образования соединения **77**, начиная с промежуточно образующегося 2-(7-иоднорборнильного) катиона, показанного на схеме 259, представлен на схеме 267 [430]:



77 84%

Схема 267

Возможной причиной разницы между ранее изученными реакциями трифламида с алкенами и диенами в окислительных условиях и данной реакцией является отсутствие сопряжения в первично образующемся катионе, что способствует его реакции с более основными молекулами MeCN и ТГФ по сравнению со слабоосновным N-иодтрифламидом.

Реакция норборнадиена с трифламидом в ацетонитриле протекает по обеим двойным связям, приводя к образованию N-(7-иодтрицикло[2.2.1.$0^{2,6}$]-гепт-3-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **78** с выходом 91% (Схема 268):

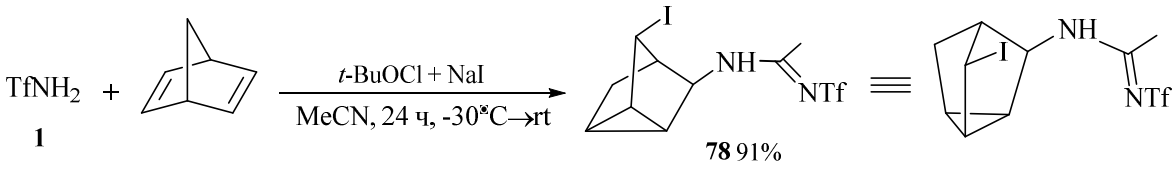


Схема 268

К сожалению, соединение **78** не дает кристаллов, пригодных для анализа методом РСА [430], однако его структура доказана методами ЯМР, в том числе с применением двумерных методик COSY, NOESY, HSQC, HMBC, а состав охарактеризован методом HRMS, который показал наличие пика $[M+H]^+$ 408,9702. Сигналы циклопропильного фрагмента соединения **78** проявляются в спектре ^{13}C в сильном поле при 12, 17 и 21 м.д., при этом константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ для данных сигналов сотавляют 180-190 Гц [430].

Мы также изучили реакцию трифламида с норборнадиеном в тех же условиях в среде ТГФ, которая дает исключительно трициклический N-(4-(7-иодотрицикло[2.2.1.$0^{2,6}$])гептан-3-илокси)бутил)трифламид **79**, содержащий δ-трифламидоэфирную группу в боковой цепи, и атом иода и циклопропильный фрагмент в норборнильном скелете молекулы (Схема 269):

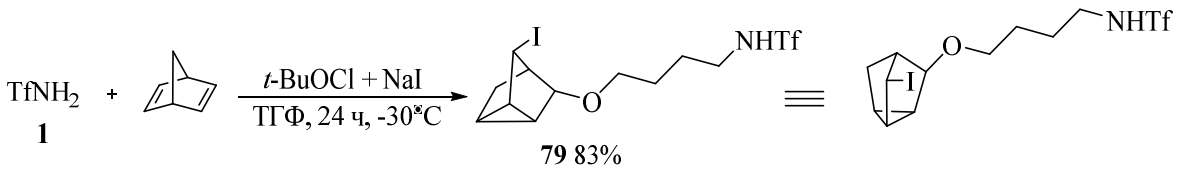


Схема 269

Продукт **79** выделен с выходом 83%. Его структура доказана методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, в том числе J_{mod} и двумерными методиками COSY, NOESY, HMBC. Состав продукта охарактеризован методом HRMS, который показал наличие пика 312.0869, соответствующего элиминированию HI от иона $(M + H)^{+}$. В литературе мы нашли только один пример формирования подобных δ-аминоэфиров в реакциях окислительного присоединения сульфонамидов к алкенам в растворе ТГФ, а именно, реакцию алкенов с дибромамином-Т ($TsNBr_2$) с выходом около 80% [434].

Чтобы изучить влияние окислителя на ход реакции трифламида с норборненом, мы провели реакцию в присутствии N-бромсукцинимида (NBS). Реакция протекает с образованием двух диастереомеров N-(7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **80** в соотношении **80**-(2*S*,7*R*):**80**-(2*S*,7*S*) = 2:1 (Схема 270).

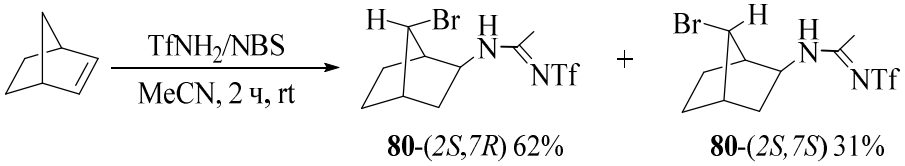


Схема 270

Структура обоих диастереомеров подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 29). Геометрические параметры приведены в табл. 15.

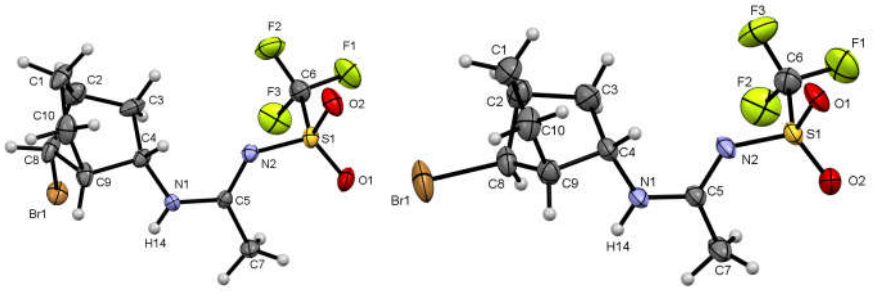


Рис. 29. Структура молекул **80**-(*2S,7R*) и **80**-(*2S,7S*).

Таблица 15. Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в диастереомерах N-(7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **80**.

Изомер	Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
80-(2*S,*7*S*)	Br1-C8	1.957(8)	O1-S1-O2	117.9(4)	S1-N2-C5-N1	-172.7(5)
	S1-O1	1.435(6)	O1-S1-N2	118.1(3)	S1-N2-C5-C7	8.5(9)
	S1-O2	1.442(6)	O2-S1-N2	109.4(3)	O2-S1-N2-C5	-152.6(5)
	S1-N2	1.568(6)	O1-S1-C6	103.6(4)	O1-S1-N2-C5	-14.0(7)
	S1-C6	1.839(9)	F2-C6-F3	108.4(8)	C6-S1-N2-C5	98.0(6)
	F1-C6	1.319(9)	N2-S1-C6	101.0(3)	C10-C1-C2-C3	-69.3(9)
	F2-C6	1.303(10)	N1-C5-N2	116.1(6)	C10-C1-C2-C8	34.6(9)
	F3-C6	1.337(10)	N1-C5-C7	116.6(6)	C8-C2-C3-C4	-41.2(8)
	C5-N1	1.310(9)	N2-C5-C7	127.3(6)	C1-C2-C3-C4	62.8(8)
	C5-N2	1.333(8)	C5-N2-S1	125.4(4)	C2-C3-C4-N1	130.2(7)
	C5-C7	1.506(9)	C10-C1-C2	104.6(7)	C2-C3-C4-C9	7.5(8)
	C4-N1	1.466(8)	N1-C4-C3	112.6(6)	N2-S1-C6-F2	59.9(7)
	C4-C9	1.507(10)	C9-C4-C3	103.7(6)	C1-C2-C8-C9	-55.2(7)
80-(2*S,*7*S*)	Br1-C8	1.954(3)	O2-S1-O1	117.5(1)	S1-N2-C5-N1	-176.8(2)
	S1-O1	1.425(2)	O2-S1-N2	118.4(1)	S1-N2-C5-C7	4.6(5)
	S1-O2	1.421(2)	O1-S1-N2	108.1(1)	O2-S1-N2-C5	-15.1(3)
	S1-N2	1.559(2)	O2-S1-C6	104.4(1)	O1-S1-N2-C5	-151.8(3)
	S1-C6	1.819(4)	F2-C6-F3	108.6(3)	C6-S1-N2-C5	99.1(3)
	F1-C6	1.315(4)	N2-S1-C6	102.6(2)	C10-C1-C2-C3	-70.0(3)
	F2-C6	1.310(4)	N1-C5-N2	115.8(3)	C10-C1-C2-C8	32.9(3)
	F3-C6	1.319(4)	N1-C5-C7	117.0(2)	C8-C2-C3-C4	-37.3(3)
	C5-N1	1.308(3)	N2-C5-C7	127.1(2)	C1-C2-C3-C4	68.7(4)
	C5-N2	1.331(4)	C5-N2-S1	125.7(2)	N1-C4-C3-C2	123.1(3)
	C5-C7	1.491(4)	C2-C1-C10	103.0(3)	C9-C4-C3-C2	2.5(4)
	C4-N1	1.462(4)	N1-C4-C3	112.4(3)	N2-S1-C6-F3	60.3(3)
	C4-C9	1.537(4)	C3-C4-C9	103.3(2)	C1-C2-C8-C9	-52.7(3)

Было изучено и взаимодействие норборнена с трифламидом в присутствии N-иодсукцинимида (NIS). В данной реакции образуются два продукта, один из которых оказался идентичен полученному в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) продукту **75**-(2*S,*7*R*) (схема 258, рис. 28) [430].

Сопоставление ЯМР спектров второго продукта с описанными выше для соединений **75**-(2*S,*7*R*), **80**-(2*S,*7*R*) и **80**-(2*S,*7*S*), строение которых однозначно доказано методом РСА, позволяет приписать второму продукту структуру **75**-(2*S,*7*S*), который является иодистым аналогом соединения **80**-(2*S,*7*R*). В присутствии NIS соединения **75**-(2*S,*7*R*) и **75**-(2*S,*7*S*) образуются в соотношении 5.6:1 (Схема 271):

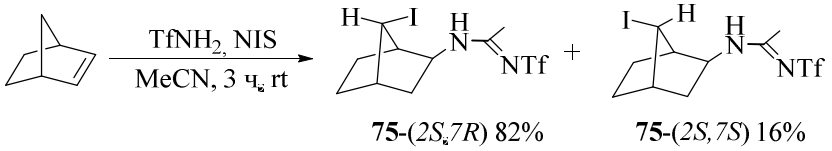


Схема 271

Структура диастереомера **75**-(2*S,*7*S*), как и вышеприведенного изомерного **75**-(2*S,*7*R*), была установлена методом РСА (табл. 16, рис. 30).

Таблица 16. Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **75**-(2*S,*7*S*).

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
I1 C8	2.155(4)	O2 S1 O1	117.1(2)	C10 C1 C2 C8	-32.2(4)
S1 O2	1.422(3)	O2 S1 N2	118.65(17)	C10 C1 C2 C4	69.8(4)
S1 O1	1.432(3)	O1 S1 N2	108.21(19)	C3 C4 C2 C1	-67.7(4)
S1 N2	1.558(3)	O2 S1 C7	104.3(2)	C3 C4 C2 C8	37.8(4)
S1 C7	1.812(5)	O1 S1 C7	103.7(3)	C2 C4 C3 N1	-124.6(3)
F1 C7	1.305(6)	N2 S1 C7	102.6(2)	C2 C4 C3 C9	-4.0(4)
F2 C7	1.317(8)	C3 C4 C2	104.4(3)	C4 C3 N1 C5	-92.2(5)
F3 C7	1.313(6)	C2 C1 C10	103.2(3)	C9 C3 N1 C5	152.3(4)
C5-N1	1.312(4)	C8 C2 C4	97.4(3)	N1 C5 N2 S1	176.6(3)
C5-N2	1.331(4)	N1 C3 C4	111.7(4)	C6 C5 N2 S1	-5.9(7)
C4 C3	1.521(6)	C1 C2 C4	107.8(4)	C3 N1 C5 N2	1.9(6)
C4 C2	1.556(6)	C1 C2 C8	102.3(3)	C3 N1 C5 C6	-175.8(4)

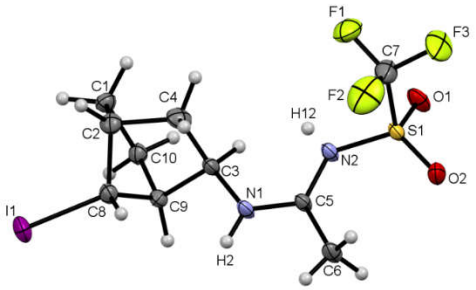


Рис. 30. Структура молекулы (2*S*,7*S*)-N-(7-иодбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина **75**-(2*S*,7*S*).

Реакции на схемах 270 и 271 в некотором отношении аналогична реакции на схеме 258, но с двумя очень важными отличиями: (i) в присутствии NBS или NIS образуются два диастереомера (в отличие от одного диастереомера соединения **75** в реакции в системе *t*-BuOCl + NaI на схеме 258), и (ii) не идет реакция дегидрогалогенирования с образованием трицикла **76** (или его изомера). Образование двух диастереомеров на схемах 270 и 271 можно объяснить возможностью *эндо*-атаки C=C-связи норборнена электрофильной частицей Br^+ вследствие значительно меньшего радиуса Br^+ относительно I^+ (исходя из атомных радиусов Kr и Xe разницу Δr можно оценить как 0.3 Å). *Эндо*-атака, по аналогии со схемой 258, приводит к 1,2-сигматропному сдвигу атома брома с последующей скелетной перегруппировкой, как и в реакции на схеме 259, и приводит к образованию эпимерного карбокатиона со связью C–Br, обращенной наружу от катионного центра (Схема 272) [430]:

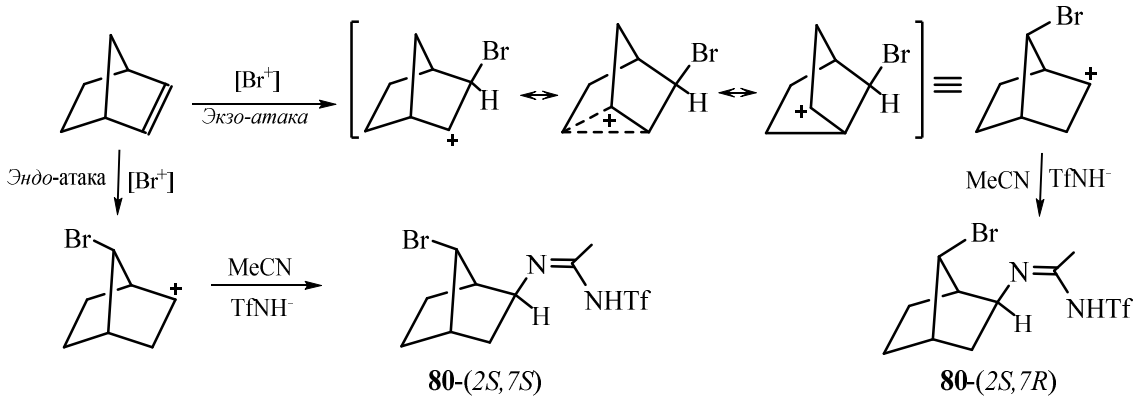
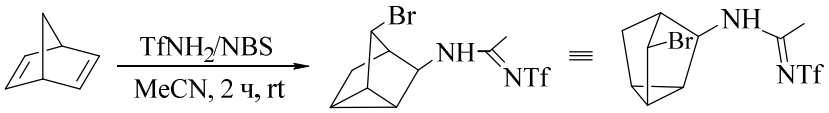


Схема 272

Тем не менее, поскольку *экзо*-атака двойной связи норборнена стерически предпочтительнее, чем *эндо*-атака, соотношение изомеров составляет 2:1 в пользу **80**-(2*S*,7*R*).

В попытке исключить участие растворителя мы также провели реакцию норборнена и трифламида в CH_2Cl_2 и ацетоне. Однако, как при комнатной температуре, так и при охлаждении до –30ºС продукты не были получены или детектированы.

Реакция 2,5-норборнадиена с трифламидом в присутствии NBS дает единственный продукт **81**, который является аналогом соединения **78** на схеме 268 (Схема 273) [430]:



81 87 %

Схема 273

Структура соединения **81** была доказана методами ЯМР спектроскопии и данными масс-спектрометрии высокого разрешения HRMS (ESI).

Таким образом, впервые исследованы реакции окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена под действием различных окислителей и в разных растворителях. Показано, что, в отличие от всех ранее изученных реакций этого типа, изученные реакции протекают с участием молекул растворителя в качестве третьей компоненты. Ввиду вышеупомянутой специфической реакционной способности трифламида по отношению к нефторированным аналогам возникает вопрос об относительной вероятности образования продуктов типа Риттера и продуктов сульфонамидирования с участием аренсульфонамидов или трифламида. Этот вопрос требует отдельного изучения, однако, стоит отметить, что основность ацетонитрила (780 кДж/моль) [435] выше, чем у трифламида (740 кДж/моль) [436], но ниже, чем у аренсульфонамидов (825–900 кДж/моль) [437].

Следовательно, ацетонитрил, как нуклеофил, более реакционноспособен, чем трифламид, что и приводит к образованию амидинов.

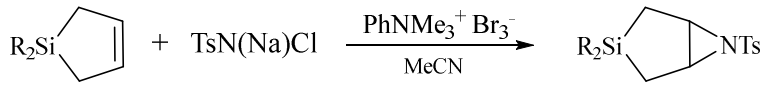
Все изученные реакции сопровождаются скелетной перегруппировкой и приводят к образованию бициклических и трициклических производных норборнена и 2,5-норборнадиена, имеющих в своей структуре трифторметан-сульфонамидную группу. Несмотря на то, что скелетные перегруппировки давно известны, в том числе в норборненовом ряду, в реакциях окислительного амидирования они ранее никогда не наблюдались [430].

2.2.3. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в окислительных условиях

С целью расширения границ применимости реакций окислительного присоединения сульфонамидов к непредельным субстратам были изучены взаимодействие триметил(винил)силана и диметилдивинилсилана с разными сульфонамидами в окислительных условиях. Данный подход показал свою эффективность для целого ряда классических непредельных субстратов (алкенов и диенов). Как будет продемонстрировано ниже, мы показали, что простейшие представители непредельных силанов (триметил(винил)силан и диметил(дивинил)силан) в присутствии сульфонамидов и окислителей дают целый ряд продуктов, в том числе силилированных N-гетероциклов. Трифламид, как и во многих вышеописанных реакциях, продемонстрировал принципиально отличную реакционную способность от аренсульфонамидов.

Нами найдено всего несколько примеров исследований реакций сульфонамидирования винилсиланов. В ранних работах изучались реакции присоединения *N,N*-дихлораренсульфонамидов к винил- и аллилсиланам [438, 439]. Присоединение $TsNCl_2$ к винил- и аллилсиланам протекает с разной региоселективностью, приводя к $Me_3SiCH(Cl)CH_2N(Cl)Ts$ и $Me_3SiCH_2C[N(Cl)Ts]CH_2Cl$, соответственно [438]; замена водорода и/или метила в $Me_3SiCH{=}CH_2$ на хлор препятствует реакции [439].

4-Силациклопентены азиридинируются хлорамином-Т в присутствии трибромидов аммония [440]. Нуклеофильное раскрытие цикла образующихся азиридинов с последующим снятием защиты с атома азота открывает новый путь получения не встречающихся в природе циклических силилзамещенных β-аминокислот [440] (Схема 274):



R = Me, Ph.

Схема 274

Реакция 3-силилированных циклогекса-1,4-диенов с хлораминами в воде или водно-органических средах с K_2OsO_4 в качестве окислителя идет как окислительное сульфамидирование по одной C=C связи [107].

Rh-Катализируемое окислительное внутримолекулярное сульфамидирование 4-силилированных-бут-3-ен-1-илсульфаматов протекает с различной стереоселективностью по ахиральным и хиральным субстратам [441] (Схема 275):

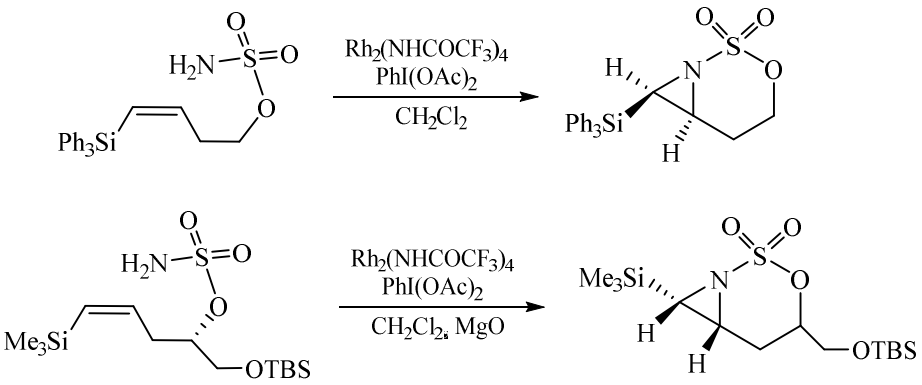


Схема 275

Кроме вышеприведенных, мы не нашли в литературе других реакций электрофильного окислительного сульфамидирования непредельных силанов; в то же время винилсиланы должны быть активными субстратами при электрофильном сульфамидировании благодаря стабилизирующему эффекту кремния на β-карбокатионы. Помимо фундаментального интереса к химии непредельных силанов, продукты их окислительного сульфамидирования,

содержащие фармакофорные сульфонамидную и силильную группы, могут проявлять интересную биологическую активность. Биоизостерическое замещение является перспективным подходом в области молекулярного дизайна, успешно используемым в медицинской химии [442-447].

2.2.3.1. Взаимодействие трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в присутствии t-BuOCl+NaI

В настоящем разделе изложены результаты исследования реакции триметил(винил)силана в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl+NaI) с сульфонамидами $CF_3SO_2NH_2$ **1** и $XC_6H_4SO_2NH_2$ [X=H **44**, Me **43**, Cl **51**, NO_2 **50**]. Реакции проводили при различных температурах, варьируя соотношение реагентов амид:силан 1:1.5 [448]. Эта система была успешно использована при окислительном сульфамидировании алкенов и диенов [9, 289, 292, 295, 334, 339, 356, 365-368, 395, 402, 449].

Триметил(винил)силан реагирует с трифламидом при 10–15 °C или при –30°C с образованием целого ряда продуктов окислительного присоединения, основными из которых являются (2-хлор-1-иодэтил)триметилсилан **82** и *N,N′*-[1-(триметилсилил)этан-1,2-диил]бис(трифламид) **83**. Методом колоночной хроматографии выделены также *N*-[2-иод-2-(триметилсилил)этил]трифламид **84** и *N*-[2-хлор-1-(триметилсилил)этил] трифламид **85** в виде неразделяемой смеси минорных продуктов **84**:**85** = 4:3 с общим выходом 4–13%. 2-Иод-2-(триметилсилил)этанол **86** был выделен из гексанового элюата в следовых количествах [448] (Схема 276):

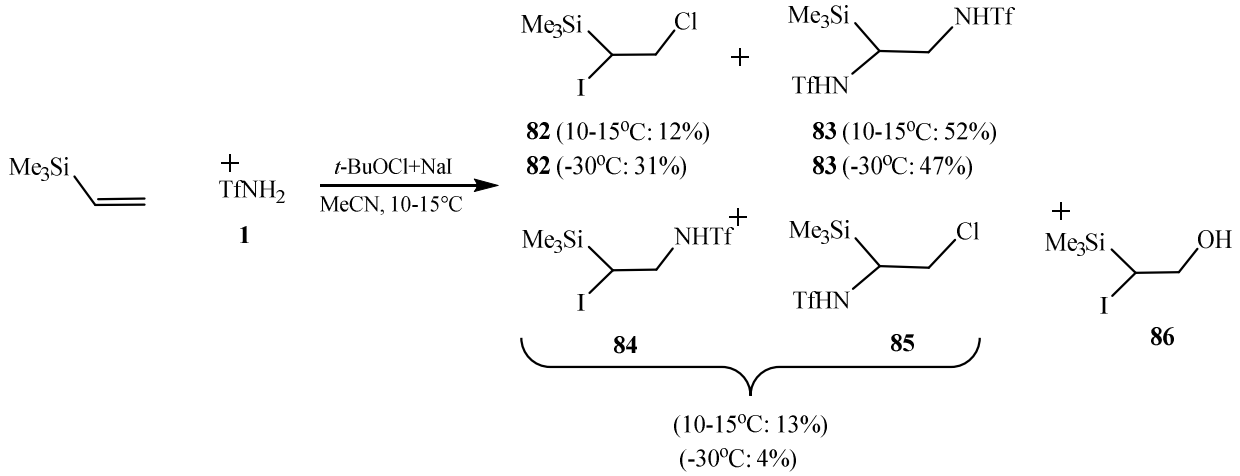
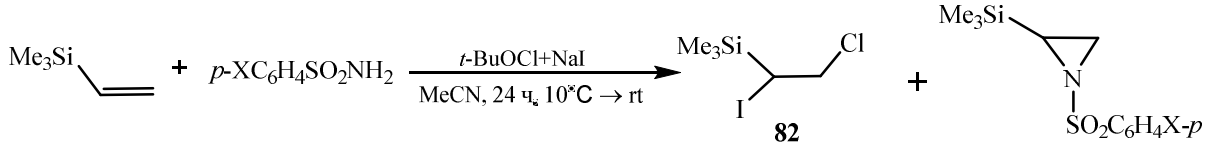


Схема 276

Различная регионаправленность образования продуктов галогентрифламидирования **84** и **85** подтверждается разным расщеплением сигналов NH-протонов в спектрах ЯМР ^{1}H – триплетом при 7 м.д. и дублетом при 8 м.д. Конверсия трифламида увеличивается при охлаждении с 86 до 98%, как и общий выход – с 64 до 78% вследствие меньшего количества побочных продуктов при более низкой температуре.

Аренсульфонамиды **43**, **44**, **50**, **51** по-разному реагируют с триметил-(винил)силаном в интервале температур от –30 до +45 ° С, что приводит к образованию продукта галогенирования **82** в качестве минорного, и 1-(арилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридинов **87a-d** как основных, с выходом до 91% (табл. 17) (Схема 277):



X = H (**44**), (**87a**); CH_3 (**43**), (**87b**); Cl (**51**), (**87c**); NO_2 (**50**), (**87d**)

Схема 277

Таблица 17. Конверсия и выделенные выходы продуктов **82** and **87**.

X в *p*-$XC_6H_4SO_2NH_2$	Температура, °C	Конверсия амида, %	Выход, %	
			82	**87**
H	45	86	31	47
	15	89	19	71

CH_3	–30	32	16	31
	15	98	13	86
Cl	15	95	11	84
NO_2	15	98	6	91

Структура азиридина **87d** была подтверждена методом РСА (рис. 31, табл. 18).

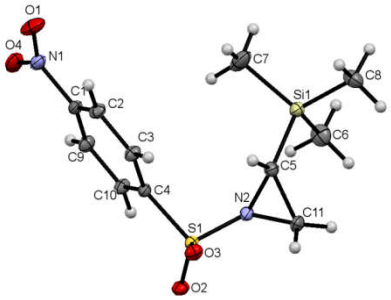


Рис. 31. РСА молекулы азиридина **87d**.

Предположительный механизм образования продуктов представлен на Схеме 278:

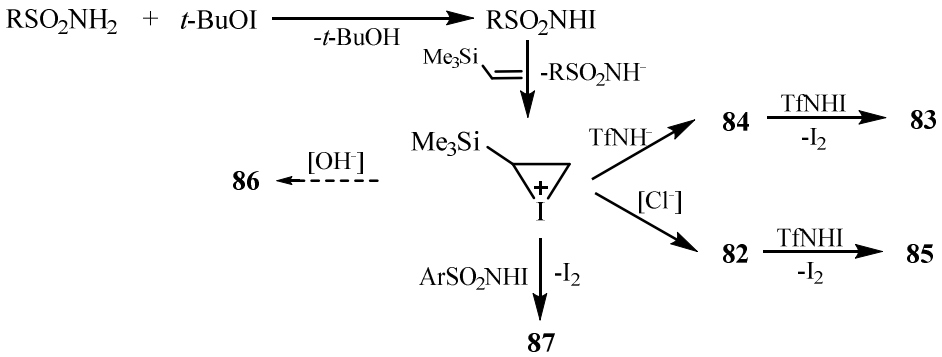


Схема 278

Таблица 18. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **87d**

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
S1-O3	1.439(1)	O3-S1-O2	117.9(1)	O3-S1-N2-C11	26.6(1)
S1-O2	1.441(1)	O3-S1-N2	113.2(1)	O2-S1-N2-C11	-104.3(1)
S1-N2	1.659(1)	O2-S1-N2	106.2(1)	C4-S1-N2-C11	142.0(1)
S1-C4	1.767(1)	O3-S1-C4	108.8(1)	O3-S1-N2-C5	-40.7(1)
Si1-C6	1.859(1)	O2-S1-C4	109.4(1)	O2-S1-N2-C5	-171.7(1)

Si1-C7	1.859(1)	N2-S1-C4	99.7(1)	C4-S1-N2-C5	74.7(1)
Si1-C8	1.860(1)	C6-Si1-C7	110.6(1)	O4-N1-C1-C9	7.4(2)
Si1-C5	1.889(1)	C6-Si1-C8	111.6(1)	O1-N1-C1-C9	-172.3(1)
O1-N1	1.227(2)	C7-Si1 C8	111.7(1)	O4-N1-C1-C2	-172.2(1)
O4-N1	1.226(1)	C6-Si1-C5	107.8(1)	C9-C1-C2-C3	0.5(2)
N1-C1	1.477(1)	O4-N1-O1	124.1(1)	N1-C1-C2-C3	-179.9(1)
N2-C11	1.490(1)	O4-N1-C1	117.9(1)	O3-S1-C4-C10	-158.2(1)
N2-C5	1.508(1)	C11-N2-C5	59.7(1)	N2-S1-C4-C10	83.1(1)
C1-C9	1.386(2)	C11-N2-S1	115.9(1)	S1-N2-C5-C11	105.8(1)
C1-C2	1.388(2)	C9-C1-C2	123.5(1)	C11-N2-C5-Si1	114.4(1)
C2-C3	1.392(2)	C2-C1-N1	118.3(1)	S1-N2-C5-Si1	-139.8(1)
C3-C4	1.397(1)	C3-C4-S1	118.9(1)	C6-Si1-C5-C11	35.9(1)
C4-C10	1.389(2)	N2-C5-Si1	113.9(1)	C6-Si1-C5-N2	-31.9(1)
C5-C11	1.491(2)	N2-C11-C5	60.7(1)	C2-C1-C9-C10	-0.7(2)
C9-C10	1.394(2)	C11-C5-Si1	122.1(1)	S1-N2-C11-C5	-106.9(1)

Структура соединений **82**, **84** и **86** согласуется предположением о раскрытии кольца в промежуточно образующемся иодониевом катионе со стороны менее стерически затрудненной группы CH_2.

Тем не менее, хотя образование промежуточного иодониевого катиона полностью согласуется с образованием продуктов **82** и **84** в качестве предшественников продуктов **83** и **85**, нельзя исключать образование продуктов последних через промежуточный азиридин. Такой механизм был предложен в работах по реакции $TsNCl_2$ с электронодефицитными алкенами, дающей продукты диаминирования [130, 145, 450, 451] или азиридины [148].

В этих же условиях было изучено взаимодействие диметил(дивинил)-силана с сульфонамидами **1** и **43**, **44**, **50**, **51**. Реакция с трифламидом **1** протекает с высоким общим выходом. Основной продукт представляет собой 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин **88**, кроме того, образуется продукт иодтрифламидирования **89** и были выделены небольшие

количества продуктов моно- и бис(иодохлорирования) **90** и **91** [448] (Схема 279):

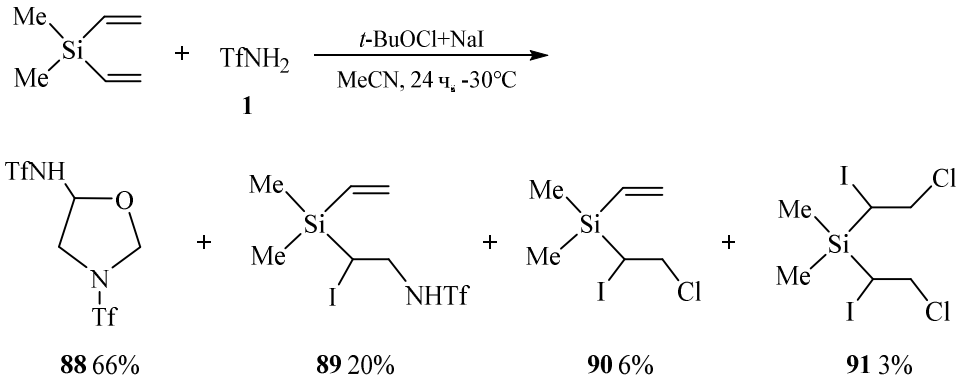


Схема 279

Продукты иодтрифламидирования и иодохлорирования **89–91** аналогичны полученным ранее, однако образование оксазолидина **88** неожиданно, поскольку оно означает десилилирование и расщепление C=C связи в субстрате. Реакция образования продукта **88** легко уравнивается при условии образования силанола Me_3SiOH **93** (который может быть далее давать силоксан $Me_3SiOSiMe_3$) (Схема 280):

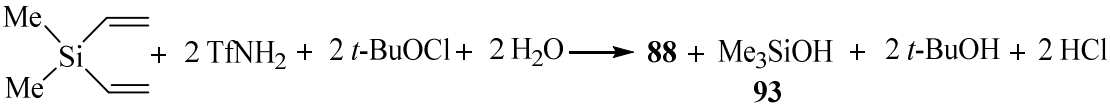


Схема 280

Структура соединения **88** подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, в частности, наличием двух квартетов CF_3, сигналов одной метиновой и двух метиленовых групп в спектре ЯМР ^{13}C, а также данных двумерной ^{1}H–^{1}H и ^{1}H–^{13}C ЯМР-спектроскопии. Механизм его образования неясен и заслуживает отдельного изучения. Структура **88** означает, что связь Si–C и одна из связей C=C в субстрате расщепляются, предположительно, по схеме 281 [448]:

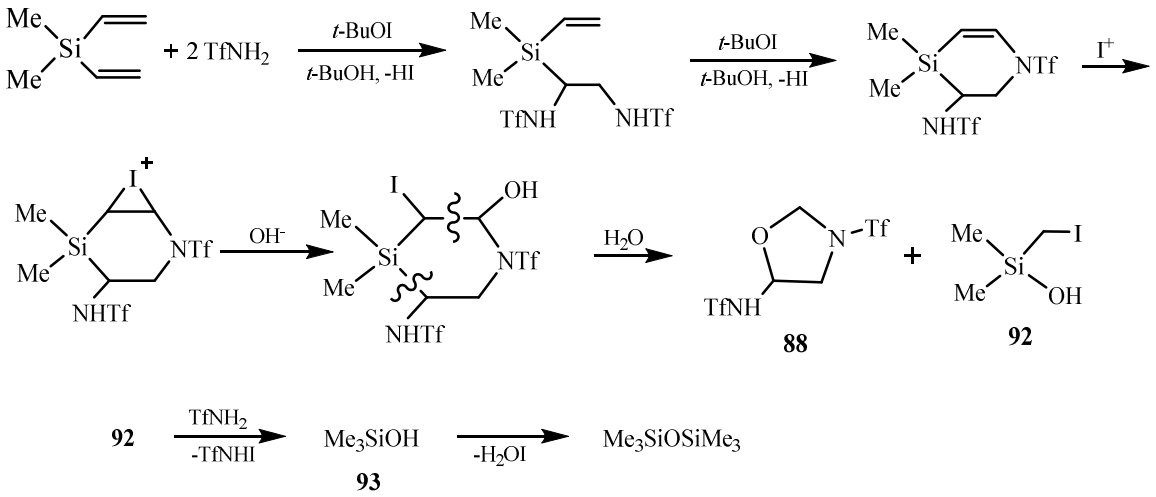


Схема 281

Также, с десилилированием протекает взаимодействие трифламида и аллилсиланов, которое приводит к ообразованию гетероциклических продуктов и продуктов аминирования, однако в данной работе реакции не рассмтариваются, поскольку требуют более детального изучения [452].

Такая необычная реакционная способность не является специфической для диметил(дивинил)силана, так как оказалось, что продукт **88** образуется в реакции дифенил(дивинил)силана с трифламидом в аналогичных условиях [453]. Однако она специфична именно для трифламида в качестве реагента, поскольку в реакциях диметил(дивинил)силана с аренсульфонамидами **43**, **44**, **50**, **51** не было получено аналогов оксазолидина **88** или продукта иодтрифламидирования **89**. Вместо этого, в реакции диметил(дивинил)силана с сульфонамидами образуются продукты азиридинирования **94–96** и 1,4-азасилинаны **97**. Единственными продуктами, идентичными тем, которые образовались в реакции с трифламидом, были продукты галогенирования **90** и **91** (Схема 282, табл. 19):

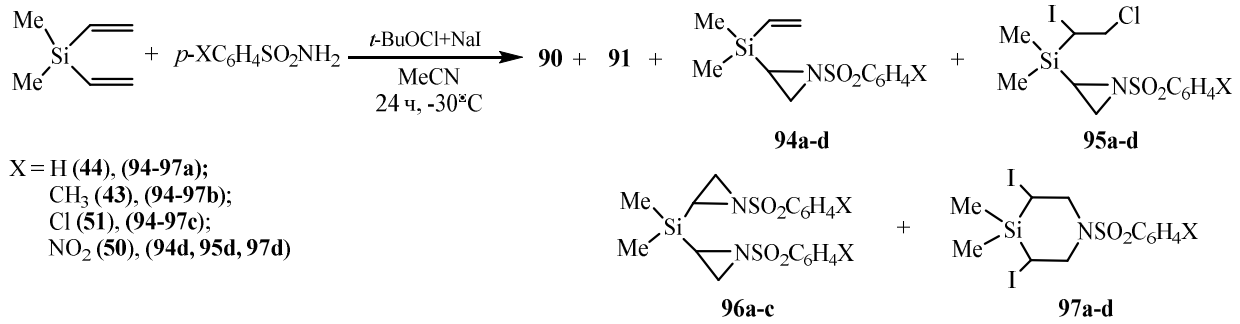


Схема 282

Оксазолидин **88** и 1,4-азасилинаны **97a-d** представляют собой кристаллические соединения, тогда как аддукты **90**, **91** и азиридины **94**–**96** представляют собой вязкие светло-желтые масла, медленно затвердевающие при стоянии на воздухе.

Таблица 19. Продукты реакции диметил(дивинил)силана с аренсульфонамидами (условия реакции: MeCN, –30°C, 24 ч, силан:сульфонамид = 1:1).

N	Сульфонамид	Конверсия, %	Препаративный выход					
			90	**91**	**94**	**95** (*dr*)[а]	**96** (*dr*)[б, в]	**97**
1	**44**	49	28	5	13	25 (65:35)	21 (44:56)	4
2	**43**	84	27	3	7	29 (67:33)	15 (49:51)	4
3	**51**	85	14	2	4.5[е]	55 (61:39)	11 (42:58)	4
4	**50**	58	23	3	54	12 (69:31)	–	2
5	**50**[г]	66	26	6	42	26	–	–

[а] dr – диастереомерное отношение, полученное из интенсивностей сигналов SiMe в спектрах ЯМР ^{1}H. [б] *RS*:(*RR*+*SS*). [в] По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H. [г] силан:**50** = 2:1.

Структура продуктов азиринирования **94–96** подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, в частности, наличием сигналов диастереотопных метильных протонов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C, свидетельствующим об образовании диастереомеров соединений **95** и **96** в различном соотношении, а также значениями констант связи $^1J_{CH}$ в диапазоне 170–190 Гц, характерном для азиридинов [288, 395].

Моно и диазиридины **95** и **96** образуются в виде смесей диастереомеров, что подтверждается наличием двух наборов сигналов как в спектрах ЯМР ^{1}H,

так и ^{13}C, соотношения которых приведены в табл. 19. Группы SiMe в моноазиридинах **95** дают два сигнала для каждого диастереомера, тогда как симметричные диазиридины **96** дают два сигнала одного диастереомера и один сигнал второго диастереомера, что позволяет приписать им (*R,R* + *S,S*) - и *R,S*-конфигурацию, соответственно. Симметричные продукты **97**, существующие в *R,S*-форме, дают два сигнала SiMe вследствие наличия аксиальной и экваториальной метильных групп в азасилинановом кольце.

Для соединения **94d** и для всех 1,4-азасилинанов **97a-d** молекулярная структура была подтверждена данными РСА (рис. 32, табл. 20–24).

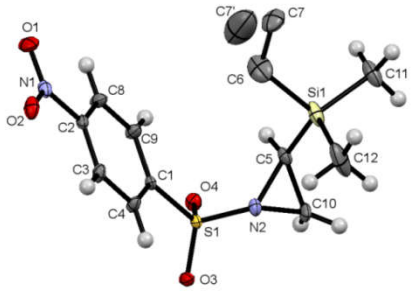


Рис. 32. РСА молекулы азиридина **94d**.

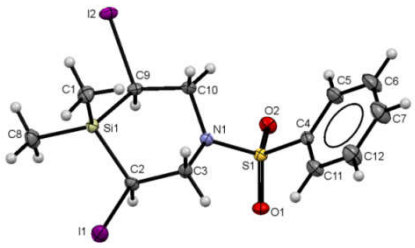
Таблица 20. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **94d**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
S1-O4	1.427(3)	O4-S1-O3	118.42(16)	O4-S1-C1-C4	160.4(3)
S1-O3	1.429(2)	O4-S1-N2	114.09(15)	O3-S1-C1-C4	29.7(3)
S1-N2	1.660(3)	O3-S1-N2	105.36(16)	N2-S1-C1-C4	-80.1(3)
S1-C1	1.766(3)	O4-S1-C1	109.03(15)	O4-S1-C1-C9	-20.0(3)
Si1-C12	1.854(7)	O3-S1-C1	109.05(14)	O3-S1-C1-C9	-150.7(3)
Si1-C11	1.861(4)	N2-S1-C1	99.10(14)	N2-S1-C1-C9	99.5(3)
Si1-C6	1.865(7)	C12-Si1-C11	113.4(3)	O4-S1-N2-C10	-39.4(3)
Si1-C5	1.871(4)	C12-Si1-C6	108.7(4)	O3-S1-N2-C10	92.1(3)
O1-N1	1.235(5)	C11-Si1-C6	112.0(3)	C1-S1-N2-C10	-155.1(3)
O2-N1	1.222(4)	C4-C1-C9	121.9(3)	O4-S1-N2-C5	28.0(3)
C1-C4	1.380(4)	C4-C1-S1	118.9(2)	C1-S1-N2-C5	-87.7(3)
C1-C9	1.383(4)	C10-N2-C5	60.0(2)	O2-N1-C2-C8	-178.4(3)

N2-C10	1.481(4)	C10-N2-S1	115.2(3)	O1-N1-C2-C8	2.1(5)
N2-C5	1.504(4)	O2-N1-O1	124.4(3)	C8-C2-C3-C4	-0.1(6)
N1-C2	1.477(4)	O2-N1-C2	117.7(3)	N1-C2-C3-C4	178.9(3)
C2-C8	1.371(5)	C8-C2-C3	122.8(3)	S1-C1-C4-C3	178.2(3)
C2-C3	1.377(5)	C10-C5-N2	59.3(2)	C2-C3-C4-C1	0.9(5)
C3-C4	1.385(5)	N2-C5-Si1	114.9(2)	C5-Si1-C6-C7	-133.4(11)
C5-C10	1.492(5)	C7-C6-Si1	114.5(10)	C11-Si1-C6-C7	-18.2(12)
C6-C7	1.216(16)	N2-C10-C5	60.8(2)	C12-Si1-C6-C7	107.9(11)
C8-C9	1.392(5)	C1-C9-C8	118.8(3)	C12-Si1-C5-N2	34.1(4)

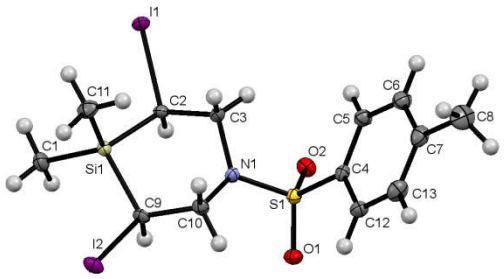
Терминальная олефиновая метиленовая группа $=CH_2$ в молекуле **94d** разупорядочена по двум конформациям в соотношении 55:45.

Таблица 21. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-(фенилсульфонил)-1,4-азасилинана **97a**.



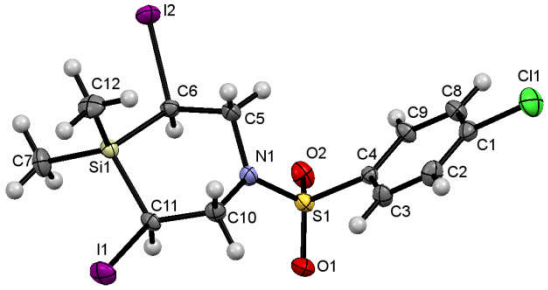
Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C2	2.162(2)	O1-S1-O2	119.9(1)	O1-S1-N1-C10	-163.6(2)
I2-C9	2.167(2)	O1-S1-N1	106.4(1)	O2-S1-N1-C10	-34.2(2)
S1-O1	1.436(1)	O2-S1-N1	107.2(1)	C4-S1-N1-C10	81.6(2)
S1-O2	1.437(1)	O1-S1-C4	107.2(1)	O1-S1-N1-C3	39.6(2)
S1-N1	1.627(2)	O2-S1-C4	107.6(1)	O2-S1-N1-C3	168.9(1)
S1-C4	1.770(2)	N1-S1-C4	108.1(1)	C4-S1-N1-C3	-75.3(2)
Si1-C8	1.852(2)	C8-Si1-C1	113.8(1)	C8-Si1-C2-C3	167.5(1)
Si1-C1	1.864(2)	C8-Si1-C9	111.2(1)	C1-Si1-C2-C3	-64.8(2)
Si1-C9	1.882(2)	C1-Si1-C9	110.3(1)	C9-Si1-C2-C3	50.6(2)
Si1-C2	1.886(2)	C8-Si1-C2	111.9(1)	C8-Si1-C2-I1	-70.5(1)
N1-C10	1.476(2)	C1-Si1-C2	110.2(1)	C1-Si1-C2-I1	57.2(1)
N1-C3	1.479(2)	C9-Si1-C2	98.3(1)	C9-Si1-C2-I1	172.6(1)
C2-C3	1.533(3)	C10-N1-C3	117.1(2)	C10-N1-C3-C2	73.1(2)
C4-C5	1.384(3)	C10-N1-S1	120.2(1)	S1-N1-C3-C2	-129.3(2)
C5-C6	1.394(3)	C3-N1-S1	118.7(1)	Si1-C2-C3-N1	-61.7(2)
C6-C7	1.390(3)	C3-C2-Si1	111.1(1)	I1-C2-C3-N1	175.9(1)
C9-C10	1.532(3)	C3-C2-I1	109.7(1)	O1-S1-C4-C5	143.3(2)

Таблица 22. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-тозил-1,4-азасилинана **97b**.



Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
I1-C2	2.163(2)	O1-S1-O2	119.8(1)	O1-S1-N1-C10	34.4(2)
I2-C9	2.167(2)	O1-S1-N1	107.0(1)	O2-S1-N1-C10	163.8(2)
S1-O1	1.437(2)	O2-S1-N1	106.6(1)	C4-S1-N1-C10	-81.1(2)
S1-O2	1.438(2)	O1-S1-C4	107.7(1)	O1-S1-N1-C3	-169.9(2)
S1-N1	1.624(2)	O2-S1-C4	107.5(1)	O2-S1-N1-C3	-40.6(2)
S1-C4	1.763(2)	N1-S1-C4	107.7(1)	C4-S1-N1-C3	74.5(2)
Si1-C1	1.852(2).	C1-Si1-C11	112.7(1)	C1-Si1-C2-C3	-165.0(2)
Si1-C11	1.860(2)	Si1-C2-I1	110.8(1)	C11-Si1-C2-C3	68.1(2)
Si1-C9	1.882(2)	C3-C2-I1	108.4(1)	C9-Si1-C2-C3	-47.7(2)
Si1-C2	1.888(2)	N1-C3-C2	107.9(2)	C1-Si1-C2-I1	74.2(1)
N1-C10	1.474(3)	C9-Si1-C2	99.2(1)	C11-Si1-C2-I1	-52.7(1)
N1-C3	1.481(3)	C10-N1-C3	116.3(2)	I1-C2-C3-N1	-177.5(1)
C2-C3	1.533(3)	C10-N1-S1	120.3(1)	O1-S1-C4-C12	-18.6(2)
C4-C5	1.395(3)	C3-N1-S1	119.0(1)	N1-S1-C4-C12	96.5(2)
C5-C6	1.393(3)	C3-C2-Si1	111.3(1)	I2-C9-C10-N1	178.4(1)
C6-C7	1.391(3)	C12-C4-C5	120.9(2)	C5-C4-C12-C13	-0.7(4)
C7-C8	1.508(3)	Si1-C9-I2	110.2(1)	S1-N1-C10-C9	-130.7(2)

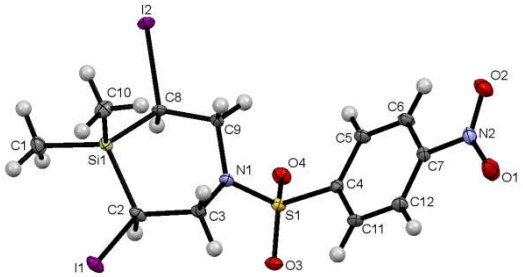
Таблица 23. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-(*n*-хлорфенилсульфонил)-1,4-азасилинана **97c**.



Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚

I1-C11	2.165(3)	O2-S1-O1	120.7(2)	O2-S1-N1-C10	146.5(3)
I2-C6	2.149(4)	O2-S1-N1	108.2(2)	O1-S1-N1-C10	15.0(4)
Cl1-C1	1.742(4)	O1-S1-N1	106.9(2)	C4-S1-N1-C10	-99.6(4)
S1-O2	1.422(3)	O2-S1-C4	107.1(2)	O2-S1-N1-C5	-36.6(4)
S1-O1	1.426(3)	O1-S1-C4	108.1(2)	O1-S1-N1-C5	-168.0(3)
S1-N1	1.617(4)	N1-S1-C4	104.8(2)	C4-S1-N1-C5	77.4(4)
S1-C4	1.764(4)	C7-Si1-C12	112.5(3)	C8-C1-C2-C3	-0.1(7)
Si1-C7	1.846(5)	C7-Si1-C6	111.5(2)	Cl1-C1-C2-C3	179.9(4)
Si1-C12	1.850(5)	C12-Si1-C6	110.4(2)	C1-C2-C3-C4	-0.6(7)
Si1-C6	1.882(4)	C10-N1-C5	117.1(3)	O1-S1-C4-C9	134.5(3)
Si1-C11	1.884(4)	C10-N1-S1	123.7(3)	N1-S1-C4-C9	-111.8(3)
N1-C10	1.465(5)	C5-N1-S1	119.1(3)	O2-S1-C4-C3	-179.0(3)
N1-C5	1.468(5)	C8-C1-C2	121.8(4)	N1-S1-C4-C3	66.3(4)
C1-C8	1.355(6)	C8-C1-Cl1	119.0(4)	C10-N1-C5-C6	-72.6(5)
C1-C2	1.379(7)	Si1-C6-I2	112.0(2)	S1-N1-C5-C6	110.3(3)
C2-C3	1.368(7)	C5-C6-I2	109.2(3)	N1-C5-C6-Si1	59.8(4)
C3-C4	1.379(5)	C5-C6-Si1	111.8(3)	N1-C5-C6-I2	-175.7(3)
C4-C9	1.379(5)	N1-C5-C6	109.1(3)	C7-Si1-C6-C5	-164.9(3)
C5-C6	1.524(6)	C3-C4-S1	119.2(3)	Cl1-C1-C8-C9	-178.8(3)
C8-C9	1.382(6)	N1-C10-C11	108.9(3)	C7-Si1-C11-I1	-75.3(3)
C10-C11	1.531(6)	Si1-C11-I1	110.8(2)	C12-Si1-C11-I1	51.0(3)

Таблица 24. Отдельные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-(*n*-нитрофенилсульфонил)-1,4-азасилинана **97d**.



Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
I1-C2	2.160(4)	O4-S1-O3	120.2(2)	O4-S1-N1-C9	-41.4(4)
I2-C8	2.152(4)	O4-S1-N1	107.0(2)	O3-S1-N1-C9	-172.0(3)
S1-O4	1.436(3)	O3-S1-N1	107.7(2)	C4-S1-N1-C9	72.5(3)
S1-O3	1.439(3)	O4-S1-C4	106.9(2)	O4-S1-N1-C3	157.8(3)
S1-N1	1.622(4)	O3-S1-C4	108.1(2)	O3-S1-N1-C3	27.3(4)
S1-C4	1.772(4)	N1-S1-C4	106.1(2)	C4-S1-N1-C3	-88.3(3)
Si1-C1	1.855(4)	C1-Si1-C2	112.7(2)	C1-Si1-C2-C3	166.5(3)
Si1-C10	1.863(4)	C9-N1-C3	116.5(3)	C1-Si1-C2-I1	-70.6(3)
Si1-C2	1.893(4)	C9-N1-S1	119.1(3)	C9-N1-C3-C2	73.9(4)

Si1-C8	1.894(4)	O1-N2-O2	123.7(4)	S1-N1-C3-C2	-124.9(3)
O1-N2	1.226(5)	O1-N2-C7	118.6(4)	Si1-C2-C3-N1	-59.5(4)
O2-N2	1.234(5)	C3-C2-Si1	111.9(3)	I1-C2-C3-N1	176.2(3)
N1-C9	1.475(5)	C3-C2-I1	109.4(2)	O4-S1-C4-C11	-157.7(3)
N1-C3	1.477(5)	Si1-C2-I1	111.7(2)	N1-S1-C4-C5	-89.0(3)
N2-C7	1.471(5)	N1-C3-C2	107.1(3)	C11-C4-C5-C6	-0.5(6)
C2-C3	1.545(6)	C11-C4-C5	121.3(4)	I2-C8-C9-N1	-178.2(3)
C4-C5	1.395(5)	Si1-C8-I2	110.7(2)	N2-C7-C12-C11	177.8(4)

Стоит отметить, что азасилинаны **97a–d** образуются в виде мезо-диастереомеров, имеющих атомы иода в экваториальных положениях. Структура соединений **89–91**, **95a–d**, **97a–d**, имеющих атомы иода в α-положении к кремнию, согласуется с представлениями об электрофильном иодировании дивинилсиланов. Расчеты методом MP2/6-31G* [454] показали, что максимум электронной плотности в исследуемых дивинилсиланах локализован на CH-группах (–0.25e), в то время как концевые группы CH_2 практически незаряжены (<0.01e). Следовательно, электрофильная атака на иодониевый катион должна быть направлена на интернальные атомы углерода двойных связей субстратов [448].

Вероятный механизм реакции предполагает присутствие в реакционной смеси соединений, содержащих связи O–I и I–Cl и способных к иодированию и хлорированию двойных связей [421, 455] (Схема 283) :

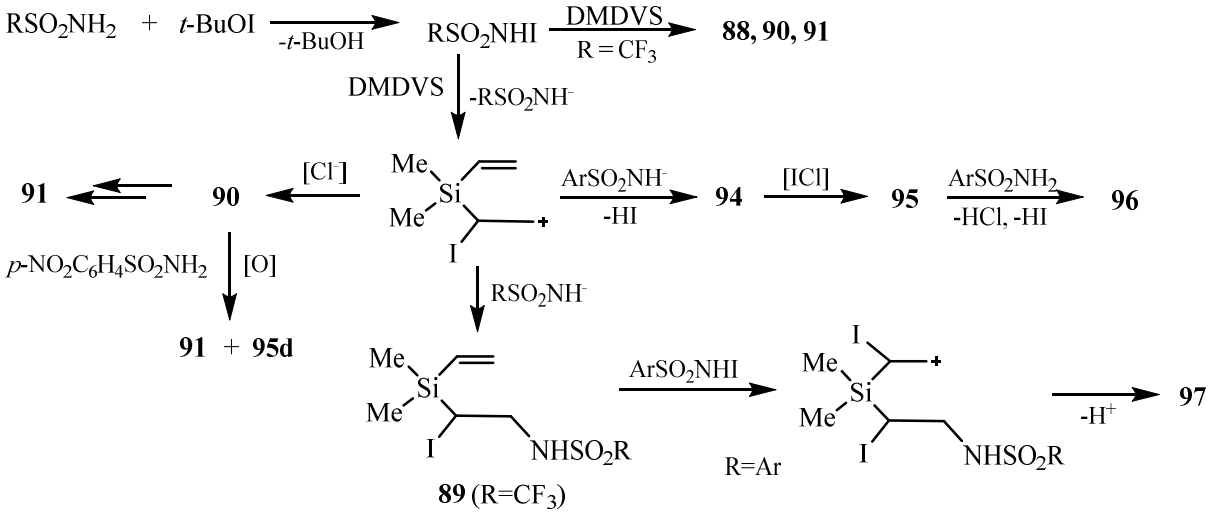


Схема 283

Для подтверждения этого механизма были проведены дополнительные эксперименты с использованием сульфонамида **50** в качестве реагента в той же окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI). В реакции с продуктом галогенирования **90** были получены диаддукт **91** (37%) и азиридин **95d** (16%). В реакции **50** с азиридином **94d** был выделен уже известный продукт **95d** и диазиридин **96d**, отсутствующие в реакции **50** с силаном, выделенные с выходом 80% и 20% соответственно (по данным спектров ЯМР ^{1}H) [448] (Схема 284):

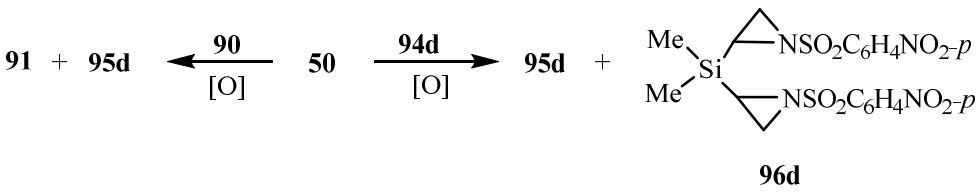


Схема 284

Было бы крайне интересно сравнить реакционную способность исследуемых силанов с их полностью углеродными аналогами, то есть 3,3-диметилбутеном-1 и 3,3-диметилпентадиеном-1,4. К сожалению, эти два вещества редко используются в качестве субстратов в реакциях окислительного амидирования. Для последнего диена нам не удалось найти каких-либо примеров таких реакций. Что касается 3,3-диметилбутена-1, то он азиринируется в присутствии PhI=NTs с выходом до 90% [456-458]. Он также реагирует с $H_2NSO_3CH_2CCl_3$ в присутствии PhI=O [210] или с $TsNH_2$ в присутствии избытка $PhI(OAc)_2$, I_2 и *t*-BuOK с образованием азиридинов с умеренным выходом [459]. Стоит отметить, что в работе [459] азиридины образуются путем элиминирования HI из промежуточного $RCH(NHTs)CH_2I$ (который был получен реакцией стирола с PhI=NTs). Авторы показали, что аддукт не циклизуется в азиридин под действием *t*-BuOK [459]. Для реакций окислительного сульфамидирования 3,3-диметилбутена-1 не сообщалось об образовании продуктов гидро- или галогенаминирования, аналогичных продуктам **84** или **85**, хотя α-амино-β-хлорпроизводные могут быть получены

раскрытием кольца N-арилсульфонилазиридинов при действии Me_3SiCl [460]. Следовательно, триметилвинилсилан демонстрирует реакционную способность, отличную от углеродного аналога: с аренсульфонамидами последний дает только азиридины, тогда как силан, помимо азиридинов, дает также продукт дигалогенирования. Еще более явное различие демонстрирует реакция с трифламидом, которая не приводит к азиридинам, а дает продукты дигалогенирования, бис-трифламидирования и галогентрифламидирования с различной региоселективностью.

Таким образом, впервые были изучены реакции окислительного сульфонамидирования триметилвинилсилана, диметил(дивинил)силана и дифенил(дивинил)силана с трифламидом и аренсульфонамидами. Показано, что в системе (*t*-BuOCl + NaI) диметил(дивинил)силан дает с аренсульфонамидами продукты иодохлорирования, азиридинирования и гетероциклизации с образованием 1,4-азасилинанов с высоким выходом. В этих же условиях трифламид реагирует с дивинилсиланами в различных направлениях. Как с диметил(дивинил)силаном, так и с дифенил(дивинил)силаном, реакция идет с разрывом связей $Si–C_{sp2}$ и C=C и образованием одного и того же основного продукта – 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидина. В реакции триметилвинилсилана с трифламидом основным продуктом является *N,N′*-[1-(триметилсилил)этан-1,2-диил]бис(трифламид), тогда как аренсульфонамиды реагируют с триметилвинилсиланом по пути азиридинирования. Таким образом, диметил(дивинил)силан продемонстрировал разнообразную реакционную способность в реакциях окислительного сульфонамидирования, приводящих к целому ряду продуктов, тогда как реакции окислительного аренсульфонамидирования триметилвинилсилана предоставляют химикам-синтетикам препаративный способ получения силилированных *N*-арилсульфонилазиридинов с выходом до 91% [448].

2.2.3.2. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном в присутствии NBS

Галогенаминирование алкенов успешно реализуется путем использования сульфонамидов и внешнего окислителя для генерации электрофильного галогена. В таких реакциях оказались эффективны N-галогенсукцинимиды или смешанные окислительные системы на их основе. Например, реакция 4-(трифторметил)бензолсульфонамида в качестве нуклеофила и NBS в качестве источника галогена с алифатическими и ароматическими алкенами дает продукты галогенаминирования в мягких условиях без дополнительных катализаторов. Стоит отметить, что 4-замещенные стиролы дают только α-аминоаддукты [461]. Реакция $TsNH_2$ с теми же субстратами приводит к инверсии региоселективности, приводя исключительно к β-аминоаддуктам [462]. Реакция α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с $TsNH_2$ в присутствии N-галогенсукцинимидов и $Sc(OTf)_3$ протекает в мягких условиях аналогичным образом, приводя регио- и энантиоселективно к α-бром-β-аминокетонам [463, 464]. В случае простых и α,β-ненасыщенных кетонов или сложных эфиров в качестве катализатора была успешно использована (+)-винная кислота [465]. Среди α,β-ненасыщенных карбонильных субстратов производные с 4-анизильным заместителем при двойной связи реагировали с высокой региоселективностью с образованием α-бромо-β-аминоаддуктов, в то время как другие субстраты давали α-амино-β-бромизомеры [465]. Такая же региоселективность аминобромирования наблюдалась при добавлении KI [466], силикагеля [467], медной пудры [468] или $FeCl_2$ [469] к смеси NBS, $TsNH_2$ и α,β-ненасыщенных карбонильных субстратов.

В присутствии $PhI(OAc)_2$, α,β-ненасыщенные карбонильные субстраты с электроноакцепторными заместителями в присутствии NBS и $TsNH_2$ также дают α-амино-β-бромпроизводные с хорошими выходами [114]. Аналогичные продукты образуются и в отсутствие растворителя при механоактивации [470]. Однако, в случае стирола и 4-хлорстирола в тех же условиях основным

продуктом является α-бром-β-аминоаддукт [470]. Аналогично протекает реакция винилкетонов или сложных эфиров с NBS и $TsNH_2$ в воде в присутствии $PhI(OAc)_2$ [471]. В присутствии NBS и $Ni(OAc)_2$ халконы легко и стереоселективно реагируют с N-алкилсульфонамидами с образованием α-амино-β-бром аддуктов [472]. В то же время, реакция стиролов с TsNHMe и NBS почти количественно приводит к производным α-бром-β-аминов [473].

Взаимодействие 2-алкенилазиридинов с сульфонамидами и NBS идет с образованием соответствующих пирролидинов, пиперидинов или азепанов [474]. Реакция алкенов с NBS и $TsNH_2$ в присутствии K_2CO_3, проводимая как однореакторно, так и в две стадии, дает азиридины с выходами вплоть до количественных [120, 392, 475, 476]. Взаимодействие алкенов с NBS, $NsNH_2$ и K_2CO_3 в присутствии эпихлоргидринов приводит к образованию морфолинов [477].

В настоящем разделе представлены результаты исследования реакций различных сульфонамидов с триметил(винил)силаном в присутствии NBS. Как следует из вышеизложенного, природа окислителя может кардинально изменять ход реакций сульфонамидирования. Изучаемые реакции оказались региоселективными и приводят к продуктам бромсульфонамидирования, способным претерпевать дальнейшие превращения. Так, была исследована реакция триметил(винил)силана с $TsNH_2$ в CH_2Cl_2 в присутствии $PhI(OAc)_2$ и NBS (Схема 285) [478]:

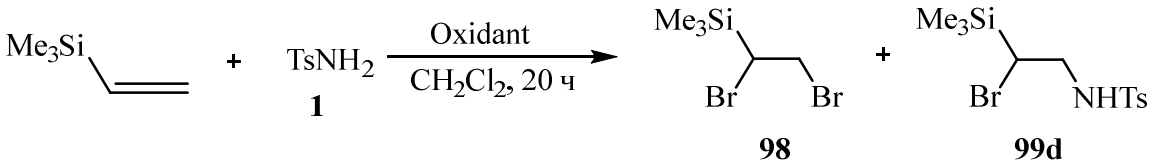


Схема 285

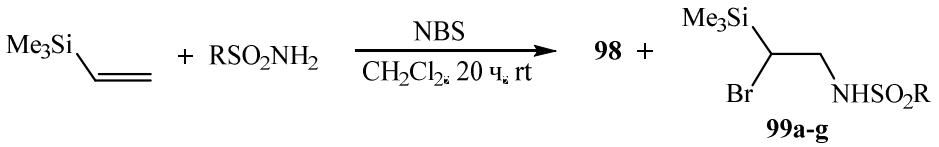
Таблица 25. Выход продуктов **98** и **99d** в зависимости от условий (схема 285)

1 : $TsNH_2$	($TsNH_2$:окислитель)	Температура	**98**	**99d**
1:1	NBS (1:1)	25°C	7	88

1:1	NBS/PhI(OAc)$_2$ (1:1:0.5)	25°C	–	95
2:1	NBS (1:1)	25°C	44	49
1:1	NBS (1:2)	25°C	46	52
1:1	NBS (1:1)	40°C	48	46

Порядок смешивания не влияет на общий выход и соотношение продуктов. Следует отметить, что в присутствии только PhI(OAc)$_2$ реакция не идет, хотя примеры окислительного сульфамидирования в присутствии PhI(OAc)$_2$ в качестве единственного окислителя в литературе известны [479].

Основываясь на выборе, сделанном по результатам табл. 25, мы провели реакции триметил(винил)силана с различными сульфонамидами при эквимольном соотношении реагентов (Схема 286) [478]:



R = CF_3 (**1**), **99a;** Me (**100**), (**99b**); Ph (**44**), (**99c**); Ts (**43**), (**99d**); *p*-$MeOC_6H_4$ (**101**), (**99e**); *p*-ClC_6H_4 (**51**), (**99f**), *p*-BrC_6H_4 (**102**), (**99h**); *p*-$NO_2C_6H_4$ (**50**), (**99g**).

Схема 286

Таблица 26. Бромсульфонамидирование триметил(винил)силана в присутствии NBS

N	R в RSO_2NH_2	Выходы, %	
		98	**99**
1	CF_3	5	85
2	Me	23	48
3	Ph	13	81
4	Ts	7	88
5	*p*-$MeOC_6H_4$	14	72
6	*p*-ClC_6H_4	10	74
7	*p*-BrC_6H_4	11	79
8	*p*-$NO_2C_6H_4$	10	76

Силан:RSO_2NH_2:NBS 1:1:1

Данные табл. 26 свидетельствуют о том, что, за исключением метансульфонамида, выходы β-силилированных сульфонамидов достаточно высоки, и реакция может служить препаративным методом для их синтеза. Продукты **99** способны к дальнейшей функционализации благодаря наличию в молекуле хорошей уходящей группы – атома брома. Их структура (и, следовательно, региоселективность реакции) была определена по виду сигнала NH-протонов в спектрах ЯМР ^{1}H, который проявляется в виде дублета дублетов в результате расщепления на двух диастереотопных метиленовых протонах. Следовательно, бромамидирование идет региоселективно: атом брома присоединяется в α-положение по отношению к группе Me_3Si, а сульфонамидный остаток – к терминальномму атому углерода. Такая региоселективность противоположна наблюдавшейся ранее при окислительном галогенаминировании несилилированных субстратов сульфонамидами в системе (*t*-BuOCl + NaI) [289, 334, 367, 395] и, по-видимому, обусловлена сильным электронодонорным эффектом силильной группы. Стоит отметить, что образование α-амино-β-галогенаддуктов в литературе называют «нормальной региоселективностью», в то время как образование их α-галоген-β-амино- изомеров – «противоположной региоселективностью» [462].

Отметим также, что реакция триметил(винил)силана с сульфанил-амидом *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ **103** в тех же условиях не дает продуктов амино-бромирования; был выделен только продукт электрофильного бромирования бензольного кольца – 4-амино-3-бромбензолсульфонамид.

Учитывая литературные данные об образовании *N*-тозилазиридинов с выходом до 88% в реакции алкенов с тозиламидом в присутствии $PhI(OAc)_2$, I_2 и оснований [459], мы исследовали реакцию триметил(винил)силана с трифламидом в дихлорэтане в присутствии $PhI(OAc)_2/I_2/K_2CO_3$. Были выделены три продукта, но, в отличие от реакции стирола с тозиламидом [459], выход азиридина **106** был всего 3% (ср. с 72% в [459]) (Схема 287):

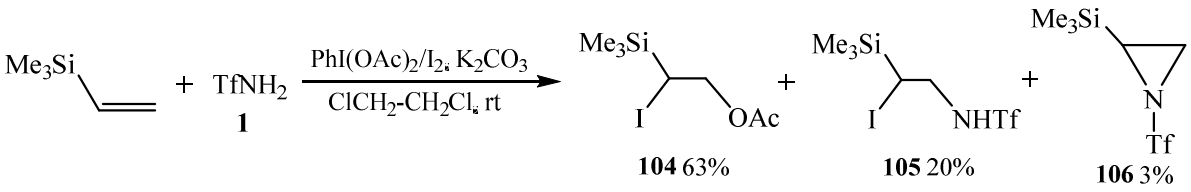
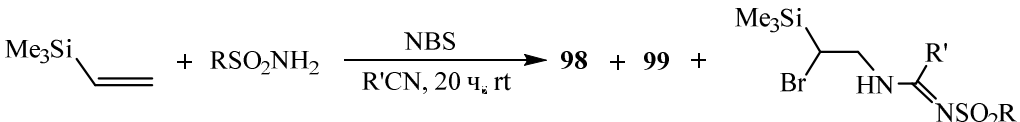


Схема 287

Несмотря на низкий выход продукта **106**, его образование заслуживает отдельного внимания, поскольку, в отличие от 1-арилсульфонил-2-силилазиридинов, его не удалось получить ни реакцией трифламида с силаном в системе (*t*-BuOCl + NaI) [448], ни дегидробромированием **99a**.

Структура продукта иодтрифламидирования **105** подтверждается наличием сигнала NH-протона в виде триплета в спектре ЯМР ^{1}H. Стоит отметить, что замена растворителя с дихлорметана на нитрилы для проверки возможности образования продуктов типа Риттера дала совершенно неожиданные результаты. При проведении реакции триметил(винил)силана с различными сульфонамидами в присутствии NBS в ацетонитриле, изобутиронитриле и бензонитриле в качестве растворителей только с трифламидом в MeCN был выделен продукт типа Риттера – *N*-[2-бром-2-(триметилсилил)этил]-*N′*-(трифлил)этанимидамид (80%). С трифламидом в других нитрилах или с другими сульфонамидами в ацетонитриле амидины не образуются, были получены только продукты бромирования **98** и продукты бромсульфамидирования **99** (Схема 288, табл. 27) [478]:



R = CF_3 (**1**), Me (**100**), Ts (**43**), *p*-$NO_2C_6H_4$ (**50**); R' = Me, *i*-Pr, Ph.

Схема 288

Специфическое поведение трифламида является еще одним примером его уникальной реакционной способности (другие примеры см. в [9]):

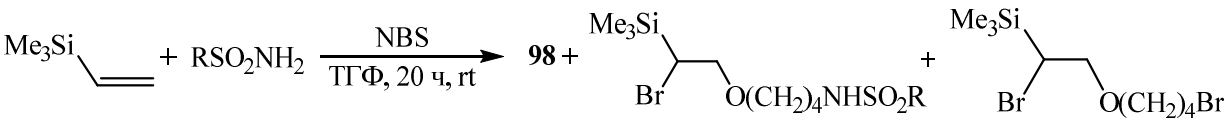
Таблица 27. Выходы продуктов реакции на схеме 288.

N	R в RSO_2NH_2	R′ в R′C≡N	Выход, %		
			98	**99**	**107**
1	CF_3	Me	4	10	81
2		Ph	56	31	-
3		*i*-Pr	37	46	-
4	Me	Me	62	26	-
5	Ts	Me	34	58	-
6	*p*-$NO_2C_6H_4$	Me	12	74	-
		i-Pr	40	48	-

Силан:RSO_2NH_2:NBS 1:1:1

Возможны две причины наблюдаемой реакционной способности. Во-первых, это различие в нуклеофильности между сульфонамидами и ацетонитрилом. Реакция с сульфонамидом приводит к образованию аддукта **99a-g**, тогда как атака молекулы ацетонитрила приводит к образованию амидина **107**. Очевидно, низкая нуклеофильность трифламида в сравнении с другими сульфонамидами способствует последнему процессу (реакция Риттера). Во-вторых, карбокатионы, образующиеся при атаке Br^+ на субстрат могут в растворе образовывать контактную ионную пару с сульфонамидом; с трифламидом взаимодействие нуклеофил–электрофил является наиболее слабым, и электрофил наиболее открыт для реакции с ацетонитрилом.

Аналогично, при проведении триметилвинилсилана с сульфонамидами в среде ТГФ, последний действует как О-нуклеофил, дающий в качестве продуктов N-(4-[2-бром-2-(триметилсилил)этокси]бутил)сульфонамиды **108** и [1-бром-2-(4-бромбутокси)этил](триметил)силан **109** (табл. 28). Подобные продукты с δ-аминоэфирным остатком, были получены и в реакции стиролов с $TsNBr_2$ в ТГФ [434], но региоселективность реакции с силаном была противоположна таковой для взаимодействия со стиролами (Схема 289):



R = CF_3 (**1**), Me (**100**), Ts (**43**), *p*-$NO_2C_6H_4$ (**50**). **108** **109**

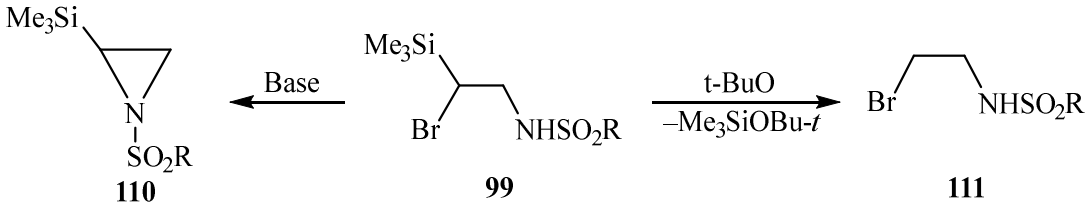
Схема 289

Таблица 28. Выходы продуктов реакции сульфонамидов с триметилвинил-силаном в среде ТГФ

R в RSO_2NH_2	Выход, %		
	98	**108**	**109**
CF_3	5	56	29
Me	7	–	70
Ts	9	55	24
p-$NO_2C_6H_4$	11	77	–

Силан:RSO_2NH_2:NBS 1:1:1

Продукты сульфонамидирования **99** подвергали элиминированию под действием различных оснований. Для R=Ar реакция приводит к образованию *N*-сульфонил-2-триметилсилилазиридина с почти количественным выходом (Схема 290):



110 **99** **111**

R = CF_3 (a), Me (b), Ph (c), Ts (d), *p*-$MeOC_6H_4$ (e), *p*-ClC_6H_4 (f), *p*-BrC_6H_4 (g), *p*-$NO_2C_6H_4$ (h).
Base = Et_3N or K_2CO_3.

Схема 290

Таблица 29. Выходы продуктов реакции элиминирования аддуктов **99**

R в RSO_2NH_2	Et_3N (1:3) CH_2Cl_2, 2 ч, 0°C	Et_3N (1:3) CH_2Cl_2, 15 ч, rt	*t*-BuOK (1:1), ТГФ, 2–3 ч, rt		K_2CO_3 (1:2), MeCN, 7 ч, rt
	110		**110**	**111**	**110**
CF_3	–		–	–	–
CH_3	–		95	–	95
Ph	–		–	97	97
Ts	9	90	–	98	99

p-$MeOC_6H_4$	–	97	–	98
p-ClC_6H_4	–	99	–	98
p-BrC_6H_4	–	98	–	97
p-$NO_2C_6H_4$	–	98	–	96

Стоит отметить, что продукты **110c**,**d**,**f**,**h** были также получены нами сульфонамидированием триметилвинилсилана аренсульфонамидами в системе (*t*-BuOCl + NaI), хотя и с несколько меньшими выходами (73–91%) [448]. Примечательно, что реакцию проводили в MeCN, однако продукты с включением растворителя, подобные амидинам **107**, не образовывались.

Не было выделено никаких продуктов реакции соединения **99a** ($R = CF_3$) ни с одним из используемых оснований. Триэтиламин был активен только в реакции с **99d**, а выход азиридина **110d** увеличивался с 9 до 90% при проведении реакции в течение 15 ч при комнатной температуре. С сильным основанием *t*-BuOK соединения **99b** и **99e-h** дают *N*-сульфонил-2-триметилсилилазиридины **110b** и **110e-h**, тогда как **99c** и **99d** неожиданно дают продукты десилилирования **111c**,**d**. Образование 2-бромэтиларенсульфонамидов **111c**,**d**, по-видимому, является результатом нуклеофильной атаки *t*-BuO^- на оксофильный атом кремния с образованием *t*-бутокси(триметил)-силана Me_3SiOBu-*t* **112** и карбаниона $[RSO_2NHCH_2CHBr]^-$, который захватывает протон с образованием продуктов **111c**,**d**. Десилилирование, не имеющее аналогов в реакциях бромаминирования алкенов, демонстрирует принципиальное различие между винилсиланами и алкенами. До сих пор не ясно, почему десилилирование происходит конкретно с аддуктами **99c**,**d**, но не с другими продуктами сульфонамидирования **99**. Продукты **110** и **111** были получены селективно с близкими к количественным выходами. Наиболее селективной является реакция с поташом, протекающая также с почти количественным выходом со всеми продуктами бромсульфамидирования **99**, кроме **99a**. Хотя соединение **99a** и не реагирует с основаниями в условиях,

приведенных в таблице 5, однореакторная реакция трифламида с триметил(винил)силаном в присутствии NBS в ацетонитриле и с последующим добавлением K_2CO_3 дает имидазолин **113** (Схема 291) [478]:

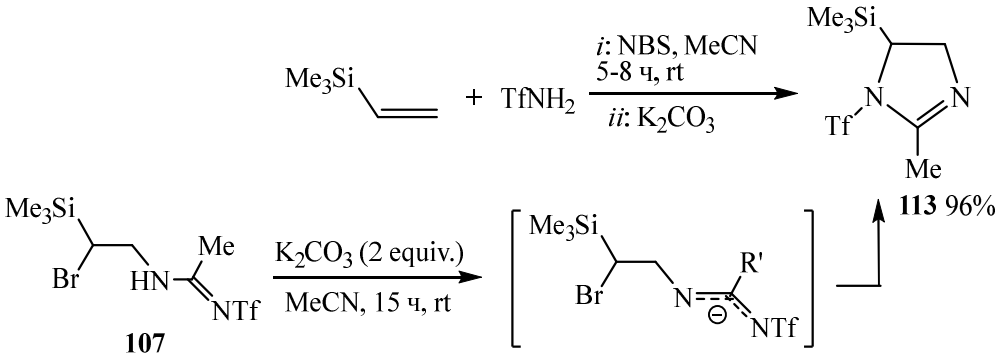


Схема 291

Имидазолин **113** также был получен с почти количественным выходом дегидробромированием соединения **107** в присутствии K_2CO_3. Стоит отметить, что дегидробромирование протекает не как 1,3-элиминирование, которое приводило бы к азиридинам, а как 1,5-элиминирование из-за локализации отрицательного заряда на атоме азота сульфонамида, несущего электроноакцепторную трифлильную группу.

Продукт реакции в ТГФ **108a** в тех же условиях дегидробромируется до N-трифил-3-(триметилсилил)-1,4-оксазокана **114** с выходом >98% (Схема 292):

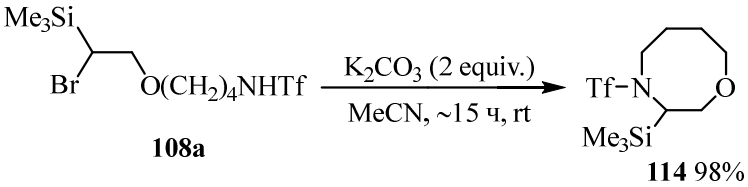


Схема 292

Напротив, в тех же условиях, реакция с производными аренсульфонамидов **108d** или **108h** не идет, возможно, из-за более высокой кислотности **108a**, его депротонирования и дальнейшего внутримолекулярного нуклеофильного замещения брома, приводящего к продукту циклизации.

Таким образом, показано, что в присутствии N-бромсукцинимида направление реакции триметил(винил)силана с сульфонамидами сильно

зависит от природы растворителя и реагента. В дихлорметане образуются продукты бромсульфамидирования с выходом до 88%. Последние почти количественно циклизуются до *N*-сульфонил-2-триметилсилилазиридинов в присутствии K_2CO_3, либо, под действием сильного основания *t*-BuOK, могут подвергаться десилилированию с образованием *t*-бутокси(триметил)силана вследствие высокого сродства атома кремния к кислороду. В ацетонитриле метансульфонамид и аренсульфонамиды реагируют с образованием продуктов бромсульфамидирования и дибромирования, тогда как трифламид дает исключительно амидин $Me_3SiCHBrCH_2NHC(Me)=NSO_2CF_3$ (81%). Последний под действием K_2CO_3 количественно превращается в соответствующий имидазолин.

Проведенное исследование, с одной стороны, продемонстрировало разнообразную реакционную способность сульфонамидов в реакциях с винилсиланами в присутствии NBS на примере его простейшего представителя, триметил(винил)силана, которая отличается от таковой в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI). С другой стороны, это исследование позволило разработать эффективные методы синтеза, в некоторых случаях с практически количественным выходом, труднодоступных гетероциклов и полифункциональных кремнийорганических соединений [478].

2.2.4. Взаимодействие трифторацетамида с алкенами или диенами в системе *t*-BuOCl+NaI

В настоящем разделе изложены результаты исследования реакций окислительного присоединения трифторацетамида (ТФАА) **115** к алкенам и диенам. ТФАА **115** был выбран в качестве реагента как карбоксильный аналог трифламида; кроме того, сравнение его с нефторированными амидами может помочь ответить на вопрос, является ли наличие трифторметильной группы причиной специфического поведение данных реагентов.

В отличие от сульфонамидов [480], типичной реакцией карбоксамидов с алкенами в присутствии галогенсодержащих окислителей является

галогенаминирование [481-483]. Бромаминирование алкенов карбоксамидами легко протекает в присутствии $FeCl_2$ и NBS. Механизм реакции включает бромирование алкена под действием NBS или промежуточно образующегося N-бромамида с последующим раскрытием бромониевого катиона молекулой амида (Схема 293):

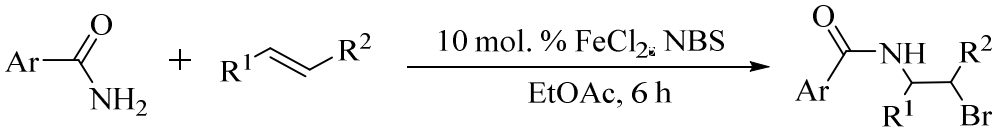


Схема 293

В окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) реакция амидов с алкенами идет иначе, с участием карбонильной группы и приводит к образованию продуктов гетероциклизации, оксазолинам с выходом 78% [484] (Схема 294):

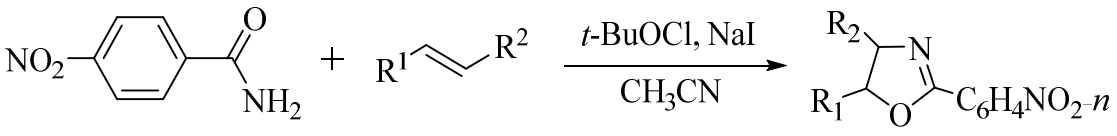
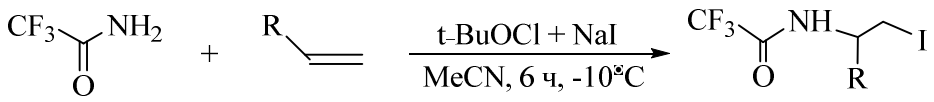


Схема 294

Аналогичные реакции с 4-MeO- и 4-Bu-замещенными бензамидами дают продукты с выходом 28–37% [484]. Предполагается, что реакция протекает через образование промежуточного N,N-дииодамида, который и реагирует с алкеном с образованием замещенных оксазолидинов [484].

Мы нашли, что трифторацетамид реагирует с алкенами иначе, чем бензамиды или валерамид, которые дают исключительно оксазолины в таких же условиях [484]. Исследование реакций стирола, *n*-хлорстирола и винилциклогексана с трифторацетамидом **115** показало исключительное образование продуктов амидоиодирования (**116**–**118**) с конверсией около 80% [485] (Схема 295):



116-118

R = Ph (**116**, 79 %)
p-ClC_6H_4 (**117**, 49%);
цикло-C_6H_{11} (**118**, 81%).

Схема 295

Строение соединений **116–118** доказано с помощью спектров ЯМР ^1H, ^{13}C, ^{19}F, в которых присутствуют дублет NH-протонов, мультиплеты группы NCH и диастереотопных протонов CH_2I в спектре ^1H, два квартета группы $CF_3C(O)$ и сигналы фрагмента $CHCH_2$ в спектре ЯМР ^{13}C, и один сигнал в спектре ЯМР ^{19}F. В ИК спектре присутствует полоса поглощения ν(C=O). Продукты гетероциклизации, такие как оксазолины, как для других амидов [484], а также азиридинов или пиперазинов, как с сульфонамидами [286, 289, 292, 295, 395, 486], отсутствуют. Имеющиеся данные не позволяют сделать вывод о конфигурации, а, следовательно, о *цис*- или *транс*-присоединении трифторацетамида к исследуемым субстратам, однако анализ литературных данных свидетельствует о предпочтительности *транс*-присоединения. Действительно, образование *эритро*- или *трео*-изомеров аддуктов *t*-BuOI к *E*- или *Z*-изомерам α,β-дизамещенных алкенов [487], или *транс*-оксазолинов [484] может быть результатом только *транс*-присоединения [485]. Механизм реакции, по данным [484], включает образование N,N-дииодамида **A** (X = I), его присоединение к алкену с образованием промежуточного иодониевого катиона и раскрытие последнего противоионом **B** (X=I). По нашему мнению, моноиодированное амидное производное **A** (X = H) также может участвовать в таких превращениях, однако убедительных доказательств образования таких интермедиатов в настоящее время не найдено [484] (Схема 296):

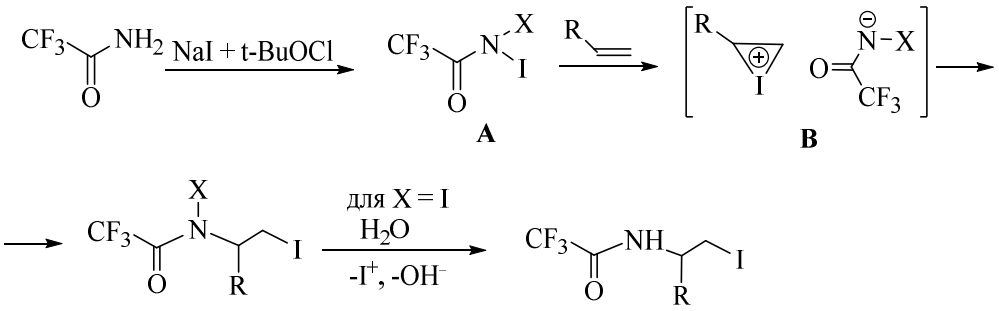


Схема 296

Существует принципиальная разница между реакциями алкенов с алкил(арил)карбоксамидами, приводящими к оксазолинам (Схема 294) и реакциями с трифторацетамидом, приводящим к линейным аддуктам (Схема 296), которая заключается не столько в образовании различных продуктов, сколько в том, что реакция протекает с различной региоселективностью. Преимущественное образование 5-замещенных, а не 4-замещенных оксазолинов в реакциях алкил(арил)карбоксамидов с монозамещенными алкенами [484] означает, что промежуточное раскрытие иодониевого иона происходит таким образом, что амидный атом азота присоединяется к терминальному атому углерода алкена, поэтому предшествующий конечному продукту гетероциклизации аддукт имеет структуру $RC(O)N(I)CH_2CH(I)R'$. С трифторацетамидом, как видно на схеме 296, региоселективность противоположна, конечный аддукт имеет структуру $CF_3C(O)NHCH(R`)CH_2I$ и не циклизуется в соответствующий оксазолин [485]. По-видимому, причина такого различия заключается в том, что трифторметильная группа уменьшает степень сопряжения в амидной группе; как следует из данных ИК спектроскопии, в растворе CCl_4 ν(C=O) для ацетамида 1714 $см^{-1}$, а для трифторацетамида 1750 $см^{-1}$ [488]. Следовательно, электронная плотность на атоме кислорода в трифторацетамиде понижается, а на атоме азота может даже возрастать. Расчеты MP2/6-31G* для ацетамида, трифторацетамида и их N-галогенпроизводных MeC(O)NHBr и $CF_3C(O)NHBr$ подтверждают данное предположение. Замена метильной группы на трифторметильную RC(O)NHX приводит к уменьшению q_O на 0.033e (X=H) или 0.034e (X=Br) и увеличению

q_N на 0.006e (X=H) или 0.007e (X=Br) [485]. Как результат, во фторированном амиде атом азота становится более нуклеофильным, а атом кислорода менее нуклеофильным, что объясняет наблюдаемую разницу в региоселективности и отсутствие дальнейшей циклизации.

Реакция трифторацетамида **115** с эквимольным количеством 2,5-диметилгекса-2,4-диена в системе (*t*-BuOCl + NaI) неожиданно дает *транс*-N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид **119**, который является результатом реакции присоединения с последующей циклизацией [485] (Схема 297):

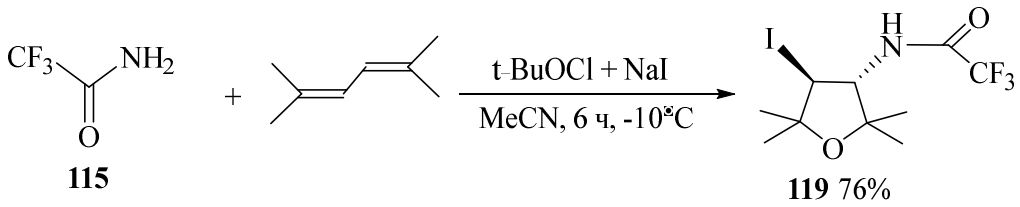


Схема 297

Структура продукта **119** подтверждена данными элементного анализа, HRMS, ЯМР спектроскопии и доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 33):

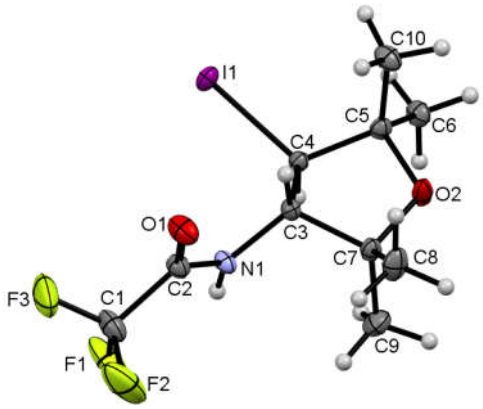


Рис. 33. Структура транс-2,2,2-трифтор-N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)ацетамида **119**.

Элементарная ячейка соединения **119** содержит четыре молекулы, два (3*S*,4*S*)- и два (3*R*,4*R*)-энантиомера. Кольцо неплоское; двугранный угол

C3C4C5O2 составляет 35.8° в (3*S*,4*S*)- и –35.8° в (3*R*,4*R*)-энантиомере. Длины связей и валентные углы в молекуле **119** приведены в табл. 30.

Таблица 30. Некоторые длины связей и валентные углы в молекуле **119**.

I1-C4	2.143(2)	O2-C7	1.450(3)
O1-C2	1.220(3)	N1-C2	1.332(3)
O2-C5	1.460(3)	N-H	0.86
N1-C3	1.452(3)	C3-C4	1.519(3)
C1-C2	1.542(3)	C5-C6	1.521(3)
C3-C7	1.548(3)	C5-C10	1.516(3)
C4-C5	1.539(3)		
C2-N1-H2	119.7	F3-C1-F2	106.5(3)
F3-C1-F1	109.6(3)	F3-C1-C2	111.6(2)
F1-C1-F2	105.6(3)	F2-C1-C2	109.1(2)
F1-C1-C2	114.0(2)	O1-C2-C1	117.8(2)
O1-C2-N1	127.1(2)	N1-C3-C4	114.02(18)
N1-C2-C1	115.1(2)	C4-C3-C7	101.93(17)
N1-C3-C7	114.62(18)	C4-C3-H15	108.7
N1-C3-H15	108.7	C3-C4-C5	102.16(17)
C7-C3-H15	108.7	C5-C4-I1	116.30(15)
C3-C4-I1	113.11(14)	C5-C4-H14	108.3
C3-C4-H14	108.3	O2-C5-C10	108.08(19)
I1-C4-H14	108.3	C10-C5-C6	110.97(19)
O2-C5-C6	107.52(19)	C10-C5-C4	115.18(19)
O2-C5-C4	102.24(17)	C5-C6-H1	109.5
C6-C5-C4	112.14(18)	O2-C7-C9	108.21(19)
H9-C6-H10	109.5	C9-C7-C8	111.1(2)
O2-C7-C8	108.68(19)	C9-C7-C3	113.9(2)
O2-C7-C3	102.95(17)	C7-C8-H3	109.5
C8-C7-C3	111.47(19)		

Как было описано выше, аналогичное соединение **55**, но содержащее вместо амидной гидроксильную группу в положении 3, образуется в реакции трифламида с 2,5-диметилгекса-2,4-диеном в той же окислительной системе

при комнатной температуре [395]. Ниже приведен предполагаемый механизм образования гетероцикла **119** [485] (Схема 298):

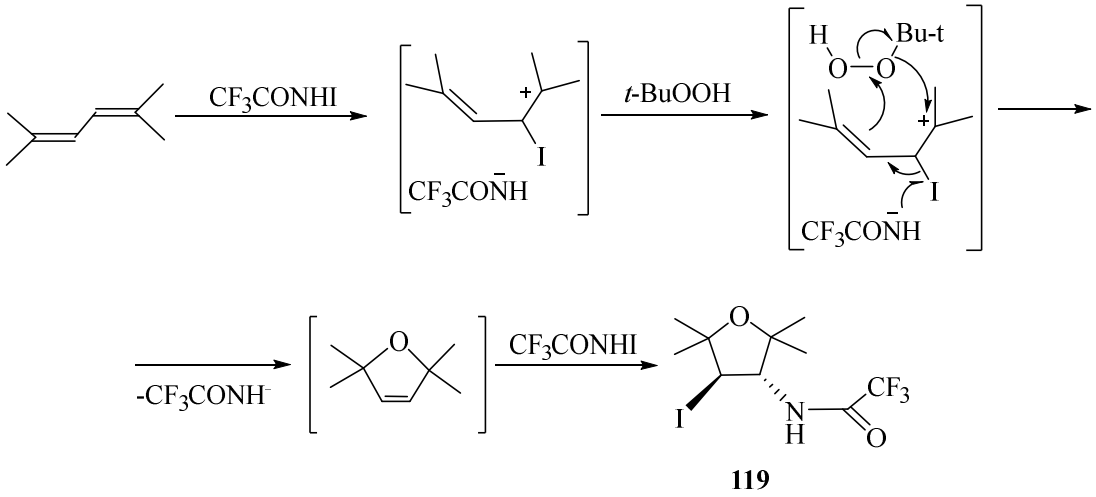


Схема 298

Субстрат подвергается иодированию по одной двойной связи N-иодтрифторацетамидом с образованием третичного карбокатиона, который атакуется молекулой *трет*-бутилгидропероксида с образованием *трет*-бутанола и N-иодтрифторацетамида с последующей циклизацией до 3,4-дигидрофурана. Последний подвергается иодамидированию аналогично превращениям на схеме 296 с образованием продукта **119**, имеющего *транс*-конфигурацию в соответствии с ранее полученными результатами [484, 485].

В продолжение наших исследований специфического поведения фторированных амидов, мы осуществили реакцию трифторацетамида **115** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном, ожидая получить гетероциклические продукты, аналогично образованию гетероциклов в реакции диенов с трифламидом [395]. Однако реакция эквимольных количеств трифторацетамида **115** и диена при –10°С протекает с конверсией 79% и образованием N,N'-[(2*E*)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) **120**, который аналогичен ранее полученным линейным продуктам (**58-59**) взаимодействия 2,3-диметилбута-1,3-диена с аренсульфонамидами (**43-44**) [356]. Реакция сопровождается сильным осмолением, причем варьирование температуры или соотношения реагентов на выход продукта не влияет (Схема 299) [489]:

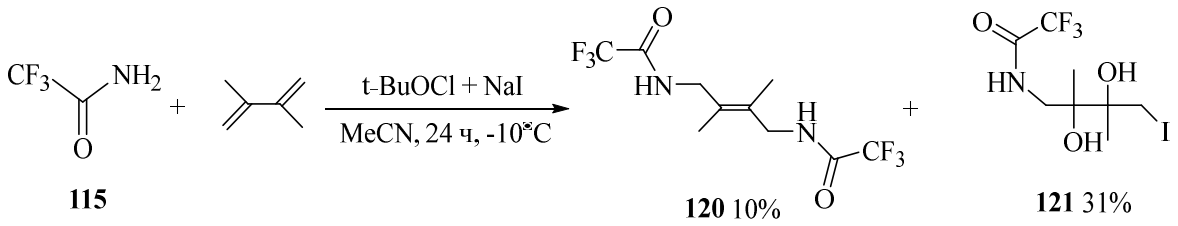


Схема 299

Симметричная структура соединения **120** подтверждается наличием только одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C и одного сигнала в спектре ЯМР ^{19}F. Однозначно структура соединения **120** была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа, который выявил стереоселективное образование только *E*-изомера продукта (Рис. 34, табл. 31):

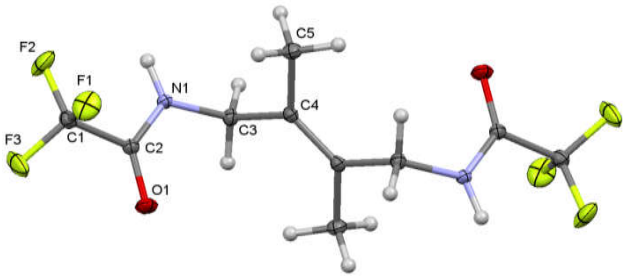


Рис. 34. Структура N,N'-[(2*E*)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил]бис(трифторацетамида) **120**.

Молекула обладает центром симметрии и имеет две поворотные оси S^2, проходящие через центр связи C=C перпендикулярно ей.

Таблица 31. Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **120**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
F1-C1	1.336(1)	C2-N1-C3	121.5(1)	C3-N1-C2-O1	4.5(2)
F3-C1	1.322(1)	F3-C1-F1	107.2(1)	F3-C1-C2-O1	37.4(1)
N1-C2	1.324(1)	F3-C1-C2	111.7(1)	F1-C1-C2-O1	-80.9(1)
F2-C1	1.331(1)	F1-C1-C2	109.3(1)	F2-C1-C2-N1	-22.8(1)
O1-C2	1.227(1)	O1-C2-C1	118.6(1)	C2-N1-C3-C4	80.3 (1)
N1-C3	1.468(1)	N1-C3-C4	112.2(1)	N1-C3-C4-C5	49.5(1)
C3-C4	1.516(1)	C4-C4-C5	125.0(1)	C3-N1-C2-C1	-172.3(1)
C1-C2	1.538(2)	C5-C4-C3	112.8(1)	F2-C1-C2-O1	160.1(1)

C4-C5	1.511(1)	C4-C4-C3	122.2(1)	F3-C1-C2-N1	-145.5(1)
C4-C4	1.343(2)	O1-C2-N1	126.6(1)	F1-C1-C2-N1	96.1(1)

Аналогично протекает [490] катализируемое $CuBr_2$ окислительное сульфамидирование бута-1,3-диенов сахарином с образованием *транс*-1,4-аддуктов, которые представляют собой структурные аналоги соединения **120**, тогда как N,N'-дибензилоксимочевина реагирует с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 в присутствии окислителей в направлении *цис*-диаминирования [491]. Путем тщательного разделения остатка методом колоночной хроматографии на очень тонком силикагеле были отделены смолистые примеси и выход продукта **121** увеличен до 37%. Кроме того, дополнительно был выделен N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамид **121** [489]. Его молекула, в отличие от **120**, несимметрична и имеет два асимметрических атома углерода. Следовательно, фрагменты NCH_2 и CH_2I в молекуле **121** диастереотопны и проявляются в спектре ЯМР ^1H как сложные мультиплеты в диапазоне 3.47–3.69 м.д. Интерпретировать их удалось с использованием гомо- и гетероядерных двумерных методик спектроскопии ЯМР (^1H–^1H), (^1H–^{13}C), (^1H–^{15}N). Наличие двух хиральных центров в молекуле и только одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C предполагает образование только одного (*2RS*,*3RS*)-диастереомера в виде рацемата [489]. Рентгеноструктурный анализ показал наличие двух (2*R*,3*S*)- и двух (2*S*,3R)-энантиомеров продукта **121** в элементарной ячейке (Рис. 35):

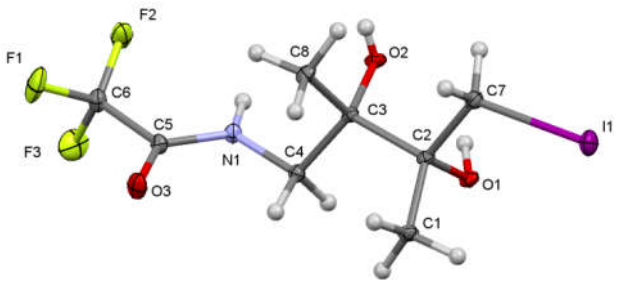


Рис. 35. Структура N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамида **121**.

Таблица 32. Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **121**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
I1-C7	2.152(5)	O1-C2-C1	107.2(3)	O1-C2-C3-O2	-45.8(4)
F2-C6	1.299(7)	C1-C2-C7	112.2(4)	C7-C2-C3-O2	71.6(4)
O1-C2	1.432(5)	C1-C2-C3	112.9(4)	C1-C2-C3-C8	74.4(5)
N1-C5	1.332(6)	O2-C3-C8	111.4(3)	O1-C2-C3-C4	67.3(4)
C1-C2	1.525(6)	C8-C3-C4	111.2(4)	C7-C2-C3-C4	-175.3(4)
C2-C7	1.534(6)	C8-C3-C2	113.3(4)	O2-C3-C4-N1	-56.8(4)
C3-C8	1.521(6)	N1-C4-C3	110.9(4)	C2-C3-C4-N1	-169.9(3)
F1-C6	1.307(6)	O1-C2-C7	109.1(4)	C4-N1-C5-C6	-177.8(4)
F3-C6	1.316(7)	O1-C2-C3	107.0(3)	N1-C5-C6-F2	-29.3(7)
O2-C3	1.428(5)	C7-C2-C3	108.3(3)	N1-C5-C6-F1	-152.0(5)
O3-C5	1.216(6)	O2-C3-C4	105.6(3)	N1-C5-C6-F3	90.5(6)
N1-C4	1.455(6)	O2-C3-C2	105.5(3)	C1-C2-C7-I1	63.9(5)
C2-C3	1.566(6)	F1-C6-C5	111.5(4)	C1-C2-C3-O2	-163.5(3)
C3-C4	1.544(6)	F2-C6-C5	114.5(4)	O1-C2-C3-C8	-168.0(4)
C5-C6	1.529(7)	F3-C6-C5	109.7(5)	C7-C2-C3-C8	-50.5(5)

Низкие выходы соединений **120** и **121** не позволяют считать реакцию на схеме 299 препаративным методом получения данных продуктов, тем не менее, их стереоселективное образование позволяет предложить механизм, объясняющий наблюдаемую стереоселективность реакции, который может быть полезен для выбора условия реакций окислительного амидирования [489] (Схема 300):

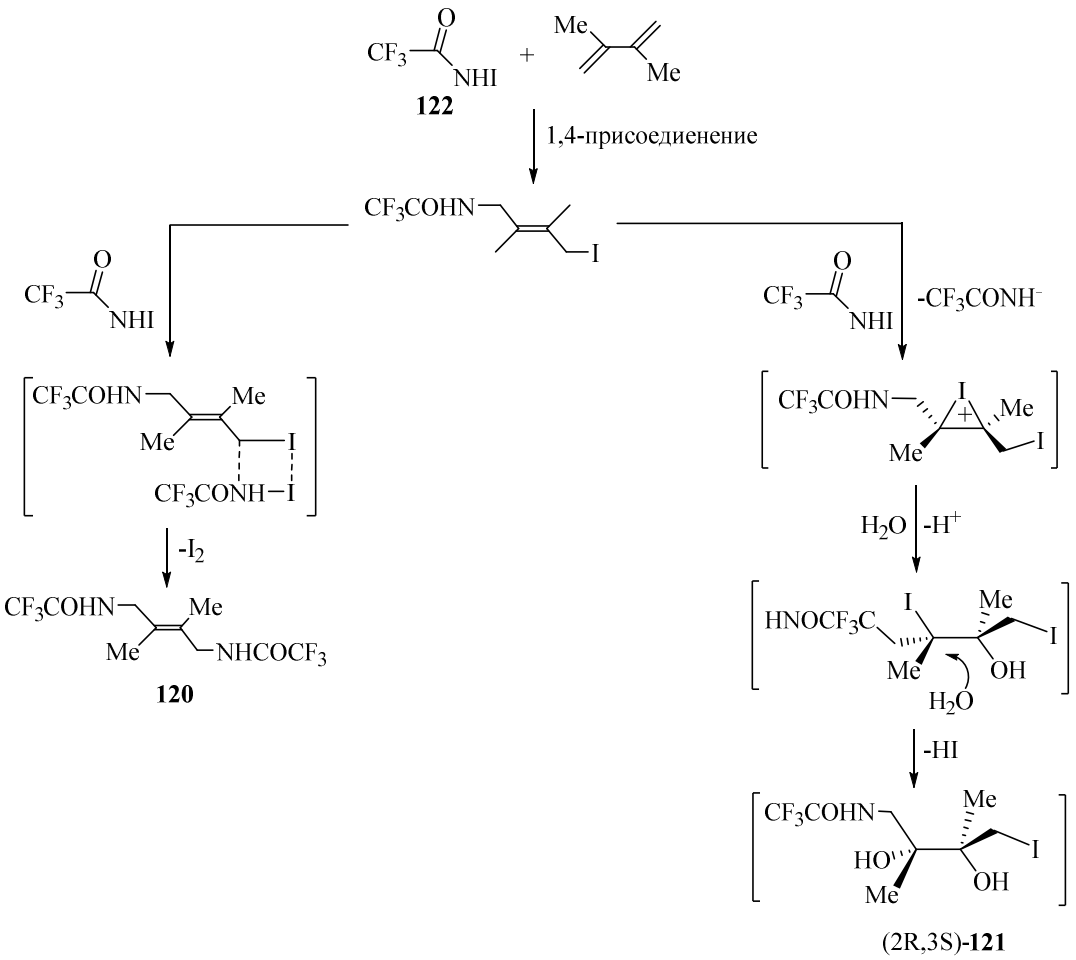


Схема 300

По-видимому, реакция начинается с образования N-иодамида, который реагирует с диеном с образованием 1,4-аддукта. Последний реагирует со второй молекулой N-иодамида по галогенофильному механизму через 4-членное переходное состояние с элиминированием молекулы иода с образованием продукта **120**, что подтверждается выделением значительного количества иода в ходе реакции. Кроме того, двойная связь промежуточного 1,4-аддукта может реагировать со второй молекулой N-иодамида с образованием иодониевого катиона, который подвергается раскрытию при атаке молекулой воды с тыльной стороны, образуя интермедиат с (2*S*,3*R*)-конфигурацией хиральных центров. Наконец, гидролиз S_N2 с инверсией конфигурации у атома С-2 дает продукт **121-(***2S,3R*). Атака N-иодамидом промежуточного 1,4-аддукта «сверху» приведет, через аналогичную последовательность преобразований, к продукту **121** с (2*R*,3*S*)-конфигурацией.

Экспериментально наблюдаемое образование рацемата продукта **121**-(*2RS,3RS)* делает данный механизм более вероятным. Образование продукта **121** в ходе длительного разделения на колонке с силикагелем представляется возможным вследствие гидролиза адсорбированной на силикагеле водой [489].

Мы также изучили реакцию *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена и 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиена с трифторацетамидом в системе (*t*-BuOCl + NaI), в частности, с целью сопоставления с результатами, полученными для 2,3-диметил-1,3-бутадиена [489], и установления возможного влияния заместителя в молекуле 1,3-диена на ход реакции. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте в среде ацетонитрил–хлороформ, при –10°C, соотношении диен:амид = 1:2 и трёхкратном избытке окислителя к амиду. После стандартной обработки реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии и перекристаллизации были выделены три соединения с общим выходом до 98%: *N*,*N*′-(фенилметандиил)бис(трифторацетамид) **123**, 1-(4-иод-2,5-дифенил-3-хлорпирролидин-1-ил)-2,2,2-трифторэтанон **124** и *N*-[(3*E*)-2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил]трифторацетамид **125** [402, 492] (Схема 301):

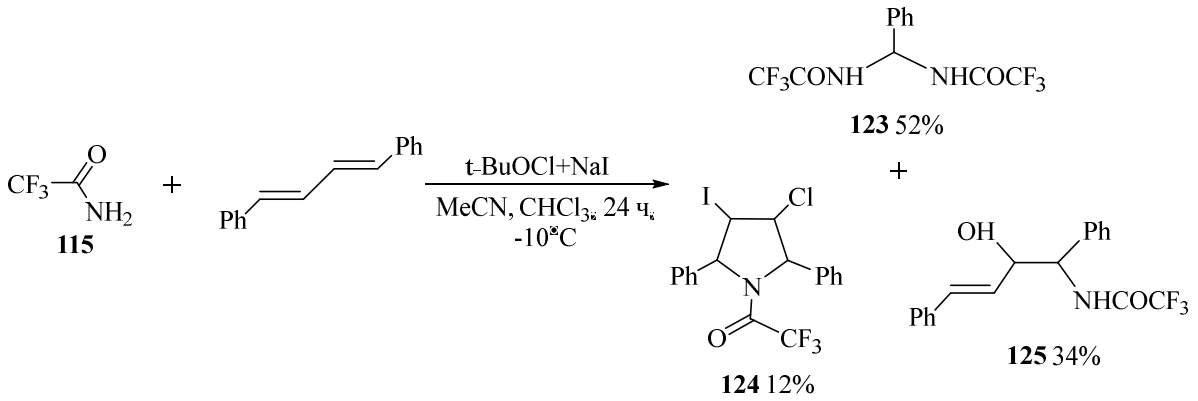


Схема 301

Строение продукта **123** доказано наличием в спектре ЯМР ^{1}H триплета уширенного дублета протона NH при 8.5 м.д. и мультиплета ароматических протонов ~7.5 м.д. в соотношении 1:2:5, а также сигналами в спектрах ЯМР

^{13}C и ^{19}F. В ИК спектре наблюдается одиночная полоса ν_{NH} при 3319 $см^{-1}$. Окончательно строение продукта **123** было доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 36, табл. 33) [402]:

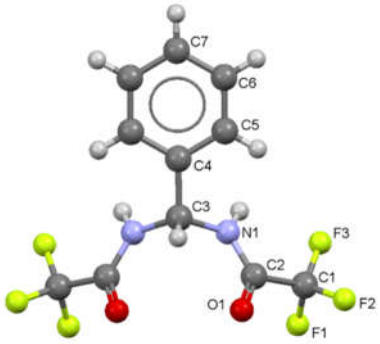


Рис. 36. Структура *N*,*N*′-(фенилметандиил)бис(трифторацетамида) **123**.

Таблица 33. Избранные длины связей [Å], валентные углы [°] в молекуле **62**.

Связь	Å	Валентный угол	°	Торсионный угол	°
F1-C1	1.331(4)	C2-N1-C3	121.5(2)	C3-N1-C2-O1	-2.9(5)
F2-C1	1.337(3)	F3-C1-F1	108.2(3)	C3-N1-C2-C1	178.8(3)
F3-C1	1.326(3)	F3-C1-F2	107.8(2)	F3-C1-C2-O1	169.0(3)
O1-C2	1.214(3)	F1-C1-F2	106.9(2)	F1-C1-C2-O1	-69.7(3)
N1-C2	1.328(3)	F3-C1-C2	113.5(2)	F2-C1-C2-O1	48.0(3)
N1-C3	1.475(3)	F1-C1-C2	110.0(2)	F3-C1-C2-N1	-12.5(4)
C1-C2	1.546(4)	F2-C1-C2	110.2(3)	F1-C1-C2-N1	108.9(3)
C3-N1	1.474(3)	O1-C2-N1	127.1(2)	F2-C1-C2-N1	-133.5(3)
C3-C4	1.521(5)	O1-C2-C1	117.5(2)	C2-N1-C3-N1	99.0(3)
C4-C5	1.391(3)	N1-C2-C1	115.3(2	C2-N1-C3-C4	-138.5(3)
C5-C6	1.384(4)	N1-C3-N1	109.5(3)	N1-C3-C4-C5	-29.7(5)
C6-C7	1.387(3)	C5-C4-C5	118.3(4)	C3-C4-C5-C6	179.8(4)

Продукт **123** представляет собой известное соединение, которое было получено по реакции трифторацетамида с бензальдегидом и $SOCl_2$,

катализируемой трифторметансульфоновой кислотой, и его структура также была подтверждена с помощью РСА [493].

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **124** присутствуют четыре сигнала протонов в виде двух дублетов дублетов (CHI при 4.6 и CHCl при 4.7 м.д.) и двух дублетов (2CHPh при 5.4 и 5.6 м.д.), а также мультиплет ароматических протонов при ~7.4 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются четыре сигнала метиновых атомов углерода и сигналы ароматических атомов углерода. Сигналы группы CF_3 присутствуют в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{19}F. Строение гидроксиамидированного 1,2-аддукта **125** доказывает наличие полос ν_{OH} и ν_{NH} в ИК спектре, а в спектре ЯМР ^{1}H – сигнал OH (3.9 м.д.), дублет NH (7.7 м.д.), сигналы протонов в группах CHO (4.7 м.д.) и CHN (4.9 м.д.), олефиновых (6.3, 6.45 м.д.) и ароматических протонов (7.2–7.5 м.д). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F также согласуются со структурой **125**, которая представляет собой продукт гидрокситрифторацетамидирования, образующийся по механизму окислительного 1,2-присоединения по одной из двух двойных связей C=C диена [402, 492]. Полизамещённый пирролидин **124** образуется аналогично замещённым пирролидинам в реакциях 1,4-дифенил-1,3-бутадиена с трифламидом и *n*-нитробензолсульфонамидом по механизму 1,4-циклоприсоединения с последующим присоединением по связи C^3=C^4 в промежуточном пирролине, как отмечалось выше [395]. При взаимодействии трифторацетамида с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном происходит расщепление одной из двойных связей диена с образованием *N*,*N*′-(фенилметандиил)бис-(трифторацетамида) **123**, чего ранее в такого типа реакциях не наблюдалось, но формально оно аналогично окислению стирола до бензальдегида. Принципиальное отличие образования соединения **123** от большинства ранее исследованных реакций окислительного амидирования стирола и его аналогов заключается в том, что обе электроотрицательные группы присоединяются к атому углерода в α-положении к бензольному кольцу. Очевидно, это связано с предпочтительным раскрытием иодониевого катиона **A** не по связи C^1–I с

образованием бензильного катиона, а по связи C^2–I с образованием более стабильного фенилалленильного катиона **Б** с более длинной цепью сопряжения. Захват катионом **Б** аниона OH^-, имеющегося в реакционной смеси, и обмен атома иода на трифторацетамидный остаток по классической схеме приводит к соединению **125** (Схема 302):

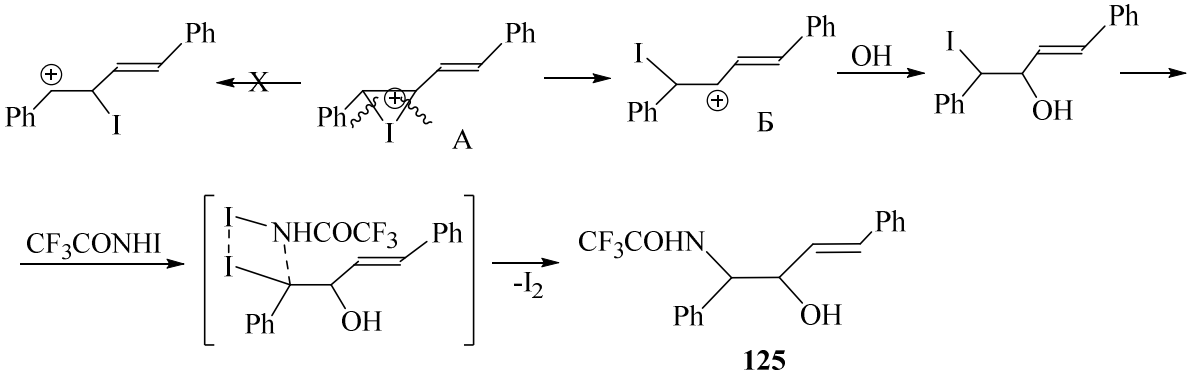


Схема 302

Аналогичное превращение второго непредельного фрагмента в соединении **125**, вероятно, приводит к *N*,*N*′-(2,3-дигидрокси-1,4-дифенилбутан-1,4-диил)бис(трифторацетамиду) с ослабленными связями C*1*–C*2* и C*3*–C*4*, который при действии трифторацетамида в окислительных условиях может образовать соединение **123** и продукты окисления гликоля, вплоть до диоксида углерода и воды [402, 492] (Схема 303):

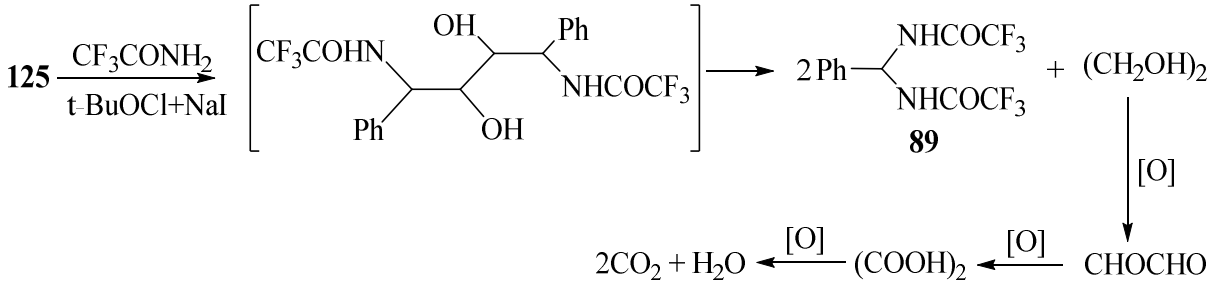


Схема 303

В этой же окислительной системе трифторацетамид не реагирует с 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиеном. Реакционная смесь сильно осмоляется, и единственным веществом, выделенным методом колоночной хроматографии, оказался непрореагировавший 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиен [402, 492].

Реакции трифторацетамида с сопряженными циклическими диенами – циклопентадиеном и циклогекса-1,3-диеном в этих условиях дают продукты присоединения **126** и **127** только по одной двойной связи. Структуры продуктов **126** и **127** доказана данными элементного анализа, HRMS, ЯМР спектроскопии и, для соединения **127**, с помощью РСА [485] (Схема 304):

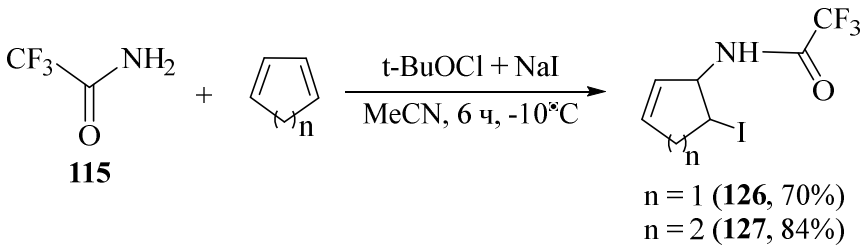


Схема 304

Строение соединения **126** и, следовательно, региоселективность реакции присоединения была доказана с помощью двумерной спектрокопии ЯМР, в частности, по отсутствию расщепления протонов группы CHI на протонах винильной группы [485]. Наблюдаемая региоселективность присоединения CF_3CONHI (также как и CF_3SO_2NHI [364, 367]) к циклопентадиену, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом [367]), согласуется с локализацией ВЗМО субстрата в основном на терминальном олефиновом атоме углерода 1,3-бутадиенового фрагмента, в частности, в циклопентадиене [420]. Региоселективность образования **127** однозначно доказана данными РСА (рис. 37, табл. 34). Элементарная кристаллическая ячейка содержит четыре молекулы – два (3*S*,4*S*)- и два (3*R*,4*R*)-энантиомера. Шестичленное кольцо имеет конформацию полукресла с двугранным углом C7C8C4C3 17.2° в (3*S,4S*)-энантиомере и –17.2° в (3*R*,4*R*)-энантиомере [494].

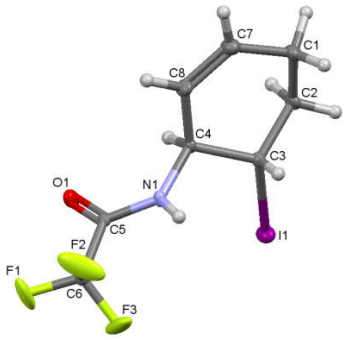


Рис. 37. Структура соединения **127**

Таблица 34. Некоторые длины связей и валентные углы в молекуле **127**.

Длины связей			
I1-C3	2.174(2)	F1-C6	1.313(3)
F2-C6	1.314(3)	F3-C6	1.315(3)
O1-C5	1.228(3)	N1-C5	1.327(3)
N1-C4	1.464(3)	N1-H9	0.86
C1-C7	1.500(4)	C1-C2	1.531(3)
C1-H5	0.97	C1-H1	0.97
C2-C3	1.518(3)	C2-H4	0.97
C2-H3	0.97	C3-C4	1.526(3)
C3-H8	0.98	C4-C8	1.515(3)
C4-H2	0.98	C5-C6	1.544(3)
C7-C8	1.330(3)	C7-H7	0.93
Валентные углы			
C5-N1-C4	121.97(18)	C5-N1-H9	119.0
C4-N1-H9	119.0	C7-C1-C2	111.7(2)
C7-C1-H5	109.3	C2-C1-H5	109.3
C7-C1-H1	109.3	C2-C1-H1	109.3
H5-C1-H1	107.9	C3-C2-C1	109.43(19)
C3-C2-H4	109.8	C1-C2-H4	109.8
C3-C2-H3	109.8	C1-C2-H3	109.8
H4-C2-H3	108.2	C2-C3-C4	110.87(18)
C2-C3-I1	111.07(14)	C4-C3-I1	109.61(13)
C2-C3-H8	108.4	C4-C3-H8	108.4
I1-C3-H8	108.4	N1-C4-C8	110.13(18)

N1-C4-C3	110.50(17)	C8-C4-C3	109.81(18)
N1-C4-H2	108.8	C8-C4-H2	108.8
C3-C4-H2	108.8	O1-C5-N1	126.4(2)
O1-C5-C6	119.72(19)	N1-C5-C6	113.83(18)
F1-C6-F2	108.2(2)	F1-C6-F3	107.6(2)
F2-C6-F3	107.0(2)	F1-C6-C5	110.84(19)
F2-C6-C5	111.75(19)	F3-C6-C5	111.17(19)
C8-C7-C1	123.6(2)	C8-C7-H7	118.2
C1-C7-H7	118.2	C7-C8-C4	123.5(2)

Стоит отметить, что циклопентадиен дает продукты иодоамидирования как с трифламидом [364, 367] так и с трифторацетамидом [485]. Циклогекса-1,3-диен **7** дает продукты иодоамидирования только с трифторацетамидом [485], в то время как с трифламидом образуется продукт бистрифламидирования [364, 367]. Напротив, реакция с циклоокта-1,3-диеном дает продукт присоединения к обеим двойным связям **128**, содержащий два атома иода, а также гидроксильную и трифторацетамидная группы в качестве заместителей в циклооктановом кольце [420] (Схема 305):

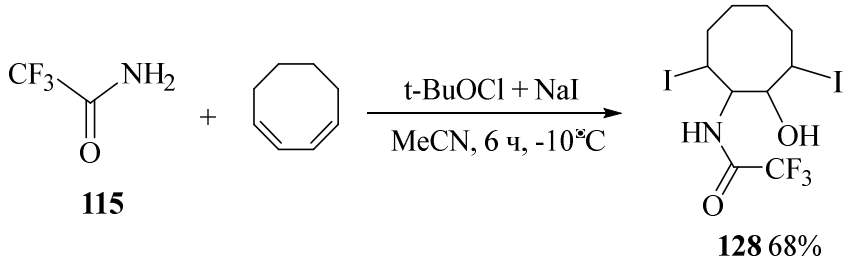


Схема 305

С учетом палиндромного характера комбинации заместителей (эквивалент последовательностей abcd и dcba) и идентичности двух из них (иодов), число возможных изомеров составляет (4!/2)/2=6 [485]. Поскольку получить кристалл, подходящий для анализа методом РСА, не удалось, строение продукта **128** было установлено методами ЯМР-спектроскопии ^{1}H и 13C (включая двумерные методики COSY и HSCQ) [485].

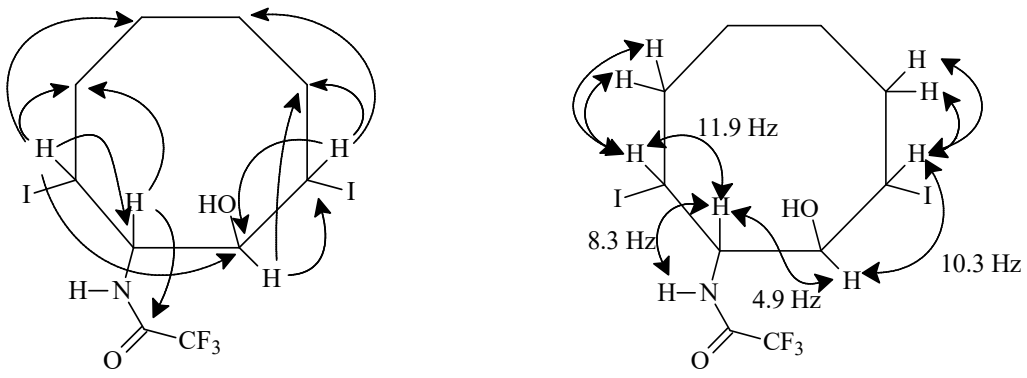


Рис. 38. (^{1}H–^{13}C) и (^{1}H–^{1}H) корреляции в спектрах HMBC и COSY **128**.

Спектр ЯМР ^{1}H дает сигналы четырех метиновых протонов. Сигналы CH при 4.61 и 3.38 м.д., которые проявляются как дублеты триплетов вследствие расщепления на соседних метиновых и метиленовых протонах, что доказано при помощи двумерной ЯМР-спектроскопии (COSY), принадлежат 3-CH и 8-CH протонам. Сигнал при 3.91 м.д. проявляется в виде дублета дублетов (в ацетонитриле) или д.д.д (в ацетоне). Сигнал при 4.36 м.д. выглядит как д.д.д. Корреляция между двумя последними сигналами (Рис. 35, справа) доказывает расположение протонов NCH и OCH в вицинальном положении относительно друг друга. Характер расщепления в дальних C–H корреляциях в спектре HMBC (рис. 35, слева) показывает, что эти протоны принадлежат интернальным, а не терминальным метиновым атомам углерода [485]. Данные ЯМР спектроскопии позволяют исключить все структуры с OH или CF_3CONH группами в положениях 3 или 8 и приписать продукту **128** структуру 2,2,2-трифтор-N-(2-гидрокси-3,8-дииодоциклооктил)ацетамида. Предложенная структура также подтверждается данными двумерной ЯМР спектроскопии. В спектре ЯМР HMBC ^{1}H–^{15}N наблюдаются корреляции 1-CH и 8-CH-протонов [485]. Также стоит отметить, что, как было описано выше, в тех же условиях 1,3-циклооктадиен реагирует с трифламидом принципиально иным образом, давая продукт перегруппировки с сужением цикла [368, 369].

Таким образом, реакции трифторацетамида с алкенами $RCH=CH_2$ в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl + NaI) дают продукты

иодамидирования $CF_3CONHCHRCH_2I$. Изученные нами реакции отличаются от аналогичных реакций нефторированных карбоксамидов, протекающих с образованием 5-замещенных оксазолинов, не только хемоселективностью, но и региоселективностью. Наблюдаемые различия можно объяснить ослаблением сопряжения в амидной функции вследствие влияния CF_3-группы, что приводит к относительному увеличению нуклеофильности атома азота и снижению ее у атома кислорода, что доказано теоретическими расчетами. С 2,5-диметилгекса-2,4-диеном трифторацетамид реагирует с образованием *транс*-2,2,2-трифтор-N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)ацетамида. В реакции с *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиеном образуются три соединения с высоким общим выходом – N,N'-(фенил-метандиил)бис(трифторацетамид), 4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)-3-хлорпирролидин и N-[(3*E*)-2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил]трифтор-ацетамид. 1,1,4,4-Тетрафенил-1,3-бутадиен в реакцию с трифторацетамидом не вступает [494].

С циклопентадиеном и циклогекса-1,3-диеном трифторацетамид дает продукты присоединения только по одной двойной связи, в то время как с циклоокта-1,3-диеном образуется продукт присоединения по обеим двойным связям, содержащий гидроксильную, трифторацетамидную группы и два атома иода в качестве заместителей в циклооктановом кольце.

2.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, кратко суммируя основные результаты работы, представляется целесообразным отметить следующие особенности реакционной способности трифламида, выявленные в ходе исследования и представляющие интерес как для химии сульфонамидов, так и для химии фторорганических соединений.

Так, в отличие от нефторированных сульфонамидов, дающих с формальдегидом только азины, трифламид дает и линейные аддукты; при этом

состав продуктов крайне чувствителен к условиям реакции, которая может быть легко направлена в нужном направлении.

При взаимодействии трифламида с малонамидом и формальдегидов идет неизвестная ранее спироциклизация с участием метиленовой группы малонамида.

Способ получения N-сульфонилазиридинов путем окислительного амидирования алкенов нефторированными сульфонамидами не дает азиридины, а приводит к линейным аддуктам и пиперазинам, ранее в таких реакциях не получавшихся.

Реакция трифламида с 1,5-гексадиеном позволила в одну стадию формировать 3,8-диазабицикло[3.2.1]октановый каркас, ранее требовавший до восьми препаративных стадий. С аренсульфонамидами такая однореакторная реакция не идет. Аналогично, реакция с сопряженными 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном, с формированием 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанового каркаса, тогда как аренсульфонамиды дают линейные аддукты.

Уникальная перегруппировка с образованием 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3H)-она обнаружена при взаимодействии трифламида 1 с 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диеном. Несмотря на отсутствие трифламидного остатка в продукте реакции, в отсутствие трифламида реакция не идет. Ни с аренсульфонамидами, ни с трифторацетамидом ничего подобного не происходит.

Взаимодействие трифламида с диаллилсульфидом привело к первому представителю ранее неизвестных ациклических λ4-сульфанов, N,N'-(дипроп-2-ен-1-ил-λ4-сульфандиил)бис(трифламиду) с хорошим выходом.

В реакции трифламида с 1,3-циклогексадиеном получен моноаддукт с наиболее короткой из всех известных двойных C=C связей (1.227 Å).

1,3-Циклооктадиен в реакции с трифламидом претерпевает крайне редкую перегруппировку с сужением цикла до семичленного и образованием N-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламида.

Интересные и неожиданные скелетные перегруппировки обнаружены в реакциях трифламида с норборненом и норборнадиеном, а также изменение направления реакции в зависимости от природы окислителя и растворителя.

В реакции трифламида с диметил(дивинил)силаном основным является продукт десилилирования, 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин, тогда как с аренсульфонамидами получаются моно и диазиридины. С триметил(винил)силаном продукты типа Риттера образуются только с трифламидом, но не с аренсульфонамидами.

Связано такое специфическое поведение с высокой NH-кислотностью трифламида и его низкой нуклеофильностью даже в анионе.

Глава 3. Методические подробности (Экспериментальная часть)

3.1. Общие сведения

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F ^{15}N получены на приборе Bruker DPX-400 частотах 400 МГц (^{1}H), 100 МГц (^{13}C), 40.5 (^{15}N), 376 МГц (^{19}F), химические сдвиги (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F) приведены в миллионных долях (м.д.) относительно остаточных сигналов $CDCl_3$ (7.27 и 77.2 м.д. в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C соответственно), CD_3CN (1.95 (^{1}H), 1.3 и 118 (^{13}C) м.д.), ДМСО-d_6 (2.50 (^{1}H), и 35.5 (^{13}C) м.д.). ИК спектры получены на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr, пленке и растворах $CHCl_3$, CCl_4, MeCN. Масс-спектры электронного удара были получены на масс-спектрометре GC-MS Trace DSQ II (Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich Germany). Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Micromass Q-TOF_{micro} (Waters, Manchester, UK), а также Agilent 6210 (HR-TOF-MS, ESI+, ионизация в ацетонитриле в присутствии 0.1% гептафтормасляной кислоты (HFBA)). Элементный состав веществ определялся с помощью точного измерения массы с отклонением < 3 м.д. Температуру плавления измеряли на аппарате Boetius. За ходом реакций следили с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем, элюенты на основе смеси гексан – эфир, гексан – хлороформ, диэтиловый эфир – хлороформ.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре IPDS-2 (Stoe), излучение MoK_α, на дифрактометре Enraf Nonius CAD4, излучение MoK_α, а также дифрактометре Bruker D8 Venture, излучение MoK_α.

3.2. Экспериментальная часть к Разделу 2.1. Двух- и трехкомпонентные реакции конденсации с участием трифламида и формальдегида

Взаимодействие трифламида с формальдегидом в смеси этилацетат-серная кислота

К смеси 5 г (34 ммоль) трифламида и 8 г (26,8 ммоль) параформа в 75 мл этилацетата при интенсивном перемешивании медленно прибавляли по каплям 24 мл конц. H_2SO_4 и перемешивали при комнатной температуре 6 ч. По

данным ЯМР ^{1}H, основным продуктом в этих условиях является 5-трифторметилсульфонил-1,3-диоксазинан **6**. Половину реакционной смеси отделяли, выливали в ледяную воду, трижды экстрагировали этилацетатом, экстракт промывали раствором $NaHCO_3$, сушили $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток (около 7 г) перегоняли в вакууме. Получили 3.14 г бесцветной жидкости с т.кип. 73-75°C/3 мм рт. ст., содержащей, по данным ГЖХ, три основных компонента. Ни повторной перегонкой, ни разделением на фракции получить чистый 5-трифторметилсульфонил-1,3-диоксазинан **5** не удалось. Использованный для спектральных исследований образец содержал ~70% целевого продукта **6**, ~20% трифламида **1** и ~10% примеси неустановленного строения.

Оставшуюся реакционную смесь постепенно нагревали от 20 до 80°C в течение 6 ч, охлаждали, выливали в ледяную воду, трижды экстрагировали этилацетатом, экстракт промывали раствором $NaHCO_3$, сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, часть остатка (1 г) хроматографировали на колонке с силикагелем с использованием смесей элюентов - гексан : эфир, 2:1 (360 мл), 1:1 (100 мл), 1:2 (100 мл), 1:3 (100 мл), гексан : эфир : ацетон, 1:2:1 (360 мл). Элюент удаляли. Из полученных фракций удалось выделить комплекс **8**, охарактеризованный с помощью РСА и ЯМР и соединение **7**, идентифицированное с помощью ЯМР.

5-Трифторметилсульфонил-1,3-диоксазинан, 6.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 5.16 с (2H, OCH_2O), 5.26 с (4H, OCH_2N).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 78.95 (OCN), 95.28 (OCO).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.77 уш. с.

3,7-Бис(трифторметилсульфонил)-1,5,3,7-диоксадиазокан, 7.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 4.98, 5.49 м (CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 84.40 (CH_2), 120.34 кв (CF_3, J_{CF} 323.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.87 уш. с.

Комплекс 2,4,8,10-тетраоксоспиро[5.5]ундекан–трифламид, 8.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.72 с (8H, OCH_2C), 4.76 с (4H, OCH_2O), 6.66 уш. с (2H, NH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 34.44 (C<u>C</u>C), 70.80 (O<u>C</u>C), 95.02 (OCO), 120.64 кв (CF_3, J_{CF} 318.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –78.99.

Реакции конденсации трифламида и формальдегида с участием второй амидной компоненты

Соединение **9** было получено по методике [75].

Синтез N,N`-Метиленбис(трифторацетамида) **11**.

К раствору 1.5 г (13.2 ммоль) трифторацетамида в 15 мл конц. H_2SO_4 при перемешивании небольшими порциями прибавляли 0.2 г (6 ммоль параформа, перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре, выливали в лед, экстрагировали эфиром и сушили экстракт $MgSO_4$. Растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме. Выход 1.05 г (66%). Продукт очищали перекристаллизацией из этанола.

Метиленбис(трифторацетамид), 11.

Бесцветные кристаллы. Т.пл. 196-198°C (по данным [271], продукт возгоняется при температуре >180°C).

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 4.77 м (2H, CH_2), 8.15 уш. с (2H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 45.31 (CH_2), 115.74 к (CF_3, J_{CF} 287.8 Гц), 158.20 к (CO, J_{CF} 37.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –76.77.

Найдено, %: C, 25.24; H, 1.72; N, 11.90. $C_5H_4F_6N_2O_2$. Вычислено, %: C, 25.22; H, 1.69; N, 11.77.

***Синтез N-Гидроксиметил(трифторацетамида)* 12.**

К раствору 0.126 г (4.2 ммоль) параформа в 10 мл конц. H_2SO_4 при интенсивном перемешивании прибавляли небольшими порциями 1 г (4.2

ммоль) метиленбис(трифторацетамида), перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре и выливали в лед с солью, раствор трижды экстрагировали эфиром, затем нейтрализовали $NaHCO_3$ и трижды экстрагировали этилацетатом. Органические экстракты сушили $MgSO_4$. После упаривания растворителей из эфирного экстракта выделено 0.25 г N-гидроксиметил(трифторацетамида) **12**, который очищали возгонкой в вакууме. Выход 42%.

N-Гидроксиметил(трифторацетамид), 12.

Бесцветные кристаллы. Т.пл. 102-104°С (лит. 105°С [45]).

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 4.05 т (1H, OH), 4.72 т (2H, CH_2), 8.15 уш. с (1H, NH). При нагревании до 60°С сигналы групп OH и NH сдвигаются в сильное поле до 3.86 и 7.99 м.д., соответственно, тогда как сигнал CH_2 практически не меняется (4.76 м.д.).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 64.42 (CH_2), 117.10 к (CF_3, J_{CF} 286.1 Гц), 158.26 к (CO, J_{CF} 36.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.14.

Найдено, %: C, 25.89; H, 2.82; N, 10.24. $C_3H_4F_3NO_2$. Вычислено, %: C, 25.19; H, 2.82; N, 9.79.

Взаимодействие N-гидроксиметил(трифторацетамида) 12 с трифламидом.

0.42 г (2.8 ммоль) трифламида растворяли при нагревании до 32°С в 15 мл конц. серной кислоты и при интенсивном перемешивании небольшими порциями прибавляли 0.4 г (2.8 ммоль) N-гидроксиметил(трифторацетамида) **12**. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, оставляли на ночь, затем перемешивали 1.5 ч при 40°С и 1 ч при 60-65°С, охлаждали, выливали на лед с солью, экстрагировали эфиром (3 х 30 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, твердый остаток (0.55 г) сушили в вакууме. По данным ЯМР, после отмывания трифламида водой, остаток (0.15 г) содержит ~5%

соединения **2**, ~10% соединения **5**, ~25% соединения **11** и ~60% [(трифторметилсульфонил)аминометил]трифторацетамида **13** (11.8 %).

[(Трифторметилсульфонил)аминометил]трифторацетамид, 13.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 4.71 т (2H, CH_2, *J* 6.2 Гц), 7.67 с (1H, $NHSO_2$), 8.40 с (1H, NHCO).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 49.26 (CH_2), 116.73 к (CF_3CO, J_{CF} 287.0 Гц), 120.47 к (CF_3SO_2, J_{CF} 319.9 Гц), 158.37 к (CO, J_{CF} 37.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.36 с (CF_3SO_2), -76.99 с (CF_3CO).

Синтез N-(1H-1,2,3-Бензотриазол-1-илметил)трифламида 15.

К суспензии 5 г (42 ммоль) бензотриазола и 6.3 г (42 ммоль) трифламида в 50 мл конц. H_2SO_4 при перемешивании небольшими порциями прибавляли 1.3 г (43 ммоль) параформа, перемешивали в течение 3 ч при 70°C, охлаждали, выливали в лед, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 10.5 г (90%). Продукт очищали перекристаллизацией из этанола.

N-(1H-1,2,3-Бензотриазол-1-илметил)трифламида, 15

Белые кристаллы. Т. пл. 164-166ºC.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 6.10 д (2H, CH_2, *J* 6.2 Гц), 7.48 д.д.д.(1H, H^7, *J* 8.2, 7.2, 0.8 Гц), 7.64 д.д.д. (1H, H^8, *J* 8.0, 7.4, 0.7 Гц), 7.83 д (1H, H^9, *J* 8.5 Гц), 8.07 д (1H, H^6, *J* 8.3 Гц), 8.22 уш.с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 55.73 (CH_2), 111.11 (C^6), 120.30 кв (CF_3, J_{CF} 319.9 Гц), 120.46 (C^9), 125.59 (C^8), 129.20 (C^7), 133.18 (C^5), 147.34 (C^4).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.35.

Найдено, %: C, 33.71; H, 2.34; F, 20.94; N, 19.04; S, 12.03. $C_8H_7F_3N_4O_2S$. Вычислено, %: C, 34.29; H, 2.52; F, 20.34; N, 19.99; S, 11.44. Несколько заниженное содержание азота обусловлено небольшой примесью трифламида (~5% по данным ЯМР ^{1}H), которую нам не удалось отделить.

Взаимодействие смеси трифламида и метансульфонамида с CH_2O.

К 40 мл конц. H_2SO_4 при перемешивании прибавляли 3.0 г (0.02 моль) трифламида и 1.9 г (0.02 моль) метансульфонамида, смесь нагревали до 40ºC,

прибавляли 0.6 г (0.02 моль) параформа в течение 3 ч и перемешивали еще 3 ч. Загустевшую реакционную массу выливали в лед, выпавший осадок отфильтровывали, промывали насыщенным раствором NaCl и сушили в вакууме. Фильтрат насыщали NaCl, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили $MgSO_4$, упаривали и сушили в вакууме. Твердый остаток объединяли с высушенным осадком и обрабатывали смесью эфир : гексан (2:1) и далее разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с последовательным элюированием растворителями с возрастающей полярностью (гексан : эфир : ацетон 2:1:1, гексан:эфир:ацетон 1:2:1, ацетон, метанол). Выделено 0.5 г (11%).

1-Метилсульфонил-3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазинан, 16.

Бесцветные кристаллы. Т. пл. 204°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.14 с (3H, CH_3), 5.30 оч. шир. с (6H, CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 41.42 (CH_3), 61.24 ($C^{2,6}$), 61.86 (C^4), 120.18 кв (CF_3, J_{CF} 320.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.99.

Найдено, %: C, 17.09; H, 2.14; F, 27.00; N, 9.79; S, 22.54. $C_6H_9F_6N_3O_6S_3$. Вычислено, %: C, 16.78; H, 2.11; F, 26.55; N, 9.79; S, 22.41.

Конденсация трифламида 1 с параформом и оксамидом в смеси этилацетат – серная кислота.

2 г (22 ммоль) оксамида, 7.45 г (50 ммоль) трифламида и 1.5 г (50 ммоль) параформа смешивали с 42 мл этилацетата и по каплям прибавляли 14 мл 92%-ной серной кислоты. Смесь перемешивали в течение двух дней при комнатной температуре, выливали в лед с солью, экстрагировали этилацетатом (3×70 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли в вакууме. Полученный остаток (~9 г) промывали смесью эфир – гексан 1:6 для удаления

непрореагировавшего трифламида и бис(трифторметилсульфонил-амино)метана **2** (~6.4 г). Из остатка удаляли образующийся побочно диэтилоксалат отгонкой в вакууме. Полученный кубовый остаток (~900 мг) по данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C содержал диэтилоксалат (50%), N,N-бис([трифторметилсульфонил]аминометил)оксамид **18** (40%) и 10% N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифламида **20**. С помощью колоночной хроматографии (элюенты эфир – гексан 1:2, эфир) выделено 80 мг продукта **20** и 50 мг продукта **18**.

Конденсация трифламида 1 с параформом и оксамидом в серной кислоте.

(*а*) К 7.45 г (50 ммоль) трифламида **1** в 95%-ной серной кислоте прибавляли смесь 2 г (22 ммоль) оксамида и 1.5 г (50 ммоль) параформа, перемешивали 2 дня при комнатной температуре, выливали в смесь льда с солью, экстрагировали эфиром с добавкой изопропанола (3×70 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, растворители удаляли в вакууме. Остаток (7.5 г) промывали смесью диэтиловый эфир – гексан 1:6. Нерастворимую часть (~0.7 г), содержащую, по данным ЯМР, 75% продукта **20** и 25% продукта **17** разделяли с помощью колоночной хроматографии, получая 50 мг продукта **17**.

(*б*) Смесь 3 г (34 ммоль) оксамида, 10.15 г (68 ммоль) трифламида и 2.04 (68 ммоль) параформа в 120 мл 92%-ной H_2SO_4 перемешивали 40 мин при комнатной температуре, выливали в лед с солью, нерастворившийся осадок (580 мг) отфильтровывали, промывали смесью смесью эфир – гексан 1:6, нерастворимый остаток перекристаллизовывали из метанола. Водный раствор экстрагировали этилацетатом (4×80 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, растворители удаляли в вакууме. Остаток (9.5 г) промывали смесью эфир – гексан 1:6. Полученный нерастворимый остаток (2.5 г) содержит 80% продукта **17** и 20% продукта **18**. Смесь разделяли с помощью колоночной хроматографии (элюенты эфир – гексан 3:1, эфир – гексан – ацетон 2:3:1). Выделенный продукт **17** очищали перекристаллизацией из метанола, выход 2 г (24%).

(*в*) Смесь 0.5 г (5.7 ммоль) оксамида, 2.12 г (14.2 ммоль) трифламида и 0.43 г (14.2 ммоль) параформа в 20 мл конц. H_2SO_4 перемешивали 4-5 ч при 60°С и 1 ч при 90-95°С, охлаждали, выливали в лед с солью, выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат экстрагировали смесью эфир – гексан 1:6 для удаления непрореагировавшего трифламида и продукта **2**, затем смесью эфир–изопропанол, извлекая основной продукт. Экстракты сушили $MgSO_4$, растворители удаляли. Полученный сырой продукт **20** (0.56 г, 37%) очищали перекристаллизацией из изопропанола.

(*г*) Смесь 1 г (11.4 ммоль) оксамида и 5.08 г (34.1 ммоль) трифламида в 50 мл конц. серной кислоты перемешивали при 60°С до полного растворения, охлаждали до комнатной температуры и прибавляли небольшими порциями 1.023 г (34.1 ммоль) параформа, разбавляя загустевающую смесь 20 мл конц. H_2SO_4. Смесь перемешивали 10 ч при комнатной температуре, 30 мин при 60°С до полного растворения осадка, и 2 ч при 90°С. Смесь охлаждали, выливали в ледяную воду, экстрагировали смесью эфир – изопропанол, экстракт сушили $MgSO_4$, растворители удаляли, сырой продукт **19** (3.16 г) очищали с помощью колоночной хроматографии, элюенты гексан – эфир от 6:1 до 1:3.

N-([Трифторметилсульфонил]аминометил)оксамид, 17.

Белые кристаллы, т.пл. 240-242°С.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6 , δ, м.д.: 4.55 д (2H, NCH_2N, *J* 6.4 Гц), 7.86 с (1H, $NH_\alpha CO$), 8.16 с (1H, $NH_\beta CO$), 9.34 т (1H, NHCO, *J* 5.6 Гц), 10.13 уш. с (1H, $NHSO_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 48.08 с (NCN), 119.32 кв (CF_3, *J* 321.14 Гц), 160.65 с (NH_2C=O),161.35 с (NHC=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.89.

Найдено, %: C 19.50; H 2.71; F 23.31. $C_4H_6F_3N_3O_4S$ Вычислено, %: C, 19.28; H, 2.43; F, 22.87.

N,N-Бис([трифторметилсульфонил]аминометил)оксамид, 18.

Белые кристаллы, т.пл. 215-217°С. Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6 , δ, м.д.: 4.57 д (4H, NCH_2N, *J* 6.23 Гц), 9.54 т (2H, NHCO, *J* 6.35 Гц), 10.18 уш. с (2H, $NHSO_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 48.05 (NCN), 119.42 кв (CF_3, *J* 321.8 Гц), 159.63 с (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.89.

Найдено, %: C, 17.40; H, 1.94; N, 13.53. $C_6H_8F_6N_4O_6S_2$. Вычислено, %: C, 17.57; H, 1.97; N, 13.66.

Бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]этандиоат, 19.

Бесцветные игольчатые кристаллы, т.пл. 102–103°С.

ИК спектр в KBr, ν, см$^{-1}$: 3314, 3071, 2999, 2970, 1722, 1426, 1378, 1270, 1231, 1202, 1154, 1115, 923, 898, 679, 607, 507, 404.

Спектр КР, ν, см$^{-1}$: 3312, 2997, 2970, 1672, 1423, 1371, 1227, 1152, 909, 764, 566, 390, 335, 313.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 3.90 с (4H, CH_2), 10.0 уш. с (1H, NH), 12.9 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 44.03 (NCO), 119.41 к (CF_3, *J* 321.8 Гц), 169.72 с (CO).

Найдено, %: C 18.05; H 1.49; F 27.18; N 6.49; S 15.57. $C_6H_6F_6N_2O_8S_2$ Вычислено, %: C 17.48; H 1.47; F 27.65; N 6.80; S 15.56.

N-[(4,5-Диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифламид, **20**.

Бесцв. кристаллы, т.пл. 198-200°С (возг.)

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 4.86 с (2H, CH_2), 5.45 с (2H, NCH_2N), 6.64 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 49.88 (NCN), 75.93 (NCO), 119.36 к (CF_3, *J* 321.6 Гц), 152.05, 159.22 с (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, DMSO-d_6, δ, м.д.: –77.99.

Масс спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %) ион: 262 (2) $[M]^+$, 148 (55) $[CF_3SO_2NH]^+$, 133 (100) $[CF_3SO_2]^+$, 92 (28) $[(SO_2NCH_2)]^+$, 69 (6) $[CF_3]^+$.

Найдено, %: C 22.70; H 1.72; N 10.70; S 12.08. $C_5H_5F_3N_2O_5S$. Вычислено, %: C 22.91; H 1.92; N 10.69; S 12.23.

Взаимодействие трифламида 1 с параформом и малонамидом.

К раствору 2 г (19.6 ммоль) малонамида в 50 мл конц. H_2SO_4 прибавляли 8.76 г (58.7 ммоль) трифламида **1** и нагревали реакционную смесь до его растворения (~60ºC). Раствор охлаждали до 45ºC и при интенсивном перемешивании небольшими порциями прибавляли 2.36 г (78.6 ммоль) параформа. По окончании смесь нагревали до 80-90ºC и перемешивали 5 ч. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, выпавший осадок (4.8 г) отфильтровывали, сушили на воздухе и обрабатывали смесью эфир-гексан 1:2, отделяя 2.52 г бис(трифторметилсульфониламино)метана, **2**. Нерастворимый остаток представлял собой 4,10-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундекан-1,7-дион, **21**, выход 2.27 г (26%).

4,10-Бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]ундекан-1,7-дион, 21

Бесцветные кристаллы. Т.пл. 240-242ºC.

ИК спектр, $см^{-1}$: 3180, 3040, 2906, 1692, 1680, 1395, 1380, 1210, 1170, 1100, 970, 585.

Спектр ЯМР ^1H, ДМСО-d_6, δ, м.д.: 3.95 д (1H, H^A в NCH_2N), 4.14 д (1H, H^B в NCH_2N, J_{AB} 13.3 Гц), 4.76 д (1H, $H^{A'}$ в NCH_2C), 4.85 д (1H, $H^{B'}$ в NCH_2C, J_{AB} 11.0 Гц) 8.79 с (1H, NH). Сигнал протона $H^{A'}$ слабо подрасщеплен (J 1.0 Гц) за счет взаимодействия с NH протоном.

Спектр ЯМР ^{13}C, ДМСО-d_6, δ, м.д.: 25.46 (C<u>C</u>C), 49.35 ушир. (C<u>C</u>N), 56.11 (NCN), 119.28 к (CF_3, J_{CF} 322.3 Гц), 165.58 (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –76.41.

Найдено, %: C, 24.00; H, 2.28; F, 25.02; N, 12.22; S, 14.94. $C_9H_{10}F_6N_4O_6S_2$. Вычислено, %: C, 24.11; H, 2.25; F, 25.43; N, 12.50; S, 14.30.

Взаимодействие трифламида 1 с параформом и сукцинамидом.

К раствору 2 г (17.2 ммоль) сукцинамида в 55 мл конц. серной кислоты добавляли 6.4 г (43 ммоль) трифламида, 1.29 г (43 ммоль) параформа и перемешивали 2 дня при комнатной температуре. Реакционную массу выливали в лед с NaCl, фильтрат четырежды экстрагировали эфиром порциями по 40 мл, экстракт сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли. После перекристаллизации из хлористого метилена был выделен целевой продукт – N,N'-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинамид, **22** (1.9 г, 25%).

N,N'-Бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинамид, 22

Белые кристаллы, т.пл. 185–190°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6 , δ, м.д.: 2.36 с (4H, CH_2), 4.45 д (4H, NCH_2N, *J* 6.0 Гц), 8.82 т (2H, NHCO, *J* 6 Гц), 10.13 уш. с (2H, $NHSO_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 29.83 с (CH_2CH_2), 47.82 (NCN), 119.42 кв (CF_3, *J* 321.8 Гц), 171.97 с (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.41.

Найдено, %: C 21.87; H 2.95; N 12.50; S 14.26. $C_8H_{12}F_6N_4O_6S_2$. Вычислено, %: C, 21.92; H, 2.76; N, 12.78; S, 14.63.

Синтез N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимида, 23.

К суспензии 6.4 г (43 ммоль) трифламида, 2 г (17.2 ммоль) сукцинамида и 1.29 г (43 ммоль) параформа в 35 мл этилацетата прибавляли по каплям в течение 30 мин 12 мл конц. серной кислоты, перемешивали 4 ч при комнатной температуре, выливали в лед с NaCl, трижды экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли. Полученный жидкий остаток обрабатывали смесью эфир – гексан 1:6, нерастворимый твердый остаток продукта **23** (~ 0.5 г, 11%) отфильтровывали и перекристаллизовывали из хлороформа.

N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимид, 23.

Белые кристаллы, т.пл. 105–107°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 2.68 с (4H, CH_2), 4.75 с (2H, NCH_2N), 10.55 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 27.88 с (CH_2CH_2), 45.60 (NCN), 119.57 к (CF_3, *J* 320.9 Гц), 176.29 с (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –74.95.

Масс спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %) ион: 191 (6) [*M* – CF_3], 162 (9) [$CF_3SO_2NHCH_2$], 127 (79) [*M* – SO_2CF_3], 112 (51) [*M* – $NHSO_2CF_3$], 100 (42) [127 – HCN], 84 (38) [112 – CO], 78 (21) [NSO_2], 69 (93) [CF_3], 56 (84) [C_3H_4O], 55 (100) [C_3H_3O].

Найдено, %: C 27.23; H 2.61; F 22.27; N 10.16; S 12.81. $C_6H_7F_3N_2O_4S$. Вычислено, %: C 27.70; H 2.71; F 21.91; N 10.77; S 12.32.

Синтез N,N-Бис(сукцинимидометил)трифламида, 26а.

N-Гидроксиметилсукцинимид, полученный взаимодействием сукцинимида с формалином в присутствии поташа, был превращен в N-хлорметилсукцинимид **24а** по реакции с PCl_5 в хлороформе. К раствору 2.54 г (15 ммоль) CF_3SO_2NHNa **25** в 13 мл ДМФА добавляли 2.26 г (15 ммоль) N-хлорметилсукцинимида, смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре и еще 5 ч при 60°C, отгоняли ДМФА в вакууме, жидкий остаток смешивали с изопропанолом, из которого при охлаждении выпадал буроватый осадок. После двукратной перекристаллизации из изопропанола получено 0.83 г (30 %) чистого продукта **26а**.

N,N-Бис(сукцинимидометил)трифламид, 26а.

Аморфный порошок. Т.пл. 166–168°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 2.68 с (8H, CH_2CH_2), 5.20 с (4H, NCH_2N).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 27.95 с (CH_2CH_2), 52.99 (NCN), 118.98 к (CF_3, *J* 323.6 Гц), 176.94 с (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, DMSO-d_6 δ, м.д.: –75.14.

Найдено, %: C 35.55; H 3.38; F 16.39; N 11.03; S 8.97. $C_{11}H_{12}F_3N_4O_6S$. Вычислено, %: C 35.58; H 3.26; F 15.35; N 11.32; S 8.64.

Синтез N,N-Бис(фталимидометил)трифламида, 26б.

N-Гидроксиметилфталимид, полученный взаимодействием фталимида с формалином в присутствии поташа, был превращен в N-хлорметилфталимид **24б** по реакции с PCl_5 в хлороформе. К раствору 0.96 г (5.6 ммоль) CF_3SO_2NHNa **25** в 4 мл ДМФА добавляли мелкими порциями 1 г (5.1 ммоль) N-хлорометиленфталимида **24б**, смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, 4 ч при 80ºС, 5 ч при 110ºС и еще 5 ч при 140ºС, затем выливали в лед с солью, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона, получая 0.9 г (69%) чистого продукта **26б**.

N,N-Бис(фталимидометил)трифламид, 26б.

Аморфный порошок. Т.пл. 197-199°С.

Спектр ЯМР ^{1}H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 5.50 с (4H, CH_2), 7.92 м (8H, $H_{аром.}$).

Спектр ЯМР ^{13}C, DMSO-d_6, δ, м.д.: 52.89 (CH_2), 119.11 к (CF_3, J 323.8 Гц), 123.70 ($C^{4,7}$), 131.25 ($C^{8,9}$), 135.12 ($CH^{5,6}$), 166.96 (CO).

Спектр ЯМР ^{19}F, DMSO-d_6 δ, м.д.: –75.47.

Найдено, %: C 48.83; H 2.89; F 12.19; N 8.99; S 6.80. $C_{19}H_{12}F_3N_3O_6S$. Вычислено, %: C 48.62; H 3.01; F 12.14; N 8.95; S 6.84.

3.3. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.1. Взаимодействие трифламида с алкенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

Взаимодействие трифламида с алкенами

Реакция трифламида 1 со стиролом в системе t-BuOCl-NaI·2H₂O.

К смеси 2.3 г трифламида **1** (15.4 ммоль), 3.18 г стирола (30.5 ммоль) и 8.5 г $NaI·2H_2O$ (46 ммоль) в ацетонитриле (90 мл) по каплям добавляли 5 г *t*-BuOCl при – 10ºС , затемнении в атмосфере азота. Смесь перемешивали 8 ч. Далее на вакууме без нагрева удаляли растворитель, остаток растворяли в хлороформе и промывали раствором $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли на вакууме и получили 3 г смолистого остатка, около трети которого растворили в бензоле и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали и кристаллизовали из хлороформа. Выделили N,N'-(1-фенилэтан-1,2-диил)бис(трифторметансульфонамид) **29.** Оставшуюся часть (2

г) элюировали последовательно на колонке с силикагелем 60 с размером гранул 0.063-0.200 смесями эфир-гексан (1:5, 1:2) и чистым эфиром. Элюирование эфиром-гексаном в соотношении 1:5 позволило выделить смесь **29** и 1-фенил-2-иодэтанола **30**, а последующее элюирование позволило выделить чистый 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **31** – 0.54 г (14%). Смесь продуктов **29** и **30** разделяли на колонке с силикагелем 60 с размером гранул 0.015-0.040, элюент – смесь эфир-гексан 1:1, получая маслообразный 1-фенил-2-иод-этанол **30** (0.86 г, 21%) и кристаллический **29** (суммарный выход 1.6 г, 52%).

N,N'-(1-фенилэтан-1,2-диил)бис(трифторметансульфонамид), 29.

Бесцветные кристаллы. Т.пл. 94–96 °C.

ИК, ν, $см^{-1}$: 3331 (NH), 3307 (NH), 1461, 1442, 1373, 1231, 1201, 1141, 1062, 1050, 982, 891.

^{1}H NMR, δ, м.д.: 3.60 д (2H, CH_2, *J* 7.1 Гц), 4.76 д (1H, 2-H, *J* 6.9 Гц), 7.2 уш. с (2H, NH), 7.42 м (5H, Ph). ^{1}H NMR, C_6D_6, δ, м.д.: 3.09 д.д (1H, 1-H^A, *J* 14.2, 4.5 Гц), 3.19 (1H, 1-H^B, *J* 14.2, 8.4 Гц), 4.61 д д (1H, 2-H, *J* 8.4, 4.5 Гц), 5.5 уш. с (2H, NH), 7.10 м (5H, Ph).

^{13}C NMR, δ, м.д.: 49.77 (CH_2), 60.75 (CH), 120.57 кв (1-CF_3, *J* 320.4 Гц), 120.82 кв (2-CF_3, *J* 320.7 Гц), 127.83 ($C_м$), 129.83 ($C_п$), 130.06 ($C_о$), 138.08 ($C_и$).

^{19}F NMR, δ, м.д.: –78.80 (1-CF_3), –78.58 (2-CF_3).

HRMS (ESI). Найдено: $[M+Na]^+$ 422.9865. Вычислено для $[M+Na]^+$ $C_{10}H_{10}F_6N_2O_4S_2Na$ 422.9884.

1-Фенил-2-иод-этанол, 30.

Масло; лит. т.пл 34 °C.

^{1}H NMR, CD_3CN, δ, м.д.: 3.42 д д (1H, 2-H^A, *J* 10.1, 7.4 Гц), 3.52 д д (1H, 2-H^B, *J* 10.1, 4.5 Гц), 3.76 д (1H, OH, *J* 3.9 Гц), 4.78 д д д (1H, 1-H, *J* 7.4, 4.5, 3.9 Гц), 7.40 м (5H, Ph).

^{13}C NMR, δ, м.д.: 15.59 т (CH_2I, J_{CH} 151.1 Гц), 73.85 д (CH, *J* 146.0 Гц), 143.64 (C_i).

2,5-Дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин, 31.

Т. пл. 130.5 °C.

^{1}H NMR, CD_3CN, δ, м.д.: 4.01 д.д (1H, 3(6)-H$_{тр}$, *J* 15.5, 11.2 Гц), 4.40 д.д (1H, 3(6)-H$_{цис}$, *J* 15.5, 6.8 Гц), 5.32 д.д (1H, 2(5)-H, *J* 11.2, 6.8 Гц), 7.46 м (5H, Ph). ^{13}C NMR, δ, м.д.: 48.62 (CH_2, $^1J_{CH}$A 146.7, $^1J_{CH}$B 148.8 Гц), 61.66 (CH, $^1J_{CH}$ 148.4 Гц), 120.48 кв (CF_3, J_{CF} 321.1 Гц), 127.50 (C$_o$), 129.98 (C$_м$), 130.17 (C$_n$), 137.74 (C$_и$).

^{19}F NMR, δ, м.д.: –77.34.

HRMS (ESI): Найдено $[M+Na]^+$ 525.0347. Вычислено для $C_{18}H_{16}F_6N_2O_4S_2Na$: 525.0353;.

Реакция трифламида 1 со стиролом

в системе t-BuOCl-NaI.

К раствору 3 г трифламида (0.02 ммоль), 2.09 г стирола (0.02 ммоль) и 9 г безводного NaI (0.06 ммоль) в 120 мл ацетонитрила по каплям добавляли 6.5 г *t*-BuOCl (0.06 ммоль). Смесь перемешивали в темноте при –10°C в течение 12 ч в атмосфере азота, затем обрабатывали 120 мл 0.3 М раствора $Na_2S_2O_3$, экстрагировали смесью ацетонитрила и этилацетата, экстракт сушили $CaCl_2$. Растворители отгоняли в вакууме, получая ~4.5 г жидкого смолообразного остатка. Элюированием гексаном на колонке с силикагелем с размером гранул 0.063-0.200 мм удаляли продукты осмоления и отделяли смесь продуктов **30** и **33** от продукта **29**. Продукты **30** и **33** разделяли хроматографированием на колонке с силикагелем с размером гранул 0.015-0.040 мм (элюент – гексан).

2,6-Дифенил-1,4-(трифторметилсульфонил)пиперазин, 33.

Выход 0.4 г (8%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 199–202°C (из гексана).

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3059, 3021, 1955, 1605, 1501, 1470, 1453, 1395, 1375, 1229, 1176, 1151, 1051, 956, 875, 742, 709, 692, 674, 605.

Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.73 д.д (1H, CHCH^A, *J* 13.8, 3.6 Гц), 4.62 д (1H, CHCH^B, *J* 13.8 Гц), 5.42 д (1H, PhCH, 3.6 Гц), 7.05 м (3H, H$_{м+п}$) , 7.25 м (2H, H$_o$).

Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 48.47 (CH_2, $^1J_{CH}$ 145.57 Гц), 56.5 (CH, $^1J_{CH}$ 141.89 Гц), 121.05 кв (1-CF_3, J_{CF} 324.22 Гц), 121.14 кв (4-CF_3, J_{CF} 322.38 Гц), 128.41 (C_o), 128.78 (C_p), 128.96 (C_m), 136.58 (C_i).

Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –76.11 (4-CF_3), –73.98 (1-CF_3).

Масс спектр, *m/z* ($I_{отн.}$, %) ион: 502 (16) [*M*], 369 (8) [*M* – CF_3SO_2], 235 (20) [369 – CF_3SO_2H], 194 (13) [$(PhCH)_2N$], 117 (14) [194 – Ph], 104 (85) [PhCHN], 91 (28) [$PhCH_2$], 77 (16) [Ph], 69 (37) [CF_3], 41 (100) [C_2H_3N].

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 502.0461. Вычислено $[M]^+$ для $C_{18}H_{16}F_6N_2O_4S_2$: 502.0450.

Взаимодействие трифламида 1 с винилциклогексаном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 1.78 мл (13 ммоль) винилциклогексана и 5.85 г (39 ммоль) безводного NaI в 78 мл ацетонитрила по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь перемешивали в темноте при 20ºС в течение суток в атмосфере аргона, затем обрабатывали 80 мл конц. раствора $Na_2S_2O_3$, экстрагировали 100 мл хлороформа, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель отгоняли в вакууме, получили 4.83 г смолообразного остатка. Смесь хроматографировали на колонке с мелким силикагелем, элюент – гексан. Получили 120 мг (4%) 1,4-бис(трифторметилсульфонил)-2,6-дициклогексилпиперазина **34** и 174 мг (5%) 2-иод-1-циклогексилэтанола **35**.

1,4-Бис(трифторметилсульфонил)-2,6-дициклогексилпиперазин, 34.

Белые кристаллы, т. пл. 193ºС.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3433, 3025, 2947, 2938, 2859, 1454, 1391, 1380, 1221, 1108, 1068, 976, 952, 777, 652, 594.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.15 м ($5H^{циклогексил}$), 1.74 м ($6H^{циклогексил}$), 3.30 д.д (1H, $CHCH^A$, *J* 14.5, 3.3 Гц), 3.54 уш. с (1H, $CHCH_2$), 3.93 д (1H, $CHCH^B$, *J* 14.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 25.6 тр (4-CH_2, *J* 125.3 Гц), 25.8 тр (3-CH_2, *J* 129.2 Гц), 26.3 тр (5-CH_2, *J* 128.0 Гц), 28.77 тр (2-CH_2, *J* 123.8 Гц), 30.84 тр (6-CH_2, *J* 126.9 Гц), 34.17 д (1-CH, 120.8 Гц), 43.72 тр ($NCHCH_2$, *J* 143.6 Гц), 59.9 д ($NCHCH_2$, *J* 143.6 Гц), 119.62 кв (CF_3, *J* 322.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –75.04, –74.11.

Масс спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 514 (16) $[M]^+$, 431 (9) $[M - C_6H_{11}]^+$, 349 (28) $[431 - C_6H_{10}]^+$, 299 (5) $[349 - CF_3SO_2H]^+$, 215 (11) $[299\text{-}C_6H_{12}]^+$, 165 (9) $[431 - 2CF_3SO_2]^+$, 83 (78) $[C_6H_{11}]^+$, 82 (40) $[C_6H_{10}]^+$, 69 (28) $[CF_3]^+$, 55 (100) $[C_4H_7]^+$, 41 (44) $[C_3H_5]^+$.

HRMS (ESI): Найдено: $[M]^+$ 514,1374. Вычислено $[M]^+$ для $C_{18}H_{28}O_4N_2F_6S_2$: 514,1368.

2-Иод-1-циклогексилэтанол, 35.

Прозрачная жидкость.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2927, 2853, 2666, 1448, 1290, 1238, 1152, 1123, 966, 887, 704, 596, 572.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.2 м ($5H^{циклогексил}$), 1.7 м ($6H^{циклогексил}$), 3.6 д.д (1H, OH, *J* 6.02, 2.17 Гц), 4.0 д.д (1H, $CHCH^A$, *J* 11.1, 8.9), 4.1 д.д (1H, $CHCH^B$, *J* 11.1, 6.02 Гц), 4.3 м (1H, $CHCH_2$).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 11.13 ($CHCH_2$), 26.4 (4-CH_2), 26.6 (3-CH_2), 26.8 (5-CH_2), 27.4 (2-CH_2), 31.1 (6-CH_2), 43.7 (1-CH), 68.2 ($CHCH_2$).

Взаимодействие трифламида 1 с n-хлорстиролом в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 1.57 мл (13 ммоль) *n*-хлорстирола и 5.85 г (39 ммоль) безводного NaI в 78 мл ацетонитрила по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl (смесь разогрелась до 50ºC). Смесь перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение суток в атмосфере аргона, затем обрабатывали 80 мл конц. раствора $Na_2S_2O_3$, экстрагировали 80 мл хлороформа, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель отгоняли в вакууме, получили ≈ 2,57 г полужидкого тёмного остатка, который

очищали элюированием гексаном и смесью эфир:гексан = 1:1 на колонке с силикагелем. Получили 1.00 г смолянистой жидкости, 500 мг которого помещали в колонку с мелким силикагелем и элюировали смесью CH_2Cl_2:гексан = 1:3, получили 400 мг (14%) *N*,*N*'-(1-(*n*-хлорфенил)этан-1,2-диил)бис(трифламида) **36**. Вторую часть остатка (500 мг) элюировали эфир:гексан = 1:1. Выделили 450 мг (12 %) 2-иод-1-(*n*-хлорфенил)этанола **37**.

***N*,*N*'-(1-(*n*-хлорфенил)этан-1,2-диил)бис(трифламид), 36.**

Белые кристаллы, т. пл. 125ºС.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3483, 3295, 2953, 1913, 1500, 1462, 1373, 1229, 1201, 1146, 1093, 988, 615, 434.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.6 д (2H, CH_2, *J* 6.4 Гц), 4.72 тр (1H, CH, *J* 6.4 Гц), 7.18 уш. с (2H, NH), 7.37 д (2H, $H^м$, *J* 8.4 Гц), 7.46 м (2H, $H^о$, *J* 8.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 49.5 (CH_2), 59.9 (CH), 120.54 кв (1-CF_3, *J* 320.7 Гц), 120.7 кв (2-CF_3, *J* 320.6 Гц), 129.7 ($C^м$), 130.1 ($C^о$), 135.2 ($C^п$), 137.0 ($C^и$).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –78.58 (1-CF_3), –78.79 (2-CF_3).

Найдено, %: C 27.11; H 1.87; N 5.83; S 15.54; F 22.55. $C_{10}H_9ClF_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 27.63; H, 2.09; N, 6.44; S, 14.75; F, 26.22.

2-Иод-1-(*n*-хлорфенил)этанол, 37.

Белые кристаллы, легко разлагающиеся на воздухе, т. пл. 80ºС.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.39 д.д (1H, $CHCH^A$, *J* 10.3, 6.8 Гц), 3.49 д.д (1H, $CHCH^B$ *J* 10.1, 4.7 Гц), 3.84 д (1H, OH, 4.7 Гц), 4.73 д.д.д (1H, PhCH, *J* 10.3, 6.8, 4.7 Гц), 7.37 м (4H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 15.2 (ICH_2), 73.1 (CHOH), 127.1 ($C^м$), 128.7 ($C^о$), 133.9 ($C^п$), 139.4 ($C^и$).

Взаимодействие трифламида с α-метилстиролом.

К смеси 3 г трифламида (20 ммоль), 2.36 г α-метилстирола (20 ммоль), 9 г $NaI \cdot 2H_2O$ (60 ммоль) в ацетонитриле (100 мл) по каплям добавляли 6.5 г *t*-

BuOCl (60 ммоль) смесь перемешивали в течение 10 ч при –10°С. Далее на вакууме при комнатной температуре удаляли ацетонитрил, остаток растворяли в хлороформе и обрабатывали 120 мл 0.3М раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили $MgSO_4$. Полученный жидкий остаток (4.8 г) элюировали на колонке с силикагелем с размером гранул 0.063-0.200 мм гексаном и, после удаления части смолообразных компонентов и непрореагировавшего субстрата, делили полученный жидкий темный остаток (3.0 г) на колонке с силикагелем с размером гранул 0.015-0.040 мм (элюент эфир – гексан 1:2). Получили 0.5 г (10 %) 1-иод-2-фенилпропан-2-ола **38** и 0.6 г смолообразной смеси продуктов, которая повторному разделению не подвергается.

1-Иод-2-фенилпропан-2-ол 38.

Масло.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 1.38 с (3H,CH_3), 3.49 с (1H, OH), 3.59 д (1H, *J* 10.4 Гц, PhCCH^B), 3.64 д (1H, *J* 10.4 Гц, PhCCH^A)), 7.27 т (1H, *J* 7.3 Hz, H_n), 7.36 т (2H, *J* 7.7 Гц, $H_м$), 7.47 д (2H, *J* 8.1 Гц, H_o).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 23.7 (CH_2I), 29.4 (CH_3), 73.1 ($PhCCH_2$), 125.8 (C_o) 127.9 (C_n), 128.9 ($C_м$), 146.5 (C_u).

Взаимодействие трифламида с 2-метилпентеном-1.

К смеси 2 г трифламида (13.4 ммоль), 1.12 г 2-метилпентена-1 (13.3 ммоль), 7.4 г $NaI·2H_2O$ (40 ммоль) в ацетонитриле (80 мл) по каплям добавляли 4.4 г *t*-BuOCl (40 ммоль) смесь перемешивали в течение 5 ч при 6°С. Далее на вакууме при комнатной температуре удаляли ацетонитрил, остаток растворяли в хлороформе и обрабатывали 0.3М раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили $MgSO_4$. Полученный жидкий остаток (3.8 г) элюировали на колонке с силикагелем с размером гранул 0.063-0.200 мм смесью эфир – гексан 1:2 и, после удаления смолообразных компонентов, делили полученный после предварительной очистки жидкий бесцветный остаток (3.0 г) на колонке с силикагелем с размером гранул 0.015-0.040 мм (элюент эфир – гексан 1:2). Получили 1.8 г (71%) твердого N,N'-(2-метилпентан-1,2-

диил)бис(трифламида) **39** и 0.8 г жидкой смеси соединений трифтор-N-(2-гидрокси-2-метилпентил)метансульфонамида **40** и N,N'-[оксибис(2-метилпентан-2,1-диил)]бис(трифламида) **41**, которую хроматографировали на препаративных пластинках с незакрепленным слоем силикагеля и выделяли 0.3 г (9%) **40** и 0.2 г (6%) **41**.

N,N'-(2-Метилпентан-1,2-диил)бис(трифламид), 39

Аморфный белый порошок. Т.пл. 103–105°С.

ν_{max} (CCl_4) 3290 (NH), 3374 (NH) $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 0.94 т (3H, *J* 7.2 Гц, $CH_2C\underline{H}_3$), 1.36 с (3H, $CC\underline{H}_3$), 1.38 м (2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1.57 м (2H, $CC\underline{H}_2$), 3.33 д (1H, *J* 14.1 Гц, $NC\underline{H}^B$), 3.41 д (1H, *J* 14.1 Гц, $NC\underline{H}^A$), 6.66 уш. с (2H, $N\underline{H}$).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 14.2 ($\underline{C}H_3CH_2$), 17.1 ($CH_3\underline{C}H_2$), 21.1 ($NC\underline{C}H_3$), 41.0 ($CH_3CH_2\underline{C}H_2$), 53.4 (NCH_2), 63.0 ($N\underline{C}CH_3$), 120.3 кв (*J* 320.3 Гц, 2-CF_3), 120.9 кв (*J* 321.0 Гц, 1-CF_3).

Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN, δ, м.д.: –77.23, –77.76.

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 380.0294. Вычислено $[M]^+$ для $C_8H_{14}F_6N_2O_4S_2$: 380.0299.

Трифтор-N-(2-гидрокси-2-метилпентил)метансульфонамида, 40.

Масло. ν_{max} (CCl_4) 3390 (NH), 3622 (OH), $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 0.92 т (3H, *J* 7.0 Гц, $CH_2C\underline{H}_3$), 1.14 с (3H, $CC\underline{H}_3$), 1.36 м (2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1.44 м (2H, $CC\underline{H}_2$), 2.80 уш. С (1H, $O\underline{H}$), 3.15 м (2H, $NC\underline{H}_2$), 6.60 уш. с (1H, $N\underline{H}$).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 14.9 ($CH_2\underline{C}H_3$), 17.5 ($\underline{C}H_2CH_3$), 24.5 ($C\underline{C}H_3$), 42.5 ($C\underline{C}H_2$), 54.1 (NCH_2), 72.1 (COH), 121.0 кв (*J* 320.1 Гц, CF_3).

Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN, δ, м.д.: –77.65.

Найдено, %: C, 34.18; H, 5.69; N 6.05; F, 22.29. $C_7H_{14}F_3NO_3S$ Вычислено, % C, 33.73; H, 5.66; N, 5.62; F, 22.87.

N,N'-[Оксибис(2-метилпентан-2,1-диил)]бис(трифламид), 41.

Масло. ν_{max} (CCl_4) 3383 (NH) $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 0.95 т (3H, *J* 7.3 Гц, $CH_2C\underline{H}_3$), 1.49 м (2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1.54 с (3H, $CC\underline{H}_3$), 1.75 м (2H, $CC\underline{H}_2$), 3.47 м (2H,$NC\underline{H}_2$),6.85 уш. С (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 14.3 ($CH_2\underline{C}H_3$), 18.3 ($\underline{C}H_2CH_3$), 27.5 ($C\underline{C}H_3$), 44.0 ($C\underline{C}H_2$), 55.3 (NCH_2), 72.9 (COC),120.9 кв (*J* 320.7 Гц., CF_3).

Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN, δ, м.д.: –77.43.

3.4. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.2.

Взаимодействие трифламида или аренсульфонамидов с диенами в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

Взаимодействие трифламида 1 с 1,5-гексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 4.00 г (27 ммоль) трифламида, 12.10 г (81 ммоль) NaI, и 3.20 мл (27 ммоль) 1,5-гексадиена в 120 мл MeCN по каплям добавляли 9.20 мл (81 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении до 4ºС, смесь выдерживали в течение 24 ч. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, ~9.00 г тёмно-коричневого остатка очищали на колонке с силикагелем для отделения смолообразных примесей; элюентами служили гексан и смесь гексан–Et_2O, 1:1. Получили 7.00 г (54%) *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **46** и 1.86 г (37%) 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октана **47**. Аналитически чистые образцы получали перекристаллизацией из гексана.

***Транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин, 47**.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 96°С.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2985, 1384, 1225, 1202, 1190, 1146.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.28 м (4H, CH_2), 3.10 м (2H, CH^BI), 3.70 м (2H, CH^AI), 4.33 уш. с (2H, NCH); C_6D_6: 1.42 м (2H, CH^B в CH_2), 1.53 м (2H,

CH^A в CH_2), 2.50 д (2H, CH^BI, *J* 10.3 Гц), 3.46 м (4H, CH^AI), 3.91 уш. с (2H, NCH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.8 (CH_2I), 29.0 (CH_2), 63.5 (NC), 119.5 кв (CF_3, *J* 323.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –74.88.

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 482.8476. Вычислено $[M]^+$ для $C_7H_{10}F_3I_2NO_2S$ 482.8474.

Найдено, %: C, 17.56; H, 2.12; N, 2.98; S, 6.98. $C_7H_{10}F_3I_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 17.41; H, 2.09; N, 2.90; S, 6.64.

3,8-Бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан, 47:

Бесцветные кристаллы, т. пл. 153°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2967, 1388, 1229, 1191, 1103.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.09 м (2H, CH^B в CH_2), 2.18 м (2H, CH^A в CH_2), 3.4 д (2H, CH^B, *J* 12.4 Гц), 3.82 д (2H, CH^A, *J* 12.4 Гц), 4.43 с (2H, NCH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 27.8 ($C^{6,7}$), 53.3 ($C^{2,4}$), 58.4 ($C^{1,5}$), 119.8 кв (CF_3, *J* 319.5 Гц), 120.2 кв (CF_3, *J* 321.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.71, –78.2.

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 375.9983. Вычислено $[M]^+$ для $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$ 375.9986.

Найдено, %: C, 25.32; H, 2.58; N, 7.18; S, 17.76. $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 25.53; H, 2.68; N, 7.44; S, 17.04.

Взаимодействие тозиламида 43 с 1,5-гексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (12 ммоль) тозиламида, 5.85 г (39 ммоль) NaI, и 1.40 мл (12 ммоль) 1,5-гексадиена в 80 мл MeCN по каплям добавляли 4.00 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении до -6ºC, смесь выдерживали в течение 6 ч. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл хлороформа, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в

вакууме, остаток очищали очищали на колонке с силикагелем; элюент смесь гексан–Et_2O, 2:1. Получили *транс*- и *цис*-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(толилсульфонил)-пирролидина **48a** и **49a** в соотношении ~2:1 ~4.80 г (81%), которые разделяли на колонке с силикагелем с получением фракций, обогащённых каждым изомером *транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(толилсульфонил)пирролидина **48a** и *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(толилсульфонил)пирролидина **49a**.

***Транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(толилсульфонил)пирролидин, 48a**:

Бесцветные кристаллы, т. пл. 133°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3039, 2944, 1599, 1447, 1343, 1206, 1164, 1091, 1026, 971, 817, 770, 706, 665, 580, 553.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.04 м (2H, CH^B в CH_2) 2.11 м (2H, CH^A в CH_2), 2.45 с (3H, CH_3), 2.94 тр (2H, CH^BI, *J* 9.7 Гц), 3.67 д.д (2H, CH^AI, *J* 9.7, 2.7 Гц), 4.13 м (2H, CH), 7.29 д (2H, $CH^м$, *J* 8.2 Гц), 7.69 д (2H, CH^o, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.3 (CH_2I), 21.5 (CH_3), 28.9 (CH_2), 62.1 (CH), 126.8 (C^o), 129.9 ($C^м$), 138.4 (C-1), 143.8 (C^n).

Найдено, %: C, 30.86; H, 3.41; N, 3.17. $C_{13}H_{17}I_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 30.91; H, 3.39; N, 2.77.

***Цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(толилсульфонил)пирролидин, 49a.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 145°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3039, 2944, 1599, 1447, 1343, 1206, 1164, 1091, 1026, 971, 817, 770, 706, 665, 580, 553.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 7.70 д (2H, CH^o, *J* 8.1 Гц), 7.33 д (2H, $CH^м$, *J* 8.1 Гц,), 3.71 м(2H, CH), 3.56 д.д (2H, CH^AI, *J* 9.9, 3.0 Гц), 3.27 тр (2H, CH^BI, *J* 9.9 Гц), 2.42 с (3H, CH_3), 1.86 м (2H, CH^A в CH_2), 1.69 м (2H, CH^B в CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 11.14 (CH_2I) 21.6 (CH_3), 30.0 (CH_2), 63.1 (CH), 127.6 (C^o),130.1 ($C^м$), 133.8 (C-1), 144.4 (C^n).

Найдено, %: C, 30.41; H, 3.19; N, 3.19. $C_{13}H_{17}I_2NO_2S$. Вычислено, % C, 30.91; H, 3.39; N, 2.77.

Взаимодействие бензолсульфонамида 44 с 1,5-гексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 1.00 г (6.4 ммоль) бензолсульфонамида, 2.90 г (19 ммоль) NaI, и 0.75 мл (6.4 ммоль) 1,5-гексадиена в 40 мл MeCN по каплям добавляли 2.20 мл (19 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении (-30°C). Смесь выдерживали в течение 24 ч, затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, а остаток растворяли в 80 мл этилацетата, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали от смолистых примесей на колонке с силикагелем постепенным элюированием гексаном, затем смесью смесью эфир–гексан, 1:1. Получили 2.5 г (80%) смеси *транс*- и *цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(фенилсульфонил)пирролидина **48б** и **49б**. Разделить полученную смесь диастереомеров на колонке с силикагелем или фракционной кристаллизацией не удалось.

***Транс*-2,5-бис(иодметил)-1-(фенилсульфонил)пирролидин, 48б.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 102-106°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3044, 2942, 1584, 1445, 1349, 1207, 1159, 1093, 1021, 979, 832, 775, 719, 667, 582, 569.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.07 м (2H, CH^B в CH_2), 2.19 м (2H, CH^A в CH_2), 3.00 тр (2H, CH^BI, *J* 10.0 Гц,), 3.70 д.д (2H, CH^AI, *J* 9.8, 2.5 Гц), 4.20 м (2H, CH), 7.57 м (3H, $CH^{м+п}$), 7.86 д (2H, $CH^о$, *J* 7.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.54 (CH_2I), 29.22 (CH_2), 62.30 (CH), 127.75 ($C^о$), 129.62 ($C^м$), 133.59 (C-1), 136.90 ($C^п$).

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 491.9002. Вычислено [M+H] для $C_{12}H_{16}I_2NO_2S$: 491.8991.

Найдено, %: C, 29.74; H 3.03; N 2.79;S 6.54. $C_{12}H_{15}I_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 29.35; H 3.08; N 2.85; S 6.53.

***Цис*-2,5-бис(иодметил)-1-(фенилсульфонил)пирролидин, 49б**.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.72 м (2H, CH^B в CH_2), 1.90 м (2H, CH^A в CH_2), 3.33 тр (2H, CH^BI, *J* 9.9 Гц), 3.60 д.д (2H, CH^AI, *J* 9.9, 2.9 Гц), 3.75 м (2H, CH), 7.57 м (3H, $CH^{м+п}$), 7.86 д (2H, CH^o, *J* 7.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 11.24 (CH_2I), 30.17 (CH_2), 63.30 (CH), 127.02 (C^o), 129.67 ($C^м$), 133.18 (C-1), 141.65 ($C^п$).

Взаимодействие нозиламида 50 с 1,5-гексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2 г (9.9 ммоль) нозиламида, 4.46 г (30 ммоль) NaI и 1.2 мл (9.9 ммоль) 1,5-гексадиена в 80 мл MeCN по каплям добавляли 3.4 мл (30 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении до -10ºС, смесь выдерживали в течение 24 ч. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл этилацетата, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли на вакууме, вязкий тёмный остаток ~3.45 г очищали от смолистых примесей на колонке с силикагелем; элюент гексан, смесь хлороформ-гексан = 2:1, чистый хлороформ. Получили смесь *транс*- и *цис*-изомеров 2,5-бис(иодометил)-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]пирролидина **52a**, **53a**, которую растворяли в изопропиловом спирте. Не растворившуюся часть отфильтровывали, промывали спиртом, получали 2.50 г (47%) *транс*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]пирролидина **52a**, а растворившуюся часть охлаждали, отфильтровывали выпавший осадок и получали 0.80 г (15%) *цис*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]пирролидина **53a**.

***Транс*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]пирролидин 52a.**

Кристаллы, т. пл. 162°С.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3109, 3037, 2962, 2922, 2865, 1966, 1948, 1930, 1816, 1698, 1606, 1527, 1476, 1448, 1426, 1401, 1348, 1314, 1304, 1290, 1209, 1163,

1094, 1049, 1029, 1006, 973, 954, 858, 837, 825, 779, 747, 737, 686, 674, 624, 598, 577, 496, 463.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.06 м (2H, C$\underline{H}^{B}$ в CH_2), 2.27 м (2H, C$\underline{H}^{A}$ в CH_2), 3.08 тр (2H, C$\underline{H}^{B}$I, *J* 9.8 Гц), 3.65 д.д (2H, C$\underline{H}^{A}$I, *J* 9.9, 2.0 Гц), 4.21 м (2H, C$\underline{H}$), 8.07 д (2H, C$\underline{H}^{м}$, *J* 8.9 Гц,), 8.39 д (2H, C$\underline{H}^{o}$, *J* 8.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.4 ($\underline{C}H_2$I), 29.7 ($\underline{C}H_2$), 62.6 ($\underline{C}$H), 125(C^{o}), 128.5 ($C^{м}$), 147.4 (C-1), 150.5 (C^{n}).

Найдено, %: C, 26.38; H, 2.47; N, 5.20; I 42.59; S 3.70. $C_{12}H_{14}I_2N_2O_4S$. Вычислено, %: C, 26.88; H, 2.63; N, 5.23; I 47.34; S 5.98.

***Цис*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]пирролидин 53а.**

Кристаллы, 200°C (разл.).

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3109, 3037, 2962, 2922, 2865, 1966, 1948, 1930, 1816, 1698, 1606, 1527, 1476, 1448, 1426, 1401, 1348, 1314, 1304, 1290, 1209, 1163, 1094, 1049, 1029, 1006, 973, 954, 858, 837, 825, 779, 747, 737, 686, 674, 624, 598, 577, 496, 463.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.78 м (2H, CH^{B} в CH_2), 1.96 м (2H, CH^{A} в CH_2), 3.34 тр (2H, CH^{B}I, *J* 9.9 Гц), 3.59 д.д (2H, CH^{A}I, *J* 9.9, 3.0 Гц), 3.76 м (2H, CH), 8.05 д (2H, CH^{o}, *J* 8.6 Гц), 8.43 д (2H, CH^{м}, *J* 8.8 Гц,).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 10.5 (CH_2I), 30.4 (CH_2), 63.7 (CH), 125 (C^{o}), 129.1 ($C^{м}$), 147.4 (C-1), 150.9 (C^{n}).

Найдено, %: C, 26.38; H, 2.47; N, 5.20; I 42.59; S 3.70. $C_{12}H_{14}I_2N_2O_4S$. Вычислено, %: C, 26.88; H, 2.63; N, 5.23; I 47.34; S 5.98.

Взаимодействие п-хлорфенилсульфонамида 51 с 1,5-гексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 4 г (21 ммоль) *п*-хлорбензолсульфонамида, 9.45 г (63 ммоль) NaI и 2.47 мл (21 ммоль) 1,5-гексадиена в 120 мл MeCN по каплям добавляли 7.15 мл (63 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении

до -10ºС, смесь выдерживали в течение 24 ч. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл этилацетата, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток ~9.51 г очищали от смолистых примесей на колонке с силикагелем; элюент гексан, смесь хлороформ-гексан = 1:1, чистый хлороформ. Получили 5.27 г (48%) *транс*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-хлорфенил)сульфонил]пирролидина **52б** и 4 г (36%) *цис*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-хлорфенил)сульфонил]пирролидин **53б**.

***Транс*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-хлорфенил)сульфонил]пирролидин 52б.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 171°С.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3089, 3061, 3042, 3023, 2964, 2889, 1929, 1636, 1587, 1572, 1477, 1450, 1426, 1395, 1343, 1280, 1222, 1208, 1160, 1117, 1094, 1055, 1034, 1009, 971, 939, 913, 884, 865, 831, 767, 752, 702, 638, 598, 577, 538, 503, 482, 440.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.08 м (2H, C<u>H</u>^{B} в CH_2), 2.21 м (2H, C<u>H</u>^{A} в CH_2), 3.02 тр (2H, C<u>H</u>^{B}I, *J* 10 Гц), 3.68 д.д (2H, C<u>H</u>^{A}I, *J* 9.7, 2.1 Гц), 4.17 м (2H, C<u>H</u>), 7.51 д (2H, C<u>H</u>^{м}, *J* 8.4 Гц,), 7.80 д (2H, C<u>H</u>^{o}, *J* 8.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.5 (<u>C</u>H_2I), 29.5 (<u>C</u>H_2), 62.5 (<u>C</u>H), 128.7 (C^o), 130 (C^м), 139.9 (C-1), 140.3 (C^n).

Найдено, %: C, 27.56; H, 2.48; N, 2.66; S 2.75. $C_{12}H_{14}ClI_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 27.42; H, 2.68; N, 2.67; S 6.10.

***Цис*-2,5-бис(иодометил)-1-[(4-хлорфенил)сульфонил]пирролидин, 53б.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 158°С.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3089, 3061, 3042, 3023, 2964, 2889, 1929, 1636, 1587, 1572, 1477, 1450, 1426, 1395, 1343, 1280, 1222, 1208, 1160, 1117, 1094, 1055, 1034, 1009, 971, 939, 913, 884, 865, 831, 767, 752, 702, 638, 598, 577, 538, 503, 482, 440.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.75 м (2H, CH^B в CH_2), 1.92 м (2H, CH^A в CH_2), 3.31 тр (2H, CH^BI, *J* 9.9 Гц), 3.58 д.д (2H, CH^AI, *J* 9.9, 3.0 Гц), 3.71м (2H, CH), 7.55 д (2H, CH^o, *J* 8.7 Гц), 7.79 д (2H, $CH^м$, *J* 8.7 Гц,).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.2 (CH_2I), 29.1 (CH_2), 62.1 (CH), 128.3 (C^o), 129.7 ($C^м$), 139.9 (C-1), 140.3 (C^n).

Найдено, %: C, 27.56; H, 2.48; N, 2.66; S 2.75. $C_{12}H_{14}ClI_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 27.42; H, 2.68; N, 2.67; S 6.10.

Взаимодействие трифламида 1 с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

К смеси 2.00 г (13,4 ммоль) трифламида, 5,85 г (39 ммоль) NaI и 3.00 мл (26 ммоль) 2,3-диметил-1,3-бутадиена в 80 мл MeCN, полученную смесь при перемешивании охлаждали до -30°C и добавляли по каплям 4,60 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь выдерживали в течении 5 ч без доступа света. Далее растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Удаляли растворитель, а остаток массой 3.39 г, разделяли методом колоночной хроматографии. Элюировали гексаном, затем смесью эфир:гексан (1:1) и чистым эфиром. Получили 2.00 г (80%) 2,4-диметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазибицикло[3.1.0]гексана **54**, который перекристаллизовывали из хлороформа.

2,4-Диметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазибицикло-[3.1.0]гексан, 54.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 153°C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3007, 1756, 1659, 1475, 1384, 1347, 1276, 1231, 1212, 1138, 1109, 1055, 1017, 969, 926, 833, 769, 749, 703, 664, 609, 582, 528.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.70 с (3H, CH_3), 3.52 д (1H, CH, *J* 11.5 Гц), 4.25 д (1H, CH, *J* 11.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 12.8 (CH_3), 54,34 (CH_2), 61,72 (C), 119.52 кв (CF_3, *J* 318.8 Гц), 120.94 кв (CF_3, *J* 322.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –74.81, –79.29.

Найдено, %: C, 25.18; H, 2.20; N, 7.56; S, 17.01. $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 25.53; H, 2.68; N, 7.44; S, 17.04.

Взаимодействие трифламида 1 с 2,5-диметил-2,4-гексадиеном.

К смеси 2.00 г (13,4 ммоль) трифламида, 5,85 г (39 ммоль) NaI и 1,90 мл (13,4 ммоль) 2,5-диметил-2,4-гексадиена в 80 мл MeCN добавляли по каплям 4,60 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили при перемешивании в течение 6 ч при комнатной температуре, без доступа света. Далее растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем удаляли растворитель и получали остаток массой 5.90 г, который дважды очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали сначала гексаном, потом смесью эфир:гексан (1:1), а затем чистым эфиром. Получили 3.00 г (83%) 4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ола **55**.

4-Иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ол, 55.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 108°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3391, 2977, 2929, 2909, 2723, 2150, 1638, 1460, 1443, 1384, 1369, 1329, 1237, 1145, 1098, 988, 921, 822, 770, 711.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.16 с (3H, CH_3), 1.32 с (3H, CH_3), 1.33 с (3H, CH_3), 1.41 с (3H, CH_3), 2.04 д (1H, OH, *J* 4.7 Гц), 4.09 д (1H, CH, *J* 10.4 Гц), 4.19 д.д (1H, CH, *J* 10.4, 4.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 23.71 (CH_3), 28.12 (CH_3), 29.23 (CH_3), 29.93 (CH_3), 41.04 (CHI), 78.52 (OCCHI), 80.27 (OCCHO), 85.7 (CHO).

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 271.0187. Вычислено $[M+H]^+$ для $C_8H_{17}O_2I$ 271.0195.

Найдено, %: C, 35.48; H, 5.61. $C_8H_{16}O_2I$. Вычислено, %: C, 35.57; H, 5.60.

***Взаимодействие трифламида 1 с 2,5-диметил-2,4-гексадиеном при охлаждении* до -30°C.**

К смеси 2.00 г (13,4 ммоль) трифламида, 5,85 г (39 ммоль) NaI и 1,90 мл (13,4 ммоль) 2,5-диметил-2,4-гексадиена в 80 мл MeCN, полученную смесь

при перемешивании охлаждали до -30°C и добавляли по каплям 4,60 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь выдерживали в течение 6 ч без доступа света. Далее растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем удаляли растворитель и получали остаток массой 4.16 г, который разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали сначала гексаном, потом смесью эфир:гексан (1:1), а затем чистым эфиром. Получили 1.00 г (37%) 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексана **56** и 1.50 г (27%) смеси диастереомеров 3-хлор-4-иод-2,2,5,5-тетраметил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидина **57**. При проведении реакции при -40°C выход продукта **56** увеличивается до 1.9 г (70%), а смеси **57** снижается до 0.1 г (2%). Все вещества были перекристаллизованы из гексана с небольшим добавлением эфира.

2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексан, 56.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 172.5°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3298, 3088, 3028, 2300, 2987, 2952, 1629, 1479, 1376, 1335, 1275, 1201, 1170, 1133, 1107, 1052, 1016, 999, 969, 943, 914, 858, 849, 825, 793, 760, 659, 626, 591, 582, 561, 537, 500, 451, 438, 399, 385.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.61 уш. с (3H, CH_3), 1.70 уш. с (3H, CH_3), 3.61 с (1H, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 23.62 кв (CH_3, *J* 128.2 Гц), 27.45 кв (CH_3, *J* 128.2 Гц), 53.81 д (CH, *J* 186.12 Гц), 69.08 с (C), 119.1 кв (CF_3, *J* 320.9 Гц), 123.9 кв (CF_3, *J* 326.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –73.41, –75.36.

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 404.0292, Вычислено $[M]^+$ для $C_9H_{10}O_9N_2F_6$. 404.0299.

Найдено, %: C, 29.31; H, 3.12; N, 6.92; S, 15.71. $C_9H_{10}O_9N_2F_6$. Вычислено, %: C, 29.70; H, 3.49; N, 6.93; S, 15.86.

3-Иод-4-хлор-2,2,5,5-тетраметил-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин, **57**.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 66-69°С.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3024, 2999, 2986, 2944, 2591, 1755, 1695, 1632, 1473, 1398, 1380, 1375, 1331, 1299, 1248, 1220, 1198, 1186, 1167, 1150, 1138, 1114, 1101, 1026, 1008, 993, 969, 922, 859, 830, 777, 762, 707, 697, 669, 594, 582, 561, 523, 483, 450, 429, 390, 380.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.49 с (CH_3), 1.51 с (CH_3), 1.63 с ($2CH_3$), 1.68 с (CH_3), 1.69 с ($2CH_3$), 1.72 с (CH_3), 3.99 д (1H, CH, *J* 12.27 Гц), 4.13 д (1H, CH, *J* 12.27 Гц), 4.27 д (1H, CH, *J* 12.27 Гц), 4.37 д (1H, CH, *J* 12.27 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 23.47 (CH_3), 24.43 (CH_3), 25.87 (CH_3), 25.98 (CH_3), 27.93 (CH_3), 30.23 (CH_3), 30.92 (CH_3), 31.15 (CH_3), 40.03 (CHI), 40.45 (CHI), 69.24, 69.47, 70.49, 71.12 (CMe_2), 70.00, 71.51 (CHCl), 119.80 кв (CF_3, *J* 318.90 Гц), 120.80 кв (CF_3, *J* 318.90 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –72.08, –72.22.

Найдено, %: C, 26.02; H, 3.26; Cl, 8.36, I, 29.92, N, 3.52; S, 7.44. Вычислено, %: C, 25.76; H, 3.36; Cl, 8.45, I, 30.24, N, 3.34; S, 7.64.

Взаимодействие тозиламида 43 с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

К смеси 2.00 г (12 ммоль) тозиламида, 5,25 г (35 ммоль) NaI и 1,30 мл (12 ммоль) 2,3-диметил-1,3-бутадиена в 80 мл MeCN, полученную смесь при перемешивании охлаждали до -30°С и добавляли по каплям 4.00 мл (35 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь выдерживали в течение 36 ч без доступа света. Далее растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 80 мл этилацетата и обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем удаляли растворитель и получали остаток массой 2.90 г, который дважды очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали сначала гексаном, потом смесью гексан – хлороформ (1:1), а затем чистым хлороформом. Получили ~ 2.00 г (81%) *N*,*N*'-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-ди(4-метилфенил)сульфонамида **58**.

***N,N'*-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-ди(4-метилфенил)сульфонамид, 58.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 145ºС.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3052, 2242, 1741, 1710, 1625, 1598, 1496, 1400, 1319, 1261. 1183, 1154, 1093, 1035, 960, 875, 830, 814, 793, 669, 559, 542, 464. В КР спектре присутствует частота 1667 $см^{-1}$, характерная для С=С связи.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.52 с (3H, CH_3), 2.45 с (3H, CH_3), 3.45 д (2H, CH, *J* 5.90 Гц), 4.38 тр (1H, NH, *J* 5.90 Гц), 7.32 д (1H, CH, *J* 8.20 Гц,), 7.72 д (1H, CH, *J* 8.20 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 16.72 (CH_3), 21.66 (CH_3-C_6H_4), 45.82 (CH_2), 127.24 (C^o), 129.06 (C=C), 129.8 (C^м), 136.92 (*C*^{и}), 143.7 (*C*^{п}).

Найдено, %: C, 56.25; H, 6.19; N, 6.60. $C_{20}H_{26}N_2O_4S_2$. Вычислено, %:C, 56.85; H, 6.20; N, 6.63.

Взаимодействие бензолсульфонамида 44 с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

К смеси 2.00 г (13 ммоль) бензолсульфонамида, 5,81 г (39 ммоль) NaI и 1,45 мл (13 ммоль) 2,3-диметил-1,3-бутадиена в 80 мл MeCN, полученную смесь при перемешивании охлаждали до -30°С и добавляли по каплям 4,40 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь выдерживали в течение 36 ч без доступа света. Далее растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в 80 мл этилацетата и обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем удаляли растворитель и получали остаток массой 2.00 г, который далее смешивали с 30 мл эфира и отфильтровывали нерастворившийся осадок. Получили ~0,47 г (19%) *N,N'*-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-ди(фенилсульфонамида) **59**.

***N,N'*-(2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)-ди(фенилсульфонамид), 59.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 176ºС.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3304, 3926, 1912, 1782, 1479, 1443, 1424, 1320, 1304, 1159. 1089, 1072, 1033, 965, 823, 765, 718, 695, 588, 535. В КР спектре присутствует частота 1667 $см^{-1}$, характерная для С=С связи.

Спектр ЯМР ^{1}H, $(CD_3)_2CO$, δ, м.д.: 1.53 с (3H, C<u>H</u>$_3$), 3.44 д (2H, C<u>H</u>$_2$, *J* 5.9 Гц), 6.38 уш. с (1H, N<u>H</u>), 7.60 м (2H, C<u>H</u>), 7.85 д (1H, C<u>H</u>, *J* 7.6 Гц,).

Спектр ЯМР ^{13}C, $(CD_3)_2CO$, δ, м.д.: 16.55 (<u>C</u>H$_3$), 46.43 (<u>C</u>H$_2$), 127.71 (C^o), 129.46 (C=C), 129.82 (C^м), 133.12 (*C*^{n}), 142.09 (*C*^{u}),

Найдено, %: C, 55.20; H, 5.0; N, 7.3. $C_{18}H_{22}N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 54.8; H, 5.62; N, 7.1.

Взаимодействие трифламида 1 с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном

К 50 мл диэтилового эфира добавляли мелкими порциями 2.8 г (13 ммоль) 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения. Далее, к данной смеси добавляли раствор 2 г (13 ммоль) трифламида **1** и 6 г (40 ммоль) NaI в 50 мл MeCN. Смесь охлаждали до –10°C, по каплям добавляли 4.6 мл (40 ммоль) t-BuOCl и перемешивали в течение 14 часов в атмосфере аргона и при затемнении. Растворитель удаляли на вакууме, остаток перерастворяли в 80 мл этилацетата, раствор обрабатывали 80 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли под вакуумом. Темно-коричневый остаток (3.5 г) хроматографировали на колонке с силикагелем элюентами гексан, хлороформ-гексан 1:1, хлороформ. Полученный кристаллический осадок повторно элюировали той же смесью растворителей, выделив *N*-(4-иод-2,5-дифенил-1-[(трифторметил)сульфонил]пирролидин-3-ил)трифламид **60** (2.5 г, 30%).

***N*-(4-Иод-2,5-дифенил-1-[(трифторметил)сульфонил]пирролидин-3-ил)трифламид, 60.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 130-134ºC.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3332, 3072, 3043, 1462, 1389, 1214, 1144, 1083, 1051, 1009, 949, 916, 873, 810, 760, 700, 592, 520.

Основной диастереомер:

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.38–4.30 м (1H, C^4H), 4.55–4.46 м (1H, C^3H), 4.76 уш. д (1H, NH, *J* 9.0 Гц), 5.01 д (1H, C^2H, *J* 9.0 Гц), 5.48 д (1H, C^5H, *J* 9.0 Гц), 7.60–7.40 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 62.4 (C^4), 62.8 (C^3), 66.8 (C^2), 70.0 (C^5), 119.4 кв (CF_3, *J* 320.0 Гц), 129.8, 129.9, 130.0, 130.1, 130.3, 130.8, 135.1, 135.9.

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –76.74.

Минорный диастереомер:

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.34–4.28 м (1H, C^4H), 4.60–4.50 м (1H, C^3H), 4.76 уш. д (1H, NH, *J* 9.0 Гц), 5.14 д (1H, C^2H, *J* 10.5 Гц), 5.40 д (1H, C^5H, *J* 8.7 Гц), 7.60–7.40 м (10H, Ph).

^{13}C NMR (CD_3CN) δ: 27.6 (C^4), 64.4 (C^3), 67.2 (C^2), 72.1 (C^5), 118.8 кв (CF_3, *J* 322.7 Гц), 129.9, 130.2, 130.3, 130.8, 135.3, 136.2.

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –76.41.

Найдено, %: C 35.50; H 2.65; N 4.74; F 20.05; S 10.12; I 20.95. $C_{18}H_{15}F_6IN_2O_4S_2$. Вычислено, %: C 34.41; H 2.41; N 4.46; F 18.14; S 10.21; I 20.20.

Взаимодействие нозиламида 50 с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном

К 80 мл диэтилового эфира добавляли мелкими порциями 1 г (4.9 ммоль) 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения. Далее, к данной смеси добавляли раствор 2 г (9.9 ммоль) нозиламида и 5.5 г (30 ммоль) NaI в 80 мл MeCN. Смесь охлаждали до –30°C, по каплям добавляли 3.4 мл (30 ммоль) t-BuOCl и перемешивали в течение 14 часов в атмосфере аргона и при затемнении. Растворитель удаляли на вакууме, остаток перерастворяли в 80 мл этилацетата, раствор обрабатывали 80 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли под вакуумом. Темно-коричневый остаток (2.3 г) хроматографировали на колонке с силикагелем смесью хлороформ-гексан 3:1, хлороформ. Полученный кристаллический осадок перекристаллизовывали в *i*PrOH,

выделив 3-хлор-4-иод-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]-2,5-дифенилпирролидин **61** (800 мг, 29%).

3-Хлор-4-иод-1-[(4-нитрофенил)сульфонил]-2,5-дифенилпирролидин, 61.

Бесцветные кристаллы, т.пл. 176°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2926, 2926, 2206, 1640, 1632, 1525, 1456, 1352, 1163, 1099, 848, 785, 873.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 4.43 тр (1H, C^4H); 4.64 тр (1H, C^3H, *J* 5.1 Гц), 5.31 д (1H, C^5H, *J* 4.3 Гц), 5.40 д (1H, C^2H, *J* 6.4 Гц), 8.01–7.24 м (14H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C, (CD_3CN) δ: 30.4 (C^4), 69.9 (C^3), 74.1 (C^5), 75.5 (C^2), 123.4, 127.9, 128.7, 129.0, 129.1, 135.7, 136.5, 146.4, 149.2.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 568.98352. Вычислено $[M+H]^+$ 568.979884 для $C_{22}H_{19}ClIN_2O_4S$.

Найдено, %: C 46.62; H 3.21; N 4.69; S 6.13. $C_{22}H_{18}ClIN_2O_4S$. Вычислено, %: C 46.45; H 3.19; N 4.92; S 5.64.

Взаимодействие трифламида 1 с 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиеном

К 80 мл бензола добавляли мелкими порциями 1.75 г (4.9 ммоль) 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиена и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения. Далее, к данной смеси добавляли раствор 1 г (6.7 ммоль) трифламида и 3 г (20.3 ммоль) NaI в 40 мл MeCN. Смесь охлаждали до 0°C, по каплям добавляли 2 мл (20.1 ммоль) t-BuOCl и перемешивали в течение 24 часов в атмосфере аргона и при затемнении. Растворитель удаляли на вакууме, остаток перерастворяли в 80 мл смеси этилацетат:эфир 1:1, раствор обрабатывали 80 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли под вакуумом. Темно-коричневый остаток (2.5 г) обрабатывали хлороформом и хроматографировали на колонке с силикагелем выделив 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3*H*)-он **62** (1 г, 52%).

3,4,5,5-Тетрафенилдигидрофуран-2(3*H*)-он, 62.

Бесцветные кристаллы, т.пл. 232°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3062, 3031, 1767, 1496, 1449, 1166, 1078, 1035, 976, 932, 744, 694.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.40 уш.д (1H, CH-4, *J* 7.3 Гц) , 4.73 д (1H, CH-3, *J* 7.3 Гц), 7.85–6.80 м (20H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 52.26 (C-3), 58.85 (C-4), 90.4 (C-5), 124.7 (четыре C_p), 125.9, 126.9 (восемь C_o и восемь C_m), 127.0, 127.1, 127.9, 128.1, 129.2, 129.5, 129.7, 132.9 (четыре C_i), 135.6, 141.2, 144.0, 175.1 (COO).

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 391.1693. Вычислено $[M+H]^+$ 391.1698 для $C_{28}H_{23}O_2$.

Найдено, %: C, 85.50; H, 5.39. $C_{28}H_{22}O_2$. Вычислено, %: C, 86.13; H, 5.68.

Взаимодействие трифламида 1 с диаллилсульфидом в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) $CF_3SO_2NH_2$, 5.85 г (39 ммоль) NaI и 1.70 мл (13 ммоль) диаллилсульфида в 80 мл MeCN по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl при затемнении и охлаждении до 6ºC. Смесь перемешивали в течение 6 ч. Далее растворитель отгоняли при 10 мм рт.ст., остаток растворяли в 80 мл хлороформа и обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли, остаток помещали в колонку и элюировали гексаном для отделения смолообразных примесей. Сырой продукт *N*,*N*'-(дипроп-2-ен-1-ил-λ^4-сульфандиил)бис(трифламид) **63** 2.50 г (91%) после хроматографии перегоняли при 1 мм рт.ст.

***N*,*N*'-(Дипроп-2-ен-1-ил-λ^4-сульфандиил)бис(трифламид), 63**:

Т. кип. 42°C (1 мм. рт.ст).

ИК спектр, $см^{-1}$: 3317, 3094, 2985, 2881, 1649, 1436, 1373, 1232, 1149, 1060, 929, 855, 608, 575.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.79 тр (1H, CH_2, *J* 5.3 Гц), 5.15 д.д (1H, $=CH_2$, *J* 10.2, 1.2 Гц), 5.23 д.д (1H, $=CH_2$, *J* 17.1, 1.4 Гц), 5.87 д.д тр (1H, =CH, *J* 17.1, 10.5, 5.5 Гц),6.78 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 46.97 (CH_2), 118.14 (=CH_2), 120.88 (CF_3, *J* 319.9 Гц), 134.06 (=CH).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –78.79.

Найдено, %: C, 23.58; H, 2.95; N, 6.83; S, 22.11; F, 26.42. $C_8H_{12}F_6N_2O_4S_3$. Вычислено, %: C, 23.41; H, 2.95; N, 6.83; S, 23.44; F, 27.78.

Взаимодействие трифламида 1 с дивинилсульфоном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 5.85 г (39 ммоль) NaI и 1.40 мл (13 ммоль) дивинилсульфона в 80 мл MeCN по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона, при затемнении и охлаждении до 4ºC. Смесь перемешивали в течение суток. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и промывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (~3.00 г) очищали на колонке с силикагелем, элюенты – гексан и эфир–гексан, 1:1, получая 2.59 г (38%) 2,6-дииод-4-(трифторметилсульфонил)тиоморфолин 1,1-диоксида **64** в виде светло-жёлтых кристаллов, которые перекристаллизовывали из хлороформа.

2,6-Дииод-4-(трифторметилсульфонил)тиоморфолин 1,1-диоксид, 64:

Светло-жёлтые кристаллы, т. пл. 275ºC.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3009, 2963, 2955, 1629, 1450, 1386, 1201, 1132, 1075, 934, 597.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.86 д.д (1H, CH^A, ^2J 14.1, ^3J 12.2 Гц), 4.44 д.д (1H, CH^B, ^2J 14.1, ^3J 3.4 Гц), 5.43 д.д (1H, CHI, ^3J 12.2, 3.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 31.28 д (CHI, *J* 165.3 Гц), 54.64 тр (CH_2, *J* 152.6 Гц), 121.69 (CF_3, *J* 319.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –76.33.

Найдено, %: C, 12.31; H, 1.45; N, 2.83; I, 49.54; S, 12.11. $C_5H_6F_6I_2NO_4S_2$. Вычислено, %: C, 11.57; H, 1.17; N, 2.70; I, 48.90; S, 12.36.

Взаимодействие трифламида 1 с дивинилсульфоксидом в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 5.85 г (39 ммоль) NaI и 1.30 мл (13 ммоль) дивинилсульфоксида в 80 мл MeCN по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl при затемнении и охлаждении до 4ºС. Смесь перемешивали в течение суток. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Раствор упаривали в вакууме, остаток 2.10 г дважды очищали на колонке с силикагелем для отделения смолообразных примесей; элюенты – гексан и эфир–гексан, 1:1. Получили 0.80 г трифламида **1** и 150 мг (2%) желтоватого порошкообразного продукта **64**, идентичного вышеописанному.

Взаимодействие трифламида 1 с дифенилсульфидом в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 5.85 г (39 ммоль) NaI и 2.30 мл (13 ммоль) дифенилсульфида в 80 мл MeCN по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl в атмосфере аргона при затемнении и охлаждении до 6ºС. Смесь перемешивали в течение суток. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, обрабатывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (2.58 г) дважды очищали на колонке с силикагелем для отделения смолообразных примесей; элюенты – гексан, смесь эфир–гексан, 1:1. Получили 1.50 г (34%) светло-жёлтого аналитически чистого *N*-(дифенил-λ^4-сульфанилиден)трифламида **66**, который перекристаллизовывали из изопропанола.

***N*-(Дифенил-λ^4-сульфанилиден)трифламид, 66**:

Жёлтые кристаллы, т.пл 98ºС.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3099, 3067, 1585, 1478, 1450, 1338, 1220, 1175, 1143, 1009, 995.

Спектр ЯМР ^{1}H, ацетон-d_6, δ, м.д.: 7.63 м (3H, C<u>H</u>$^{м+п}$), 7.95 м (2H, C<u>H</u>^{о}).

Спектр ЯМР ^{13}C, ацетон-d_6, δ, м.д.: 121.3 кв (CF_3, *J* 322.6 Гц), 128.0 (C^{о}), 131.4 (C^{м}), 134.2 (C^{п}),136.7 (C^{I}).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –77.82.

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 333.0104, Вычислено $[M]^+$ 333.0105 для $C_{13}H_{10}F_3NO_2S_2$.

Взаимодействие трифламида 1 с циклопентадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 4.00 г (27 ммоль) трифламида, 2.20 мл (27 ммоль) циклопентадиена, 12.15 г (81 ммоль) NaI в 120 мл MeCN добавляли по каплям 9.30 мл (81 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь перемешивали 12 ч при охлаждении до 0ºC, в темноте и в атмосфере аргона. Далее на вакууме удаляли ацетонитрил, остаток растворяли в 80 мл эфира, промывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$, после чего растворитель удаляли на вакууме. Получили 3.00 г (33%) сырого соединения **67**, которое дважды делили на колонке с силикагелем элюентами CH_2Cl_2:гексан и эфир:гексан в соотношении 1:1. Полученный кристаллический остаток *N*-(5-иодциклопент-2-енил)трифламида **67** дважды перекристализовывали из гексана.

***N*-(5-Иодциклопент-2-енил)трифламид, 67.**

Белые кристаллы, т. пл. 60ºC.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3272, 3947, 2848, 1608, 1459, 1378, 1236, 1202, 1146, 1108, 1064, 993, 976, 950, 931, 617, 568, 510.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.81 д.д.д.д (1H, CHH^{A}, *J* 18.0, 7.4, 4.9, 2.0 Гц), 3.19 д.д.д (1H, CHH^{B}, *J* 18.0, 7.4, 2.0 Гц), 4.21 д.тр (1H, CHI, *J* 7.4, 4.9 Гц), 4.79 уш. с (1H, CHNH), 5.72 д.кв (1H, 2-CH=, *J* 5.9, 2.0 Гц), 6.04 д.кв (1H, 3-CH=, *J* 5.9, 2.0 Гц), 7.04 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 24.36 (CH^{c}I), 45.14 (CH_2), 72.8 (CH^{D}), 129.3 (CH^{B}), 136.30 (CH^{A}), 120.56 кв (CF_3, *J* 320.41 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –78.70.

Найдено, %: C 21.40; H 2.01; N 4.32; S 10.31; F 19.7; I 37.2. $C_6H_7F_3INO_2S$. Вычислено, %: C, 21.13; H, 2.07; N 4.11; F, 16.7; S, 9.4; I, 37.21.

Взаимодействие трифламида 1 с 1,3-циклогексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 1.30 мл (13 ммоль) 1,3-циклогексадиена и 5.85 г (39 ммоль) безводного NaI в 78 мл ацетонитрила по каплям добавляли 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl при охлаждении до -10°C. Смесь перемешивали в темноте в течение суток в атмосфере аргона, затем обрабатывали 80 мл конц. раствора $Na_2S_2O_3$, экстрагировали 80 мл этилацетата, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель отгоняли в вакууме, получили 4.32 г жидкого тёмного остатка, который очищали элюированием гексаном и смесью эфир:гексан = 1:1 на колонке с силикагелем. Получили 1.54 г (61%) кристаллического *транс-N,N'*-циклогекс-3-ен-1,2-диил-бис(трифламида) **68** и 70 мг (2%) жидкого 6-иодциклогекс-2-ен-1-ола **69**, которые подвергали дополнительной очистке элюированием смесью эфир:гексан = 1:1 на колонке с мелким силикагелем. Выделенные кристаллы продукта **68** перекристаллизовывали из хлороформа, получая 0.6 г белого порошка, который повторно перекристаллизовывали из гексана.

***Транс-N,N'*-Циклогекс-3-ен-1,2-диил-бис(трифламид), 68.**

Белые кристаллы, т. пл. 211.6ºC.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3297, 3908, 1660, 1452, 1371, 1232, 1181, 1143, 1108, 1074, 969, 950, 874, 617, 765, 610, 581.

Спектр ЯМР ^1H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 1.78 м (1H, 5-CH^AH), 1.89 м (1H, 5-CHH^B), 2.10 уш. с (1H, 6-CH_2), 3.36 м (1H, 1-CHNH), 3.87 подрасщепл. с (1H, 2-CHNH), 5.4 д. кв (1H, 4-CH=, *J* 10.0 Гц), 5.88 д.д (1H, 3-CH=, *J* 10.0, 2.0 Гц), 9.59 д (1H, 4-CHNH, *J* 8.6 Гц), 9.76 д (1H, 3-CHNH, *J* 9.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 24.43 тр (5-CH_2, *J* 131.0 Гц), 28.64 тр (6-CH_2 *J* 128.4 Гц), 57.29 д (1,2-CHNH, *J* 145.2 Гц), 120.79 кв (CF_3, *J* 320.4 Гц), 125.41 д (4-CH=, *J* 163.8 Гц), 132.47 д (3-CH=, *J* 159.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.04 (3-CF_3), –79.12 (4-CF_3).

HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 375.9975. Вычислено $[M]^+$ для $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$. 375.9986.

Найдено, %: C, 25.44; H, 2.81; N, 7.60; S, 16.25; F, 34.5. $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 25.53; H, 2.68; N, 7.44; S, 17.04; F, 30.29.

6-Иодциклогекс-2-ен-1-ол, 69.

Жёлтая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.58 д (1H, 5-CH^AH^B, *J* 18.9 Гц), 2.63 д (1H, 5-CH^AH^B, *J* 19.5 Гц), 3.03 д (1H, 4-CH^AH^B, *J* 19.1 Гц), 3.14 д (1H, 4-CH^AH^B, *J* 19.2 Гц), 4.55 д.тр (2H, CHOH, CHI, *J* 10.29, 4.28 Гц), 5.55 д. д (1H, 3-CH= *J* 10.0, 1.64 Гц), 5.66 д. д (1H, 2-CH= *J* 10.0, 1.64 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 28.23 (ICH_2), 32.78 (5-CH_2), 33.64 (4-CH_2), 59.83 (CHOH), 123.0 (3-CH=), 124.21 (2-CH=).

Взаимодействие трифламида 1 с 1,4-циклогексадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 1.00 г (6.7 ммоль) трифламида, 0.70 мл (7.4 ммоль) 1,4-циклогексадиена и 3.15 г (21 ммоль) безводного NaI в 78 мл ацетонитрила по каплям добавляли 2.40 мл (21 ммоль) *t*-BuOCl при охлаждении до -10°C. Смесь перемешивали в темноте в течение суток в атмосфере аргона, затем обрабатывали 80 мл конц. раствора $Na_2S_2O_3$, экстрагировали 80 мл хлороформа, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель отгоняли в вакууме, получили ≈ 1.60 г (89%) остатка *N*,*N*′-(4-хлор-5-иодциклогексан-1,2-диил)бис(трифламида) **70б**, который очищали элюированием гексаном и смесью эфир:гексан = 1:1 на колонке с силикагелем.

***N*,*N*′-(4-Хлор-5-иодциклогексан-1,2-диил)бис(трифламид), 70б**.

Белые кристаллы, т. пл 166.8ºC.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3302, 1456, 1380, 1232, 1192, 1147, 912, 615, 575.

Спектр ЯМР ^1H, DMSO-d_6, δ, м.д.: 2.01 д (1H, 6-CH^AH, *J* 15.25 Гц), 2.12 д (1H, 6-CHH^B, *J* 16.67 Гц), 2.45 м (1H, 3-CH^AH), 2.79 м (1H, 3-CHH^B), 3.64

подрасщепл. с (2H, CHCl, CHI), 4.80 д (1H, CHNH, *J* 11.52 Гц), 9.75 д (1H, 2-CHNH, *J* 8.34 Гц), 9.79 д (1H, 2-CHNH, *J* 8.71 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 28.01 д (CHI, *J* 133.42 Гц), 36.57 тр (6-CH_2, *J* 133.42 Гц), 37.17 тр (3-CH_2 *J* 132.87 Гц), 54.77 д (1-CHNH, *J* 147.1 Гц), 56.68 д (2-CHNH, *J* 144.5 Гц), 61.01 д (CHCl, J 164.5 Гц), 120.58 кв (CF_3, *J* 320.04 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –78.02 (4-CF_3), –77.97 (1-CF_3).

Найдено, %: C, 18.65; H, 1.97; N, 5.59; F, 21.16. $C_8H_{10}ClF_6IN_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 17.84; H, 1.87; N, 5.2; F, 21.16.

Взаимодействие N,N'-(4-хлор-5-иодциклогексан-1,2-диил)бис(трифламида) 70б с NaI в ацетоне.

К раствору 0.10 г (0.19 ммоль) соединения **70б** в 5 мл ацетона добавляли мелкими порциями 0.04 г (0.28 ммоль) NaI. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре, растворитель удаляли на вакууме, сухой остаток промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстрагировали 10 мл эфира, экстракт сушили над $CaCl_2$, после чего растворитель удаляли на роторном испарителе. Получили 65 мг (91%) *N*,*N'*-циклогекс-4-ен-1,2-диил-бис(1,1,1-трифламида) **71**.

***N*,*N'*-Циклогекс-4-ен-1,2-диил-бис(трифламид), 71.**

Белые кристаллы, т. пл 192.8ºC.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.30 д.д.д (2H, CH^AH, *J* 15.9, 5.1, 3.8 Гц), 2.57 расщепл. д (2H, CHH^B, *J* 15.98 Гц), 3.63 тр (2H, NH-CH, *J* 5.1 Гц), 5.60 д.д (1H, -CH=, *J* 11.7, 0.7), 5.63 д.д (1H, -CH=, *J* 11.7, 0.7), 6.84 уш. с (2H, CHNH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 32.37 (CH_2), 55.83 (CHNH), 122.40 кв (CF_3, *J* 318.9 Гц), 125.04 (-CH=).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.07.

Найдено, %: C, 25.21; H, 2.60; N, 7.33; S, 17.52; F, 31.43. $C_8H_{10}F_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C, 25.53; H, 2.68; N, 7.44; S, 17.04; F, 30.29.

Взаимодействие трифламида с 1,5-циклооктадиеном.

К смеси 3.3 г трифламида (22 ммоль), 2.38 г 1,5-циклооктадиена (22 ммоль), и 12 г $NaI \cdot 2H_2O$ (65 ммоль) в ацетонитриле (100 мл) по каплям добавляли 7 г *t*-BuOCl (65 ммоль) смесь перемешивали в течение 1.5 ч при –10°С. Затем на вакууме при комнатной температуре удаляли ацетонитрил, остаток растворяли в хлороформе и обрабатывали 0.3М раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили $CaCl_2$. Полученный жидкий остаток (6.4 г) элюировали на колонке с силикагелем с размером гранул 0.063-0.200 мм смесью эфир – гексан 1:2 для удаления смолообразных примесей. Полученный после предварительной очистки жидкий бесцветный остаток (3.0 г) разделяли на колонке с силикагелем с размером гранул 0.015-0.040 мм (элюент эфир – гексан 1:1), получая кристаллические *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан **73 (**1.5 г, 14%**)** и *эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан **72 (**0.6 г, 7%).

***Эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан, 73.**

Белые кристаллы, т. пл 84–86 °С.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 605, 659, 894, 972, 1038, 1073, 1159, 1189, 1231, 1363, 1394, 1435, 1640, 2890, 2966.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.29 д.д (2H, $J_{A'B'}$ 14.5 Гц, NCHC$\underline{H}^{B'}$), 2.30 д д (2H, J_{AB} 8.1 Гц, ICHC$\underline{H}^{B}$), 2.38 д.д (2H, NCHC$\underline{H}^{A'}$), 2.56 д.д (2H, ICHC$\underline{H}^{A}$), 4.60 м (4H, NCH, CHI).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 31.2 (NCH$\underline{C}H_2$, J_{CH} 134 Гц), 32.8 (CHI, J_{CH} 144.5 Hz), 36.4 (CHI$\underline{C}H_2$, J_{CH} 134 Гц), 66.9 (CHN, J_{CH} 153.7 Гц), 120.5 кв (CF_3, J 323.1 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN, δ, м.д.:–76.63.

Найдено, %: C, 21.99; H 2.36; N 2.79; S 6.21. $C_9H_{12}F_3I_2NO_2S$. Вычислено, %: C, 21.23; H 2.38; N 2.75; S 6.30.

***Эндо,эндо*-2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан, 72.**

Белые кристаллы, т. пл 76–78 °С (lit.[27] 81–82°С).

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 567, 609, 682, 784, 896, 1036, 1125, 1165, 1233, 1284, 1352, 1393, 1472, 1629, 2923.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.11 (2H, д.д, $J_{A'B'}$ 5.7 Гц, NCHC<u>H</u>$^{B'}$), 2.21 д д (2H, J_{AB} 7.4 Hz, ICHC<u>H</u>^{B}), 2.28 д д (2H, OCHC<u>H</u>$^{A'}$), 2.41 д д (2H, ICHC<u>H</u>^{A}), 4.64 м (2H, OCH), 4.52 м (4H, ICH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 31.5 (NCH<u>C</u>H$_2$, $^1J_{CH}$ 131.6 Гц), 36.1 (CHI, $^1J_{CH}$ 151.9 Гц), 36.5 (CHI<u>C</u>H$_2$, $^1J_{CH}$ 132.1 Гц), 84.0 (CHO, $^1J_{CH}$ 154.4 Гц). HRMS (ESI). Найдено: $[M]^+$ 377.8972. Вычислено 377.8967 для $C_8H_{12}I_2O$.

Взаимодействие трифламида 1 с 1,3-циклооктадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К раствору 2.00 г (13 ммоль) трифламида, 1.60 мл (13 ммоль) 1,3-циклооктадиена и 5.85 г (39 ммоль) безводного NaI в 78 мл ацетонитриле при -30ºС прибавляли по каплям 4.50 мл (39 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь перемешивали в темноте в атмосфере аргона 24 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении (10 мм), остаток растворяли в эфире (80 мл), промывали раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, жидкий остаток (3.86 г) пропускали через колонку с силикагелем, последовательно промывая гексаном, смесью гексан–эфир (1:1) и эфиром, и окончательно очищали колоночной хроматографией на мелком силикагеле с элюентами гексан и гексан–эфир 2:1. Выход чистого *N*-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламида **74** составил 2.00 г (57%).

***N*-(3-Формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламид 74**:

Белые кристаллы, т. пл. 125°С.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3314 ($NH_{своб}$), 3092 (NH_{acc}), 2896 (CH_3), 1661 (C=O), 1638 (C=C), 1377 и 1147 (SO_2), 1227 и 1202 (CF_3), 930 (S–N).

Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 9.36 с (1H, C<u>H</u>=O), 6.67 с (1H, =C<u>H</u>), 6.06 д (1H, NH, *J* 8.8 Гц), 4.56 уш.тр (1H, NC<u>H</u>, *J* 9.4 Гц), 2.85 д.д (1H, C<u>H</u>^{4A}, *J* 15.3, 6.2 Гц), 2.09 м (2H, C<u>H</u>^{6A}, C<u>H</u>^{7A}), 2.06 м (1H, C<u>H</u>^{4B}), 1.84 м (1H, C<u>H</u>^{5A}), 1.81 м (2H, C<u>H</u>^{6B}, C<u>H</u>^{7B}), 1.26 м (1H, C<u>H</u>^{5B}).

Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 193.2 (C=O), 155.0 (C=CH), 145.8 (C=CH), 119.7 кв (CF_3, *J* 320.8 Гц), 56.8 (NC), 34.8 (7-CH_2), 28.1 (6-CH_2), 24.9 (5-CH_2), 23.6 (4-CH_2).

Спектр ЯМР ^{19}F, δ: –76.93.

Найдено (%): C, 39.88; H, 4.50; N, 5.11; S, 11.62; Si, 19.83. $C_9H_{12}F_3NO_3S$. Вычислено, %: C, 39.85; H, 4.46; N, 5.16; S, 11.78.

Реакция норборнена с трифламидом в ацетонитриле в присутствии t-BuOCl+NaI

t-BuOCl (4,6 мл, 40 ммоль) по каплям добавляли к раствору трифламида 2 г (13,4 ммоль), NaI 6 г (40 ммоль) и норборнена 1,26 г (13,4 ммоль) в MeCN (80 мл) при - 30ºC. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали водным $Na_2S_2O_3$ (80 мл), экстрагировали эфиром (80 мл), экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме, получили ~ 8 г темно-коричневого остатка, который элюировали на колонке с силикагелем (гексан, гексан / Et_2O / CH_2Cl_2 2: 3: 1), выделив (*2S,7R*)-*N*-(7-иодобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифторметилсульфонил)ацетамидин **75**-(*2S,7R*) (3.7 г, 68%) и *N*-трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гепт-3-ил-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин **76** 1.13 г, (30%). Аналитически чистые образцы были получены кристаллизацией из гексана.

***N*-(7-иодобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифторметилсульфонил)ацетамидин, 75-*(2S,7R)*.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 139 (±2) °C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3432, 3344, 2971, 1583, 1541, 1442, 1327, 1217, 1138, 1056

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.40-1.20 м (H5, H6, 2 H), 1,75-1.65 м (H5, H6, 2 H), 2.12-1.99 м (H3, 2 H), 2.46 с (CH_3, 3 H), 2.51-2.47 м (H4, 1 H), 2.61-2.55 м (H1, 1 H), 3.83 с (H7, 1H), 4.00-3.97 м (H2, 1 H), 6.90 уш. с (NH, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 22.45 (CH_3), 24.99 (C5), 27.05 (C6), 31.35 (C7), 38.56 (C3), 43.97 (C4), 48.80 (C1), 56.09 (C2), 119.42 кв (*J* 319.7 Гц, CF_3),166.60 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –79.18.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 410,9841. Вычислено $[M+H]^+$ 410,9851 для $C_{10}H_{15}F_3IN_2O_2S$.

Найдено, %: C, 29.1; H, 3.2; F, 13.5; I, 31.2; N, 7.0; S, 7.95. $C_{10}H_{14}F_3IN_2O_2S$. Вычислено, %: C, 29.28; H, 3.44; F, 13.89; I, 30.94; N, 6.83; S, 7.95.

_N_-трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гепт-3-ил-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин, 76

Бесцветные кристаллы, т. пл. 77.8 (±2) °C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3302, 2953, 1596, 1540, 1436, 1364, 1325, 1214, 1187, 1139, 1046, 779, 646, 569, 486.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.29-1.20 м (H1, H2, H6, 3H), 1.34-1.30 м (H5, H7, 2H), 1.45 д (H7, *J* 10.8 Гц, 1H), 1.52 д (H5, *J* 11.4 Гц, 1 H), 2.15-2.10 м (H4, 1H), 3.43 с (CH_3, 3 H), 3.77 д (H3, *J* 6.6 Гц, 1 H), 7.08 д (NH, *J* 6.6 Hz, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 10.75 (C6), 12.34 (C1), 14.11 (C2), 21.60 (CH_3), 29.96 (C5), 31.95 (C7), 33.36 (C4), 58.92 (C3), 119.72 кв (*J* 320.3 Гц, CF_3), 168.24 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –79.05.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 283,0724. Вычислено $[M]^+$ 283,0728 для $C_{10}H_{14}F_3N_2O_2S$.

Найдено, %: 42.8; H, 4.5; F, 20.6; N, 9.5; O, 11.34; S, 11.5. $C_{10}H_{13}F_3N_2O_2S$. Вычислено, %: C, 42.55; H, 4.64; F, 20.19; N, 9.92; S, 11.36.

Реакция норборнена с трифламидом в присутствии N-иодосукцинимида в ацетонитриле

N-иодсукцинимид 3 г (13.4 ммоль) добавляли к раствору трифламида **1** 2 г (13,4 ммоль) и норборнена 1.26 г (13,4 ммоль) в MeCN (80 мл) при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 3 ч, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали эфиром (80 мл). Остаток, нерастворимый в диэтиловом эфире, промывали водой для удаления сукцинимида, кристаллический остаток отфильтровывали и перекристаллизовывали из CH_2Cl_2, выделив 0,8 г (16%) (*2S, 7S*)-*N*-7-иодобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидина, **75**-(*2S,7S*). Эфирный раствор реакционной смеси охлаждали, выпавший кристаллический остаток отфильтровывали и перекристаллизовывали из диэтилового эфира, получая 4,5 г (82%) соединения **75**-(*2S,7R*).

(*2S,7S*)-*N*-7-иодобицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидина, 75-(*2S,7S*).

Бесцветные кристаллы, т. пл. 171 (±2) °C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3302, 2953, 1596, 1540, 1436, 1364, 1325, 1214, 1187, 1139, 1046, 779, 646, 569, 486.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.40-1.25 м (H5, H6, 2 H), 1,67-1.50 м (H5, H6, 1 H), 1.93-1.80 м (2 H), 2.33 с (CH_3, 3 H), 2.44-2.25 м (3 H), 3.83-3.68 м (H2, 1H), 4.06 с (H7, 1 H), 7.68 уш. с (NH, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 21.66 (CH_3), 26.17 (C5), 27.17 (C6), 32.51 (C7), 36.98 (C3), 44.44 (C4), 49.80 (C1), 54.54 (C2), 120.68 кв (*J* 319.4 Гц, CF_3), 169.20 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –79.00.

Реакция норборнена с трифламидом в ТГФ в присутствии t-BuOCl+NaI.

t-BuOCl 4.6 мл (40 ммоль) добавляли по каплям к раствору трифламида **1** 2 г (13,4 ммоль), NaI 6 г (40 ммоль) и норборнена 1.26 г (13,4 ммоль) в ТГФ (80 мл) при - 30ºC. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток

обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ (80 мл), экстрагировали эфиром (80 мл), экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме и получили ~ 6 г темно-коричневого остатка, который элюировали на колонке с силикагелем (гексан, гексан / CH_2Cl_2 3:1), получив *N*-(4-(3-иодобицикло [2.2.1]гептан-2-илокси)бутил)трифламид **77** (4.9 г, 84%).

***N*-(4-(3-иодобицикло[2.2.1]гептан-2-илокси)бутил)трифламид, 77.**

Масло.

ИК спектр, пленка, ν, $см^{-1}$: 3305, 3125, 2955, 2877, 1436, 1371, 1191, 1149, 1104, 1059, 876, 806, 714, 608, 506.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.00-0.93 м (H6, 1 H), 1.23-1.16 м (H5, 1 H), 1.63-1.55 м (H5, H6, 2 H), 1.78-1.68 м (CH_2-CH_2, 4 H), 1.83 д.д (H3, *J* 13.4, 7.2 Гц, 1 H), 2.07 д.д (H3, *J* 13.4, 3.3 Гц, 1 H), 2.42-2.36 м (H4, 1 H), 2.58-2.54 м. (H1, 1 H), 3.37-3.30 м (NCH_2, 2 H), 3.42-3.37 м (OCH_2, 1 H), 3.51-3.46 м (OCH_2, 1 H), 3.56 д.д (H2, *J* 7.2, 3.3 Гц, 1 H), 3.74 с (H7, 1H), 6.52 тр (NH, *J* 4.6 Гц, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 25.45 (C5, C6), 26.85 ($OCH_2\underline{C}H_2$), 27.89 (C7), 28.00 ($NCH_2\underline{C}H_2$), 38.74 (C3), 43.60 (C4), 44.15 (NCH_2), 45.96 (C1), 68.27 (OCH_2), 83.20 (C2), 119.74 кв (*J* 321.6 Hz, CF_3).

Спектр ЯМР ^{15}N, $CDCl_3$, δ, м.д.: -295.9.

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.21.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 442.0172. Вычислено $[M+H]^+$ 442.0161 для $C_{12}H_{20}F_3INO_3S$.

Найдено, %: C, 32.2; H, 4.41; F, 12.02; I, 29.4; N, 3.5; S, 7.41. $C_{12}H_{19}F_3INO_3S$. Вычислено, %: C, 32.66; H, 4.34; F, 12.92; I, 28.76; N, 3.17; S, 7.27.

Реакция норборнадиена с трифламидом в ацетонитриле в присутствии t-BuOCl+NaI.

t-BuOCl 4.6 мл (40 ммоль) по каплям добавляли к раствору трифламида **1** 2 г (13,4 ммоль), NaI 6 г (40 ммоль) и норборнадиена 1.37 мл (13,4 ммоль) в MeCN (80 мл) при -30ºC. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере

аргона в темноте, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ (80 мл), экстрагировали эфиром (80 мл), экстракт высушивали над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме, получили ~ 6 г коричневого остатка, который элюировали на колонке с силикагелем (гексан, гексан/Et_2O) 3:1, 1:1), выделив N-(5-иодтрицикло [2.2.1.$0^{2,6}$]гептан)-3-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин **78** (5 г, 91%).

N-(5-иодтрицикло[2.2.1.$0^{2,6}$]гептан)-3-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин, 78.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 103 (±2) °C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3437, 3319, 3154, 2967, 2885, 2253, 1795, 1611, 1444, 1345, 1142, 1108, 1025.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.35-1.30 м (H2, 1 H), 1.64–1.57 м (H5, H6, 2 H), 1.90-1.85 м (H1, 1 H), 2.11 д (H5, *J* 12.4 Гц, 1 H), 2.42-2.38 м (H4, 1 H), 2.46 с (CH_3, 3H,), 3.89 д (H3, *J* 6.2 Гц, 1 H), 3.92 с (H7, 1 H),7.87 д (NH, *J* 6.2 Гц, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 12.82 (C6), 17.08 (C2), 21.82 (CH_3), 21.87 (C1), 27.82 (C7), 29.62 (C5), 41.27 (C4), 55.10 (C3), 119.45 кв (*J* 320.0 Гц, CF_3), 168.97 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.:–80.28;

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 408,9702. Вычислено: $[M+H]^+$ 408,9695 для $C_{10}H_{13}F_3IN_2O_2S$.

Найдено, %: C, 29.0; H, 3.1; F, 13.52; N, 6.95; S, 7.77. $C_{10}H_{12}F_3IN_2O_2S$. Вычислено, %: C, 29.43; H, 2.96; F, 13.96; N, 6.86; S, 7.86.

Реакция норборнадиена с трифламидом в ТГФ в присутствии t-BuOCl + NaI.

t-BuOCl 4.6 мл (40 ммоль) добавляли по каплям к раствору трифламида **1** 2 г (13.4 ммоль), NaI 6 г (40 ммоль) и норборнадиена 1.37 мл (13,4 ммоль) в ТГФ (80 мл) при -30ºC. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона

в темноте, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали водным $Na_2S_2O_3$ (80 мл), экстрагировали эфиром (80 мл), экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли. Получили ~ 8 г коричневого остатка, который элюировали на колонке с силикагелем (гексан, гексан/Et_2O 3:1, Et_2O), выделив N-(4-((5-иодтрицикло[2.2.1.$0^{2,6}$] гептан-3-)ил)окси)бутил)трифламид **79** (4,9 г, 83%).

N-(4-((5-иодтрицикло[2.2.1.$0^{2,6}$] гептан-3-)ил)окси)бутил)трифламид, 79.

Масло.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3310, 3119, 3066, 2940, 2874, 1715, 1646, 1445, 1372, 1190, 1146, 1094, 814, 606, 506

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.22-1.20 м (H2, 1H), 1.46 д (H5, *J* 11.0 Гц, 1 H), 1.54-1.50 м (H6, 1H), 1.78-1.67 м (CH_2-CH_2, 4H), 1.86-1.82 м (H1, 1 H), 1.99 д (H5, *J* 11.0 Гц, 1 H), 2.23-2.20 м (H4, 1 H), 3.33-3.26 м (NCH_2, 2H,), 3.44-3.40 м (OCH_2, 1 H), 3.51-3.46 м (OCH_2, 1 H), 3.56-3.54 м (H3, 1 H), 4.23-4.21 с (H7, 1 H), 6.45 тр (NH, *J* 5.1 Гц, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 14.85 (C6), 17.28 (C2), 20.63 (C1), 27.52 ($OCH_2\underline{C}H_2$), 27.83 ($NCH_2\underline{C}H_2$), 30.37 (C5), 30.56 (C7), 40.96 (C4), 44.36 (NCH_2), 68.95 (OCH_2), 83.24 (C3), 119.79 (q, *J* 321.5 Hz, CF_3).

Спектр ЯМР ^{15}N, $CDCl_3$, δ, м.д.: –295.9 (NH).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.38.

HRMS (ESI). Найдено: ([(*M*+H) – HI]$^+$) 312.0869. Вычислено ([(*M*+H) – HI]$^+$) 312.0881 для $C_{12}H_{17}F_3NO_3S$.

Найдено, %: C, 31.70; H, 3.55; F, 12.01; I, 29.15; N, 3.04; S, 7.20. $C_{12}H_{17}F_3INO_3S$. Вычислено, %: C, 32.81; H, 3.90; F, 12.98; I, 28.89; N, 3.19; S, 7.304.

Реакция норборнена с трифламидом в присутствии NBS в ацетонитриле.

2.4 г, (13.4 ммоль) N-бромсукцинимида добавляли к раствору трифламида **1** 2 г (13,4 ммоль) и норборнена 1,26 г (13,4 ммоль) в MeCN (80 мл) при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали эфиром (80 мл, осажденный сукцинимид отфильтровывали, остаток концентрировали и элюировали на колонке с силикагелем (гексан, гексан/$CHCl_3$ 1:3). Выделили (*2S,7R*)-N-7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин **80**-(*2S,7R*) (3 г, 62%) и (*2S,7S*)-N-7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин **80**-(*2S,7S*) (1,5 г, 31%). Аналитически чистые образцы были получены перекристаллизацией из гексана.

(*2S,7R*)-N-7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин, 80-(*2S,7R*).

Бесцветные кристаллы, т. пл. 113 (±2) °C.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.40-1.33 м (H5, H6, 2 H), 1,73-1.63 м (H6, 2 H), 2.12-1.95 м (H3, 2 H), 2.45 с (CH_3, 3 H), 2.50 м (H1, H4, 2 H), 4.02 м (H2, 1H), 4.08 д.д (H7, 1 H), 6.76 уш. с (br.s, NH, 1 H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 22.02 (CH_3), 25.27 (C5), 25.92 (C6), 37.03 (C3), 42.68 (C4), 47.67 (C1), 55.80 (C2), 56.16 (C7), 119.03 кв (*J* 318.7 Гц, CF_3), 166.67 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –80.38.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 362,99862. Вычислено: $[M+H]^+$ 362,99842 для $C_{10}H_{15}BrF_3N_2O_2S$.

Найдено, %: C, 33.1; H, 3.80; Br, 22.3; F, 15.51; N, 7.68; S, 8.50. $C_{10}H_{14}BrF_3N_2O_2S$. Вычислено, %: C, 33.07; H, 3.89; Br, 22.00; F, 15.69; N, 7.71; S, 8.83.

(*2S,7S*)-N-7-бромбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидин, 80-(*2S,7S*).

Бесцветные кристаллы, т. пл. 118 (±2) °C.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 1.39-1.28 м (H6, 2 H), 1,63-1.48 м (H5, 2 H), 2.07-1.97 м (H3, 2 H), 2.34 с (CH_3, 3 H), 2.39-2.35 м (H1, H4, 2 H), 3.77 м (H2, 1H), 4.18 м (H7, 1 H), 7.69 уш. с (NH, 1 H),

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 21.66 (CH_3), 25.05 (C5), 26.58 (C6), 37.25 (C3), 43.14 (C4), 48.66 (C1), 55.80 (C2), 56.59 (C7), 120.70 кв (*J* 319.1 Гц, CF_3), 169.18 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: –79.20.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 362,99846. Вычислено $[M+H]^+$ 362,99842 для $C_{10}H_{15}BrF_3N_2O_2S$.

Реакция 2,5-норборнадиена с трифламидом в присутствии N-бромсукцинимида в ацетонитриле.

N-бромсукцинимид 2.4 г (13,4 ммоль) добавляли к раствору трифламида 2 г (13,4 ммоль) и 2,5-норборнадиена 1.24 г (13,4 ммоль) в MeCN (80 мл) при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали на роторном испарителе, остаток обрабатывали эфиром (80 мл), осажденный сукцинимид отфильтровывали, остаток концентрировали и элюировали на колонке с силикагелем гексаном, смесью гексан/Et_2O 1:1, 1:3. Выделили N-(5-бромтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-ил)-N'-((трифторметил) сульфонил)ацетамидин **81** (4.2 г, 87%).

N-(5-бромтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-ил)-N'-((трифторметил) сульфонил)ацетамидин, 81.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 92 (±2) °C.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.52-1.45 м (H2, 1 H), 1.70-1.55 м (H5, 2 H), 1.76-1.85 м (H1, 1 H), 2.15 д (H6, *J* 11.9 Гц, 1 H), 2.45-2.42 м (H4, 1 H), 2.46 с (CH_3, 3H,), 3.91 д (H3, *J* 6.3 Гц, 1 H), 4.03 с (H7, 1 H), 6.39 уш. с (NH, 1 H).

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 12.76 (C6), 18.00 (C2), 20.71 (C1), 21.79 (CH_3), 28.21 (C5), 40.67 (C4), 51.98 (C3), 55.72 (C7), 119.45 кв (*J* 320.0 Гц, CF_3), 168.92 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –79.18.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 360,9830. Вычислено: $[M+H]^+$ 360,9833 для $C_{10}H_{13}BrF_3N_2O_2S$.

3.5. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.3. Реакции трифторметансульфонамида или аренсульфонамидов с триметил(винил)силаном, диметилдивинилсиланом и дифенилдивинилсиланом в окислительных условиях

Реакция трифламида с винилтриметилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору смеси 2 г (13 ммоль) трифламида, 6.04 г (40 ммоль) NaI в 80 мл MeCN добавляли 2.01 г (20 ммоль) винилтриметилсилана, смесь охлаждали до +10-15°C, затем по каплям в темноте и в атмосфере аргона добавляли 4.6 мл (40 ммоль) *t*-BuOCl. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при +10-15°C, затем 22 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли на вакууме, остаток растворяли в 80 мл этилацетата и обрабатывали 90 мл насыщенного водного раствора $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме. Получили 5.44 г светло-желтого остатка, который поместили в колонку с силикагелем последовательно элюировали гексаном, гексаном-эфиром 1: 1 и эфиром. Из гексана выделяли 0.61 г (12%) (2-хлор-1-йодэтил)триметилсилан **82**. Из смеси эфир-гексан получили желтый осадок, который перекристаллизовали из хлороформа, выделив 2.71 г (52%) *N,N′*-(1-(триметилсилил)этан-1,2-диил) бис(трифламид) **83** в виде белого кристаллического остатка.

Продукты **84** и **85** выделяли из смеси эфир-гексан с общим выходом 1.13 г (13%). Йодогидрин **86** образуется в следовых количествах и выделяется при хроматографировании гексаном вместе с продуктом **83**.

(2-Хлор-1-йодэтил)триметилсилан, 82.

Бесцветная жидкость.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2956, 2104, 1945, 1516, 1420, 1295, 1254, 1137, 1032, 845, 760, 694, 607, 539, 497.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.22 с (9H, CH_3), 3.38 д.д (1H, C*H*, *J* 9.2, 5.9 Гц), 3.88 д.д (1H, CH*H*, *J* 11.8, 9.2 Гц), 3.92 д.д (1H, C*H*H, *J* 11.8, 5.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -1.5 (CH_3), 7.21, 20.1 (*C*HI), 48.7 (*C*H_2Cl).

Найдено, %: C, 22.61; H, 4.51; I, 48.12; Si, 10.51. $C_5H_{12}ClISi$. Вычислено, %: C, 22.87; H, 4.61; I, 48.33; Si, 10.70.

N,N'-(1-(Триметилсилил)этан-1,2-диил)бис(трифламид), 83.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 125 °C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3384, 3298, 2971, 1453, 1444, 1366, 1231, 1195, 1145, 1059, 960, 907, 853, 760, 727, 609, 572, 487, 441.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.16 (s, CH_3, 9H), 3.20 д.тр (2H, C*H*H, *J* 9.1, 3.7 Гц), 3.32 д.тр (1H, CH*H*, *J* 14.1, 9.1 Гц), 3.49 д.тр (1H, CH, *J* 14.1, 3.7 Гц), 6.56 уш.д (1H, NHCH, *J* 9.1 Гц), 6.72 уш.тр (1H, $NHCH_2$, *J* 5.62 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: –3.1 (CH_3), 47.1 (*C*H), 48.3 (*C*H_2), 120.7 кв (CF_3, *J* 320.0 Гц), 120.8 кв (CF_3, *J* 320.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.9, –78.1.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.34.

Найдено, %: C, 21.20; H, 3.51; N, 7.01; S, 16.15; F, 28.43; Si, 7.02. $C_7H_{14}F_6N_2O_4S_2Si$. Вычислено, %: C, 21.21; H, 3.56; N, 7.07; S, 16.18; F, 28.76; Si, 7.09.

***N*-[2-йод-2-(триметилсилил)этил]трифламид, 84.**

Масло.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.21 с (9H, CH_3), 3.21 д.д (1H, C*H*I, *J* 11.2, 3.2 Гц), 3.50-3.35 м (CH^{A}N в **7** и CH^{B}Cl в **85**), 3.76-3.61 м (CH^{B}N в **7** и CHN в **8**), 5.49 уш.тр (1H, NH, *J* ~6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: –2.4 (CH_3), 19.6 (*C*HI), 48.1 (*C*H_2N),119.5 кв (CF_3, *J* 321.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.19.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 6.56.

***N*-[2-Хлор-1-(триметилсилил)этил]трифламид, 85.**

Масло.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.19 с (9H, CH_3), 3.40-3.35 м (1H, $CH^{A}Cl$), 3.43 д.д (1H, $CH^{B}Cl$, *J* 11.3, 3.0 Гц), 3.80-3.68 м (1H, CHN), 5.46 уш.д (1H, NH, *J* 5.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: –3.8 (CH_3), 47.7 (CH_2Cl), 50.4 (*C*HN), 119.5 кв (CF_3, *J* 321.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.24.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.11.

2-Йод-2-(триметилсилил)этанол, 86.

Бесцветная жидкость.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.17 с (9H, CH_3), 3.22 д.д (1H, C*H*, *J* 7.3, 5.6 Гц), 3.61 д.д (1H, CH*H*, *J* 10.0, 5.6 Гц), 3.67 д.д (1H, C*H*H, *J* 10.2, 7.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -1.4 (CH_3), 20.0 (*C*HI), 73.1 (CH_2OH).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 6.01.

Реакция аренсульфонамидов с винилтриметилсиланом в системе t-BuOCl + NaI (общая методика).

К раствору смеси 10-13 ммоль аренсульфонамида и трехкратного молярного избытка NaI в 80 мл MeCN добавляли 15-19 ммоль триметилвинилсилана, далее смесь охлаждали до +10-15°C, далее добавляли по каплям трехкратный молярный избыток *t*-BuOCl при затемнении в атмосфере аргона. Далее реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч при +10-15°C, затем 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл этилацетата и обрабатывали 90 мл насыщенного водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме, остаток (3.5-4.5 г) помещали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали гексаном, смесью гексан-эфир 1:1, эфиром. Из гексанового элюата выделяли 6–19% (2-хлор-1-йодэтил)триметилсилана в виде жидкости, а из эфирно-гексанового элюата выделяли 71–91% 1-аренсульфонил-2-(триметилсилил)азиридины в

виде светло-желтых масел (для X = H, Me, Cl) или белого порошка (X = NO_2), который перекристаллизовали из хлороформа.

1-(Фенилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 87a.

Масло. 71%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2957, 1448, 1321, 1252, 1207, 1162, 1091, 954, 904, 846, 738, 690, 662, 595, 542.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.11 с (9H, CH_3), 2.07 д.д (2H, C*H*N, *J* 8.7, 5.8 Гц), 2.07 д (2H, CH*H*N, *J* 5.8 Гц), 2.69 д (1H, C*H*HN, *J* 8.7 Гц), 7.52 тр (2H, *m*-C*H*, *J* 7.8 Гц), 7.61 тр (1H, *p*-C*H*, *J* 7.8 Гц),7.92 д (2H, *o*-C*H*, *J* 7.8 Гц,).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.9 (CH_3), 29.9 (*C*HN), 30.2 (*C*H_2N), 127.8 ($C_м$), 128.8 (C_o), 133.3 (C_n),138.0 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.44.

Найдено, %: C, 51.70; H, 6.56; N, 5.45; S, 12.49; Si, 10.94. $C_{11}H_{17}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 51.73; H, 6.71; N, 5.48; S, 12.55; Si, 11.00.

1-Тозил-2-(триметилсилил)азиридин, 87b.

Масло. 86%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2958, 2900, 1921, 1598, 1494, 1451, 1408, 1323, 1299, 1253, 1208, 1158, 1094, 954, 905, 847, 815, 758, 700, 656, 557, 494.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.11 с (3H, CH_3), 1.87 д.д (1H, C*H*N, *J* 8.7, 5.8 Гц), 2.04 д (1H, CH*H*N, *J* 5.8 Гц), 2.41 с (3H, CH_3Ph), 2.64 д (1H, C*H*HN, *J* 8.7 Гц), 7.30 д (2H, *м*-C*H*, *J* 8.2 Гц), 7.79 д (2H, *o*-C*H*, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.2 (CH_3), 21.0 (CH_3Ph), 29.4 (*C*H_2N), 29.9 (*C*HN), 127.6 (C_o), 129.1 (C_m), 134.6 (C_i), 143.9 (C_p).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.49.

Найдено, %: C, 53.45; H, 7.08; N, 5.20; S, 11.84; Si, 10.40. $C_{12}H_{19}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 53.49; H, 7.11; N, 5.20; S, 11.90; Si, 10.42.

1-(4-Хлорфенилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 87c.

Масло. 84%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3092, 2958, 1582, 1475, 1396, 1327, 1253, 1208, 1163, 1091, 1014, 954, 905, 846, 761, 707, 673, 626, 544, 482.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.06 с (9H, CH_3), 1.93 д.д (1H, CHN, *J* 8.6, 5.8 Гц), 2.06 д (1H, CH*H*N, *J* 5.8 Гц), 2.66 д (1H, C*H*HN, *J* 8.6 Гц), 7.49 д (2H, *м*-C*H*, *J* 8.4 Гц), 7.85 д (2H, *о*-C*H*, *J* 8.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.0 (CH_3), 30.0 (*C*HN), 30.4 (*C*H_2N), 128.9 (C_m), 129.2 (C_o), 136.5 (C_i), 139.6 (C_p).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.71.

Найдено, %: C, 45.37; H, 5.41; N, 4.46; S, 11.03; Si, 9.57; Cl, 12.19. $C_{11}H_{16}ClNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 45.58; H, 5.56; N, 4.83; S, 11.06; Si, 9.69; Cl, 12.23.

1-(4-Нитрофенилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 87d.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 128 °C. 91%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3102, 2957, 1606, 1527, 1404, 1305, 1249, 1210, 1170, 1090, 955, 896, 845, 752, 687, 613, 539, 459.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.04 с (3H, CH_3), 2.09 д.д (1H, C*H*N, *J* 8.5, 6.0 Гц), 2.15 д (1H, C*H*HN, *J* 6.0 Гц), 2.76 д (1H, CH*H*N, *J* 8.5 Гц), 8.15 д (2H, *о*-C*H*, *J* 8.7 Гц), 8.39 д (2H, *m*-C*H*, *J* 8.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.8 (CH_3), 31.0 (*C*HN), 31.2 (*C*H_2N), 124.1 (C_m), 129.3 (C_o), 144.1 (C_p), 150.5 (C_i).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.90.

Найдено, %: C, 43.95; H, 5.30; N, 9.31; S, 10.60; Si, 9.29. $C_{11}H_{16}N_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 43.98; H, 5.37; N, 9.33; S, 10.67; Si, 9.35;

Реакция трифламида с диметилдивинилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору смеси 0.93 г (6 ммоль) трифламида и 2.81 г (19 ммоль) NaI в 60 мл MeCN добавляли 0.70 г (6 ммоль) диметилдивинилсилан. Раствор охлаждали до –30°C, добавляли по каплям в темноте 2.14 мл (19 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь перемешивали 1.5 часа при -30°C, далее 23 часа при комнатной

температуре. После завершения реакции растворитель удаляли на вакууме, остаток растворяли в 70 мл этилацетата и обрабатывали 90 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме, получили ~2.58 г светло-желтого остатка, который помещали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали гексаном, смесью гексан-эфир 1:1, эфир. Из гексанового элюата выделяли 0.10 г (6%) (2-хлор-1-йодэтил)диметил(винил)силан **90** в виде бесцветной жидкости, затем 70 мг (3%) темно-оранжевой жидкости, состоящей из смесь диастереомеров бис(2-хлор-1-йодэтил)диметилсилана **91**. Из элюата эфир-гексан выделили 0.42 г, (20%) *N*-(2-([диметил(винил)силил)]-2-йодэтил)трифламид **89** (светло-желтое масло), а из эфирного элюата - светло-желтые кристаллы, которые очищали перекристаллизацией из хлороформа, выделив 0.64 г (66%) *N*-(3-(трифторметилсульфонил)оксазолидин-5-ил)трифламид **88** в виде белого порошка.

N-[3-(Трифторметилсульфонил)оксазолидин-5-ил]трифламид, 88.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 128 °C. 66%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3559, 3303, 2901, 2262, 1445, 1377, 1198, 1075, 1005, 873, 827, 607 cm^{-1}.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.48 с (6H, CH_3), 3.63 м (3H, NCH_2O и NC*H*O), 3.73 м (2H, IC*H*), 3.93 д.д (2H, ClCH*H*, *J* 11.6, 5.0 Гц), 7.87 уш.с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.4 (CH_3), -3.0 (CH_3), 18.7 (*C*HI), 48.7 (*C*H_2Cl), 134.6 (=*C*H_2),135.3 (=*C*H).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –78.30, –78.57.

Найдено, %: C, 17.00; H, 1.68; N, 7.91; S, 18.09; F, 32.12. $C_5H_6F_6N_2O_5S_2$. Вычислено, %: C, 17.05; H, 1.72; N 7.95; S 18.21; F 32.36.

N-(2-[Диметил(винил)силил]-2-йодэтил)трифламид, 89.

Масло. 20%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3574, 3319, 1636, 1552, 1443, 1397, 1318, 1229, 1197, 1141, 1065, 839, 602.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.39 с (3H, CH_3), 0.41 с (3H, CH_3), 3.51 тр (1H, C*H*, *J* 8.0 Гц), 4.02 д (2H, CH_2, *J* 8.0 Гц), 4.74 д.д (1H, =CH*H*, *J* 15.6, 2.0 Гц), 4.82 д.д (1H, =C*H*H, *J* 9.0, 2.0 Гц), 5.98 уш.с (1H, NH), 6.56 д.д (1H, =C*H*, *J* 15.6, 9.0 Гц,).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -1.6 (CH_3), -1.2 (CH_3), 11.7 (*C*HI), 49.5 (*C*H_2NH), 100.7 (=*C*H_2), 119.80 кв (CF_3, *J* 326.6 Гц,), 129.3 (=*C*H).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –78.9.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 13.6.

Найдено, %: C, 21.66; H, 3.32; N, 3.60; S, 8.15; Si, 7.19; F, 14.59; I, 32.55. $C_7H_{13}F_3INO_2SSi$. Вычислено, %: C, 21.71; H, 3.38; N, 3.62; S, 8.28; Si, 7.25; F, 14.72; I, 32.77.

(2-Хлор-1-йодэтил)диметил(винил)силан, 90.

Жидкость. Выходы в таблице 19.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3051, 2956, 1406, 1295, 1253, 1008, 958, 819, 781, 702, 602, 534.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.31 с (C*H*$_3$, 6H), 3.38 д.д (=C*H*, 1H, *J* 9.6 5.4 Гц), 3.83 д.д (=CH*H*, 1H, *J* 11.9, 9.6 Гц), 3.93 д.д (C*H*H, 1H, *J* 11.9, 5.4 Гц), 5.81 д.д (=C*H*, 1H, *J* 19.5, 3.9 Гц), 6.11 д.д (=CH*H*, 1H, *J* 14.8, 3.9 Гц), 6.24 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 19.5, 14.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.4 (CH_3), -3.0 (CH_3), 18.7 (*C*HI), 48.7 (*C*H_2Cl), 134.6 (=*C*H_2),135.3 (=*C*H).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: -1.42.

Найдено, %: C, 26.19; H, 4.20; I, 45.87; Si, 10.09. $C_6H_{12}ClISi$. Вычислено, %: C, 26.24; H, 4.40; I, 46.21; Si, 10.23.

Бис(2-хлор-1-йодэтил)диметилсилан, 91.

Жидкость. Выходы в таблице 19.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2957, 2929, 1391, 1295, 1256, 1193, 1137, 1030, 922, 816, 789, 719, 594, 494.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.462 и 0.457 с (C*H*$_3$, 6H, минорный (*R,R*+*S,S*)-диастереомер), 0.49 с (CH_3, 6H, основной *R,S*-диастереомер), 3.99 д.д (ClC*H*H, 2H, *J* 11.6, 8.6 Гц), 3.78-3.69 м (IC*H*, 2H), 3.93 д.д (ClCH*H*, 2H, *J* 11.6, 5.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: (основной диастереомер) -3.3 (CH_3), 16.7 (*C*HI), 47.6 (*C*H_2Cl); (минорный диастереомер) -2.1 и -3.8 (CH_3), 17.0 (*C*HI), 47.9 (*C*H_2Cl).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 9.59.

Найдено, %: C, 16.15; H, 2.36; I, 56.90; Si, 6.40. $C_6H_{12}Cl_2I_2Si$. Вычислено, %: C, 16.49; H, 2.77; I 58.09; Si 6.43.

Реакция бензолсульфонамида с диметилдивинилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 1.40 г (9 ммоль) бензолсульфонамида и 4.02 г (27 ммоль) NaI в 70 мл MeCN добавляли 1.00 г (9 ммоль) диметилвинилсилана. Реакцию проводили и обрабатывали, как указано выше. Светло-желтый остаток (3.29 г) растворяли в хлороформе, нерастворимый твердый остаток отфильтровывали. Выделенный порошок кристаллизовали из хлороформа и сушили, получив 0.71 г непрореагировавшего бензолсульфонамида. Желтую маслянистую часть, растворимую в хлороформе (2.58 г), помещали в колонку с силикагелем и элюировали, как в предыдущем синтезе. Из гексанового элюата последовательно выделяли 0.68 г (28%) соединения **90** и 0.18 г (5%) смеси диастереомеров соединения **91**. Из эфир-гексанового элюата выделяли смесь кристаллических и маслянистых веществ, которые разделяли методом препаративной ТСХ элюированием смесью гексан-эфир 2: 1, получив 0.15 г, (13%) 2-[диметил(винил)силил)-1-(фенилсульфонил)азиридин **94a** в виде бесцветного масла и 0.48 г (25 %) 2-[(2-хлор-1-йодэтил)диметилсилил]-1-(фенилсульфонил)азиридина **95a** в виде светло-желтого масла.

Кристаллический остаток промывали эфиром и сушили, получив 0.10 г (4%) 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-(фенилсульфонил)-1,4-азасилинана **97a** в виде белого порошка. Из эфирного элюата выделили 0.19 г (21%) 2-(диметил[1-(фенилсульфонил)азиридин-2-ил]силил)-1-(фенилсульфонил)азиридин **96a** в виде бесцветного маслянистого остатка.

2-(Диметил(винил)силил)-1-(фенилсульфонил)азиридин, 94a.

Масло. 13%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1714, 1449, 1407, 1321, 1253, 1211, 1162, 1092, 1010, 957, 905, 836, 756, 664, 597.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.03 с (CH_3, 3H), -0.02 с (C*H*$_3$, 3H), 1.98 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.4, 5.7 Гц), 2.10 д. (CH*H*N, 1H, *J* 5.7 Гц), 2.72 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.4 Гц), 5.67 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 18.2, 4.6 Гц), 5.90 д.д (=C*H*, 1H, *J* 18.2, 14.6 Гц), 5.96 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 14.6, 4.6 Гц), 7.54 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц), 7.64 тр (*п*-C*H*, 1H, *J* 7.8 Гц), 7.95 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -5.7 (CH_3), -5.5 (CH_3), 29.4 (*C*H_2N), 30.4 (*C*HNH), 128.1 ($C_{м}$), 128.9 ($C_{о}$), 133.4 (=*C*H_2), 134.3 (=*C*H), 134.4 ($C_{п}$), 134.5 ($C_{и}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: -6.34.

Найдено, %: C, 53.73; H, 6.35; N, 5.20; S, 11.86; Si, 10.32. $C_{12}H_{17}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 53.90; H, 6.41; N, 5.24; S, 11.99; Si, 10.50.

2-[(2-Хлор-1-йодэтил)диметилсилил]-1-(фенилсульфонил)азиридин, 95a.

Масло. 25%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2958, 1705, 1447, 1321, 1255, 1162, 1090, 903, 818, 737 $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.07 с (CH_3, 3H), 0.16 с (CH_3, 3H), 2.19-2.13 м (C*H*$_2$N, 2H), 2.74 д (C*H*N, 1H, *J* 8.4 Гц), 3.36 тр.д (C*H*I, 1H, *J* 7.2, 5.5 Гц), 3.85 д (C*H*$_2$Cl, 2H, *J* 7.2 Гц), 7.57 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц), 7.67 тр (*п*-C*H*, 1H, *J* 7.8 Гц), 7.95 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.3 и -5.9 (CH_3), 14.8 (*C*HI), 28.4 (*C*HN), 30.88 (*C*H_2N), 47.66 (*C*H_2Cl), 128.2 ($C_м$), 129.1 (C_o), 132.9 (C_n),133.8 (C_i).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.87.

Найдено, %: C, 33.24; H, 3.98; N, 3.11; I, 28.87; S, 7.30; Si, 6.14. $C_{12}H_{17}ClINO_2SSi$. Вычислено, %: C, 33.54; H, 3.99; N, 3.26; I, 29.53; S, 7.46; Si, 6.53.

Минорный диастереомер:

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.04 с (CH_3, 3H), 0.17 с (CH_3, 3H), 2.20 д.д (CH_2N, 2H, *J* 8.4, 5.7 Гц), 3.42-3.38 м (C*H*I, 1H), 3.87 д (C*H*$_2$Cl, 2H, *J* 7.3, 1.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -5.28 и -5.34 (CH_3), 15.0 (*C*HI), 28.7 (*C*HN), 30.80 (*C*H_2N), 47.74 (*C*H_2Cl).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.98.

Диметилбис(1-(фенилсульфонил)азиридин-2-ил)силан, 96a.

Масло. 21%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2961, 2904, 2256, 1589, 1447, 1320, 1258, 1206, 1163, 1083, 1066, 905, 841, 798, 737, 589.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.05 с (CH_3, 6H, минорный *R,S*-диастереомер), -0.07 и -0.09 с (CH_3, 6H, основной (*R,R*+*S,S*)-диастереомер), 1.90 д.тр (C*H*N, 1H, *J* 8.6, 5.7 Гц), 2.06 д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 5.7, 2.8 Гц), 2.62 д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 8.6, 2.8 Гц), 7.54 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц), 7.63 тр (*n*-C*H*, 1H, *J* 7.8 Гц), 7.92 д (*o*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.1 (CH_3, минорный *R,S*-диастереомер), -1.37 и 1.42 (CH_3, основной (*R,R*+*S,S*)-диастереомер), 29.4 (*C*HNH), 30.2 (*C*H_2N), 128.0 ($C_м$), 129.0 (C_o), 133.5 (C_n), 138.0 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 3.66.

3,5-Дииодо-4,4-диметил-1-(фенилсульфонил)-1,4-азасилинан, 97a.

Белые кристаллы, т. пл. 155°C. 4%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2960, 1451, 1335, 1249, 1161, 1097, 1039, 785, 570.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.26 с (CH_3, 3H), 0.41 с (CH_3, 3H), 2.97 тр (CH^AN, 2H, *J* 13.4 Гц), 3.34 д.д (CH^BN, 2H, *J* 13.4, 6.1 Гц), 4.33 д.д (C*H*I, 2H, *J* 13.4, 6.1 Гц), 7.54 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.3 Гц), 7.61 тр (*п*-C*H*, 1H, *J* 7.3 Гц), 7.78 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 7.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.4 и -5.8 (CH_3), 6.9 (*C*HI), 52.6 (*C*H_2N), 126.7 ($C_м$), 129.4 ($C_о$), 133.0 ($C_п$), 139.3 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.91.

Найдено, %: C, 27.30; H, 3.27; N, 2.53; I, 48.68; S, 6.01; Si, 5.24. $C_{12}H_{17}I_2NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 27.65; H, 3.29; N, 2.69; I, 48.69; S, 6.15; Si, 5.39.

Реакция тозиламида с диметилдивинилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 1.53 г (9 ммоль) тозиламида и 4.02 г (27 ммоль) NaI в 70 мл MeCN добавляли 1 г (9 ммоль) диметилдивинилсилана. Реакцию проводили и обрабатывали, как указано выше. Светло-желтый остаток (3.65 г) помещали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали теми же элюентами, что и выше. Из гексанового элюата выделяли 0.65 г (27%) соединения **90**, затем 0.11 г (3%) диастереомерной смеси соединения **91**. Из эфир-гексана выделили смесь кристаллов и светло-желтого масла, которую промывали эфиром, отделив тем самым кристаллы (0.12 г, (4%) 3,5-дииодо-4,4-диметил-1-тозил-1,4-азасилинана **97b)** от маслообразной части. Масло очищали на колонке с мелким силикагелем, используя в качестве элюентов гексан, эфир и смесь гексан-эфир 1:1, выделив 0.13 г (7%) 2-(диметил(винил)силил)-1-тозилазиридин **94b** в виде бесцветного масла. Из эфирного элюата была получена маслянистая смесь двух продуктов, которую повторно разделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя гексаном и смесью гексан-эфир 1:1, выделив 0.80 г (29%) 2-[(2-хлор-1-йодэтил)диметилсилил]-1-тозилазиридина **95b** и 0.21 г (15%) 2-(диметил[1-(тозилазиридин-2-ил) силил] -1-тозилазиридина **96b** в виде бесцветных масел.

2-(Диметил(винил)силил)-1-тозилазиридин, 94b.

Масло. 7%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2961, 1597, 1406, 1325, 1254, 1205, 1160, 1091, 1014, 955, 905, 835, 811, 703.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.02 с (C*H*$_3$, 3H), -0.01 с (C*H*$_3$, 3H), 1.95 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.4, 5.8 Гц), 2.07 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.8 Гц), 2.45 с (CH_3Ph, 3H), 2.67 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.5 Гц), 5.67 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 18.0, 6.2 Гц), 5.92 д.д (=C*H*, 1H, *J* 18.0, 14.4 Гц), 5.96 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 14.7, 6.2 Гц), 7.33 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.81 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -5.6 (CH_3), -5.4 (CH_3), 21.5 (CH_3Ph), 29.1 (*C*H_2N), 30.3 (*C*HN), 128.1 (C$_{о}$), 129.5 (C$_{м}$), 134.1 (=*C*H_2), 134.6 (C$_{и}$), 135.1 (=*C*H),144.3 (C$_{п}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: -6.56.

Найдено, %: C, 55.41; H, 6.77; N, 4.92; S, 11.31; Si, 9.90. $C_{13}H_{19}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 55.48; H, 6.80; N, 4.98; S, 11.39; Si, 9.98.

2-(2-Хлор-1-йодэтил)диметилсилил)-1-тозилазиридин, 95b.

Масло. 29%.

ИК спектр, ν, см-1: 3284, 2958, 1593, 1406, 1326, 1160, 1088, 906, 815.

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 0.09 с (CH3, 3H), 0.16 с (CH3, 3H), 2.15-2.10 м (CH2N, 2H), 2.46 с (CH3Ph, 3H), 2.69 д (CHN, 1H, J 8.5 Гц), 3.38-3.32 м (CHI, 1H), 3.87-3.76 м (CH2Cl, 2H), 7.35 д (м-CH, 2H, J 8.1 Гц), 7.82 д (о-CH, 2H, J 8.1 Гц).

Спектр ЯМР 13C, CDCl3, δ, м.д.: -4.4 и -5.8 (CH3), 15.16 (CHI), 21.59 (CH3Ph), 28.05 (CHN), 30.65 (CH2N), 47.72 (CH2Cl), 128.2 (Co), 129.7 (Cm), 143.6 (Ci), 144.8 (Cp).

Спектр ЯМР 29Si, CDCl3, δ, м.д.: 5.61.

Найдено, %: C, 35.15; H, 4.31; N 3.13; I, 28.33; S, 7.03; Si, 6.28. C13H19ClINO2SSi. Вычислено, %: C, 35.18; H, 4.32; N, 3.16; I, 28.59; S, 7.23; Si, 6.33.

Минорный диастереомер:

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 2.44 с (CH3Ph, 3H), 2.18-2.15 м (CH2N, 2H), 0.17 с (CH3, 3H), 0.06 с (CH3, 3H).

Спектр ЯМР 13C, CDCl3, δ, м.д.: -5.1 и -5.5 (CH3), 15.28 (CHI), 21.46 (CH3Ph), 28.46 (CHN), 30.62 (CH2N), 47.81 (CH2Cl).

Спектр ЯМР 29Si, CDCl3, δ, м.д.: 5.69.

Диметилбис(1-тозилазиридин-2-ил)силан, 96b.

Масло. 15%.

ИК спектр, ν, см-1: 2960, 1593, 1401, 1323, 1258, 1161, 1084, 906, 800.

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 7.80 д (о-CH, 2H, J 7.8 Гц), 7.34 д (м-CH, 2H, J 7.8 Гц), 2.59 (dd, CHBN, J 8.6, 2.0 Гц, 1H), 2.45 (s, CH3Ph, 3H), 2.04 (d, CHAN, J 5.8 Гц, 1H), 1.88 (dtr, CHN, J 8.6, 5.8 Гц, 1H), -0.04 (s, CH3, 3H).

Спектр ЯМР 13C, CDCl3, δ, м.д.: -1.33 и 1.37 (CH3 в (R,R+S,S)-диастереомере), -2.1 (CH3 в R,S-диастереомере), 21.6 (CH3Ph), 29.3 (CHNH), 30.2 (CH2N), 128.1 (Cм), 129.6 (Co), 144.4 (Cи), 135.1 (Cп).

Спектр ЯМР 29Si, CDCl3, δ, м.д.: 3.72.

Найдено, %: C, 53.26; H, 5.79; N, 6.21; S, 14.19; Si, 6.22. C20H26N2O4S2Si. Вычислено, %: C, 53.30; H, 5.82; N, 6.22; S, 14.23; Si, 6.23.

3,5-Дииодо-4,4-диметил-1-тозил-1,4-азасилинан, 97b.

Белые кристаллы, т. пл. 169 °C. 4%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2960, 2922, 1596, 1455, 1337, 1158, 1097, 1038, 923, 813, 779, 546.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 7.66 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.3 Гц), 7.33 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.3 Гц), 4.31 д.д (C*H*I, 2H, *J* 12.4, 5.9 Гц), 3.34 д.д (dd, $CH^{B}N$, *J* 13.0, 5.9 Гц, 2H), 2.94 (tr, $CH^{A}N$, *J* 13.0 Гц, 2H), 2.44 (s, CH_3Ph, 3H), 0.40 (s, CH_3, 3H), 0.26 (s, CH_3, 3H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.4 и -5.8 (CH_3), 7.0 (*C*HI), 21.5 (CH_3Ph), 52.6 (*C*H_2N), 126.8 ($C_{м}$), 130.0 ($C_{о}$), 136.2 ($C_{п}$), 143.9 ($C_{и}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.47.

Найдено, %: C, 29.10; H, 3.50; N, 2.57; I, 47.22; S, 5.89; Si, 5.21. $C_{13}H_{19}I_2NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 29.17; H, 3.58; N, 2.62; I, 47.42; S, 5.99; Si, 5.25.

Реакция n-хлорбензолсульфонамида с диметилдивинилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 3.42 г (18 ммоль) *n*-хлорбензолсульфонамида и 8.04 г (54 ммоль) NaI в 70 мл MeCN добавляли 2 г (18 ммоль) диметилдивинилсилана. Реакцию проводили, как указано выше. Светло-желтый остаток (6,83 г) помещали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали аналогично. Из гексанового элюата выделяли 0.70 г (14%) соединения **90**, затем 0.11 г (3%) смеси диастереомеров соединения **91**. Из гексанового элюата выделили белые кристаллы (0.30 г, 4%), который оказались 1-(4-хлорфенилсульфонил)-3,5-дииодо-4,4-диметил-1,4-азасилинаном **97c**. Из эфир-гексанового элюата получали светло-желтое масло, которое очищали на колонке с силикагелем, элюируя смесью гексан и гексан-эфир 1:1, выделив 3.84 г (55%) 2-[(2-хлор-1)иодоэтил)диметилсилил]-1-(4-хлорфенилсульфонил)азиридина **95c** в виде бесцветного масла. Из эфирного элюата получали желтое масло, которое дополнительно очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесь гексан, эфиром, гексан-эфиром 1:1, выделив 0.41 г (11%) 1-(4-хлорфенилсульфонил)-2-([1-(4-хлорфенилсульфонил)азиридин-2-ил]диметилсилил)азиридина **96c** в виде бесцветного масла.

2-(Диметил(винил)силил)-1-((4-хлорфенил)сульфонил)азиридин, 94c.

Из фракции, содержащей **95c** в качестве основного компонента.

ЯМР-выход 45%.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: –0.01 с (CH_3, 3H), 0.05 с (CH_3, 3H), 2.02–1.95 м (C*H*N, 1H), 5.67 д.д (CH=, 1H, *J* 19.1, 5.0 Гц), 6.0–5.84 м (=CH_2, 2H),

7.56–7.47 м (*о*-C*H*, 2H), 7.91–7.85 м (*м*-C*H*, 2H); сигналы CH_2 азиридинового кольца перекрываются с соответствующими сигналами **95c**.

2-((2-Хлор-1-йодэтил)диметилсилил)-1-((4-хлорфенил)сульфонил) азиридин, 95c.

Масло. 55%.

ИК спектр, ν, см-1: 3290, 3090, 2962, 2255, 1581, 1475, 1397, 1327, 1257, 1206, 1162, 1089, 904, 798, 674.

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 0.11 с (CH3, 3H), 0.17 с (CH3, 3H), 2.15 д.д (CHHN, 1H, J 5.8, 1.5 Гц), 2.22 д.д.д (CHHN, 1H, J 10.9, 5.4, 5.8 Гц), 2.71 д.д (CHI, 1H, J 8.5, 1.5 Гц), 3.38 кв (CHHCl, 1H, J 7.1 Гц), 3.88 д.д (CHHCl, 1H, J 7.1, 3.7 Гц), 7.54 д (м-CH, 2H, J 8.6 Гц), 7.88 д (о-CH, 2H, J 8.6 Гц).

Спектр ЯМР 13C, CDCl3, δ, м.д.: -4.3 и -6.0 (CH3), 14.64 (CHI), 28.56 (CHN), 31.15 (CH2N), 47.68 (CH2Cl), 129.4 (Cм), 129.6 (Cо), 136.08 (Cи), 140.36 (Cп).

Спектр ЯМР 29Si, CDCl3, δ, м.д.: 5.71.

Найдено, %: C, 31.00; H, 3.45; N, 3.01; I, 27.30; S, 6.86; Si, 6.02. C12H16Cl2INO2SSi. Вычислено, %: C, 31.05; H, 3.47; N, 3.02; I, 27.34; S, 6.91; Si, 6.05.

Минорный диастереомер:

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 0.06 с (CH3, 3H), 0.17 с (CH3, 3H).

Спектр ЯМР 13C, CDCl3, δ, м.д.: -5.24 и -5.32 (CH3), 14.75 (CHI), 28.95 (CHN), 31.04 (CH2N), 47.60 (CH2Cl), 136.15 (Cи), 140.34 (Cп).

Спектр ЯМР 29Si, CDCl3, δ, м.д.: 5.83.

Диметил(бис((4-хлорфенил)сульфонил)азиридин-2-ил)силан, 96c.

Масло. 11%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3286, 3092, 2961, 1581, 1475, 1396, 1327, 1163, 1090, 903, 833, 795, 762, 673, 626 $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.09 с (CH_3, 3H), -0.13 с (CH_3, 3H), 1.94 тр.д (C*H*N, 1H, *J* 8.0, 6.1 Гц), 2.09 д (CH^{A}N, 1H, *J* 5.9 Гц), 2.58 д (CH^{B}N, 1H, *J* 8.6 Гц), 7.51 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.5 Гц), 7.84 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -7.1 и -7.4 (CH_3), 27.1 (*C*HN), 30.58 (*C*H_2N), 129.3 ($C_{м}$), 129.4 ($C_{о}$), 136.1 ($C_{и}$), 140.3 ($C_{п}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.55.

Найдено, %: C, 43.96; H, 4.08; N, 5.67; S, 12.99; Si, 5.66. $C_{18}H_{20}Cl_2N_2O_4S_2Si$. Вычислено, %: C, 43.99; H, 4.10; N, 5.70; S, 13.05; Si, 5.71.

Минорный диастереомер.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.14 с (CH_3, 3H), 1.94 тр.д (C*H*N, 1H, *J* 8.0, 6.1 Гц), 2.04 д (CH^{A}N, 1H, *J* 5.8 Гц), 2.58 д (CH^{B}N, 1H, *J* 8.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -7.5 (CH_3), 27.5 (*C*HN), 30.49 (*C*H_2N).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.31.

3,5-Дииодо-4,4-диметил-1-((4-хлорфенил)сульфонил)-1,4-азасилинан, 97c.

Белые кристаллы, т. пл. 205 °C. 2%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2919, 1649, 1579, 1474, 1342, 1248, 1156, 1092, 1032, 927, 839, 778.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.27 с (CH_3, 3H), 0.42 с (CH_3, 3H), 2.97 тр (CH^{A}N, 2H, *J* 13.2 Гц), 3.34 д.д (CH^{B}N, 2H, *J* 13.2, 5.5 Гц), 4.29 д.д (C*H*I, 2H, *J* 12.6, 5.5 Гц), 7.51 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.6 Гц), 7.72 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.4 и -5.8 (CH_3), 6.6 (*C*HI), 52.6 (*C*H_2N), 128.2 ($C_{м}$), 129.7 ($C_{о}$), 137.7 ($C_{и}$), 139.6 ($C_{п}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.30.

Найдено, %: C, 25.91; H, 2.88; N, 2.50; I, 45.59; S, 5.69; Si, 5.01. $C_{12}H_{16}ClI_2NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 25.94; H, 2.90; N, 2.52; I, 45.68; S, 5.77; Si, 5.05.

Реакция п-нитробензолсульфонамида с диметилдивинилсиланом в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 1.80 г (9 ммоль) *п*-нитробензолсульфонамида и 4.02 г (27 ммоль) NaI в 70 мл MeCN добавляли 1 г (9 ммоль) диметилдивинилсилана. Реакцию проводили и обрабатывали, как указано выше. Светло-желтый остаток (4.46 г) помещали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали теми же элюентами, что и выше. Из гексанового элюата выделяли 0.55 г (23%) соединения **90**, затем 0.12 г (3%) смеси диастереомеров соединения **91**. Далее из гексанового элюата выделяли белые кристаллы 3,5-дийодо-4,4-диметил-1-(4-нитрофенилсульфонил)-1,4-азасилинана **97d** (0.07 г, 2.4%). Из смеси эфир-гексан выделяли светло-желтый порошок, который очищали хроматографированием на колонке с силикагелем (элюенты - гексан и гексан-эфир 1:1), выделив 0.87 г (54%) 2- [диметил(винил)силил]-1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридин **94d**. Из эфирного раствора выделили желтый порошок, который дополнительно очищали на колонке с силикагелем (элюенты – гексан, гексан-эфир 1:1)выделив 0.29 г (12%) 2-[(2-хлор-1-йодэтил)диметилсилил]-1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридин **95d**.

2-(Диметил(винил)силил)-1-((4-нитрофенил)сульфонил)азиридин, 94d.

Белые кристаллы, т. пл. 96 °С. 54%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3286, 3107, 2964, 1939, 1605, 1532, 1405, 1346, 1309, 1254, 1206, 1165, 1093, 1012, 957.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.02 с (CH_3, 3H), 0.03 с (CH_3, 3H), 2.12 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.1, 5.9 Гц), 2.16 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.9, 0.7 Гц), 2.77 д.д (C*H*HN, 1H, *J* 8.2, 0.67 Гц), 5.70 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 19.3, 4.5 Гц), 5.91 д.д (=C*H*, 1H, *J* 19.3, 14.6 Гц), 5.98 д.д (=C*H*H, 1H, *J* 14.6, 4.5 Гц), 8.13 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц), 8.39 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -5.6 и -5.7 (CH_3), 30.2 (CH_2N), 31.1 (*C*HN), 124.1 ($C_м$), 129.3 ($C_о$), 134.0 (=*C*H_2), 134.4 (=*C*H), 144.0 ($C_и$), 150.5 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: -6.35.

Найдено, %: C, 46.10; H, 5.12; N, 8.94; S, 10.21; Si, 8.95. $C_{12}H_{16}N_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 46.13; H, 5.16; N, 8.97; S, 10.26; Si, 8.99.

2-((2-Хлор-1-йодэтил)диметилсилил)-1-((4-нитрофенил)сульфонил) азиридин, 95d.

Белые кристаллы, т. пл. 97 °C. 12%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3106, 2958, 1608, 1532, 1346, 1309, 1164, 1091, 904, 849, 796, 747.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.15 с (CH_3, 3H), 0.19 с (CH_3, 3H), 2.12 д.д (CH*H*N, 1H, *J* 5.8, 1.5 Гц), 2.37 д.д.д (C*H*HN, 1H, *J* 8.5, 5.8, 1.5 Гц), 2.79 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.5, 1.5 Гц), 3.93 д.д (C*H*I, 1H, *J* 7.0, 5.5 Гц), 3.89 д.д (CH*H*Cl, 1H, *J* 11.6, 5.5 Гц), 3.93 д.д (C*H*HCl, 1H, *J* 11.6, 7.0 Гц), 8.17 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.6 Гц), 8.42 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.1 и -6.0 (CH_3), 14.05 (*C*HI), 29.28 (*C*HN), 31.84 (*C*H_2N), 47.47 (*C*H_2Cl), 124.3 ($C_м$), 129.5 ($C_о$), 143.5 ($C_и$), 150.7 ($C_п$),

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.88.

Найдено, %: C, 30.33; H, 3.39; N 5.88; I, 26.68; S, 6.68; Si, 5.89. $C_{12}H_{16}ClIN_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 30.36; H, 3.40; Cl, 7.47; I, 26.73; N, 5.90; S, 6.75; Si, 5.92.

Минорный диастереомер:

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.13 с (CH_3, 3H), 0.20 с (CH_3, 3H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -5.0 и -5.4 (CH_3), 14.16 (*C*HI), 29.67 (*C*HN), 31.66 (*C*H_2N), 47.53 (*C*H_2Cl).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 6.03.

Диметил(бис((4-нитрофенилсульфонил)азиридин-2-ил)силан, 96d.

Масло.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д., сигналы из реакционной смеси: -0.03 с (CH_3, 3H), 8.42-8.37 м (*о*-C*H*, 2H), 8.17-8.12 м (*м*-C*H*, 2H), 2.70-2.65 м (CH^BN, 1H), 2.22-2.18 м (CH^AN, 1H), 2.14-2.11 м (C*H*N, 1H).

3,5-Дииодо-4,4-диметил-1-((4-нитрофенил)сульфонил)-1,4-азасилинан, 97d.

Белые кристаллы, т. пл. 244 °С. 2%.

ИК спектр, ν, см-1: 3102, 2922, 1736, 1523, 1459, 1345, 1161, 1096, 1037, 785, 593.

Спектр ЯМР 1H, CDCl3, δ, м.д.: 8.38 д (м-CH, 2H, J 8.6 Гц), 7.97 д (о-CH, 2H, J 8.6 Гц), 4.31 д.д (CHI, 2H, J 12.6, 6.0 Гц), 3.36 д.д (CHBN, 2H, J 13.2, 6.0 Гц), 3.03 тр (CHAN, 2H, J 13.0 Гц), 0.40 с (CH3, 3H), 0.29 с (CH3, 3H),

Реакция п-нитробензолсульфонамида с (2-хлор-1-йодэтил)диметил (винил)силаном 90 в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 0.51 г (2.6 ммоль) *п*-нитробензол-сульфонамида и 1.15 г (7.6 ммоль) NaI в 50 мл MeCN добавляли 0.70 г (2.6 ммоль) (2-хлор-1-йодэтил) диметил(винил)силана **90**, смесь охлаждали до -30°С, далее добавляли по каплям 0.87 мл (7.6 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в темноте и в атмосфере аргона. Реакционную смесь выдерживали 1.5 ч при –30 ° С, затем 23 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли на вакууме, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали 60 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушат над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме, светло-желтый остаток (0.97 г) анализировали методом ЯМР-спектроскопии, который показалт присутствие продуктов **91** (37%), **96d** (16%) и 10% непрореагировавшего продукта **90** (выходы приведены на основе данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H).

Реакция п-нитробензолсульфонамида с 2-(диметил(винил)силил)-1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридином 94d в системе t-BuOCl + NaI.

К раствору 0.26 г (1.3 ммоль) *п*-нитробензолсульфонамида и 0.58 г (3.8 ммоль) NaI в 50 мл MeCN добавляли 0.40 г (1.3 ммоль) 2-[диметил(винил) силил]-1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридина **94d**. Смесь охлаждали до -30° С и по каплям добавляли 0.44 мл (3.8 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в темноте и в атмосфере аргона. Реакционную смесь выдерживали 1.5 ч при

–30°C, затем 23 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли на вакууме, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали 60 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли на вакууме. Выделили 0.55 г светло-желтого остатка, который анализировали методом ЯМР-спектроскопии, показавшей присутствие продуктов **95d** (80%) и 2-(диметил[1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридин-2-ил]силил)-1-(4-нитрофенилсульфонил)азиридина **96d** (20%). Выходы приведены на основании данных ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H.

Реакция тозиламида с триметил(винил)силаном в различных окислительных системах. Оптимизация условий реакции. $PhI(OAc)_2$.

К раствору 1.00 г (5.8 ммоль) тозиламида и 1.88 г (5.8 ммоль) $PhI(OAc)_2$ в 60 мл CH_2Cl_2 добавляли 0.85 мл (5.8 ммоль) триметил(винил)силана и смесь выдерживали в течение 20 ч при комнатной температуре. После завершения CH_2Cl_2 удаляли на вакууме, остаток (2.56 г) загружали в колонку с силикагелем и последовательно элюировали гексаном, гексаном-эфиром 1:1, эфиром. Были выделены непрореагировавший тозиламид, йодбензол и уксусная кислота.

N-Бромсукцинимид. К раствору 1.00 г (5.8 ммоль) тозиламида и 1.04 г (5.8 ммоль) NBS в 60 мл CH_2Cl_2 добавляли 0.85 мл (5.8 ммоль) триметил(винил)силана. Смесь выдерживали в течение 20 часов при комнатной температуре. После завершения CH_2Cl_2 удаляли на вакууме, остаток (2.86 г) растворяли в 70 мл эфира, сукцинимид отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток (2.45 г) разделяли на колонке с силикагелем с гексаном и гексаном-эфиром (1:1) в качестве элюентов. Из элюата гексана выделяли 0.11 г (7%) (1,2-дибромэтил)триметилсилана **98** в виде бесцветной жидкости, а из элюата гексан-эфир (1:1) 1.80 г (88%) белых кристаллов N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)тозиламида **99d**.

При других молярных соотношениях триметил(винил)силан :NBS:$TsNH_2$ реакцию проводили и обрабатывали аналогичным образом; выходы продуктов **98** и **99d** приведены в таблице 25.

(1,2-дибромэтил)триметилсилан, 98.

Масло. Выходы см. в таблице 25.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2955, 2900, 1516, 1415, 1254, 1121, 1099, 1027, 845, 759, 705, 630, 596, 535.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.22 с (CH_3, 9H), 3.38 д.д (C*H*, 1H, *J* 10.4, 4.5 Гц), 3.71 д.д (CH*H*, 1H, *J* 10.9, 10.4 Гц), 3.98 д.д (C*H*H, 1H, *J* 10.9, 4.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.5 (CH_3), 36.4 (*C*HBr), 42.8 (*C*H_2Br).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.02.

Найдено, %: C, 23.01; H, 4.59; Br, 60.98; Si, 10.74. $C_5H_{12}Br_2Si$. Вычислено, %: C, 23.09; H, 4.65; Br, 61.45; Si, 10.80.

PhI(OAc)$_2$+NBS. К раствору 1.00 г (5.8 ммоль) тозиламида, 1.04 г (5.8 ммоль) NBS и 0.94 г (2.9 ммоль) $PhI(OAc)_2$ в 60 мл CH_2Cl_2 0.85 мл (5.8 ммоль) триметил(винил)силана. После этого смесь выдерживали в течение 20 ч при комнатной температуре и обрабатывали, как указано выше. Остаток (3.49 г) разделяли колоночной хроматографией, последовательно элюируя гексаном и гексаном-эфиром 1:1. Из гексана было выделено 0.36 г иодбензола в виде бесцветной жидкости, а из смеси гексан-эфир было получено 1.94 г (95%) **99d** в виде белого твердого вещества, идентичного ранее выделенному.

Реакция трифламида с триметил(винил)силаном в дихлорэтане в присутствии PhI(OAc)$_2$/I$_2$/K$_2$CO$_3$.

К раствору 2.01 г (14 ммоль) трифламида в 80 мл дихлорэтана добавляли 3.86 г (28 ммоль) K_2CO_3, затем через 10 мин добавляли 4.83 г (15 ммоль) $PhI(OAc)_2$ и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого добавляли 1.45 мл (10 ммоль) триметил(винил)силана и 1.27 г (5 ммоль) I_2, нерастворившиеся остатки отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток (3.67 г) отделяли колоночной

хроматографией с последовательным элюированием гексаном и смесью гексан-эфир 1:1. Из гексанового раствора было выделено 0.60 г йодбензола, а из гексан-эфирной части – 1.55 г (63%) 2-йод-2-(триметилсилил)этилацетата **104** и 0.73 г (20%) N-(2-)-йод-2- (триметилсилилэтил)трифламида **105** в виде светло-желтых жидкостей.

2-йод-2-(триметилсилил)этилацетат, 104.

Масло. 63%.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.19 с ($3CH_3$, 9H), 2.09 с (CH_3, 3H), 3.29 д.д (*CH*I, 1H, *J* 8.9, 5.1 Гц), 4.38-4.26 м (*CH_2*OAc, 2H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -1.9 (CH_3), 15.2 (CHI), 21.0 (*CH_3*C(O)), 67.1 (*CH_2*OAc), 170.9 (C=O).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.89.

Найдено, %: C, C, 29.30; H, 5.15; I, 43.98; Si, 9.66. $C_7H_{15}IO_2Si$. Вычислено, %: C, 29.38; H, 5.28; I, 44.34; Si, 9.81.

N-[2-йод-2-(триметилсилил)этил]трифламид, 105.

Масло. 20%.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.20 с (CH_3, 9H), 3.21 д.д (C*H*I, 1H, *J* 11.1, 3.3 Гц), 3.45 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 14.6, 11.1, 4.2 Гц), 3.65 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 14.6, 6.9, 3.3 Гц), 5.82 тр (NH, 1H, *J* 4.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.3 (CH_3), 19.7 (CHI), 48.1 (CH_2NH), 119.6 кв (CF_3, *J* 321.1 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.2.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 6.47.

Найдено, %: C, 19.14; H, 3.33; N, 3.70; F, 15.03; I, 33.25; S, 8.45; Si, 7.39. $C_6H_{13}F_3INO_2SSi$. Вычислено, %: C, 19.21; H, 3.49; N, 3.73; F, 15.19; I, 33.82; S, 8.55; Si, 7.49.

Реакция сульфонамидов с триметил (винил) силаном 1 в присутствии NBS в CH_2Cl_2. Общая процедура.

К раствору сульфонамида и NBS в 70 мл CH_2Cl_2 добавляли триметил (винил) силан 1, смесь выдерживали в течение 20 часов при комнатной температуре. После завершения реакции CH_2Cl_2 удаляли на вакууме, остаток растворяли в 70 мл эфира, сукцинимид отфильтровывали, фильтрат также удаляли на вакууме, остаток разделяли колоночной хроматографией, последовательно элюируя гексаном и смесью гексан-эфир 1:1. Из гексанового раствора выделили продукт **98** (в виде масла), из гексан-эфирного - соответствующий N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил) сульфонамид **99** (в виде белого твердого вещества). Выходы приведены в таблице 26.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)трифламид, 99a.

Масло. 85%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3309, 2960, 1741, 1546, 1428, 1374, 1231, 1196, 1146, 1074, 1026, 967, 848, 760, 722, 612, 479.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.19 с ($3CH_3$, 9H), 3.34 д.д (C*H*Br, 1H, *J* 11.1, 2.6 Гц), 3.48 д.д.д (CH^AN, 1H, *J* 14.3, 11.1, 3.1 Гц), 3.78 д.д.д (CH^BN, 1H, *J* 14.3, 6.4, 2.6 Гц), 5.53 д.д (NH, 1H, *J* 6.4, 3.1 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.2 (CH_3), 42.4 (CHBr), 47.6 (CH_2N), 119.5 кв (CF_3, *J* 321.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.2.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.17.

Найдено, %: C, 21.91; H, 3.85; N, 4.22; F, 17.00; Br, 24.10; S, 9.67; Si, 8.49. $C_6H_{13}BrF_3NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 21.96; H, 3.99; N, 4.27; F, 17.36; Br, 24.34; S, 9.77; Si, 8.56.

N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)метансульфонамид, 99b.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 82 °C. 48%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3304, 3025, 2962, 1732, 1521, 1409, 1311, 1252, 1172, 1145, 1083, 1024, 980, 844, 757, 698, 618, 518.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.17 с (CH_3, 9H), 3.00 с (CH_3, 3H), 3.31 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 12.9, 10.6, 4.2 Гц), 3.38 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.6, 1.6 Гц), 3.63 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 12.9, 7.0, 1.6 Гц), 5.08 уш.с (NH, 1H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.95 (CH_3), 40.8 (CH_3SO_2), 43.1(*C*HBr), 46.5 (*C*H_2N).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.02.

Найдено, %: C, 26.21; H, 5.75; N, 5.03; Br, 29.00; S, 11.59; Si, 10.18. $C_6H_{16}BrNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 26.28; H, 5.88; N, 5.11; Br, 29.14; S, 11.69; Si, 10.24.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)бензолсульфонамид, 99c.

Масло. 81%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3283, 3065, 2957, 2904, 2867, 1445, 1413, 1327, 1253, 1162, 1090, 1020, 845, 755, 726, 691, 586, 501 см$^{-1}$.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.12 с (CH_3, 9H), 3.17 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 12.5, 10.5, 3.4 Гц), 3.23 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.5, 1.6 Гц), 3.49 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 12.5, 7.2, 1.6 Гц), 5.01 уш. д.д (NH, 1H, *J* 7.2, 3.4 Гц), 7.53 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц), 7.60 тр (*п*-C*H*, 1H, *J* 7.8 Гц), 7.88 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 7.88 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.0 (CH_3), 42.4 (*C*HBr), 46.3 (*C*H_2N), 126.9 ($C_{м}$), 129.1 ($C_{о}$), 132.7 ($C_{п}$), 139.8 ($C_{и}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.01.

Найдено, %: C, 39.20; H, 5.33; N, 4.09; Br, 23.52; S, 9.48; Si, 8.28. $C_{11}H_{18}BrNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 39.28; H, 5.39; N, 4.16; Br, 23.76; S, 9.53; Si, 8.35.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)тозиламид, 99d.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 86 °C. Выходы см. в таблице 25.

IR: 3284, 2956, 2926, 2863, 1735, 1644, 1598, 1516, 1413, 1329, 1253, 1160, 1089, 1019, 968, 845, 758, 666, 552, 504 см$^{-1}$.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.12 с (CH_3, 9H), 2.44 с (CH_3Ph, 3H), 3.15 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 13.3, 10.3, 3.9 Гц), 3.24 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.3, 2.4 Гц), 3.47

д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 13.3, 8.0, 2.4 Гц), 4.92 уш. д.д (NH, 1H, *J* 8.0, 3.9 Гц), 7.33 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.75 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.9 (CH_3), 21.5 (CH_3Ph), 42.7(*C*HBr), 46.3 (*C*H_2N), 127.0 (C_o), 129.8 ($C_м$), 136.8 ($C_и$), 143.6 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.99.

HRMS (ESI). Найдено: $[M+H]^+$ 350.0254; Вычислено $[M+H]^+$ для $C_{12}H_{21}BrNO_2SSi$: 350.0246.

Найдено, %: C, 41.10; H, 5.68; N, 3.88; Br, 20.96; S, 9.02; Si, 7.79. $C_{12}H_{20}BrNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 41.14; H, 5.75; N, 4.00; Br, 22.81; S, 9.15; Si, 8.02.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)-4-метоксибензолсульфонамид, 99e.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 106 °C. 72%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3279, 2955, 2847, 1739, 1596, 1499, 1453, 1412, 1328, 1257, 1155, 1091, 1024, 840, 757, 673, 560.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.13 с (CH_3, 9H), 3.14 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 13.5, 10.3, 3.9 Гц), 3.24 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.3, 2.6 Гц), 3.45 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 13.5, 7.6, 2.6 Гц), 3.88 с (CH_3O, 3H), 4.89 уш. д.д (NH, 1H, *J* 7.6, 3.9 Гц), 6.99 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.9 Гц), 7.80 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.9 (CH_3), 42.5 (*C*HBr), 46.2 (*C*H_2N), 55.5 (MeO), 114.2 ($C_м$), 129.1 ($C_о$), 131.3 ($C_и$), 162.9 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.00.

Найдено, %: C, 39.32; H, 5.46; N, 3.80; Br, 21.63; S, 8.67; Si, 7.61. $C_{12}H_{20}BrNO_3SSi$. Вычислено, %: C, 39.34; H, 5.50; N, 3.82; Br, 21.81; S, 8.75; Si, 7.67.

N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)-4-хлорбензолсульфонамид, 99f.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 105 °C. 74%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3282, 3092, 2957, 2906, 1582, 1475, 1409, 1332, 1254, 1163, 1089, 1013, 966, 844, 755, 702, 625, 569, 482.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.13 с (CH_3, 9H), 3.16 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 13.4, 10.3, 4.0 Гц), 3.25 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.3, 2.5 Гц), 3.48 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 13.4, 7.6, 2.5 Гц), 5.07 уш. д.д (NH, 1H, *J* 7.1, 4.0 Гц), 7.50 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.5 Гц), 7.81 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.0 (CH_3), 42.2 (*C*HBr), 46.3 (*C*H_2N), 128.4 ($C_{о}$), 129.4 ($C_{м}$), 138.3 ($C_{п}$), 139.1 ($C_{и}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.03.

Вычислено, %: C, 35.63; H, 4.62; N, 3.78; Br, 21.55; Cl, 9.56; S, 8.65; Si, 7.57. Найдено, %: C, 35.61; H, 4.60; N, 3.77; Br, 21.47; Cl, 9.45; S, 8.59; Si, 7.51. $C_{11}H_{17}BrClNO_2SSi$.

4-Бром-N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)бензолсульфонамид, 99g.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 85 °C. 79%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3284, 3090, 2956, 1574, 1469, 1414, 1332, 1254, 1163, 1087, 1009, 964, 846, 741, 701, 612, 568, 505, 418.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.14 с (CH_3, 9H), 3.16 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 13.4, 10.3, 3.9 Гц), 3.26 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.3, 2.5 Гц), 3.49 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 13.4, 7.1, 2.5 Гц), 4.99 уш.д.д (NH, 1H, *J* 7.1, 3.9 Гц), 7.68 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.74 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.0 (CH_3), 42.3 (*C*HBr), 46.3 (*C*H_2N), 127.7 ($C_{п}$), 128.5 ($C_{о}$), 132.3 ($C_{м}$), 138.8 ($C_{и}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.03.

Найдено, %: C, 31.79; H, 4.11; N, 3.35; Br, 38.22; S, 7.64; Si, 6.66. $C_{11}H_{17}Br_2NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 31.82; H, 4.13; N, 3.37; Br, 38.49; S, 7.72; Si, 6.76.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)-4-нитробензолсульфонамид, 99h.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 162 °C. 76%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3284, 3113, 2957, 1607, 1528, 1415, 1346, 1311, 1252, 1167, 1088, 1014, 846, 736, 689, 613, 568, 523, 460.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.15 с (CH_3, 9H), 3.21 д.д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 12.8, 10.7, 3.6 Гц), 3.27 д.д (CHBr, 1H, *J* 10.7, 1.6 Гц), 3.56 д.д.д (CH^{B}N, 1H, *J* 12.8, 7.4, 1.6 Гц), 5.17 уш.д.д (NH, 1H, *J* 7.4, 3.6 Гц), 8.07 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 8.38 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.0 (CH_3), 42.4 (*C*HBr), 46.5 (*C*H_2N), 124.5 ($C_м$), 128.2 (C_o), 145.8 (C_n), 150.1 (C_i).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.86.

Найдено, %: C, 34.64; H, 4.43; N, 7.30; Br, 20.78; S, 8.39; Si, 7.27. $C_{11}H_{17}BrN_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 34.65; H, 4.49; N, 7.35; Br, 20.95; S, 8.41; Si, 7.37.

Реакция сульфонамидов с триметил(винил)силаном в присутствии NBS в растворе MeCN, i-PrCN или PhCN. Общая процедура.

К раствору сульфонамида и NBS в 70 мл MeCN, *i*-PrCN или PhCN добавляют триметил(винил)силан, смесь выдерживают в течение 20 часов при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 70 мл эфира, сукцинимид отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток последовательно обрабатывали колоночной хроматографией гексаном, смесью гексан-эфир 1:1, и эфиром в качестве элюентов. Из гексана было выделено соединение **98**, из смеси гексан-эфир - соответствующее соединение **99**, а из эфира - амидин **107**.

N-(2-Бром-2-(триметилсилил)этил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид, 107.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 73 °C. 81%.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3333, 2958, 1583, 1556, 1427, 1354, 1323, 1255, 1210, 1137, 1053, 917, 846, 776, 742, 657, 594, 473.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.19 с (CH_3, 9H), 2.53 с (C*H*$_3$C=N, 3H), 3.39 м (CH_2, 2H), 4.15 д.д (C*H*Br, 1H, *J* 13.4, 6.8 Гц), 6.47 уш.с (CHN*H*, 1H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.28 (CH_3), 22.0 (*C*H_3-C=N), 40.2 (*C*HBr), 45.9 (*C*H_2N), 119.3 кв (CF_3, *J* 319.5 Гц), 168.7 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –79.2.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 5.34.

Найдено, %: C, 25.99; H, 4.32; N, 7.55; F, 15.29; Br, 21.44; S, 8.59; Si, 7.49. $C_8H_{16}BrF_3N_2O_2SSi$. Вычислено, %: C, 26.02; H, 4.37; N, 7.59; F, 15.43; Br, 21.64; S, 8.68; Si, 7.61.

Реакция сульфонамидов с триметил(винил)силаном в присутствии NBS в ТГФ. Общая процедура.

К раствору сульфонамида и NBS в 70 мл ТГФ добавляли триметил(винил)силан, смесь выдерживали в течение 20 часов при комнатной температуре. После завершения реакции ТГФ удаляли на вакууме, остаток растворяли в 70 мл эфира, сукцинимид отфильтровывали, фильтрат концентрировали, остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии, последовательно элюируя гексаном и гексаном-эфиром 1:1. Из гексана выделили соединение **98** и (1-бром-2-(4-бромбутокси)этил)триметилсилан **109** в виде бесцветных жидкостей, из гексан-эфира - N-(4-(2-бром-2-(триметил)этокси)бутил)сульфонамиды **108a**, **108d**, **108h** в виде желтых масел, кристаллизующихся при длительном хранении.

N-(4-(2-бром-2-(триметилсилил)этокси)бутил)трифламид, 108a.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 99 °C. 56%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3312, 2954, 2872, 2796, 1551, 1435, 1373, 1230, 1193, 1148, 1102, 989, 938, 848, 754, 699, 610, 499 $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 6.08 тр (NH, 1H, *J* 5.14 Гц), 3.82 д.д (1H, *J* 11.2, 3.4 Гц), 3.68 д.д (1H, *J* 11.2, 9.3 Гц), 3.55 д.тр (1H, *J* 9.7, 5.0 Гц), 3.48 д.тр (1H, *J* 9.7, 4.5 Гц), 3.35 м (3H), 1.72 м (4H), 0.14 с (CH_3, 9H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.69 (CH_3), 26.5, 27.7, 40.1, 44.1, 70.4, 73.0, 119.7 кв (CF_3, *J* 321.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –77.3.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.14.

Найдено, %: C, 31.22; H, 5.49; N, 3.60; F, 14.63; Br, 20.58; S, 8.27; Si, 7.24. $C_{10}H_{21}BrF_3NO_2SSi$. Вычислено, %: %: C, 31.25; H, 5.51; N, 3.64; F, 14.83; Br, 20.79; S, 8.34; Si, 7.31.

N-(4-(2-Бром-2-(триметилсилил)этокси)бутил)-4-метилбензолсульфонамид, 108d.

Масло. 55%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3283, 2951, 2866, 1599, 1449, 1425, 1327, 1250, 1159, 1099, 847, 753, 697, 666, 552 $см^{-1}$.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 7.75 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.29 д (*м*-C*H*, *J* 8.2 Гц), 4.90 уш.тр (NH, 1H, *J* 5.8 Гц), 3.76 д.д (1H, *J* 10.9, 3.8 Гц), 3.65 д.д (1H, *J* 10.9, 8.8 Гц), 3.37 м (3H), 2.97 м (2H), 2.42 с (CH_3, 3H), 1.58 м (4H), 0.14 с (CH_3, 9H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.5 (CH_3), 21.5, 26.7, 26.8, 41.1, 43.1, 70.3, 72.9, 127.1 (C_o), 129.7 ($C_м$), 137.1 ($C_и$), 143.2 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 3.86.

Найдено, %: C, 47.25; H, 6.90; N, 3.42; Br, 19.59; S, 7.77; Si, 6.86. $C_{16}H_{28}BrNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 47.28; H, 6.94; N, 3.45; Br, 19.66; S, 7.89; Si, 6.91.

N-(4-(2-Бром-2-(триметилсилил)этокси)бутил)-4-нитробензолсульфонамид, 108h.

Масло. 77%.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3293, 3106, 2951, 2866, 1606, 1531, 1473, 1421, 1348, 1313, 1251, 1164, 1100, 850, 740, 689, 614, 559.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.13 с (CH_3, 9H), 1.62 м (4H), 3.06 м (2H), 3.36 м (1H), 3.40 м (1H), 3.46 м (1H), 3.65 д.д (1H, *J* 11.1, 9.8 Гц), 3.77 д.д (1H, *J* 11.1, 3.5 Гц), 5.45 уш.тр (NH, 1H, *J* 5.8 Гц), 8.06 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц), 8.34 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц, 2H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.6 (CH_3), 26.7, 27.0, 41.3, 43.1, 70.2, 72.1, 124.3 ($C_м$), 128.3 (C_o), 146.2 ($C_п$), 149.9 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.08.

Найдено, %: C, 41.15; H, 5.74; N, 6.37; Br, 18.15; S, 7.30; Si, 6.40. $C_{15}H_{25}BrN_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 41.19; H, 5.76; N, 6.40; Br, 18.27; S, 7.33; Si, 6.42.

1-Бром-2-(4-бромбутокси)этил)триметилсилан, 109.

Бесцветная жидкость. Выходы см. в таблице 28.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2951, 2862, 2790, 1469, 1445, 1359, 1251, 1112, 1051, 940, 847, 755, 699, 639, 560.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.15 с (CH_3, 9H), 1.75 м (C*H*$_2$O, 2H), 1.98 м (C*H*$_2$Br, 2H), 3.37 д.д (C*H*Br, 1H, *J* 7.9, 4.1 Гц), 3.48 м (CH_2CH_2, 4H), 3.72 д.д (CH^{A}N, 1H, *J* 10.9, 7.9 Гц), 3.80 д.д (CH^{B}O, 1H, *J* 10.9, 4.1 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.42 (CH_3), 28.2, 29.7, 33.8, 41.0, 69.9, 73.0,

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.24.

Вычислено, %: C, 34.19; H, 6.38; Br, 50.55; Si, 8.88. Найдено, %: C, 34.15; H, 6.31; Br, 50.08; Si, 8.77. $C_9H_{20}Br_2Si$.

Реакция N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)сульфонамидов с K_2CO_3 в MeCN.

К раствору (0.37–0.55 ммоль) N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил) сульфонамидов **108** в 5 мл MeCN добавляли двойной молярный избыток K_2CO_3, смесь перемешивали в течение 7 часов при комнатной температуре. температура. После завершения реакции смесь отфильтровывали, удаляли растворитель, остаток сушили в вакууме, выделив соответствующие N-сульфонил-2-(триметилсилил)азиридины **110** с выходомами 95–99% (см. Таблицу 29), за исключением реакции с производным трифламида 3a, который дает только продукты осмоления.

1-(Метилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110b.

Масло.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3019, 2957, 2903, 1732, 1579, 1413, 1318, 1252, 1209, 1152, 1076, 955, 909, 848, 815, 784, 701, 648, 518.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.09 с (CH_3, 9H), 1.93 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.5, 5.9 Гц), 2.07 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.9 Гц), 2.59 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.5 Гц), 3.01 с (CH_3, 3H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.5 (CH_3), 29.4 (*C*HN), 29.9 (*C*H_2N), 39.3 (CH_3).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.77.

Найдено, %: C, 37.22; H, 7.76; N, 7.18; S, 16.48; Si, 14.50. $C_6H_{15}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 37.27; H, 7.82; N, 7.24; S, 16.58; Si, 14.53.

1-(Фенилсульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110c.

Масло.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2957, 1448, 1321, 1252, 1207, 1162, 1091, 954, 904, 846, 738, 690, 662, 595, 542 см$^{-1}$;

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.11 с (CH_3, 9H), 2.07 д.д (C*H*N, 2H, *J* 8.7, 5.8 Гц), 2.47 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.8 Гц), 2.69 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.7 Гц), 7.52 тр (*м*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц), 7.61тр (*п*-C*H*, 1H, *J* 7.8 Гц), 7.92 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 7.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.9 (CH_3), 29.9 (*C*HN), 30.2 (*C*H_2N), 127.8 ($C_м$), 128.8 ($C_о$), 133.3 ($C_п$), 138.0 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.44.

Найдено, %: C, 51.70; H, 6.56; N, 5.45; S, 12.49; Si, 10.94. $C_{11}H_{17}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 51.73; H, 6.71; N, 5.48; S, 12.55; Si, 11.00.

1-Тозил-2-(триметилсилил)азиридин, 110d.

Масло.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2958, 2900, 1921, 1598, 1494, 1451, 1408, 1323, 1299, 1253, 1208, 1158, 1094, 954, 905, 847, 815, 758, 700, 656, 557, 494.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.12 с (CH_3, 3H), 1.87 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.7, 5.8 Гц), 2.03 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.8 Гц), 2.40 с (CH_3Ph, 3H), 2.63 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.7 Гц), 7.30 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.78 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -4.1 (CH_3), 21.2 (CH_3Ph), 29.5 (*C*H_2N), 30.0 (*C*HN), 127.7 (C_o), 129.2 ($C_м$), 134.7 ($C_и$), 144.0 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.49.

Найдено, %: C, 53.45; H, 7.08; N, 5.20; S, 11.84; Si, 10.40. $C_{12}H_{19}NO_2SSi$. Вычислено, %: C, 53.49; H, 7.11; N, 5.20; S, 11.90; Si, 10.42.

1-((4-Метоксифенил)сульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110e.

Масло.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3074, 2957, 2903, 2844, 1907, 1730, 1594, 1498, 1461, 1414, 1322, 1259, 1207, 1155, 1097, 1025, 954, 905, 844, 812, 758, 699, 657, 566.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.1 с (CH_3, 3H), 1.85 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.5, 5.9 Гц), 2.04 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.9 Гц), 2.63 д (C*H*HN, 1H *J* 8.5 Гц), 3.86 с (CH_3O, 3H), 6.98 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц), 7.84 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.7 (CH_3), 29.9 (*C*H_2N), 30.3 (*C*HN), 55.7 (MeO), 114.1 ($C_м$), 129.7 ($C_и$), 130.3 (C_o), 163.6 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.48.

Вычислено, %: C, 50.49; H, 6.71; N, 4.91; S, 11.23; Si, 9.84. Найдено, %: C, 50.50; H, 6.71; N, 4.90; O, 16.82; S, 11.23; Si, 9.84. $C_6H_{15}NO_2SSi$.

1-((4-Хлорфенил)сульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110f.

Масло.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3092, 2958, 1582, 1475, 1396, 1327, 1253, 1208, 1163, 1091, 1014, 954, 905, 846, 761, 707, 673, 626, 544, 482.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.09 с (CH_3, 9H), 1.93 д.д (CHN, 1H, *J* 8.6, 5.8 Гц), 2.06 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.8 Гц), 2.66 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.6 Гц), 7.49 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.4 Гц), 7.85 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.9 (CH_3), 30.2 (*C*HN), 30.5 (*C*H_2N), 129.1 ($C_и$), 129.4 (C_o), 136.6 ($C_и$), 139.7 ($C_п$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.71.

Найдено, %: C, 45.37; H, 5.41; N, 4.46; S, 11.03; Si, 9.57; Cl, 12.19. $C_{11}H_{16}ClNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 45.58; H, 5.56; N, 4.83; S, 11.06; Si, 9.69; Cl, 12.23.

1-((4-Бромфенил)сульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110g.

Масло.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3090, 2957, 2900, 1647, 1574, 1468, 1390, 1327, 1252, 1208, 1162, 1091, 1070, 1010, 954, 905, 846, 755, 704, 668, 616, 586, 543, 416.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.06 с (CH_3, 9H), 1.97 д.д (CHN, 1H, *J* 8.4, 5.9 Гц), 2.09 д (CH*H*N, 1H, *J* 5.9 Гц), 2.69 д (C*H*HN, 1H, *J* 8.4 Гц), 7.69 д (*м*-C*H* 2H, *J* 8.5 Гц), 7.81 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.6 (CH_3), 30.6 (*C*HN), 30.8 (*C*H_2N), 128.6 ($C_п$), 129.7 ($C_о$), 132.3 ($C_м$), 137.5 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.71.

Найдено, %: C, 39.51; H, 4.80; N, 4.17; Br, 23.76; S, 9.55; Si, 8.38. $C_{11}H_{16}BrNO_2SSi$. Вычислено, %: C, 39.52; H, 4.82; N, 4.19; Br, 23.90; S, 9.59; Si, 8.40.

1-((4-Нитрофенил)сульфонил)-2-(триметилсилил)азиридин, 110h.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 128 °C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3102, 2957, 1606, 1527, 1404, 1305, 1249, 1210, 1170, 1090, 955, 896, 845, 752, 687, 613, 539, 459.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: -0.04 с (CH_3, 3H), 2.09 д.д (C*H*N, 1H, *J* 8.5, 6.0 Гц), 2.15 д (C*H*HN, 1H *J* 6.0 Гц), 2.76 д (CH*H*N, 1H, *J* 8.5 Гц), 8.15 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.7 Гц), 8.39 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.7 (CH_3), 31.1 (*C*HN), 31.3 (*C*H_2N), 124.2 ($C_м$), 129.4 ($C_о$), 144.2 ($C_п$), 150.6 ($C_и$).

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.90.

Найдено, %: C, 43.95; H, 5.30; N, 9.31; S, 10.60; Si, 9.29. $C_{11}H_{16}N_2O_4SSi$. Вычислено, %: C, 43.98; H, 5.37; N, 9.33; S, 10.67; Si, 9.35.

Реакция N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)тозиламида 108d с Et_3N в CH_2Cl_2.

К раствору 0.14 г (0.40 ммоль) соединения **108d** в 5 мл CH_2Cl_2 добавляли 0.17 мл (1.2 ммоль) Et_3N. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч при 0°С. После завершения реакции растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили на вакууме, выделив 0.01 г (9%) азиридина **110d**. Увеличение времени реакции до 15 ч и температуры от 0°С до комнатной температуры позволило получить продукт **110d** с выходом 90%.

Реакция N- (2-бром-2-(триметилсилил)этил)аренсульфонамидов 108 с t-BuOK в ТГФ.

К раствору (0.4-0.5 ммоль) N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил) сульфонамида **108c** или **108d** в 5 мл ТГФ добавляли эквимолярное количество t-BuOK, смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. После завершения реакции смесь помещалии в колонку с силикагелем для удаления остатков t-BuOK и нерастворимых примесей. Затем растворитель удаляли на роторном испарителе и остаток сушили на вакууме выделив N-(2-бромэтил) бензолсульфонамиды **111c** или **111d** с высокими выходами (см. Таблицу 29).

Проведенная аналогичным образом реакция других N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил))сульфонамидов **108b**, **e-h** с t-BuOK дает соответствующие N-сульфонил-2-(триметилсилил)азиридины **110** с почти количественным выходом (см. таблицу 29). Однако с производным трифламида **108a** образуются только продукты осмоления.

N-(2-Бромэтил)бензолсульфонамид, 111c.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 96°С.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 3.39-3.43 м ($2CH_2$, 4H), 5.11 уш.с (NH, 1H), 7.54-7.58 м (*о*-C*H*, 2H), 7.60-7.64 м (*п*-C*H*, 1H), 7.90 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 31.4 (CH_2Br), 44.5 (CH_2NH), 126.9 ($C_м$), 129.3 ($C_о$), 132.9 ($C_п$), 139.8 ($C_и$).

Вычислено, %: C, 36.38; H, 3.82; N, 5.30; S, 12.14; Br, 30.25; Найдено, %: C, 36.33; H, 3.78; N, 5.26; S, 12.02; Br, 30.01. $C_8H_{10}BrNO_2S$.

N-(2-Бромэтил)тозиламид, 111d.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 96°C. .

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.46 с (CH_3, 3H), 3.40 - 3.35 м ($2CH_2$, 4H), 4.96 уш.с (NH, 1H), 7.34 д (*о*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц), 7.78 д (*м*-C*H*, 2H, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 21.5 (CH_3), 31.7 (CH_2Br), 44.5 (CH_2NH), 127.0 ($C_м$), 129.9 ($C_о$), 136.9 ($C_п$), 143.8 ($C_и$).

Найдено, %: C, 38.80; H, 4.33; N, 4.99; S, 11.42; Br, 28.20. $C_9H_{12}BrNO_2S$. Вычислено, %: C, 38.86; H, 4.35; N, 5.04; S, 11.53; Br, 28.73.

Реакция N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидина 107 с K_2CO_3 в MeCN.

К раствору 0.15 г (0.41 ммоль) N-(2-бром-2-(триметилсилил)этил)-N'-(трифтор)ацетамидина **107** в 5 мл MeCN добавляли 0.11 г (0.81 ммоль) K_2CO_3, смесь перемешивали в течение 15 ч при комнатной температуре. После завершения образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток сушили на вакууме, выделив 0.11 г (96%) 2-метил-1-(триформетилсульфонил)-5-(триметилсилил)-4,5-дигидро-1H-имидазола **113**.

2-Метил-1-(трифторметилсульфонил)-5-(триметилсилил)-4,5-дигидро-*1H*-имидазол, 113.

Масло.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2959, 2879, 1673, 1400, 1233, 1201, 1154, 1089, 1053, 988, 961, 917, 849, 758, 668, 615, 581, 536.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.11 с (CH_3, 9H), 2.25 с (CH_3C=N, 3H), 3.82 м (CH_2, 2H), 4.05 м (C*H*, 1H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -3.8 (CH_3), 16.7 (CH_3-C=N), 53.8 (*C*HN), 56.1 (CH_2N), 120.2 кв (CF_3, *J* 325.9 Гц), 154.8 (C=N).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –73.8.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.63.

Найдено, %: C, 33.28; H, 5.23; N, 9.70; S, 11.06; Si, 9.68; F, 19.65. $C_8H_{15}F_3N_2O_2SSi$. Вычислено, %: C, 33.32; H, 5.24; N, 9.71; S, 11.12; Si, 9.74; F, 19.77.

Реакция N-(4-(2-бром-2-(триметилсилил)этокси)бутил) сульфонамида 108a с K_2CO_3 в MeCN.

К раствору 0.14 г (0.35 ммоль) N-(4-(2-бром-2-(триметилсилил)этокси) бутил)трифламида **108a** в 5 мл MeCN добавляли двукратный избыток K_2CO_3, смесь перемешивали в течение 15 ч при комнатной температуре. После завершения реакции образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе и остаток сушили в вакууме, выделив 0.11 г (98.6%) N-трифтор-3-(триметилсилил)-1,4-оксазокана **114**.

Реакции с **108d** и **108h** проводили аналогично, но ^1H ЯМР-спектры неочищенных остатков после удаления растворителя показали присутствие только сигналов непрореагировавших N-(4-(2-бром-2-(триметилсилил) этокси)бутил)сульфонамидов **108d** или **108h** без следов соответствующих 1,4-оксазоканов.

4-((Трифторметилсульфонил)-3-(триметилсилил)-1,4-оксазокан, 114.

Масло.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2948, 2864, 1640, 1455, 1366, 1248, 1199, 1154, 1087, 988, 910, 845, 745, 699, 614, 503.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 0.15 с (CH_3, 9H), 1.56 м (m, 4H), 3.03 тр (*J* 5.5 Гц, 2H), 3.46 м (3H), 3.68 д.д (*J* 11.3, 9.6 Гц, 1H), 3.79 д.д (*J* 11.2, 3.3 Гц, 1H), 4.00 уш.с (1H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: -2.60 (CH_3), 27.0, 29.0, 41.4, 45.0, 70.8, 72.7, 122.0 кв (CF_3, *J* 321.4 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –76.7.

Спектр ЯМР ^{29}Si, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.09.

Найдено, %: C, 37.57; H, 6.26; N, 4.35; S, 10.00; Si, 8.71; F, 17.78. $C_{10}H_{20}F_3NO_3SSi$. Вычислено, %: %: C, 37.60; H, 6.31; N, 4.39; S, 10.04; Si, 8.79; F, 17.84.

3.6. Экспериментальная часть к Разделу 2.2.4. Взаимодействие трифторацетамида с алкенами или диенами в системе *t*-BuOCl+NaI

Взаимодействие трифторацетамида 115 со стиролом.

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 2.05 мл (18 ммоль) стирола в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6,10 мл (53 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (5.57 г) очищали на колонке с силикагелем, последовательно элюируя гексаном, эфиром-гексаном (1:1) и эфиром. Получили 4.80 г (79%) N-(2-иод-1-фенилэтил)трифторацетамид **116**, который перекристаллизовывали из CH_2Cl_2.

***N*-(2-Иод-1-фенилэтил)трифторацетамид, 116.**

Бесцветные кристаллы, т. пл. 109°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3324, 3088, 3035, 2972, 2951, 2913, 1699, 1553, 1496, 1455, 1365, 1216, 1182, 1076, 999, 885, 804, 762, 729, 702, 655, 599, 573, 498.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 3.54 д.д (CH^A, *J* 10.7, 7.1 Гц, 1H), 3.58 д.д (CH^B, *J* 10.7, 5.9 Гц, 1H), 5.14 д.д (CH, *J* 13.8, 7.0 Гц, 1H), 7.00 д (NH, *J* 5.5 Гц, 1H), 7.29 м (CH, 3H), 7.40 м (CH, 2H).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.7 (ICH_2), 54.9 (*C*HNH), 116.0 (CF_3, *J* 288.5 Гц), 126.5 ($C^м$), 129.2 (C^o), 129.5 (C^n), 138.1 (C^u), 157.0 кв (*J* 37.6 Гц, C=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.36.

Найдено, %: C, 35.02; H, 2.53; N, 3.98; I 37.10; F 16.56. $C_{10}H_9F_3INO$. Вычислено, %: C, 35.01; H, 2.64; N, 4.08; I 36.99; F 16.61.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с 4-хлорстиролом.

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 2.2 мл (18 ммоль) 4-хлорстирола в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (5.3 г) очищали на колонке с силикагелем, последовательно элюируя гексаном, эфиром-гексаном (1:1) и эфиром.

Было получено 3.35 г (49%) *N*-(1-(4-Хлорфенил-2-иодэтил)трифторацетамида **117**, который перекристаллизовывали из CH_2Cl_2.

N-(1-(4-Хлорфенил-2-иодэтил)трифторацетамид, 117.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 117°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3296, 3103, 3036, 2953, 2923, 1707, 1562, 1492, 1409, 1368, 1327, 1221, 1187, 1165, 1091, 1014, 963, 906, 888, 832, 726, 676, 588, 528, 449.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 3.50 д.д (1H, *J* 10.8, 7.3 Гц, CH^A), 3.54 д.д (1H, *J* 10.7, 5.8 Гц, CH^B), 5.09 д.д (1H, , *J* 13.5, 7.0 Hz, CH), 7.04 д (1H, *J* 5.9 Гц, NH), 7.22 д (2H, *J* 8.3 Гц, CH), 7.36 д (2H, *J* 8.3 Гц, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 8.2 (ICH_2), 54.3 (*C*HNH), 116.0 (CF_3, *J* 288.1 Гц), 127.9 ($C^м$), 129.7 (C^o), 135.1 (C^n), 136.7 (C^u), 157.1 (q, *J* 37.6 Гц, *C*=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.91.

Найдено, %: C, 32.12; H, 2.35; N, 3.58; (Cl + I) 42.45; F 15.35. $C_{10}H_8ClF_3INO$. Вычислено, %: C, 31.81; H, 2.14; N, 3.71; Cl 9.39; I 33.61; F 15.10.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с винилциклогексаном.

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 2.2 мл (18 ммоль) 4-хлорстирола в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня,

растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (5.4 г) очищали на колонке с силикагелем, последовательно элюируя гексаном, эфиром-гексаном (1:1) и эфиром. Было получено 5.0 г (81%) N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамида **118**, который перекристаллизовывали из CH_2Cl_2.

N-(1-Циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамид, 118.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 144°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3282, 3108, 2923, 2848, 1701, 1562, 1447, 1419, 1370, 1279, 1231, 1211, 1182, 1164, 963, 906, 878, 727, 560, 523.

Спектр ЯМР ^1H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.13 м (6H, CH_2), 1.66 м (5H, CH, CH_2), 3.36 д.д (1H, *J* 10.8, 4.7 Гц, CH^A), 3.44 д.д (1H, *J* 10.8, 3.4 Гц, CH^B), 3.50 м (1H, CH), 6.26 д (1H, *J* 5.4 Гц, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 10.4 (*C*H_2I), 25.9 (4-*C*H_2), 26.0 (5-*C*H_2), 26.2 (3-*C*H_2), 29.1 (6-*C*H_2), 29.5 (2-*C*H_2), 41.7 (*C*H), 54.2 (*C*HN), 116.2 кв (*J* 288.2 Гц, CF_3), 157.2 кв (*J* 37.1 Гц, *C*=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.50.

Найдено, %: C, 34.31; H, 4.00; N, 3.97; I 36.59; F 16.74. $C_{10}H_8ClF_3INO$. Вычислено, %: C, 34.40; H, 4.33; N, 4.01; I 36.35; F 16.32.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с 2,5-диметилгексадиеном-2,4.

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 2.6 мл (18 ммоль) 2,5-диметилгексадиена-2,4 в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли и остаток (~ 6,3 г) очищали на колонке с силикагелем элюированием гексаном, эфиром-гексаном (1: 1) и чистым

эфиром. Получили N-(4-иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид **119** (4.9 g, 76%).

N-(4-Иод-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ил)трифторацетамид, 119.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 176 °C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3307, 3109, 2981, 2937, 2904, 2879, 1703, 1566, 1502, 1460, 1386, 1372, 1341, 1318, 1280, 1262, 1229, 1209, 1186, 1163, 1114, 1068, 995, 945, 923, 886, 843, 822, 775, 729, 704, 684, 619, 575, 542, 516, 430.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.13 с (3H, CH_3), 1.34 с (3H, CH_3), 1.40 с (3H, CH_3), 1.49 с (3H, CH_3), 4.01 д (1H, *J* 11.8 Гц, CHI), 4.63 д.д (1H, *J* 11.7, 9.6 Гц, C*H*N), 6.30 д (1H, *J* 7.9 Гц, N*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 24.91 (*C*H_3), 27.90 (*C*H_3), 28.83 (*C*H_3), 29.89 (*C*H_3), 34.46 (*C*HI), 65.78 (*C*HN), 80.37 (O*C*CHI, O*C*CHN), 116.10 кв (*J* 288.2 Гц, *C*F_3), 158.14 кв (*J* 37.3 Hz, *C*=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.90.

HRMS (ESI). Найдено: $[M–H]^+$ 364.0015. Вычислено $[M–H]^+$ 364.0021 для $C_{10}H_{14}F_3INO_2$.

Найдено, %: C, 32.51; H, 4.04; N, 3.66; I 35.09; F 15.52. $C_{10}H_{15}F_3INO_2$. Вычислено, %: C, 32.89; H, 4.14; N, 3.84; I 34.76; F 15.61.

Взаимодействие трифторацетамида с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле

К 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115** и 7,95 г (53 ммоль) NaI добавляют 80 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли 2 мл (18 ммоль) 2,3-диметилбута-1,3-диена 2, смесь охлаждали до –10 ° C и по каплям добавляли 6,1 мл (53 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 эфира, обрабатывали 80 мл водного $Na_2S_2O_3$ и экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли на вакууме, темно-коричневый остаток (~ 2,5 г) очищали на колонке с

силикагелем, элюирую гексаном, гексаном-эфиром 1:1, эфиром. Было получено 0,25 г (10%) N,N'-((2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)бис(трифторацетамида) **120**, который перекристаллизовывали из хлороформа. Остаток реакционной смеси дополнительно очищали на колонке с тонким силикагелем (очень медленно, 80 ч) с использованием тех же элюентов. Выделили 2.0 г (31%) N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамида **121**, который перекристаллизовывали из хлороформа.

N,N'-((2E)-2,3-диметилбут-2-ен-1,4-диил)бис(трифторацетамида), 120.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 152°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3323, 3094, 1703, 1557, 1344, 1279, 1211, 1180, 975, 827, 687, 623, 574, 517, 423.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.74 с (3H, CH_3), 3.91 д (2H, CH_2, *J* 5.6 Гц), 7.58 уш.с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 16.7 (CH_3), 43.0 (CH_2), 117.2 кв (CF_3, *J* 286.7 Гц), 129.5 (C), 157.9 кв (C=O, *J* 36.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –76.18.

Найдено, %: C 41.10; H 4.45; N 10.15. $C_{10}H_{12}F_6N_2O_2$ Вычислено, %: C 39.22; H 3.95; N 9.15.

N-(2,3-дигидрокси-4-иод-2,3-диметилбутил)трифторацетамида, 121.

Белые кристаллы, т. пл. 122°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3377, 3282, 3108, 2986, 1729, 1704, 1566, 1441, 1389, 1214, 1194, 1149, 1087, 1037, 954, 834, 746, 727, 700, 566, 525, 444.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 1.16 д (3H, 2-CH_3, *J* 0.5 Гц), 1.27 д (3H, 3-CH_3, *J* 0.5 Гц), 3.22 уш.с (1H, OH), 3.26 уш.с (1H, OH), 3.47 д.д.кв (1H, 2-CH^A, *J* 13.9, 4.9, 0.5 Гц), 3.52 д (1H, 4-CH^A, *J* 10.2 Гц), 3.53 д.д (1H, 2-CH^B, *J* 13.9, 7.2 Гц), 3.69 д.кв (1H, 4-CH^B, *J* 10.5, 1.1 Гц), 7.65 уш.с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 20.53 (CH_2I), 21.21 (2-CH_3), 23.77 (3-CH_3), 46.99 (NCH_2), 75.10 (2-C), 75.63 (3-C), 117.16 кв (CF_3, *J* 286.1 Гц), 157.96 кв (C=O, *J* 36.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{15}N, $CDCCl_3$, δ, м.д.: -–273.4.

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –76.30.

Найдено, %: C 27.49; H 3.83; N 4.10; F 17.15; I 37.77. $C_8H_{13}F_3INO_3$. Вычислено, %: C 27.06; H 3.69; N 3.94; F 16.05; I 35.74.

Взаимодействие трифторацетамида с транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиеном в присутствии t-BuOCl и NaI в ацетонитриле.

К 2.00 г (18 ммоль) трифторацетамида и 8.10 г (53 ммоль) NaI приливали 40 мл. MeCN. К этому раствору добавляли 1.82 г (9 ммоль) *транс*, *транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена в 50 мл $CHCl_3$, затем полученную смесь охлаждали до -10°C, после чего по каплям вливали 6.00 мл (53 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 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали его 80 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~4.63 г тёмно-коричневого остатка помещали на колонку с крупным силикагелем и элюировали гексаном для отделения смолообразных примесей, а смесью гексан-эфир=1:1, чистый эфир для выделения основных продуктов. Затем упаривали гексановый экстракт и получили 0.50 г (12%) 3-хлор-4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)пирролидина **124**. Выделенный смесью гексан-эфир желтоватый кристаллический остаток промывали хлороформом и получали 1.45 (52%) г *N,N′*-(фенилметандиил)бис(трифторацетамида) **123**. После этого оставшуюся эфирную вытяжку также упаривали и получали 1.00 г (34%) *N*-(2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил)трифторацетамида **125**, который перекристаллизовывали из хлороформа.

***N,N′*-(Фенилметандиил)бис(трифторацетамид), 123.**

Белый порошок, т. пл. 237°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3275, 1729, 1564, 1454, 1374, 1321, 1181, 1053, 890, 729, 689, 615.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 6.74 тр (1H, CH, *J* 7.6 Гц), 7.40-7.50 м (5H, Ph), 8.50 уш. д. (2H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 60.0 (CH), 116.5 кв (CF_3, *J* 288.8 Гц), 127.3 (C^{o}), 129.6 ($C^{м}$), 130.0 (C^{i}), 136.2 (C^{n}), 157.2 кв (C=O, *J* 38.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: -76.1.

Найдено, %: C, 43.03; H, 2.44; N, 8.81; F 30.20. $C_{11}H_8F_6N_2O_2$. Вычислено, %: C, 42.05; H, 2.57; N, 8.92; F, 36.28.

3-Хлор-4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)пирролидин, 124.

Белый порошок, т. пл. 168°C.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 4.64 д.д (1H, CHI, *J* 11.5, 2.1 Гц), 4.70 (1H, CHCl, *J* 7.2, 1.5 Гц), 5.40 д ($C^{2}HPh$, *J* 11.3 Гц), 5.57 д ($C^{5}HPh$, *J* 6.9 Гц), 7.34-7.52 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 44.9 (CHI), 63.0 (CHCl), 75.5 ($C^{5}Ph$), 90.0 ($C^{2}Ph$), 116.3 кв (CF_3, *J* 275.0 Гц), 126.0 ($C^{5}HC^{м}$), 127.6 ($C^{5}HC^{n}$), 128.7 ($C^{5}HC^{o}$), 129.2 ($C^{2}HC^{o}$), 129.4 ($C^{2}HC^{м}$), 129.6 ($C^{2}HC^{n}$), 137.4 ($C^{2}HC$-1), 140.8 ($C^{5}HC$-1), 155.8 кв (C=O, *J* 40.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: -69.7 (CF_3).

***N*-(2-гидрокси-1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил)трифторацетамида, 125.**

Белый порошок, т. пл. 161°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3387, 3317, 1698, 1555, 1451, 1336, 1182, 1058, 1018, 965, 887, 848, 747, 696, 554, 513.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 3.86 уш. с (1H, OH), 4.73 д.д. (1H, CHOH, *J* 13.8, 7.7 Гц), 4.90 (1H, CHNH, *J* 5.4 Гц), 6.31 д.д. (1H, CHCHOH, *J* 16.1, 7.3 Гц), 6.45 д (1H, CHPh, *J* 16.1 Гц), 7.21-7.50 м (10H, Ph), 7.71 д (1H, NH, *J* 6.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 58.9 (CHNH), 75.0 (CHOH), 115.9 кв (CF_3, *J* 291.3 Гц), 124.9 (CHCHOH), 127.0 ($C^{o}CHNH$), 127.2 ($C^{o}CH$=), 128.3

(C^{m}CHNH), 128.6 (C^{n}CHNH), 128.8 (C^{n}CH=), 129.4 (C^{m}CH=), 134.0 (CHPh), 137.2 (C-1CH=), 141.9 (C-1CHNH), 156.7 кв (C=O, *J* 37.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: -75.4 (CF_3).

Найдено, %: C, 63.50; H, 4.70; N, 3.16; F, 16.72. $C_{18}H_{16}F_3NO_2$. Вычислено, %: C, 64.47; H, 4.81; N, 4.18; F, 17.00.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с циклопентадиеном

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 1.5 мл (18 ммоль) циклопентадиена в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$.

Растворитель удаляли и остаток (4.05 г) делили на колонке с силикагелем путем последовательного элюирования гексаном, эфиром-гексаном (1: 1) и чистым эфиром. Полученный N-(5-иодоциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид **126** (3,82 г, 70%) перекристаллизовывали из CH_2Cl_2.

N-(5-иодоциклопент-2-ен-1-ил)трифторацетамид, 126.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 119 °C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3273, 3095, 2161, 1695, 1611, 1553, 1447, 1373, 1313, 1276, 1241, 1212, 1175, 1084, 1060, 1009, 939, 911, 868, 849, 823, 763, 748, 716, 671, 612, 526.

Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 2.81 д.д.д (1H, *J* 7.3, 3.8, 2.0 Гц, CH*H^{A}*), 3.21 д.д.д (1H, *J* 7.3, 3.8, 2.0 Гц, CH*H^{B}*), 4.1 д.тр (1H, *J* 7.3, 5.1 Гц, C*H*I), 5.25 тр (1H, *J* 6.1 Гц C*H*NH), 5.74 д.кв (1H, *J* 5.7, 1.9 Гц, 2-CH=), 6.06 д.кв (1H, *J* 5.8, 1.9 Гц, 3-C*H*=), 6.29 уш.с (1H, N*H*).

Спектр ЯМР ^{13}C, $CDCl_3$, δ, м.д.: 21.5 (*C*HI), 44.8 (*C*H$_2$), 67.4 (*C*HN), 117.2 кв (*J* 287.2 Гц, *C*F$_3$), 128.9 (2-*C*H=), 136.0 (3-*C*H=), 157.0 кв (*J* 36.67 Гц, *C*=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.: –75.50.

Найдено, %: C, 27.88; H, 2.12; N, 4.75; I 41.68; F 19.01. $C_7H_7F_3INO$. Вычислено, %: C, 27.56; H, 2.31; N, 4.59; I 41.60; F 18.68.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с циклогексадиеном

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 1.7 мл (18 ммоль) циклогексадиена-1.3 в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$. Растворитель удаляли и остаток (~ 5.1 г) делили на колонке с силикагелем элюированием гексаном, эфиром-гексаном (1:1) и чистым эфиром. Выделили N-(6-иодциклогекс-2-ен-1-ил)трифторацетамид **127** (4.8 г, 84%). Продукт перекристаллизовывали из CH_2Cl_2.

N-(6-иодциклогекс-2-ен-1-ил)трифторацетамид, 127.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 156 °C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3242, 3106, 2950, 2912, 2890, 2834, 2768, 2659, 1695, 1656, 1573, 1448, 1432, 1391, 1369, 1337, 1319, 1296, 1265, 1218, 1194, 1158, 1136, 1082, 1065, 1020, 976, 936, 905, 880, 844, 788, 766, 730, 710, 686, 620, 595, 537, 523, 487, 415.

Спектр ЯМР ^{1}H, CD_3CN, δ, м.д.: 2.23 м (4H, CH_2), 4.42 м (1H, CHI), 4.74 м (1H, CHNH), 5.49 д (1H, *J* 9.98 Гц, 2-CH=), 6.02 д (1H, *J* 9.87 Гц, 3-CH=), 7.81 уш. с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN,δ, м.д.: 26.4 (4-CH_2), 30.1 (CHI), 33.4 (5-CH_2), 55.6 (CHN), 117.2 кв (*J* 287.2 Гц, CF_3), 124.8 (2-CH=), 131.9 (3-CH=), 157.6 кв (*J* 37.0 Гц, C=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, $CDCl_3$, δ, м.д.:–76.06.

HRMS (ESI). Найдено: $[M–I]^+$ 192.0633. Вычислено: $[M–I]^+$ 192.0631 для $C_8H_9F_3NO$.

Найдено, %: 30.37; H, 3.09; N, 4.38; I 39.32; F 17.95. $C_8H_9F_3INO$. Вычислено, %: C, 30.12; H, 2.84; N, 4.39; I 39.77; F 17.86.

Взаимодействие трифторацетамида 115 с циклооктадиеном

К раствору 2 г (18 ммоль) трифторацетамида **115**, 7.95 г (53 ммоль) NaI и 2.2 мл (18 ммоль) циклооктадиена-1.3 в 80 мл MeCN по каплям добавляли 6.10 мл (53 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в атмосфере аргона в темноте и при охлаждение до –10 °C Смесь перемешивали в течение одного дня, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$ и сушили над $CaCl_2$.

Растворитель удаляли и остаток (~ 6.21 г) делили на колонке с силикагелем путем последовательного элюирования гексаном, эфиром-гексаном (1:1) и чистым эфиром. Выделили N-(3-гидрокси-2,8-дииодоциклооктил)трифторацетамид **128** (5.98 г, 68%). Продукт перекристаллизовывали из $CHCl_3$.

N-(3-гидрокси-2,8-дииодоциклооктил)трифторацетамид, 128.

Бесцветные кристаллы, т. пл. 153°C.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3308, 3116, 2930, 2857, 1702, 1628, 1562, 1454, 1297, 1209, 1181, 1167, 1115, 1077,955, 871, 840, 728, 643, 560.

Спектр ЯМР ^1H, CD_3CN, δ, м.д.: 1.78-1.68 м (4H, 5-CH_2, 6-CH_2), 2.29-2.25 м (1H, 8-H^A), 2.35-2.30 м (2H, 4-CH_2), 2.40-2.36 м (1H, 8-H^B), 3.77 уш.с (1H, OH), 3.91 д.д (1H, OCH, *J* 10.3, 4.9 Гц), 4.36 д.д.д (1H, NCH, *J* 11.9, 8.3, 4.9 Гц), 4.38 д.тр (1H, 3-CHI, *J* 10.3, 4.7 Гц), 4.61 д.тр (1H, 8-CHI, *J* 11.9, 4.6 Гц), 7.70 д (1H, NH, *J* 8.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C, CD_3CN, δ, м.д.: 26.3 (5-CH_2, 6-CH_2), 36.9 (7-CH_2), 26.4, 37.1 (4-CH_2), 38.4 (NCHI), 44.7 (OCHI), 56.9 (CHN), 73.8 (CHOH), 117.1 кв (*J* 287.1 Гц, CF_3), 157.7 кв(*J* 37.1 Гц, C=O).

Спектр ЯМР ^{19}F, CD_3CN, δ, м.д.: -76.08;

Спектр ЯМР ^{15}N, CD_3CN, δ, м.д.: -257.3.

Найдено, %: C, 24.58; H, 2.83; N, 2.67; I 52.07; F 11.38. $C_{10}H_{14}F_3I_2NO_2$.
Вычислено, %: C, 24.46; H, 2.87; N, 2.85; I 51.69; F 11.61.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное систематическое исследование реакций амидирования с участием трифламида, которое ярко демонстрирует его специфическую реакционную способность, в большинстве случаев резко отличающуюся от таковой для аренсульфонамидов.

2. В отличие от ранее изученных реакций конденсации трифламида с формальдегидом, взаимодействие в смеси этилацетата и серной кислоты реакция протекает с образованием исключительно гетероциклических продуктов как в двух-, так и в трехкомпонентном варианте.

3. Выявлена зависимость направления протекания конденсации трифламида и формальдегида с амидами дикарбоновых от числа метиленовых групп в амиде: оксамид дает, помимо продуктов трифламидометилирования по одной и обеим амидным группам, N-[(4,5-диоксо-1,3-оксазолидин-3-ил)метил]трифторметан-сульфонамид; малонамид - только 4,10-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,8,10-тетраазаспиро[5.5]-ундекан-1,7-дион, а с сукцинамидом реакция в серной кислоте приводит к N^{1},N^{4}-бис[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинамиду, а в смеси AcOEt\H_2SO_4 – N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]сукцинимиду.

4. Впервые изучено взаимодействие алкенов с трифламидом в окислительной системе t-BuOCl+NaI в MeCN. Реакции трифламида со стиролом и винилциклогексаном протекают с образованием 2,5- или 2,6-дизамещенных-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазинов, а также, для всех субстратов – линейных аддуктов окислительного трифламидирования.

5. На примере реакции трифламида с 1,5-гексадиеном продемонстрирован первый пример формирования 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанового скелета в одну препаративную стадию. Также, было показано, что взаимодействие аренсульфонамидов с 1,5-гексадиеном дает цис- и транс-изомеры 2,5-бис(иодметил)-1-(органилсульфонил)пирролидина.

6. Разработан эффективный подход к труднодоступным 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанам по реакции трифламида и 1,3-бутадиенов. Реакция является первым примером однореакторной сборки целевых структур. В отличие от этого, с аренсульфонамидами образуются исключительно продукты окислительного 1,4-присоединения, содержащие два аренсульфонамидных остатка в молекуле.

7. Показано, что реакции трифламида с циклическими диенами в присутствии окислительной системы (*t*-BuOCl+NaI) представляют собой присоединение по одной или обеим двойным связям субстрата. На примере реакции трифламида с 1,5-циклооктадиеном в системе (*t*-BuOCl + NaI) впервые осуществлена прямая сборка N-трифилзамещенного бициклононанового скелета и получены 2,5-дииод-9-(трифторметилсульфонил)-9-азабицикло[4.2.1]нонан и 2,5-дииодо-9-оксабицикло[4.2.1]нонан.

8. На примере окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена в впервые показано протекание скелетных перегруппировок с включением фрагментов растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты. Ранее в реакциях окислительного сульфонамидирования такие перегруппировки не были известны.

9. Впервые исследовано окислительное сульфонамидирование винилсиланов трифламидом и аренсульфонамидами, приводящее к продуктам галогенирования, галоаминирования, азиридинирования и гетероциклизации (1,4-азасилинаны, 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин). Направление реакции триметил(винил)силана с сульфонамидами, инициируемой N-бромсукцинимидом, зависит от природы растворителя и реагента. В CH_2Cl_2 образуются продукты бромсульфамидирования, а в ТГФ – N-(4-[2-бром-2-(триметилсилил)этокси]бутил)сульфонамиды. В ацетонитриле нефторированные сульфонамиды дают продукты бромсульфамидирования и дибромиды, тогда как с трифламидом образуется амидин.

10. Продемонстрировано, что реакции трифторацетамида с алкенами в окислительной системе (*t*-BuOCl + NaI) дают продукты иодамидирования, а с диенами – продукты галоген- и диамидирования, а также гетероциклизации. Сопоставление полученных результатов с таковыми для нефторированных карбоксамидов и трифламида ярко демонстрирует зависимость направления реакций от типа амидной функции.

11. Проведенное комплексное исследование существенно дополняет существующие представления о реакциях трифламида и сульфонамидов в целом с непредельными соединениями и вносит существенный вклад в синтетическую органическую и элементоорганическую химию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbate, F. Carbonic anhydrase inhibitors: E7070, a sulfonamide anticancer agent, potently inhibits cytosolic isozymes I and II, and transmembrane, tumor-associated isozyme IX / F. Abbate, A. Casini,T. Owa, A. Scozzafava, C. T. Supuran // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – V. 14, № 1. – P. 217-223.

2. Kachaeva, M. V. Design, synthesis and evaluation of novel sulfonamides as potential anticancer agents / M. V. Kachaeva, D. M. Hodyna, I. V. Semenyuta, S. G. Pilyo, V. M. Prokopenko, V. V. Kovalishyn, L. O. Metelytsia, V. S. Brovarets // Comput. Biol. Chem. – 2018. – V. 74. – P. 294-303.

3. Castaño, L. F. New chalcone-sulfonamide hybrids exhibiting anticancer and antituberculosis activity / L. F. Castaño, V. Cuartas, A. Bernal, A. Insuasty, J. Guzman, O. Vidal, V. Rubio, G. Puerto, P. Lukáč, V. Vimberg, G. Balíková-Novtoná, L. Vannucci, J. Janata, J. Quiroga, R. Abonia, M. Nogueras, J. Cobo, B. Insuasty // Eur. J. Med. Chem. – 2019. – V. 176. – P. 50-60.

4. Supuran, C. T. Carbonic anhydrases as targets for medicinal chemistry / C. T. Supuran, A. Scozzafava // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – V. 15, № 13. – P. 4336-50.

5. Supuran, C. T. Carbonic anhydrase inhibitors and their therapeutic potential / C. T. Supuran, A. Scozzafava // Expert Opin. Ther. Pat. – 2000. – V. 10, № 5. – P. 575-600.

6. Nocentini, A. Chapter 8 - Human carbonic anhydrases: tissue distribution, physiological role, and druggability. Carbonic Anhydrases: Biochemistry and Pharmacology of an Evergreen Pharmaceutical Target / A. Nocentini, W. A. Donald, C. T. Supuran // Elsevier Academic Press: London. – 2019. – P. 151-185.

7. Стерхова, И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфониламино)метана и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида / И. В. Стерхова, В. И. Мещеряков, Н. Н. Чипанина, В. А. Кухарева, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 613-620.

8. Суслова, Е. Н. N-(триметилсилилметил)трифторметансульфонамид / Е. Н. Суслова, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2012. – Т. 82, № 7. – С. 1214-1215.

9. Shainyan, B. A. Trifluoromethanesulfonamides and Related Compounds / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova // Chem. Rev. – 2013. – V. 113, № 1. – P. 699-733.

10. Wabnitz, T. C. A General, Brønsted Acid-Catalyzed Hetero-Michael Addition of Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Nucleophiles / T. C. Wabnitz, J. B. Spencer // Org. Lett. – 2003. – V. 5, № 12. – P. 2141-2144.

11. Croft, R. A. Structurally Divergent Lithium Catalyzed Friedel–Crafts Reactions on Oxetan-3-ols: Synthesis of 3,3-Diaryloxetanes and 2,3-Dihydrobenzofurans / R. A. Croft, J. J. Mousseau, C. Choi, J. A. Bull // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, № 45. – P. 16271-16276.

12. Jung, M. E. Trimethylaluminum–Triflimide Complexes for the Catalysis of Highly Hindered Diels–Alder Reactions / M. E. Jung, M. Guzaev // Org. Lett. – 2012. – V. 14, № 20. – P. 5169-5171.

13. Kano, T. One-pot cross double-Mannich reaction of acetaldehyde catalyzed by a binaphthyl-based amino sulfonamide / T. Kano, R. Sakamoto, Y. Yamaguchi, K. Itoh, K. Maruoka // Chem. Commun. – 2013. – V. 49, № 11. – P. 1118-1120.

14. Shyamsunder, A. Inhibiting Polysulfide Shuttle in Lithium–Sulfur Batteries through Low-Ion-Pairing Salts and a Triflamide Solvent/ A. Shyamsunder, W. Beichel, P. Klose, Q. Pang, H. Scherer, A. Hoffmann, G. K. Murphy, I. Krossing, L. F. Nazar // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – V. 56, № 22. – P. 6192-6197.

15. Цаугг, Г. α-Амидоалкилирование при атоме углерода / Г. Цаугг, В. Мартин // Органические реакции. – 1967. – V. 14. – P. 65-286.

16. Ahmed, M. G. Enamine chemistry. Part 27. The effect of additional α- and β-heteroatoms on the *p*π-conjugation and reactivity of enamines. Sub or super-enamines / M. G. Ahmed, S. A. Ahmed, P. W. Hickmott // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1980. – P. 2383-2386.

17. Dale, J. Condensation of Alkanediamines with Formaldehyde; Intramolecular Disproportionation of N-Hydroxymethyl Groups into N-Methyl and N-Formyl Groups / J. Dale, T. Sigvartsen // Acta. Chem. Scand. – 1991. – V. 45, № 1. – P. 10064-1070.

18. Katsura, Y. A convenient protective method for the 7-amino function on a cephem derivative in wittig vinylation / Y. Katsura, M. Aratani // Tetrahedron Letters. – 1994. – V. 35, № 51. – P. 9601-9604.

19. Сизова, Е. В. Производные 1,1,2,2-тетраминоэтана:III. Конденсация 2-(динитпрметилен)имидазолидин-4,5-диола с азотсодержащими нуклеофилами / Е.

В. Сизова, В. В. Сизов, И. В. Целинский // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 1235-1280.

20. Ищенко, М. А. Синтез нитросоединений через диалкиламиномалонаты / М. А. Ищенко, В. Д. Николаев, А. А. Соколов, С. В. Николаева // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 207-210.

21. Ищенко, М. А. Циклические нитразаэфиры 1,3-динитро-1,3-диазапропана / М. А. Ищенко, В. Д. Николаев, А. А. Соколов // ЖОрХ. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 480.

22. Ищенко, М. А. Формали и полиоксиметиленовые эфиры N-гидроксиметилнитраминов / М. А. Ищенко, В. Д. Николаев, А. А. Соколов // ЖОрХ. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1877-1880.

23. Ильясов, С. Г. Химия прозводных нитромочевины: 4. Реакции N,N'-нитромочевины с формальдегидом / С. Г. Ильясов, А. А. Лобанова, Н. И. Попов, Р. Р. Сатаев // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, № 12. – С. 1800-1804.

24. Лобанова, А. А. Химия прозводных нитромочевины: 2. Синтез нитрамида из N,N'-нитромочевины. Новые реакции нитрамида / А. А. Лобанова, С. Г. Ильясов, Н. И. Попов, Р. Р. Сатаев // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 11-16.

25. Kliegman, J. M. Glyoxal derivatives I: Conjugated aliphatic diimines from glyoxal and aliphatic primary amines / J. M. Kliegman, R. K. Barnes // Tetrahedron. – 1970. – V. 26, № 10. – P. 2555-2560.

26. Kliegman, J. M. Glyoxal derivatives. II. Reaction of glyoxal with aromatic primary amines / J. M. Kliegman, R. K. Barnes// J. Org. Chem. – 1970. – V. 35, № 9. – P. 3140-3143.

27. Whitfield, G. F. Clarification of the acid-catalyzed reaction of glyoxal with carbamate esters / G. F. Whitfield, R. Johnson, D. Swern // J. Org. Chem. – 1972. – V. 37, № 1. – P. 95-99.

28. Willer, R. L. New chemistry from the reaction of N,N'-disubstituted ethylenediamines with glyoxal: synthesis of 2-imidazolidinecarboxaldehydes and 1,4,6,9-tetraalkyl-1,4,6,9-tetraaza-5,10-dioxaperhydroanthracenes / R. L. Willer, D. W. Moore, C. K. Lowe-Ma, D. J. Vanderah // J. Org. Chem. – 1985. – V. 50, № 13. – P. 2368-2372.

29. Nielsen, A. T. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 3. Formation of 2,4,6,8-tetrabenzyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes from

formaldehyde, glyoxal, and benzylamines / A. T. Nielsen, R. A. Nissan, A. P. Chafin, R. D. Gilardi, C. F. George // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57, № 25. – P. 6756-6759.

30. Farnia, S. M. F. Novel reaction of aminopyridines with glyoxal and formaldehyde; synthesis of 4,8-di (N-aminopyridyl) 2,6-dioxa 4,8-diazabicyclo[3.3.0]octane, 6,8-di(N-aminopyridyl) 2,4-dioxa 6,8-diazabicyclo[3.3.0]octane and X-ray structural study of related 1,3-di(N-aminopyridyl) 4,5-dihydroxy imidazolidine /S. M. F. Farnia , A. Kakanejadifard, D. Soudbar // Tetrahedron. – 1997. – V. 53, № 7. – P. 2557-2564.

31. Ghandi, M. Evidences of some unusual behaviours of 2-aminothiazol and 2-aminobenzothiazol in reactions with formaldehyde and glyoxal / M. Ghandi, A. Olyaei // J. Heterocycl. Chem. – 2007. – V. 44, № 2. – P. 323-327.

32. Ильясов, С. Г. Химия производных нитромочевины: 3. Реакция N,N'-динитромочевин соснованиями / С. Г. Ильясов, А. А. Лобанова, Н. И. Попов, Р. Р. Сатаев // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, № 12. – С. 1793-1799.

33. Rajanarendar, E. Synthesis of 1,3,5-triazinane-2-thiones and 1,3,5-oxadiazinane-4-thiones with isoxazoles / E. Rajanarendar, A. S. R. Reddy, F. P. Shaik // Ind. J. of Chem. – 2010. – V. 49B, № 1. – P. 119-122.

34. Maenfisch, P. Thw discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid / P. Maenfisch, H. Huerlimann, A. Rindlisbacher, L. Gsell, H. Dettwiller, J. Haettenschwiller, E. Sieger, M. Walty // Pest. Manag. Sci. – 2001. – V. 57, № 1. – P. 165-176.

35. Einhorn, A. Ueber die N-Methylolverbindungen der Säureamide [Erste Abhandlung.] / A. Einhorn, E. Bischkopff, B. Szelinski, G. Schupp, E. Spröngerts, C. Ladisch, T. Mauermayer // Justus Liebigs Ann. Chem.. – 1905. – V. 343, № 2-3. – P. 207-305.

36. Wiedenfeld, D. Unexpected dimeric products from the amidomethylation of pentasubstituted benzenes / D. Wiedenfeld, M. A. Minton, V. N. Nesterov, D. R. Glass, C. L. Montoya // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 45, № 21. – P. 4023-4026.

37. Zaugg, H. E. α-Amidoalkylation at Carbon: Recent Advances - Part I / H. E. Zaugg// Synthesis. – 1984. – V. 1984, № 02. – P. 85-110.

38. Wiedenfeld, D. A General Synthesis of Quinone Ammonium Salts / D. Wiedenfeld, M. A. Minton, D. R. Glass, V. N. Nesterov, K. D. Nsamenang, D. Han // Synthesis. – 2005. – V. 2005, № 10. – P. 1611-1618.

39. Pastushok, V. N. Einhorn Reaction for the Synthesis of Aromatic Building Blocks for Macrocyclization / V. N. Pastushok, K. Hu, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley,A. V. Bordunov, N. G. Lukyanenko // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62, № 1. – P. 212-215.

40. Mitchell, A. R. Preparation of aminomethyl-polystyrene resin by direct amidomethylation / A. R. Mitchell, S. B. H. Kent, B. W. Erickson, R. B. Merrifield // Tetrahedron Lett. – 1976. – V. 17, № 42. – P. 3795-3798.

41. Martell, M. J. The 6-Deoxytetracyclines. VIII. Acylaminomethylamides / M. J. Martell, A. S. Ross, J. H. Boothe // J. Med. Chem. – 1967. – V. 10, № 3. – P. 485-486.

42. Herrera, F. A. Improved Synthesis of Symmetrical N,N'-Alkylidene Bisamides / F. A. Herrera, A. R. Martínez, A. T. Morales // Synthesis. – 1996. – V. 11, № 11. – P. 1299,1301.

43. Zhu, S. Synthesis of fluorine-containing symmetrical N,N-alkylidene bisamides / S. Zhu, G. Xu, Q. Chu, Y. Xu, C. Qui // J. Fluor. Chem. – 1999. – V. 93, № 1. – P. 69-71.

44. Mehra, R. The condensation of aldehydes with amides - Part VI. The condensations *o*-, *m*- and *p*-methoxybenzaldehydes / R. Mehra, K. Pandya // Proceed. Ind. Acad. Sci. A. – 1939. – V. 10, № 4. – P. 285-288.

45. Gilbert, E. E. Tetraamides Derived from Dialdehydes / E. E. Gilbert // Synthesis. – 1972. – V. 30, № 03. – P. 136-138.

46. Currie, A. C. Base-catalysed reactions of glyoxal. Part I. 1,4-Diformyl- and 1,4-bis-methylsulphonyl- derivatives of 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazines / A. C. Currie, A. H. Dinwoodie, G. Fort, J. M. C. Thompson // J. Chem. Soc. C. – 1967. – P. 491-496.

47. Katritzky, A. R. The chemistry of benzotriazole. Part 8. A novel two-step procedure for the N-alkylation of amides / A. R. Katritzky, M. Drewniak// J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 – 1988. № 8. – P. 2339-2344.

48. Katritzky, A. R. The chemistry of N-substituted benzotriazoles. Part 19. N-Alkylation of sulfonamides / A. R. Katritzky, C. V. Hughes// Chem. Scr. – 1989. – V. 29, № 1. – P. 27-31.

49. Victor, M. W. The reaction of alkanoic anhydrides with hexamethylenetetramine / M. W. Victor, I. Siele, E. E. Gilbert // J. Heterocycl. Chem. – 1973. – V. 10, № 1. – P. 97-98.

50. Thyagarajan, B. S. Synthesis of hexahydro 1,3,5-triCarbalkoxy-s-triazines, octahydro-1,3,5,7-tetracarbalkoxy tetrazocines and their interconvertibility / B. S. Thyagarajan, K. C. Majumdar// J. Heterocycl. Chem. – 1974. – V. 11, № 6. – P. 937-942.

51. Ахметова, В. Р. Многомпонентная гетероциклизация амидов карбоновых H_2S и CH_2O / В. Р. Ахметова, Р. Р. Хаирулина, Г. Р. Надыргулова, Р. В. Кунакова, У. М. Джемилев // ЖОрХ. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 200-206.

52. Orazi, O. O. Cyclic products from sulphonamides and formaldehyde / O. O. Orazi, R. A. Corral // J.. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1975. № 8. – P. 772-774.

53. Walter, G. Zur Konstitution der künstlichen Harze VI / G. Walter, H. Pollak // Fortschrittsber. Koll. Pol. – 1934. – V. 40, № 1. – P. 1-28.

54. Walter, G. Zur Konstitution der künstlichen Harze IV / G. Walter // Fortschrittsber. Koll. Pol. – 1933. – V. 37, № 10. – P. 378-384.

55. Walter, G. Zur Konstitution der künstlichen Harze V / G. Walter // Fortschrittsber. Koll. Pol. – 1933. – V. 37, № 10. – P. 385-394.

56. Walter, G. Zur Konstitution der künstlichen Harze III / Walter G. // Fortschrittsber. Koll. Pol. – 1933. – V. 37, № 10. – P. 343-377.

57. Walter, G. Engelberg H. Zur Konstitution der künstlichen Harze VII / G. Walter, H. Engelberg // Fortschrittsber. Koll. Pol. – 1934. – V. 40, № 1. – P. 29-44.

58. De Blas, A. Amides and sulfonamides: efficient molecular padlocks for the template synthesis of azacyclam (1,3,5,8,12-pentaazacyclotetradecane) macrocycles / A. De Blas, G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. M. M. Lanfredi, P. Morosini, P. Pallavicini, F. Ugozzoli // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1993. № 9. – P. 1411-1416.

59. Люшнина, Г. А. Реакция солей амидосульфокислоты с формальдегидом / Г. А. Люшнина, А. Ю. Брюханов, М. Туркина, К. В. Малахов, Е. Л. Голод // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 1080-1082.

60. Soon-Beng, T. Demetallation and esterification reactions of heterocyclic amino acid complexes / T. Soon-Beng, T. Siang-Guan // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – V. 107, № 1. – P. 35-38.

61. Брюханов, А. Ю. Синтез и превращения 1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.0]нонанов / А. Ю. Брюханов, Е. Л. Голод // ЖОрХ. – 2002. – V. 72, № 8. – P. 1383-1390.

62. Wood, F. C. Inzwischen wurden derartige Brücken bei einem Kondensationsprodukt aus Dimethyl-sulfamid und Formaldehyd wahrscheinlich gemacht / F. C. Wood, A. E. Battye // J. Soc. Chem. Ind. – 1933. – V. 52, № 4. – P. 346.

63. Dusemund, J. Reaktionen mit Sulfamid, 2. Mitt. Neue Ergebnisse zur Reaktion substituierter Sulfamide mit Formaldehyd-Derivaten / Dusemund J. // Arch. Pharm. – 1977. – V. 310, № 5. – P. 404-409.

64. Dusemund, J. Reaktionen mit Sulfamid, 3. Mitt. Säure- und basenkatalysierte Reaktionen von Chromon-3-carbaldehyd mit Sulfamid / J. Dusemund // Arch. Pharm. – 1977. – V. 310, № 5. – P. 417-421.

65. Dusemund J. Notiz zur Reaktion von Sulfamid mit Aldehyden und Acetalen / J. Dusemund// Arch. Pharm. – 1974. – V. 307, № 11. – P. 881-883.

66. Lee, C.-H. 3,7-bis(carbethoxy)perhydro-1,5,2,4,6,8-dithiatetrazocine-1,1,5,5-tetroxide. Synthesis, structure and chemistry / C.-H. Lee, H. Kohn// Heterocycles. – 1988. – V. 27, № 11. – P. 2581-2588.

67. Dusemund, J. 2,6-Dithia-1,3,5-7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan-2,2,6,6-tetroxide / J. Dusemund, T. Schurreit // Arch. Pharm. – 1986. – V. 319, № 9. – P. 826-829.

68. Dusemund, J. Reaktionen mit Sulfamid, 5. Mitt. Isoindolo[2,3-b] [1,2,4,6]thiatriazin[3′,4′,5′-a,2,1]isochinolin, ein Kondensationsprodukt mit Phthalaldehyd / Dusemund J. // Arch. Pharm. – 1977. – V. 310, № 5. – P. 435-439.

69. Dusemund, J. N-Hydroxysulfamid-Derivate: Darstellung und Reaktionen / J. Dusemund, T. Schurreit // Arch. Pharm. – 1987. – V. 320, № 6. – P. 534-540.

70. Paquin, A. M. Neue Verbindungen und Reaktionen des sulfamids / A. M. Paquin // Angew. Chem. – 1948. – V. A60, № 1. – P. 316-320.

71. Esser, T. Recognition of tetramethylenedisulfotetramine and related sulfamides by the brain GABA-gated chloride channel and a cyclodiene-sensitive monoclonal antibody / T. Esser, A. E. Karu, R. F. Toia, J. E. Casida // Chem. Res. Toxicol. – 1991. – V. 4, № 2. – P. 162-167.

72. Hecht, G. Über ein hochtoxisches Kondensationsprodukt von Sulfamid und Formaldehyd / G. Hecht, H. Henecka // Angew. Chem. – 1949. – V. 61, № 9. – P. 365-366.

73. Kang, J.-B. A new condensation product from sulfamide and parafornaldehyde / J.-B. Kang, B. S. Thyagarajan, E. E. Gilbert, V. Siele // Intern. J. Sulf. Chem. . – 1971. – V. A1, № 1. – P. 261-268.

74. Borowski, H. E. Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, XI. Reaktion von (CF_nCl_3–nS)xNH_3–x mit ausgewählten Aldehyden / H. E. Borowski, A. Haas // Chem. Ber. – 1982. – V. 115, № 2. – P. 523-532.

75. Мещеряков, В. И. Каскадные превращения трифторметансульфонамида в реакции с формальдегидом / В. И. Мещеряков, А. И. Албанов, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41, № 9. – С. 1409-1414.

76. Moskalik, M. Y. Oxidative sulfamidation as a route to N-heterocycles and unsaturated sulfonamides / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan // Pure Appl. Chem. – 2020. – V. 92, № 1. – P. 123-149.

77. Moskalik, M. Y. Sulfonamides: An Overview. Chapter 5. Oxidative Sulfonamidation as a Route to N-Sulfonyl Heterocycles and Functionalized Amino Derivatives / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan / Nova Science Publishers: New York. – 2020. – P. 199-277.

78. Коваль, И. В. N-галоген реагенты. Получение N-хлор-N-натриевых солей сульфонамидови их применение в органическом синтезе/ И. В. Коваль// ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, № 4. – С. 475-499.

79. Коваль, И. В. N-галоген реагенты. Реакции N,N-дигалогенсульфонамидов / И. В. Коваль// ЖОрХ. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1397-1420.

80. Коваль, И. В. N-галоген реагенты. N-галогенсукцинимиды в органическом синтезе и в химии природных соединений / И. В. Коваль // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 327-359.

81. Мирскова, А. Н. Реакции N-хлораминов и N-галогенамидов с непредельными соединениями / А. Н. Мирскова, Т. И. Дроздова, Г. Г. Левковская, М. Г. Воронков // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 3. – С. 417-450.

82. Thakur, V. V. N-Bromoamides as versatile catalysts for aziridination of olefins using chloramine-T / V. V. Thakur, A. Sudalai // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44, № 5. – P. 989-992.

83. Karabal, P. U. $NaIO_4$/LiBr-mediated aziridination of olefins using chloramine-T / P. U. Karabal, P. V. Chouthaiwale, T. M. Shaikh, G. Suryavanshi, A. Sudalai // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51, № 49. – P. 6460-6462.

84. Jain, S. L. Aziridination of alkenes using N-iodo-N-potassio-p-toluenesulfonamide as a nitrene precursor / S. L. Jain, B. Sain// Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44, № 3. – P. 575-577.

85. Jain, S. L. An efficient transition metal-free aziridination of alkenes with Chloramine-T using aqueous H_2O_2/HBr / S. L. Jain, V. B. Sharma, B. Sain // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 45, № 47. – P. 8731-8732.

86. Kumar, G. D. K. Heteropoly acid as a novel nitrene transfer agent: a facile and practical aziridination of olefins with Chloramine-T / G. D. K. Kumar, S. Baskaran // Chem. Commun. – 2004. – № 8. – P. 1026-1027.

87. Kong, D.-L. Facile synthesis of oxazolidinones catalyzed by n-Bu_4NBr_3/n-Bu_4NBr directly from olefins, chloramine-T and carbon dioxide / D.-L. Kong, L.-N. He, J.-Q. Wang // Catal. Commun. – 2010. – V. 11, № 11. – P. 992-995.

88. Antunes, A. M. M. Palladium()-promoted aziridination of olefins with bromamine T as the nitrogen transfer reagent / A. M. M. Antunes, S. J. L. Marto, P. S. Branco, S. Prabhakar, A. M. Lobo // Chem. Comm. – 2001. № 5. – P. 405-406.

89. 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, № 5. – P. 783-786.

90. Kawabata, H. Construction of Robust Ruthenium(salen)(CO) Complexes and Asymmetric Aziridination with Nitrene Precursors in the Form of Azide Compounds That Bear Easily Removable N-Sulfonyl Groups / H. Kawabata, K. Omura, T. Uchida, T. Katsuki // Asian J. Chem. – 2007. – V. 2, № 2. – P. 248-256.

91. 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.

92. Ando, T. Nitrogen atom transfer to alkenes utilizing Chloramine-T as a nitrogen source / T. Ando, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39, № 3. – P. 309-312.

93. Chanda, B. M. Investigations in the Transition Metal Catalyzed Aziridination of Olefins, Amination, and Other Insertion Reactions with Bromamine-T as the Source of

Nitrene / B. M. Chanda, R. Vyas, A. V. Bedekar // J. Org. Chem. – 2001. – V. 66, № 1. – P. 30-34.

94. Jain, S. L. Aziridination of alkenes using N-iodo-N-potassio-p-toluenesulphonamide as a nitrene precursor / S. L. Jain, B. Sain // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44, № 3. – P. 575-577.

95. Wu, H. Convenient metal-free aziridination of alkenes with chloramine-T using tetrabutylammonium iodide in water / H. Wu, L.-W. Xu, C.-G. Xia, J. Ge, L. Yang // Synth. Commun. – 2005. – V. 35, № 10. – P. 1413-1417.

96. Kano, D. Novel organic-solvent-free aziridination of olefins: Chloramine-T–I_2 system under phase-transfer catalysis conditions / D. Kano, S. Minakata, M. Komatsu // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2001.– № 23. – P. 3186-3188.

97. Yang, D. A Novel Epoxidation Reaction of Olefins Using a Combination of Chloramine-M, Benzaldehyde, and Benzyltriethylammonium Chloride / D. Yang, C. Zhang, X.-C. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122, № 17. – P. 4039-4043.

98. Jain, S. L. Ionic liquid-promoted highly efficient aziridination of alkenes with Chloramine-T using N-bromosuccinimide as catalyst / S. L. Jain, B. Sain // Green Chem. – 2006. – V. 8, № 11. – P. 943-946.

99. Fokin, V. V. A practical and highly efficient aminohydroxylation of unsaturated carboxylic acids / V. V. Fokin, K. B. Sharpless // Angew. Chem., Int. Ed. – 2001. – V. 40, № 18. – P. 3455-3457.

100. Muniz, K. A convenient and highly productive aminohydroxylation protocol employing an osmium-diamine catalyst / K. Muniz, I. Almodovar, J. Streuff, M. Nieger // Adv. Synth. Catal. – 2006. – V. 348, № 14. – P. 1831-1835.

101. Andersson, M. A. A new approach to osmium-catalyzed asymmetric dihydroxylation and aminohydroxylation of olefins / M. A. Andersson, R. Epple, V. V. Fokin, K. B. Sharpless // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – V. 41, № 3. – P. 472-475.

102. Wu, P. Osmium-catalyzed olefin dihydroxylation and aminohydroxylation in the second catalytic cycle / P. Wu, R. Hilgraf, V. V. Fokin // Adv. Synth. Catal. – 2006. – V. 348, № 9. – P. 1079-1085.

103. Muñiz, K. On the Stereochemical Course of Self-Replication in Secondary Cycle Sharpless Aminohydroxylation / K. Muñiz // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2005. – V. 347, № 2-3. – P. 275-281.

104. Sugimoto, H. cis-1,2-Aminohydroxylation of Alkenes Involving a Catalytic Cycle of Osmium(III) and Osmium(V) Centers: OsV(O)(NHTs) Active Oxidant with a Macrocyclic Tetradentate Ligand / H. Sugimoto, A. Mikami, K. Kai, P. K. Sajith, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Asano, T. Suzuki, S. Itoh // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54, № 14. – P. 7073-7082.

105. Borah, A. J. Bromamine-T as an efficient amine source for Sharpless asymmetric aminohydroxylation of olefins / A. J. Borah, P. Phukan // Tetrahedron Lett. – 2014. – V. 55, № 3. – P. 713-715.

106. Fadlalla, M. I. The heterogeneous aminohydroxylation reaction using hydrotalcite-like catalysts containing osmium / M. I. Fadlalla, G. E. M. Maguire, H. B. Friedrich // Catalysts. – 2018. – V. 8, № 11. – P. 547/1-547/13.

107. Landais, Y. Desymmetrization of cyclohexa-1,4-dienes - a straightforward route to cyclic and acyclic polyhydroxylated systems / Y. Landais, E. Zekri // Eur. J. Org. Chem. – 2002. – № 23. – P. 4037-4053.

108. Villar, A. First osmium-catalyzed ketamination of alkenes / A. Villar, C. H. Hoevelmann, M. Nieger, K. Muniz // Chem. Commun. – 2005. – № 26. – P. 3304-3306.

109. Muniz, K. 2-Amino ketones from osmium-catalyzed oxidations of alkenes / K. Muniz, C. H. Hoevelmann, A. Villar, Vicente R., Streuff J., Nieger M. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – V. 251, № 1-2. – P. 277-285.

110. Minakata, S. Unique Ionic Iodine Atom Transfer Cyclization: A New Route to Iodomethylated Pyrrolidine Derivatives from γ-Iodo Olefins and Chloramine-T / S. Minakata, D. Kano, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Org. Lett. – 2002. – V. 4, № 12. – P. 2097-2099.

111. Minakata, S. Unprecedented CO_2-Promoted Aminochlorination of Olefins with Chloramine-T / S. Minakata, Y. Yoneda, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Org. Lett. – 2006. – V. 8, № 5. – P. 967-969.

112. Hayakawa, J. CO_2-induced amidobromination of olefins with bromamine-T / J. Hayakawa, M. Kuzuhara, S. Minakata // Org. Biomol. Chem. – 2010. – V. 8, № 6. – P. 1424-1430.

113. Wang, G.-W. Mechanochemical aminochlorination of electron-deficient olefins with chloramine-T promoted by (diacetoxyiodo)benzene / G.-W. Wang, X.-L. Wu // Adv. Synth. Catal. – 2007. – V. 349, № 11+12. – P. 1977-1982.

114. Wu, X.-L. Aminohalogenation of Electron-Deficient Olefins Promoted by Hypervalent Iodine Compounds/ X.-L. Wu, G.-W. Wang // Eur. J. Org. Chem. – 2008. № 36. – P. 6239-6246.

115. Xia, J.-J. Hypervalent iodine-promoted aminobromination of electron-deficient olefins with Bromamine-T / J.-J. Xia, X.-L. Wu, G.-W. Wang// ARKIVOC. – 2008. – № 16. – P. 22-28.

116. 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.

117. Murali, A. A one-pot β-chloro-N'-tosylamidination of olefins with chloramine-T / A. Murali, S. K. Sen, S. Baskaran// Synthesis. – 2011. № 11. – P. 1771-1776.

118. Martinez, C. A Versatile Metal-Free Intermolecular Aminochlorination of Alkenes / C. Martinez, K. Muniz // Adv. Synth. Catal. – 2014. – V. 356, № 1. – P. 205-211.

119. Chen, D. Regio- and stereoselective copper-catalyzed synthesis of vicinal haloamino ketones from α,β-unsaturated ketones / D. Chen, C. Timmons, S. Chao, G. Li // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – № 14. – P. 3097-3101.

120. Nadir, U. K. Synthesis of functionalized N-arylsulfonyl aziridines from α,β-unsaturated esters, amides, ketones, and nitriles using N,N-dichloroarylsulfonamides as nitrogen source / U. K. Nadir, A. Singh // Synth. Commun. – 2004. – V. 34, № 7. – P. 1337-1347.

121. Han, J.-L. CuCl-catalyzed regio- and stereoselective aminohalogenation of α,β-unsaturated nitriles / J.-L. Han, S.-J. Zhi, L.-Y. Wang, Y. Pan, G. Li // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – № 8. – P. 1332-1337.

122. Zhi, S. Catalytic Aminohalogenation Reaction of β-Nitrostyrenes with N,N-Dichloro-p-toluenesulfonamide Resulting in Dichlorinated Haloamides with Opposite

Regiochemistry to Previous Systems / S. Zhi, J. Han, C. Lin, G. An, Y. Pan, G. Li // Synthesis. – 2008. – № 10. – P. 1570-1574.

123. Zhi, S. The combination of $TsNBr_2/TsNH_2$ as the nitrogen/halo source for the aminobromination of β-methyl-β-nitrostyrenes catalyzed by $Mn(OAc)_2$ / S. Zhi, G. An, H. Sun, J. Han, G. Li, Y. Pan // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51, № 20. – P. 2745-2747.

124. Zhi, S.-J. New catalytic system for aminohalogenation of β-methyl-β-nitrostyrenes to give opposite regiochemistry / S.-J. Zhi, H. Sun, G. Zhang, G. Li G., Y. Pan // Org. Biomol. Chem. – 2010. – V. 8, № 3. – P. 628-631.

125. Cai, Y. Catalytic asymmetric chloroamination reaction of α,β-unsaturated γ-keto esters and chalcones / Y. Cai, X. Liu, J. Jiang, W. Chen, L. Lin, X. Feng // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 15. – P. 5636-5639.

126. Cai, Y. Iron-catalyzed asymmetric haloamination reactions / Y. Cai, X. Liu, P. Zhou, Y. Kuang, L. Lin, X. Feng // Chem. Commun. – 2013. – V. 49, № 73. – P. 8054-8056.

127. Liu, J. Regio- and stereoselective synthesis of anti-1,3-diaryl-3-chloro-2-(o-nitrophenylsulfonylamino)-3-propan-1-ones through catalytic aminohalogenation reaction of α,β-unsaturated ketones / J. Liu, Y. Wang, G. Li // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – № 14. – P. 3112-3115.

128. Qi, J. Catalytic enantioselective bromoamination of allylic alcohols / J. Qi, G.-T. Fan, J. Chen, M.-H. Sun, Y.-T. Dong, L. Zhou // Chem. Commun. – 2014. – V. 50, № 89. – P. 13841-13844.

129. Kotti, S. R. S. S. Ionic liquid media resulted in more efficient regio- and stereoselective aminohalogenation of cinnamic esters / S. R. S. S. Kotti, X. Xu, Y. Wang, A. D. Headley, G. Li // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 45, № 39. – P. 7209-7212.

130. Xu, X. Ionic Liquid Media Resulted in the First Asymmetric Aminohalogenation Reaction of Alkenes / X. Xu, S. R. S. S. Kotti, J. Liu, J. F. Cannon, A. D. Headley, G. Li // Org. Lett. – 2004. – V. 6, № 26. – P. 4881-4884.

131. Pu, X.-Q. Aminochlorination of Alkenes with CFBSA / X.-Q. Pu, H.-Y. Zhao, Z.-H. Lu, X.-P. He, X.-J. Yang X.-J. // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – V. 2016, № 26. – P. 4526-4533.

132. Zhao, H. A Novel Method for Preparation of 2-Chloro Enesulfonamides / H. Zhao, X. Pu, X. A. Yang // Chin. J. Chem. – 2017. – V. 35, № 9. – P. 1417-1421.

133. Chen, D. Functionalization of α,β-Unsaturated Esters and Ketones: A Facile and Highly Stereoselective One-Pot Approach to N-Protected α,β-Dehydroamino Acid Derivatives / D. Chen, L. Guo, J. Liu, S. Kirtane, J. F. Cannon, G. Li // Org. Lett. – 2005. – V. 7, № 5. – P. 921-924.

134. Kondrashov, E. V. Polychloroethyltrifluoromethylsulfonamides from N,N-dichlorotrifluoromethylsulfonamide and dichloroethenes / E. V. Kondrashov, I. B. Rozentsveig, G. G. Levkovskaya, A. N. Mirskova // Mend. Commun. – 2003. – V. 13, № 1. – P. 25-26.

135. Aizina, J. A. The reaction of the N,N-dichloroamide of 5-chloro-2-thienylsulfonic acid with trichloroethylene as a convenient synthetic route to a series of trichloroethylamides of 5-chloro-2-thienylsulfonic acid / J. A. Aizina, I. B. Rozentsveig, I. V. Ushakova, G. G. Levkovskaya, A. N. Mirskova // ARKIVOC. – 2004. – V. xi. – P. 25-30.

136. Кондрашов, Е. В. Взаимодействие N,N-дихлорсульфонамидов с трибромэтиленом / Е. В. Кондрашов, И. Б. Розенцвейг, И. В. Ушакова, Г. Г. Левковская, А. Н. Мирскова// ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 647-651.

137. Кондрашов, Е. В. N,N-Дихлортрифламид в реакции с коричной кислотой / Е. В. Кондрашов, А. В. Попов, К. А. Чернышев, В. Ю. Серых, И. Б. Розенцвейг // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 738-739.

138. Айзина, Ю. А. 2-Метил-N-(2,2,2-трихлорэтилиден)- и 2-метил-N-(2,2,2-трихлорэтил)- бензолсульфонамиды из N,N-дихлор-2-метилбензолсульфонамида и трихлорэтилена / Ю. А. Айзина, И. Б. Розенцвейг, С. К. Петкевич, В. И. Поткин, Г. Г. Левковская // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 366-371.

139. Айзина, Ю. А. N-(2,2,2-трихлорэтилиден)- и N-(2,2-дихлор-2-фенилэтилиден)-4-метокси- бензолсульфонамиды из 4-метокси-N,N-дихлорбензолсульфонамида, трихлорэтилена и фенилацетилена / Ю. А. Айзина, И. Б. Розенцвейг, А. В. Попов, Г. Г. Левковская// ЖОрХ. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1753-1755.

140. Li, G. α,β-Differentiated tandem diamination of cinnamic esters using N,N-dichloro-2-nitrobenzenesulfonamide and acetonitrile as the nitrogen sources / G. Li, S. H. Kim, H.-X. Wei // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, № 45. – P. 8699-8703.

141. Wei, H.-X. Electrophilic Diamination of Alkenes by Using $FeCl_3$–PPh_3 Complex as the Catalyst / H.-X. Wei, S. H. Kim, G. Li // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67, № 14. – P. 4777-4781.

142. Timmons, C. Manganese (IV) oxide-catalyzed electrophilic diamination of electron-deficient alkenes provides an easy synthesis of α,β-diamino acid and ketone derivatives for peptidomimetic studies / C. Timmons, L. M. McPherson, D. Chen, H. X. Wei, G. Li // J. Pept. Res. – 2005. – V. 66, № 5. – P. 249-254.

143. Wu, H. Organocatalyzed regio- and stereoselective diamination of functionalized alkenes / H. Wu, X. Ji, H. Sun H., G. An, J. Han, G. Li, Y. Pan Y. // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 25. – P. 4555-4559.

144. Wei, H.-X. New catalytic diamination of alkenes provides a novel access to 1-p-toluenesulfonyl-3-trichloromethyl-4,5-imidazolines / H.-X. Wei, S. Siruta S., G. Li // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, № 21. – P. 3809-3812.

145. Chen, D. Direct Electrophilic Diamination of Functionalized Alkenes without the Use of Any Metal Catalysts / D. Chen, C. Timmons, H.-X. Wei, G. Li // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 14. – P. 5742-5745.

146. Pei, W. N,N-Dichloro-2-nitrobenzenesulfonamide as the Electrophilic Nitrogen Source for Direct Diamination of Enones / W. Pei, H.-X. Wei, D. Chen, A. D. Headley, G. Li // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 22. – P. 8404-8408.

147. Han, J. Catalytic diamination of alkenes using N,N-dibromo-p-toluenesulfonamide as electrophile and nitriles as nucleophiles / J. Han, T. Li, Y. Pan, A. Kattuboina, G. Li // Chem. Biol. Drug Des. – 2008. – V. 71, № 1. – P. 71-77.

148. Chen, D. One-pot stereoselective synthesis of anti 3-alkyl and 3-aryl-N-p-tosyl-aziridine-2-ketones and 3-aryl-N-p-tosyl-aziridine-2-carboxylates / D. Chen, C. Timmons, L. Guo, X. Xu, G. Li // Synthesis. – 2004. – № 15. – P. 2479-2484.

149. Mei, H. One-pot highly stereoselective synthesis of cyano aziridines via the CuCl-catalyzed aminochlorination of α,β-unsaturated nitriles and intramolecular SN2 substitution / H. Mei, L. Yan, J. Han, G. Li, Y. Pan // Chem. Biol. Drug Des. – 2010. – V. 76, № 5. – P. 392-396.

150. Han, J. Palladium-catalyzed aziridination of alkenes using N,N-dichloro-p-toluenesulfonamide as nitrogen source / J. Han, Y. Li, S. Zhi, Y. Pan, C. Timmons, G. Li // Tetrahedron Lett. – 2006. – V. 47, № 40. – P. 7225-7228.

151. 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.

152. 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.

153. Cho, D.-J. Catalytic cyclopropanation and aziridination of alkenes by a Cu(I) complex of ferrocenyldiimine / D.-J. Cho, S.-J. Jeon, H.-S. Kim, T.-J. Kim // Synlett. – 1998. – № 6. – P. 617-618.

154. Amisial, L. D. Cu(I) β-Diketiminates for Alkene Aziridination: Reversible Cu-Arene Binding and Catalytic Nitrene Transfer from PhI:NTs / L. D. Amisial, X. Dai, R. A. Kinney, A. Krishnaswamy, T. H. Warren // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43, № 21. – P. 6537-6539.

155. Jeon, H.-J. Nitrene-transfer to olefins catalyzed by methyltrioxorhenium: a universal catalyst for the [1+2] cycloaddition of C-, N-, and O-atom fragments to olefins / H.-J. Jeon, S. T. Nguyen // Chem. Commun. – 2001. – № 3. – P. 235-236.

156. Handy, S. T. Simple, Tunable Aziridination Catalysts Based on Poly(pyrazolyl)borate-Copper Complexes / S. T. Handy, M. Czopp // Org. Lett. – 2001. – V. 3, № 10. – P. 1423-1425.

157. Kantam, M. L. $Cu(acac)_2$ Immobilized in Ionic Liquids: A Novel and Recyclable Catalytic -System for Aziridination of Olefins Using PhI=NTs as Nitrene Donor / M. L. Kantam, V. Neeraja, B. Kavita, Y. Haritha // Synlett. – 2004. – V. 2004, № 03. – P. 525,527.

158. Lakshmi Kantam, M. Microencapsulated Cu(acac)2: a recoverable and reusable polymer-supported copper catalyst for aziridination of olefins / M. Lakshmi Kantam, B. Kavita, V. Neeraja, Y. Haritha, M. K. Chaudhuri, S. K. Dehury // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44, № 50. – P. 9029-9032.

159. Lakshmi Kantam, M. Alumina supported copper nanoparticles for aziridination and cyclopropanation reactions / M. Lakshmi Kantam, V. Swarna Jaya, M. Jaya Lakshmi, B. R. Reddy, B. M. Choudary, S. K. Bhargava // Catal. Commun. – 2007. – V. 8, № 12. – P. 1963-1968.

160. Nebra, N. Intermolecular alkene aziridination: an original and efficient CuI···CuI dinuclear catalyst deriving from a phospha-amidinate ligand / N. Nebra, C. Lescot, P. Dauban, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013, № 5. – P. 984-990.

161. Tubaro, C. Polynuclear Copper(I) Complexes with Chelating Bis- and Tris-N-Heterocyclic Carbene Ligands: Catalytic Activity in Nitrene and Carbene Transfer Reactions / C. Tubaro, A. Biffis, R. Gava, E. Scattolin, A. Volpe, M. Basato, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – V. 2012, № 7. – P. 1367-1372.

162. Armstrong, A. Aminative rearrangement of 2-alkoxy-3,4-dihydro-2H-pyrans: a novel stereocontrolled route to substituted pyrrolidines / A. Armstrong, G. R. Cumming, K. Pike // Chem. Commun. – 2004. – № 7. – P. 812-813.

163. Barluenga, J. Copper(I)-Catalyzed [3+1] Cycloaddition of Alkenyldiazoacetates and Iminoiodinanes: Easy Access to Substituted 2-Azetines / J. Barluenga, L. Riesgo, G. Lonzi, M. Tomas, L. A. Lopez // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18, № 30. – P. 9221-9224, S9221/1-S9221/24.

164. Hajra, S. Catalytic asymmetric aminolactonization of 1,2-disubstituted alkenoic acid esters: Efficient construction of aminolactones with an all-carbon quaternary stereo-center / S. Hajra, S. M. S. Akhtar, S. M. Aziz // Chem. Commun. – 2014. – V. 50, № 52. – P. 6913-6916.

165. Kobayashi, Y. Photoactivated N-Acyliminoiodinanes Applied to Amination: an ortho-Methoxymethyl Group Stabilizes Reactive Precursors / Y. Kobayashi, S. Masakado, Y. Takemoto // Angew. Chem., Int. Ed. – 2018. – V. 57, № 3. – P. 693-697.

166. Zhang, Y. Metal-catalyzed formal amidation of alkenes under CO-free condition / Y. Zhang, W. Ye, X. Leng, Y. He, H. Zhang, X. Xiao // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57, № 37. – P. 4203-4206.

167. Nakanishi, M. Copper(I) Catalyzed Regioselective Asymmetric Alkoxyamination of Aryl Enamide Derivatives / M. Nakanishi, C. Minard, P. Retailleau, K. Cariou, R. H. Dodd // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 21. – P. 5792-5795.

168. Chen, H. Diastereoselective Aminooxygenation and Diamination of Alkenes with Amidines by Hypervalent Iodine(III) Reagents / H. Chen, A. Kaga, S. Chiba// Org. Lett. – 2014. – V. 16, № 23. – P. 6136-6139.

169. Romero, R. M. Substitution effects of hypervalent iodine(III) reagents in the diamination of styrene / R. M. Romero, J. A. Souto, K. Muniz // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81, № 14. – P. 6118-6122.

170. Souto, J. A. Defined Hypervalent Iodine(III) Reagents Incorporating Transferable Nitrogen Groups: Nucleophilic Amination through Electrophilic Activation / J. A. Souto, C. Martinez, I. Velilla, K. Muniz // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – V. 52, № 4. – P. 1324-1328.

171. Souto, J. A. Iodine(III)-Promoted Intermolecular Diamination of Alkenes / J. A. Souto, Y. Gonzalez, A. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskyi, K. Muniz // Chem. Asian J. – 2012. – V. 7, № 5. – P. 1103-1111.

172. Ciesielski, J. Rhodium-Catalyzed Alkene Difunctionalization with Nitrenes / J. Ciesielski, G. Dequirez, P. Retailleau, V. Gandon, P. Dauban // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, № 27. – P. 9338-9347.

173. Souto, J. A. Iodine(III)-Mediated Intermolecular Allylic Amination under Metal-Free Conditions / J. A. Souto, D. Zian, K. Muniz // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 17. – P. 7242-7245.

174. Purkait, N. Hypervalent Iodine Mediated Oxidative Amination of Allenes / N. Purkait, S. Okumura, J. A. Souto, K. Muniz // Org. Lett. – 2014. – V. 16, № 18. – P. 4750-4753.

175. Jennifer, C. Rhodium-Catalyzed Alkene Difunctionalization with Nitrenes / C. Jennifer, D. Geoffroy, R. Pascal, G. Vincent, D. Philippe // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, № 27. – P. 9338-9347.

176. Han, H. Notable Coordination Effects of 2-Pyridinesulfonamides Leading to Efficient Aziridination and Selective Aziridine Ring Opening / H. Han, I. Bae, E. J. Yoo, J. Lee, Y. Do, S. Chang // Org. Lett. – 2004. – V. 6, № 22. – P. 4109-4112.

177. Scheiner, P. The addition of aryl azides to unstrained olefins / P. Scheiner// Tetrahedron. – 1968. – V. 24, № 1. – P. 349-356.

178. Brunner, M. 1,3-dipolar cycloaddition reactions of organic azides with morpholino-1,3-butadienes and with an α-ethynyl-enamine / M. Brunner, G. Maas, F.-G. Klaerner // Helv. Chim. Acta. – 2005. – V. 88, № 7. – P. 1813-1825.

179. Subbarayan, V. Highly asymmetric cobalt-catalyzed aziridination of alkenes with trichloroethoxysulfonyl azide ($TcesN_3$) / V. Subbarayan, J. V. Ruppel, S. Zhu, J. A. Perman, X. P. Zhang // Chem. Commun. – 2009. – № 28. – P. 4266-4268.

180. Omura, K. Enantioselective aziridination and amination using p-toluenesulfonyl azide in the presence of Ru(salen)(CO) complex / K. Omura, M. Murakami, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki // Chem. Lett. – 2003. – V. 32, № 4. – P. 354-355.

181. Kim, S. Aza-[4+3] and Aza-[3+2] Annulations for Synthesis of Dihydroazepines and Dihydropyrroles from Alkynes, Sulfonyl Azides, and 1,3-Dienes / S. Kim, J. Mo, J. Kim, T. Ryu, P. H. Lee // Asian J. Org. Chem. – 2014. – V. 3, № 9. – P. 926-931.

182. Abramovitch, R. A. Reaction of aromatic sulfonyl azides with dienes / R. A. Abramovitch, M. Ortiz, S. P. McManus // J. Org. Chem. – 1981. – V. 46, № 2. – P. 330-335.

183. Takadate, A. Fluorescent Labeling of Olefines with 5-Dimethylaminonaphthalene-1-sulfonyl Azide / A. Takadate, K. E. N. Tahara, H. Fujino, S. Goya // YAKUGAKU ZASSHI. – 1986. – V. 106, № 1. – P. 36-40.

184. Hoffmann, R. W. Bicyclofulvene, IX. Stereoelektronische Effekte bei der Addition an 8-Methylentricyclo[3.2.02,4]octan-Derivate / R. W. Hoffmann, N. Hauel, B. Landmann // Chem. Ber. – 1983. – V. 116, № 1. – P. 389-403.

185. Emelda, N. Ring expansion of substituted norbornadienes for the synthesis of mono- and disubstituted 2-azabicyclo[3.2.1]octadienes / N. Emelda, S. C. Bergmeier// Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49, № 37. – P. 5363-5365.

186. Baron, E. Synthesis and reactions of cyclopentadiene monoaziridine: a concise approach to the core of agelastatin A / E. Baron, P. O'Brien, T. D. Towers // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, № 4. – P. 723-726.

187. Knight, J. G. Synthesis of N-p-Toluenesulphonyl-2-alkenyl Aziridines by Regioselective Aziridination of 1,3-Dienes / J. G. Knight, M. P. Muldowney // Synlett. – 1995. – V. 1995, № 09. – P. 949-951.

188. Sureshkumar, D. Chandrasekaran S. Regio- and Stereoselective Synthesis of Aziridino Epoxides from Cyclic Dienes / D. Sureshkumar, S. Maity, S. Chandrasekaran // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71, № 4. – P. 1653-1657.

189. Cunha, R. L. O. R. Selectivity aspects of the ring opening reaction of 2-alkenyl aziridines by carbon nucleophiles / R. L. O. R. Cunha, D. G. Diego, F. Simonelli, J. V. Comasseto // Tetrahedron Lett. – 2005. – V. 46, № 15. – P. 2539-2542.

190. Hudlicky, T. Toluene Dioxygenase-Mediated cis-Dihydroxylation of Aromatics in Enantioselective Synthesis. Asymmetric Total Syntheses of Pancratistatin and 7-Deoxypancratistatin, Promising Antitumor Agents / T. Hudlicky, X. Tian, K. Koenigsberger, R. Maurya, J. Rouden, B. Fan // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118, № 44. – P. 10752-10765.

191. Hudlicky, T. Concise syntheses of 1,2-L-chiro-inositol conjugates and oligomers - a novel class of saccharide mimics with promising molecular properties / T. Hudlicky, K. A. Abboud, J. Bolonick, R. Maurya, M. L. Stanton, A. J. Thorpe // Chem. Commun. – 1996. – № 15. – P. 1717-1718.

192. Hudlicky, T. Cyclotrimerization approach to unnatural structural modifications of pancratistatin and other amaryllidaceae constituents — Synthesis and biological evaluation / T. Hudlicky, M. Moser, S. C. Banfield, U. Rinner, J.-C. Chapuis, G. R. Pettit // Can. J. Chem. – 2006. – V. 84, № 10. – P. 1313-1337.

193. 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.

194. Gilmet, 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.

195. Nambo, M. Aziridinofullerene: A Versatile Platform for Functionalized Fullerenes / M. Nambo, Y. Segawa, K. Itami // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 8. – P. 2402-2405.

196. 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, № 22. – P. 5210-5218.

197. Ma, L. Asymmetric aziridination of 1,3-dienes catalyzed by bisoxazoline-copper complexes / L. Ma, D.-M. Du, Xu J. // Chirality. – 2006. – V. 18, № 8. – P. 575-580.

198. Llaveria, J. Efficient Silver-Catalyzed Regio- and Stereospecific Aziridination of Dienes / J. Llaveria, A. Beltran, M. M. Diaz-Requejo, M. I. Matheu, S. Castillon, P. J. Perez // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – V. 49, № 39. – P. 7092-7095, S7092/1-S7092/34.

199. Llaveria, J. Chemo-, Regio-, and Stereoselective Silver-Catalyzed Aziridination of Dienes: Scope, Mechanistic Studies, and Ring-Opening Reactions / J. Llaveria, A. Beltran, W. M. C. Sameera, A. Locati, M. M. Diaz-Requejo, M. I. Matheu, S. Castillon, F. Maseras, P. J. Perez // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 14. – P. 5342-5350.

200. He, L. Ruthenium(II) Porphyrin-Catalyzed Amidation of Aromatic Heterocycles / L. He, P. W. H. Chan, W.-M. Tsui, W.-Y. Yu, C.-M. Che // Org. Lett. – 2004. – V. 6, № 14. – P. 2405-2408.

201. Nakayama, J. Syntheses and structures of sulfilimine, sulfone diimine, and sulfoximine derivatives of a monocyclic thiophene, 3,4-di-tert-butylthiophene / J. Nakayama, T. Otani, Y. Sugihara, Y. Sano, A. Ishii, A. Sakamoto // Heteroat. Chem. – 2001. – V. 12, № 5. – P. 333-348.

202. Fructos, M. R. Selective Synthesis of N-Substituted 1,2-Dihydropyridines from Furans by Copper-Induced Concurrent Tandem Catalysis / M. R. Fructos, E. Alvarez, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4600-4607.

203. Maestre, L. Copper-catalyzed nitrene transfer as a tool for the synthesis of N-substituted 1,2-dihydro- and 1,2,3,4-tetrahydropyridines / L. Maestre, M. R. Fructos, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez// Organometallics. – 2012. – V. 31, № 22. – P. 7839-7843.

204. Angeles Fuentes, M. [($PhBP_3$)Cu(PPh_3)] as a Surrogate of TpxCuL in Homogeneous Catalysis ($PhBP_3$ = $PhB(CH_2PPh_2)_3$; Tpx = Hydrotrispyrazolylborate) / M. Angeles Fuentes, E. Alvarez, A. Caballero, P. J. Perez // Organometallics. – 2012. – V. 31, № 3. – P. 959-965.

205. Yorinobu, Y. Synthesis and reaction of new type I–N ylide, N-tosyliminoiodinane / Y. Yorinobu, Y. Tamotsu, O. Makoto // Chem. Lett. – 1975. – V. 4, № 4. – P. 361-362.

206. Lishchynskyi, A. An Approach to the Regioselective Diamination of Conjugated Di- and Trienes / A. Lishchynskyi, K. Muniz // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18, № 8. – P. 2212-2216.

207. Roben, C. Oxidative Diamination Promoted by Dinuclear Iodine(III) Reagents / C. Roben, J. A. Souto, E. C. Escudero-Adan, K. Muniz // Org. Lett. – 2013. – V. 15, № 5. – P. 1008-1011.

208. Olson, D. E. Vicinal Diamination of Alkenes 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.

209. Dequirez, G. Catalytic intermolecular alkene oxyamination with nitrenes / G. Dequirez, J. Ciesielski, P. Retailleau, P. Dauban // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20, № 29. – P. 8929-8933.

210. Xu, Q. Aziridination of Aliphatic Alkenes Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Copper Complexes / Q. Xu, D. H. Appella // Org. Lett. – 2008. – V. 10, № 7. – P. 1497-1500.

211. 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.

212. Marquez-Segovia, I. Intramolecular bromoamination of conjugated N-tosylaminodienes using N-bromosuccinimide. Synthesis of bromoallyl-substituted N-heterocycles and their applications as building blocks / I. Marquez-Segovia, A. Baeza, A. Otero, C. Najera // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013, № 22. – P. 4962-4970.

213. Chavez, P. Metal-free diamination of alkenes employing bromide catalysis / P. Chavez, J. Kirsch, C. H. Hoevelmann, J. Streuff, M. Martinez-Belmonte, E. C. Escudero-Adan, E. Martin, K. Muniz // Chem. Sci. – 2012. – V. 3, № 7. – P. 2375-2382.

214. Maekawa, Y. 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.

215. Tripathi, C. B. Catalytic Enantioselective 1,4-Iodofunctionalizations of Conjugated Dienes / C. B. Tripathi, S. Mukherjee // Org. Lett. – 2015. – V. 17, № 18. – P. 4424-4427.

216. Martinez, C. Dual Intermolecular Allylic C-H Functionalization of the Tetrasubstituted Alkene Scaffold / C. Martinez, K. Muniz // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – V. 2018, № 10. – P. 1248-1254.

217. 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.

218. 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.

219. Mack, D. J. New mechanistic insights into the copper catalyzed ring expansion of vinyl aziridines: evidence in support of a copper(I) mediated pathway / D. J. Mack, J. T. Njardarson // Chem. Sci. – 2012. – V. 3, № 11. – P. 3321-3325.

220. Jeong, J. U. Bromine-Catalyzed Aziridination of Olefins. A Rare Example of Atom-Transfer Redox Catalysis 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.

221. Yamasaki, A. Reaction of N-halamide. XXVII. Reaction of N,N-dihalamides with dienes / A. Yamasaki, H. Terauchi, S. Takemura // Chem. Pharm. Bull. – 1976. – V. 24, № 11. – P. 2841-9.

222. Rajbongshi, K. K. Metal-free protocol for the synthesis of α-bromo ketones from olefins using $TsNBr_2$ / K. K. Rajbongshi, D. Hazarika, P. Phukan // Tetrahedron Lett. – 2015. – V. 56, № 2. – P. 356-358.

223. Tsuritani, T. Et_3B-Induced Radical Addition of N,N-Dichlorosulfonamide to Alkenes and Pyrrolidine Formation via Radical Annulation / T. Tsuritani, H. Shinokubo, K. Oshima // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 8. – P. 3246-3250.

224. Zhao, F. Hypervalent iodine mediated oxidative radical amination of heteroarenes under metal-free conditions / F. Zhao, T. Sun, H. Sun, G. Xi, K. Sun // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58, № 32. – P. 3132-3135.

225. Harland, P. A. Synthesis of Primary Amines via Alkylation of the Sodium Salt of Trifluoroacetamide: An Alternative to the Gabriel Synthesis / P. A. Harland, P. Hodge, W. Maughan, E. Wildsmith // Synthesis. – 1984. – V. 1984, № 11. – P. 941-943.

226. Bourne, E. J. 767. Studies of trifluoroacetic acid. Part VI. Trifluoroacetyl derivatives of amines / E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow // J. Chem. Soc. – 1952. – P. 4014-4019.

227. Zhang, N. Facile synthesis of 1,1-gem-dialkylperfluoroalkylamines / N. Zhang, S. Ayral-Kaloustian // J. Fluor. Chem. – 2002. – V. 117, № 1. – P. 9-11.

228. Teixidó, E. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography–mass spectrometry / E. Teixidó, F. J. Santos, L. Puignou, M. T. Galceran // J. Chrom. A. – 2006. – V. 1135, № 1. – P. 85-90.

229. Dailler, D. A general and scalable synthesis of aeruginosin marine natural products based on two strategic C(sp3)-H activation reactions / D. Dailler, G. Danoun, O. Baudoin // Angew. Chem., Int. Ed. – 2015. – V. 54, № 16. – P. 4919-4922.

230. Melnykov, K. P. Synthesis of gem-difluorocyclopentane/hexane building blocks / K. P. Melnykov, P. S. Nosik, B. B. Kurpil, D. A. Sibgatulin, D. M. Volochnyuk, S. V. Ryabukhin, O. O. Grygorenko // J. Fluorine Chem. – 2017. – V. 199. – P. 60-66.

231. Lessard, J. Radical reactions of N-haloamides with olefins. Part XI. The photochemical addition of N-haloamides to olefins: the influence of various factors on the competition between 1,2-addition and hydrogen abstraction / J. Lessard, M. Mondon, D. Touchard // Can. J. Chem. – 1981. – V. 59, № 2. – P. 431-50.

232. Cai, Q. Chiral-amine-catalyzed asymmetric bromocyclization of tryptamine derivatives / Q. Cai, Q. Yin, S.-L. You // Asian J. Org. Chem. – 2014. – V. 3, № 4. – P. 408-411.

233. Zhou, L. N-Bromosuccinimide Initiated One-Pot Synthesis of Imidazoline / L. Zhou, J. Zhou, C. K. Tan, J. Chen, Y.-Y. Yeung // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 9. – P. 2448-2451.

234. Zhou, L. N-Bromosuccinimide Promoted One-Pot Synthesis of Guanidine: Scope and Mechanism / L. Zhou, J. Chen, J. Zhou, Y.-Y. Yeung // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 21. – P. 5804-5807.

235. Kobayashi, K. Synthesis of benzazetine derivatives by intramolecular iodoamination of o-(acylamino)styrene derivatives / K. Kobayashi, K. Miyamoto, O. Morikawa, H. Konishi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2005. – V. 78, № 5. – P. 886-889.

236. Raner, K. D. Heterocyclic syntheses through electrophilic ring closure reactions of ortho-allylaniline systems / K. D. Raner, A. D. Ward // Aust. J. Chem. – 1991. – V. 44, № 12. – P. 1749-60.

237. Erbeck, S. Enantiopure purpurosamine C type glycosyl donors; an improved access from rac-acrolein dimer - biocatalytic resolution / S. Erbeck, H. Prinzbach // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38, № 15. – P. 2653-2656.

238. Nakamura, A. Synthesis of 3-acylindoles by oxidative rearrangement of 2-aminochalcones using a hypervalent iodine reagent and cyclization sequence / A. Nakamura, S. Tanaka, A. Imamiya, R. Takane, C. Ohta, K. Fujimura, T. Maegawa, Y. Miki // Org. Biomol. Chem. – 2017. – V. 15, № 32. – P. 6702-6705.

239. Sunose, M. Synthesis of 3-hydroxy and 3-amino 2-substituted N-heterocycles via enamine oxidation and aziridination / M. Sunose, K. M. Anderson, A. G. Orpen, T. Gallagher, S. J. F. Macdonald // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39, № 48. – P. 8885-8888.

240. Du Bois, J. Novel, Stereoselective Synthesis of 2-Amino Saccharides / J. Du Bois, C. S. Tomooka, J. Hong, E. M. Carreira // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119, № 13. – P. 3179-3180.

241. Carreira, E. M. The application of nitrido manganese reagents to the synthesis of protected / E. M. Carreira, J. Hong, J. D. Bois, C. S. Tomooka // Pure Appl. Chem. – 2009. – V. 70, № 5. – P. 1097-1103.

242. Du Bois, J. Nitrogen Transfer from a Nitridomanganese(V) Complex: Amination of Silyl Enol Ethers / J. Du Bois, J. Hong, E. M. Carreira, M. W. Day // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118, № 4. – P. 915-916.

243. Svenstrup, N. Enantioselective α-amination of ketones mediated by chiral nitridomanganese(V) complexes using ammonia as the terminal nitrogen source / N. Svenstrup, A. Bøgevig, R. Hazell, K. Anker Jørgensen // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1999. – № 11. – P. 1559-1566.

244. Mangette, J. E. 2-Trifluoroacetyl aminoindoles as useful intermediates for the preparation of 2-acylamino indoles / J. E. Mangette, X. Chen, R. Krishnamoorthy, A.

Samuel Vellekoop, A. J. Csakai, F. Camara, W. D. Paquette, H.-J. Wang, H. Takahashi, R. Fleck, G. P. Roth // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52, № 12. – P. 1292-1295.

245. Yoshimura, A. o-Alkoxyphenyliminoiodanes: Highly Efficient Reagents for the Catalytic Aziridination of Alkenes and the Metal-Free Amination of Organic Substrates / A. Yoshimura, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17, № 38. – P. 10538-10541.

246. Shainyan, B. A. Carbenes and nitrenes. An overview / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin, M. Y. Moskalik // Comput. Theor. Chem. – 2013. – V. 1006. – P. 52-61.

247. Mansuy, D. Iron- and manganese-porphyrin catalysed aziridination of alkenes by tosyl- and acyliminoiodobenzene / D. Mansuy, J.-P. Mahy, A. Dureault, G. Bedi, P. Battioni // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1984. – № 17. – P. 1161-1163.

248. Tomooka, C. S. N,O-Bis(trifluoroacetyl)hydroxylamine as a Useful Electrophilic Nitrogen Source: Catalytic Synthesis of N-(Trifluoroacetyl)sulfilimines / C. S. Tomooka, D. D. LeCloux, H. Sasaki, E. M. Carreira // Org. Lett. – 1999. – V. 1, № 1. – P. 149-152.

249. Gries, J. A Practical Approach to N-(Trifluoroacetyl)sulfilimines / J. Gries, J. Krüger // Synlett. – 2014. – V. 25, № 13. – P. 1831-1834.

250. Dallemagne, P. Cyclisation de l'acide amino-3 (thienyl-3)-3 propionique en aminocyclopentathiophenes / P. Dallemagne, S. Rault, H. C. de Sévricourt, K. M. Hassan, M. Robba // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 23. – P. 2607-2610.

251. Dallemagne, P. Synthesis and study of the stability of 3b,4,4a,5-tetrahydrothieno[2',3':5,4]cyclopenta[2,3-b]aziridine derivatives / P. Dallemagne, S. Rault, D. Maume, M. Robba // Heterocycles. – 1987. – V. 26, № 6. – P. 1449-53.

252. Dallemagne, P. Thienocyclopenta[2,3-b]aziridin-5-one: cleavage in acidic medium / P. Dallemagne, J. C. Pilo, S. Rault, M. Robba, M. Saux, A. Carpy // Heterocycles. – 1992. – V. 34, № 7. – P. 1317-24.

253. Alsaidi, A. Synthesis and cytotoxic activity against L1210 leukemia of new aminocyclopenta[c]thiophenones / A. Alsaidi, S. Al Shargapi, P. Dallemagne, F. Carreiras, P. Gauduchon, S. Rault, M. Robba // Chem. Pharm. Bull. – 1994. – V. 42, № 8. – P. 1605-8.

254. Mordini, A. Base-promoted elaboration of aziridines / A. Mordini, F. Russo, M. Valacchi, L. Zani, A. Degl'Innocenti, G. Reginato // Tetrahedron. – 2002. – V. 58, № 35. – P. 7153-7163.

255. Corey, E. J. Stereocontrolled total synthesis of (+)- and (-)-epibatidine / E. J. Corey, T. P. Loh, S. Achyutha Rao, D. C. Daley, S. Sarshar // J. Org. Chem. – 1993. – V. 58, № 21. – P. 5600-2.

256. Gomez-Sanchez, E. Synthesis of 7-Azabicyclo[2.2.1]heptane and 2-Oxa-4-azabicyclo[3.3.1]non-3-ene Derivatives by Base-Promoted Heterocyclization of Alkyl N-(cis(trans)-3,trans(cis)-4-Dibromocyclohex-1-yl)carbamates and N-(cis(trans)-3,trans(cis)-4-Dibromocyclohex-1-yl)-2,2,2-trifluoroacetamides / E. Gomez-Sanchez, E. Soriano, J. Marco-Contelles // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72, № 23. – P. 8656-8670.

257. Kapferer, P. Electrophilic bromination of N-acylated cyclohex-3-en-1-amines: Synthesis of 7-azanorbornanes / P. Kapferer, A. Vasella // Helv. Chim. Acta. – 2004. – V. 87, № 11. – P. 2764-2789.

258. Avenoza, A. Formal [2+2] Cycloaddition of 2-(Acylamino)acrylates with Vinyl Sulfides: An Approach to Cyclobutane α-Amino Acids as S-Phenylcysteine Analogues / A. Avenoza, J. H. Busto, L. Mata, J. M. Peregrina, M. Pérez-Fernández // Synthesis. – 2008. – V. 2008, № 05. – P. 743-746.

259. Mihovilovic, M. D. Application of dry-state adsorption condition (DSAC) Pauson-Khand cyclization for the synthesis of perhydrocyclopenta[c]pyrroles / M. D. Mihovilovic, C. Adelwöhrer, P. Stanetty // ARKIVOC. – 2001. – № 2. – P. 28-33.

260. Teichert, J. F. Iridium-Catalyzed Asymmetric Intramolecular Allylic Amidation: Enantioselective Synthesis of Chiral Tetrahydroisoquinolines and Saturated Nitrogen Heterocycles / J. F. Teichert, M. Fananas-Mastral, B. L. Feringa // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – V. 50, № 3. – P. 688-691.

261. Fan, R. PhIO/Bu_4NI mediated oxidative cyclization of amidoalkylation adducts for the synthesis of N-benzoyl aziridines and oxazolines / R. Fan, H. Wang, Y. Ye, J. Gan // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51, № 2. – P. 453-456.

262. Angyal, A. Lewis Acid-Catalyzed Diastereoselective Synthesis of Multisubstituted N-Acylaziridine-2-carboxamides from 2H-Azirines via Joulli´e-Ugi Three-Component

Reaction / A. Angyal, A. Demjen, E. Weber, A. Kovacs, J. Wolfling, L. Puskas, I. Kanizsai // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83, № 7. – P. 3570-3581.

263. Осипов, С. Н. Реакции циклоприсоединения метил 2-[(трифторацетил)имино]трифторпропионата / С. Н. Осипов, А. Ф. Коломиец, А. В. Фокин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. № 1. – P. 132-136.

264. Arnhold, F. Bortrifluorid-katalysierte Umsetzung von 3-Amino-2H-azirinen mit Amiden: Bildung von 4,4-disubstituierten 4H-Imidazolen / F. Arnhold, S. Chaloupka, A. Linden, H. Heimgartner // Helv. Chim. Acta. – 1995. – V. 78, № 4. – P. 899-909.

265. Schäfer, G. Scalable Synthesis of Trifluoromethylated Imidazo-Fused N-Heterocycles Using TFAA and Trifluoroacetamide as CF_3-Reagents / G. Schäfer, M. Ahmetovic, S. Abele // Org. Lett. – 2017. – V. 19, № 24. – P. 6578-6581.

266. Miura, T. Stereoselective Oxindole Synthesis by Palladium-Catalyzed Cyclization Reaction of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Amides / T. Miura, T. Toyoshima, Y. Takahashi, M. Murakami // Org. Lett. – 2009. – V. 11, № 10. – P. 2141-2143.

267. Мещеряков, В. И. Оксиметилирование трифторметансульфонамида параформом в этилацетате / В. И. Мещеряков, М. Ю. Москалик, A. Kelling, U. Schilde, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 313-317.

268. Shainyan, B. A. Variable temperature NMR and theoretical study of the stereodynamics of 5-trifluoromethylsulfonyl-1,3,5-dioxaazinane: Perlin effect subject to heteroatom substitution / B. A. Shainyan, I. A. Ushakov, V. I. Meshcheryakov, A. Koch, E. Kleinpeter // Tetrahedron. – 2008. – V. 64, № 22. – P. 5379-5383.

269. Fritschi, S. Synthesis of N,N-Disubstituted Lactone Hydrazones via (Sulfonylimino)-ethers / S. Fritschi, A. Vasella // Helv. Chim. Acta. – 1991. – V. 74, № 8. – P. 2024-2034.

270. Sauer, C. W. Preparation of Methylenebisamides / C. W. Sauer, R. J. Bruni // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 9. – P. 2559-2560.

271. Седищев, И. П. Галогенарены в реакции Даффа при высоких давлениях. Сообщение 2. Формилирование и амидометилирование галогенаренов в среде трифторуксусной кислоты / И. П. Седищев, Н. Е. Агафонов, А. А. Кутин, В. М. Жулин // Изв. АН. Сер хим. – 1995. – Т. 77, № 10. – С. 2559.

272. Freter, K. Amidomethylierung von Indolen / K. Freter, F. Hess, K. Grozinger // Lieb. Ann. . – 1976. – V. 1976, № 2. – P. 241-249.

273. Мещеряков, В. И. Трифламидометилирование амидов и сульфонамидов / В. И. Мещеряков, Ю. С. Данилевич, М. Ю. Москалик, Н. Ю. Стецюра, В. Е. Заводник, В. К. Бельский, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 799-805.

274. Katritzky, A. R. Cycloaddition reactions of heteroaromatic six-membered rings / A. R. Katritzky, N. Dennis // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, № 4. – P. 827-861.

275. Стерхова, И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис (трифторметансульфониламино) метана и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида / И. В. Стерхова, В. И. Мещеряков, Н. Н. Чипанина, В. А. Кухарева, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 613-620.

276. Shainyan, B. A. Stereodynamics of 1-(Methylsulfonyl)-3,5-bis(trifluoromethylsulfonyl)-1,3,5-triazinane: Experimental and Theoretical Analysis / B. A. Shainyan, I. A. Ushakov, A. Koch, E. Kleinpeter // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71, № 20. – P. 7638-7642.

277. Мещеряков, В. И. Конденсация трифторметансульфонамида с формальдегидом и оксамидом / В. И. Мещеряков, М. Ю. Москалик, I. Starke, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1467-1471.

278. Ознобихина, Л. П. Строение и протонодонорная способность 2 и 2,5-бис(1-трифторметансульфониламидо-2,2,2-трихлорэтил)пирролов / Л. П. Ознобихина, Н. Н. Чипанина, Б. А. Шаинян, Л. В. Шерстянникова, Т. Н. Аксаментова, Е. В. Кондрашов, Г. Г. Левковская // ЖОрХ. – 2009. – Т. 79, № 2. – С. 326-333.

279. Чипанина, Н. Н. Самоассоциация трифторметансульфонамида в инертных средах / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, И. В. Стерхова, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, № 6. – С. 930-936.

280. Стерхова, И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфониламино)метана и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида / И. В. Стерхова, В. И. Мещеряков, Н. Н. Чипанина, В. А. Кухарева, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 613-620.

281. Чипанина, Н. Н. Строение бис(трифторметансульфонил)имида в инертных и протофильных средах / Н. Н. Чипанина, И. В. Стерхова, Т. Н. Аксаментова, Л. В.

Шерстянникова, В. А. Кухарева, Б. А. Шаинян // ЖОХ. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 2017-2027.

282. Bax, A. Sensitivity-enhanced two-dimensional heteronuclear shift correlation NMR spectroscopy / A. Bax, S. Subramanian // J. Magn. Res. . – 1986. – V. 67, № 3. – P. 565-569.

283. Мещеряков, В. И. Спироциклизация в трехкомпонентной реакций трифторметансульфонамида с параформом и малонамидом / В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян, В. Е. Заводник, В. К. Бельский // ЖОрХ – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 1271-1272.

284. Москалик М. Ю. Реакции амидов и имидов γ-дикарбоновых кислот с трифторметансульфонамидом и формальдегидом / М. Ю. Москалик, В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1654-1659.

285. Мещеряков, В. И. Взаимодеиствие азолов с ангидридом и хлор ангидридом трифторметансульфокислоты / В. И. Мещеряков, Б. А. Шаинян, Л. Л. Толстикова, А. И. Албанов // ЖОрХ. – 2003. – Т. 39, № 10. – С. 1583-1587.

286. Minakata, S. Novel aziridination of olefins: direct synthesis from sulfonamides using t-BuOI / S. Minakata, Y. Morino, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Chem. Commun. – 2006. – № 31. – P. 3337-3339.

287. Villegas, R. A. S. Characterization of natural Brazilian clays and their utilization as catalysts in the coiodination of alkenes with water and alcohols / R. A. S. Villegas, J. L. d. Espírito Santo Jr., M. C. S. d. Mattos, M. R. M. P. d. Aguiar, A. W. S. Guarino // J. Brazil. Chem. Soc. – 2005. – V. 16. – P. 565-570.

288. Knipe, A. C. Substituent effects on 13C chemical shifts of 1-arylsulphonyl-2-arylaziridines / A. C. Knipe, Y. Khandelwal, I. E. McAuley, N. M. D. Brown // Magn. Reson. Chem. – 1985. – V. 23, № 3. – P. 177-180.

289. 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.

290. Heine, H. W. The Isomerization and Dimerization of Aziridine Derivatives. IV / H. W. Heine, W. G. Kenyon, E. M. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83, № 11. – P. 2570-2574.

291. Okada, I. The Formation of 1,4-Disubstituted Piperazines from 1-Substituted Aziridines / I. Okada, N. Itoh, R. Sudo // Bulletin Chem. Soc. – 1969. – V. 42, № 2. – P. 547-548.

292. Москалик М. Ю. 2,6-Дифенил-(1,4-трифторметилсульфо-нил)пиперазин / М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 565-568.

293. Wu, J. Ring Opening of Aziridines with Silylated Nucleophiles under Neutral Conditions / J. Wu, X. Sun, H.-G. Xia // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – V. 2005, № 22. – P. 4769-4772.

294. Шаинян, Б. А. 2,5-Дифенил-1,4- (трифторметилсульфонил)пиперазин из N-(2-бром-2-фенилетил)трифторометансульфонамида / Б. А. Шаинян, И. И. Стерхова // ЖОрХ– 2010. – Т. 46, № 11. – С. 1743-1744.

295. 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.

296. Barton, D. H. R. 28. Photochemical transformations. Part XVI. A novel synthesis of lactones / Barton D. H. R., Beckwith A. L. J., Goosen A. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 181-190.

297. Touchard, D. The addition to olefins of acylamino radicals generated by photochemical decomposition of halogenated N-chloro- and N-bromoacetamides / D. Touchard, J. Lessard // Tetrahedron Lett. – 1971. – V. 12, № 46. – P. 4425-4428.

298. Touchard, D. The influence of temperature on the course of the photodecomposition of N-haloacetamides in the presence of olefins / D. Touchard, J. Lessard // Tetrahedron Lett. – 1973. – V. 14, № 39. – P. 3827-3830.

299. Mackiewicz, P. Radicaux amidyl: structure et reactivite / P. Mackiewicz, R. Furstoss // Tetrahedron. – 1978. – V. 34, № 22. – P. 3241-3260.

300. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер // Мир: Москва, 1978. – С. 55.

301. Суслова, Е. Н. N-Трифторметилсульфонил-2,2,6,6-тетраметил-1,4-оксааза-2,6-дисилинан / Е. Н. Суслова, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 2059-2060.

302. Суслова, Е. Н. 1-(Трифторметилсульфонил)-4,4-диметил-4-силапиперидин / Е. Н. Суслова, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 2061-2062.

303. 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. 7, № 62. – P. 38951-38955.

304. 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 // ЖОрХ. – 2018. – Т. 54, № 6. – С. 855 – 859.

305. 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 // Chem. Select. – 2018. – V. 3, № 21. – P. 5960-5964.

306. Sanseverino, A. M. Iodohydrins: An Easy Route to Epoxides from Alkenes / A. M. Sanseverino, M. C. S. de Mattos // Synth. Commun. – 1998. – V. 28, № 3. – P. 559-572.

307. Villa, S. 3,8-Diazabicyclo-[3.2.1]-octane derivatives as analogues of ambasilide, a Class III antiarrhythmic agent / S. Villa, D. Barlocco, G. Cignarella, G. J. Papp, B. Baláti, J. Takács, A. Varró, A. Borosy, K. Keserû, P. Mátyus // Eur. J. Med. Chem. – 2001. – V. 36, № 6. – P. 495-506.

308. Artali, R. Structural and Conformational Study of 8-p-Nitrocinnamyl-3-propionyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane, Selective Agonist of μ-Opioid Receptors / R. Artali, D. Barlocco, G. Bombieri, F. Meneghetti // Heterocycles. – 2002. – V. 57, № 3. – P. 439 - 447.

309. Barlocco, D. Mono- and Disubstituted-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane Derivatives as Analgesics Structurally Related to Epibatidine: Synthesis, Activity, and Modeling / D. Barlocco, G. Cignarella, D. Tondi, P. Vianello, S. Villa, A. Bartolini, C. Ghelardini, N. Galeotti, D. J. Anderson, T. A. Kuntzweiler, D. Colombo, L. Toma // J. Med. Chem. – 1998. – V. 41, № 5. – P. 674-681.

310. Filosa, R. Synthesis and antiproliferative properties of N3/8-disubstituted 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane analogues of 3,8-bis[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)pyridin-4-

yl]methyl-piperazine / R. Filosa, A. Peduto, P. Caprariis, C. Saturnino, M. Festa, A. Petrella, A. Pau, G. A. Pinna, P. La Colla, B. Busonera, R. Loddo // Eur. J. Med. Chem. – 2007. – V. 42, № 3. – P. 293-306.

311. Cignarella, G. Bicyclic Homologs of Piperazine. Synthesis of 8-Methyl-3,8-diazabicyclooctanes. I / G. Cignarella, G. Nathansohn // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, № 5. – P. 1500-1504.

312. Garner, P. Complex pyrrolidines via a tandem Michael reaction/1,3-dipolar cycloaddition sequence. A novel method for the generation of unsymmetrical azomethine ylides / P. Garner, F. Arya, W. B. Ho // J. Org. Chem. – 1990. – V. 55, № 2. – P. 412-414.

313. Garner, P. Asymmetric synthesis of (-)-quinocarcin / P. Garner, W. B. Ho, H. Shin // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114, № 7. – P. 2767-2768.

314. Garner, P. An approach to the 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane moiety of naphthyridinomycin and quinocarcin via 1,3-dipolar cycloaddition of photochemically generated azomethine ylides / P. Garner, K. Sunitha, T. Shanthilal // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, № 29. – P. 3525-3528.

315. Garner, P. The asymmetric synthesis of (-)-quinocarcin via a 1,3-dipolar cycloadditive strategy / P. Garner, W. B. Ho, H. Shin// J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, № 23. – P. 10742-10753.

316. Grygorenko, O. O. Bicyclic Conformationally Restricted Diamines / O. O. Grygorenko, D. S. Radchenko, D. M. Volochnyuk, A. A. Tolmachev, I. V. Komarov // Chem. Rev. – 2011. – V. 111, № 9. – P. 5506-5568.

317. Cignarella, G. Bicyclic Homologs of Piperazine. II. Synthesis of 3,8-Diazabicyclo[3.2.1]octane. New Synthesis of 8-Methyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane / G. Cignarella, G. Nathansohn, E. Occelli // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, № 8. – P. 2747-2750.

318. Blackman, S. W. The Synthesis of 3,8-Diazabicyclo[3.2.1]octane and Some of Its N-Substituted Derivatives / S. W. Blackman, R. Baltzly // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, № 8. – P. 2750-2755.

319. Schipper, E. Notes- A Novel Ring System: 3,8-Diazabicyclo[3.2.1]octane / E. Schipper, W. Boehme // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, № 9. – P. 3599-3602.

320. Cignarella, G. Bicyclic Homologs of Piperazine. VI.1 Synthesis and Analgesic Activity of 3-Substituted 8-Propionyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octanes / G. Cignarella, E. Occelli, G. Cristiani, L. Paduano, E. Testa // J. Med. Chem. – 1963. – V. 6, № 6. – P. 764-766.

321. Cignarella, G. Bicyclic Homologs of Piperazine. VII.1 Synthesis and Analgesic Activity of 3-Aralkenyl-8-propionyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octanes / G. Cignarella, E. Occelli, E. Testa // J. Med. Chem. – 1965. – V. 8, № 3. – P. 326-331.

322. Paliulis, O. Improved synthesis of 8-methyl-3, 8-diazabicyclo[3.2.1]octane / O. Paliulis, D. Peters, L. Miknius, A. Šačkus // Org. Prep. Proced. Int. – 2007. – V. 39, № 1. – P. 86-90.

323. Pichlmair, S. Synthesis of orthogonally protected 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane-2-carboxylic acid—a versatile building block for the synthesis of cocaine analogues / S. Pichlmair, K. Mereiter, U. Jordis // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 45, № 7. – P. 1481-1483.

324. Kiss, M. 1,3-dipolar cycloadditions to oxidopyraziniums / M. Kiss, J. Russell-Maynard, J. A. Joule // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28, № 19. – P. 2187-2190.

325. Allway, P. A. A synthesis of (±)-7-methoxycarbonyl-2-(3-methoxyphenylmethylidene)-8-methyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]Octan-4-one using dipolar cycloaddition to a 3-oxidopyrazinium / P. A. Allway, J. K. Sutherland, J. A. Joule // Tetrahedron Lett. – 1990. – V. 31, № 33. – P. 4781-4782.

326. Helliwell, M. The dipolar cycloaddition of methyl acrylate to 1,5,6-trimethyl-3-oxidopyrazinium / M. Helliwell, Y. You, J. A. Joule // Acta Cryst. – 2006. – V. 62, № 4. – P. o1293-o1294.

327. Helliwell, M. The dipolar cycloaddition of methyl acrylate to 5,6-diethyl-1-methyl-3-oxidopyrazinium / M. Helliwell, Y. You, J. A. Joule // Acta Cryst. – 2006. – V. 62, № 6. – P. o2318-o2320.

328. Wessig, P. Photochemie von Aminoketonen, 14. Synthese und transannulare Photocyclisierung von 2-Benzoyl-1,4-bis(tosyl)piperazinen / P. Wessig, F. Legart, B. Hoffmann, H.-G. Henning // Liebigs Ann. Chem. – 1991. – V. 1991, № 10. – P. 979-982.

329. Liu, H. Synthesis and Structure-Activity Relationship of Di-(3, 8-diazabicyclo[3.2.1]octane) Diquaternary Ammonium Salts as Unique Analgesics / H. Liu,

T.-M. Cheng, H.-M. Zhang, R.-T. Li // Arch. Pharm. – 2003. – V. 336, № 11. – P. 510-513.

330. Singh, R. K. A simple and efficient synthesis of 8-methyl-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane (azatropane) and 3-substituted azatropanes therefrom using pyroglutamic acid / R. K. Singh, S. Jain, N. Sinha, A. Mehta, F. Naqvi, A. K. Agarwal, N. Anand // Tetrahedron Lett. – 2007. – V. 48, № 4. – P. 545-548.

331. Huang, L. J. An improved and scalable process for 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane analogues / L. J. Huang, D. W. Teng // Chin. Chem. Lett. – 2011. – V. 22, № 5. – P. 523-526.

332. Dinsmore, C. J. 3,8-Diazabicyclo[3.2.1]octan-2-one Peptide Mimetics: Synthesis of a Conformationally Restricted Inhibitor of Farnesyltransferase / C. J. Dinsmore, J. M. Bergman, M. J. Bogusky, J. C. Culberson, K. A. Hamilton, S. L. Graham // Org. Lett. – 2001. – V. 3, № 6. – P. 865-868.

333. Rikimaru, K. Synthetic studies on (−)-lemonomycin: stereocontrolled construction of the 3,8-diazabicyclo[3.2.1] skeleton / K. Rikimaru, K. Mori, T. Kan, T. Fukuyama // Chem. Comm. – 2005.10.1039/B415030A № 3. – P. 394-396.

334. Shainyan, B. A. Novel design of 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane framework in oxidative sulfonamidation of 1,5-hexadiene / B. A. Shainyan, M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, U. Schilde // Tetrahedron. – 2014. – V. 70, № 30. – P. 4547-4551.

335. Shainyan, B. A. Conformational equilibrium and dynamic behavior of bis-N-triflyl substituted 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane / B. A. Shainyan, M. Y. Moskalik, M. Heydenreich, E. Kleinpeter // Magn. Res. Chem. – 2014. – V. 52, № 8. – P. 448-452.

336. Zhang, J. Gold(I)-Catalyzed Intra- and Intermolecular Hydroamination of Unactivated Olefins / J. Zhang, C.-G. Yang, C. He // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 6. – P. 1798-1799.

337. Ando, T. Iodine-catalyzed aziridination of alkenes using Chloramine-T as a nitrogen source / T. Ando, D. Kano, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu // Tetrahedron. – 1998. – V. 54, № 44. – P. 13485-13494.

338. Nagamachi, T. Selective Functionalization of Fullerenes with N,N-Dihalosulfonamides as an N1 Unit: Versatile Syntheses of Aza[60]fulleroids and Aziridino[60]fullerenes and their Application to Photovoltaic Cells / T. Nagamachi, Y.

Takeda, K. Nakayama, S. Minakata // Eur. J. Chem. – 2012. – V. 18, № 38. – P. 12035-12045.

339. 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.

340. Keam, S. J. Almotriptan / S. J. Keam, K. L. Goa, D. P. Figgitt // Drugs. – 2002. – V. 62, № 2. – P. 387-414.

341. O'Hagan, D. Pyrrole, pyrrolidine, pyridine, piperidine and tropane alkaloids / D. O'Hagan // Nat. Prod. Rep. – 2000. – V. 17, № 5. – P. 435-446.

342. Wright, S. W. cis-2,5-Dicyanopyrrolidine Inhibitors of Dipeptidyl Peptidase IV: Synthesis and in Vitro, in Vivo, and X-ray Crystallographic Characterization / S. W. Wright, M. J. Ammirati, K. M. Andrews, A. M. Brodeur, D. E. Danley, S. D. Doran, J. S. Lillquist, L. D. McClure, R. K. McPherson, S. J. Orena, J. C. Parker, J. Polivkova, X. Qiu, W. C. Soeller, C. B. Soglia, J. L. Treadway, M. A. VanVolkenburg, H. Wang, D. C. Wilder, T. V. Olson // J. Med. Chem. – 2006. – V. 49, № 11. – P. 3068-3076.

343. Hoen, R. Catechol-Based Phosphoramidites: A New Class of Chiral Ligands for Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenations / R. Hoen, M. Van den Berg, H. Bernsmann, A. J. Minnaard, J. G. de Vries, B. L. Feringa // Org. Lett. – 2004. – V. 6, № 9. – P. 1433-1436.

344. Chen, H. Chiral amine–imine ligands based on trans-2,5-disubstituted pyrrolidines and their application in the palladium-catalyzed allylic alkylation / H. Chen, J. A. Sweet, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, D. V. McGrath // Tetrahedron: Asymmetry. – 2009. – V. 20, № 14. – P. 1672-1682.

345. Stranne, R. Pyrrolidinopyridines in Palladium-Catalyzed Allylic Substitutions − Conformation of the Ligand / R. Stranne, C. Moberg // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – V. 2001, № 11. – P. 2191-2195.

346. Halland, N. Direct Organocatalytic Asymmetric α-Chlorination of Aldehydes / N. Halland, A. Braunton, S. Bachmann, M. Marigo, K. A. Jørgensen // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126, № 15. – P. 4790-4791.

347. Simonini, V. A New Class of Chiral Lewis Basic Metal-Free Catalysts for Stereoselective Allylations of Aldehydes / V. Simonini, M. Benaglia, L. Pignataro, S. Guizzetti, G. Celentano // Synlett. – 2008. – V. 2008, № 07. – P. 1061-1065.

348. Ballini, R. Synthesis of (E)-3-Alkylidenepyrrolidines by Nucleophilic Ring Closure of (E)-2-Alkylidene-1,4-diol Derivatives / R. Ballini, G. Bosica, A. Masè, M. Petrini // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – V. 2000, № 16. – P. 2927-2931.

349. Katritzky, A. R. A short asymmetric synthesis of 2,5-disubstituted pyrrolidines / A. R. Katritzky, X.-L. Cui, B. Yang, P. J. Steel // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39, № 13. – P. 1697-1700.

350. Yus, M. A New and Direct Synthesis of 2-Substituted Pyrrolidines / M. Yus, T. Soler, F. Foubelo // J. Org. Chem. – 2001. – V. 66, № 18. – P. 6207-6208.

351. Bunce, R. A. N-(4-methylbenzenesulfonyl)- pyrrolidines and piperidines by a tandem SN2-michael addition reaction / R. A. Bunce, J. C. Allison // Synth. Commun. – 1999. – V. 29, № 12. – P. 2175-2186.

352. Davis, F. A. Asymmetric Synthesis of trans-2,5-Disubstituted Pyrrolidines from Enantiopure Homoallylic Amines. Synthesis of Pyrrolidine (−)-197B / F. A. Davis, M. Song, A. Augustine // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71, № 7. – P. 2779-2786.

353. Redford, J. E. Stereoselective Synthesis of cis-2,5-Disubstituted Pyrrolidines via Wacker-Type Aerobic Oxidative Cyclization of Alkenes with tert-Butanesulfinamide Nucleophiles / J. E. Redford, R. I. McDonald, M. L. Rigsby, J. D. Wiensch, S. S. Stahl // Org. Lett. – 2012. – V. 14, № 5. – P. 1242-1245.

354. Donohoe, T. J. New Modes for the Osmium-Catalyzed Oxidative Cyclization / T. J. Donohoe, P. J. Lindsay-Scott, J. S. Parker, C. K. A. Callens // Org. Lett. – 2010. – V. 12, № 5. – P. 1060-1063.

355. Weihofen, R. Highly enantioselective iridium-catalysed allylic aminations with anionic N-nucleophiles / R. Weihofen, A. Dahnz, O. Tverskoy, G. Helmchen // Chem. Commun. – 2005. – № 28. – P. 3541-3543.

356. Астахова, В. В. Окислительное циклоприсоединение электронодефицитных аренсульфонамидов к 1,5-гексадиену / В. В. Астахова, М. Ю. Москалик, И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 904-908.

357. Nair, V. Stereoselective synthesis of 3,4-trans-disubstituted pyrrolidines and cyclopentanes via intramolecular radical cyclizations mediated by CAN / V. Nair, K. Mohanan, T. D. Suja, E. Suresh // Tetrahedron Lett. – 2006. – V. 47, № 16. – P. 2803-2806.

358. Castellano, S. Small-Molecule Inhibitors of Protein Geranylgeranyltransferase Type I / S. Castellano, H. D. G. Fiji, S. S. Kinderman, M. Watanabe, P. de Leon, F. Tamanoi, O. Kwon // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, № 18. – P. 5843-5845.

359. Li, Q. One-Pot Construction of Aza- or Oxa-Bridged Benzocycloheptanes from Readily Available 2,3-Allenyl Malonates or 2,3-Allenols and o-Iodobenzaldehyde or Imine / Q. Li, X. Jiang, C. Fu, S. Ma // Organic Letters. – 2011. – V. 13, № 3. – P. 466-469.

360. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // Chem. Rev. – 1991. – V. 91, № 2. – P. 165-195.

361. Singh, G. S. Synthesis and Reactivity of C-Heteroatom-Substituted Aziridines / G. S. Singh, M. D'Hooghe, N. De Kimpe // Chem. Rev. – 2007. – V. 107, № 5. – P. 2080-2135.

362. Gilchrist, T. L. Heterocyclenchemie / T. L. Gilchrist // VCH: Weinheim. – 1995. – C. 402.

363. Kelner, M. Enhanced antitumor activity of irofulven in combination with thiotepa or mitomycin C / M. Kelner, T. McMorris, R. Rojas, N. Trani, L. Estes // Cancer Chemother. Pharmacol. – 2002. – V. 49, № 5. – P. 412-418.

364. Москалик, М. Ю. Окислительное присоединение трифторметансульфонамида к циклоалкадиенам / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2012.– Т. 48, № 12.– С. 1559-1564.

365. 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.

366. 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.

367. 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.

368. Москалик, М. Ю. Окислительное присоединение трифторметансульфонамида к циклоокта-1,3-диену. Перегруппировка с сужением цикла / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, И. А. Ушаков, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 453-454.

369. Стерхова, И. В. Конформационное строение и самоассоциация N-(3-формил-2-циклогепт-2-ен-1-ил)трифторметансульфонамида / И. В. Стерхова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 337-341.

370. Ochiai, M. A New Type of Imido Group Donor: Synthesis and Characterization of Sulfonylimino-λ^3-bromane that Acts as a Nitrenoid in the Aziridination of Olefins at Room Temperature under Metal-Free Conditions / M. Ochiai, T. Kaneaki, N. Tada, K. Miyamoto, H. Chuman, M. Shiro, S. Hayashi, W. Nakanishi // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, № 43. – P. 12938-12939.

371. Hoque, M. M. Synthesis and Structure of Hypervalent Diacetoxybromobenzene and Aziridination of Olefins with Imino-λ^3-bromane Generated in Situ under Metal-Free Conditions / M. M. Hoque, Miyamoto K., Tada N., Shiro M., Ochiai M. // Org. lett. – 2011. – V. 13, № 20. – P. 5428-5431.

372. Ochiai, M. Imination of Sulfides and Sulfoxides with Sulfonylimino-λ3-Bromane under Mild, Metal-Free Conditions / M. Ochiai, M. Naito, K. Miyamoto, S. Hayashi, W. Nakanishi // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16, № 29. – P. 8713-8718.

373. Nelson, S. G. Catalytic asymmetric acyl halide-aldehyde cyclocondensation reaction / S. G. Nelson, P. M. Mills // Organic Syntheses. – 2005. – V. 82. – P. 170-178.

374. Knight, J. G. Synthesis of N-p-toluenesulfonyl-2-alkenylaziridines by regioselective aziridination of 1,3-dienes / J. G. Knight, M. P. Muldowney // Synlett. – 1995. – № 9. – P. 949-51.

375. Nishimura, M. Selective [2+1] aziridination of conjugated dienes with a nitridomanganese complex: a new route to alkenylaziridines / M. Nishimura, S. Minakata, S. Thongchant, I. Ryu, M. Komatsu // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, № 36. – P. 7089-7092.

376. Wu, Q. An Efficient, Overall [4+1] Cycloaddition of 1,3-Dienes and Nitrene Precursors / Q. Wu, J. Hu, X. Ren, J. Zhou // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17, № 41. – P. 11553-11558.

377. Fukuyama, T. Total synthesis of (.+-.)-mitomycins via isomitomycin A / T. Fukuyama, L. Yang // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109, № 25. – P. 7881-7882.

378. Fukuyama, T. Synthetiic studies toward mitomycins. III. Total syntheses of mitomycins A and C / T. Fukuyama, F. Nakatsubo, A. J. Cocuzza, Y. Kishi // Tetrahedron Lett. – 1977. – V. 18, № 49. – P. 4295-4298.

379. Andres, C. J. Asymmetric conjugate additions to chiral bicyclic lactams. A stereoselective, concise synthesis of chiral 2-alkyl-3,4-aziridinopyrrolidines /C. J. Andres, A. I. Meyers // Tetrahedron Lett. – 1995. – V. 36, № 20. – P. 3491-3494.

380. Varoglu, M. Mapping the Mitomycin Biosynthetic Pathway by Functional Analysis of the MitM Aziridine N-Methyltransferase / M. Varoglu, Y. Mao, D. Sherman // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, № 27. – P. 6712-6713.

381. Bonham, S. First synthesis of an aziridinyl fused pyrrolo[1,2-a]benzimidazole and toxicity evaluation towards normal and breast cancer cell lines / S. Bonham, L. O'Donovan, M. P. Carty, F. Aldabbagh // Org. Biomol. Chem. – 2011. – V. 9, № 19. – P. 6700-6706.

382. Mustafa, A. Reactions with Diazoalkanes. V. Action of Diazoalkanes and of Aryl Azides on N-Arylmaleimides / A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed, S. Khattab // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, № 1. – P. 145-149.

383. Oida, S. Syntheses of 3, 4-Epiminopyrrolidine and 4, 5-Epiminotetrahydro-1, 2-oxazine / S. Oida, E. Ohki // Chem. Pharm. Bull. – 1968. – V. 16, № 8. – P. 1637-1639.

384. Akhtar, M. H. Studies Related to Antitumor Antibiotics. Part VI. Correlation of Covalent Cross-linking of DNA by Bifunctional Aziridinoquinones with their Antineoplastic Activity / M. H. Akhtar, A. Begleiter, D. Johnson, J. W. Lown, L. McLaughlin, S.-K. Sim // Can. J. Chem. – 1975. – V. 53, № 19. – P. 2891-2905.

385. Oida, S. Syntheses of 3, 4-Epoxy- and 3, 4-Epimino-pyrrolidines / S. Oida, E. Ohki // Chem. Pharm. Bull. – 1969. – V. 17, № 5. – P. 980-986.

386. Rowland, E. B. Brønsted Acid-Catalyzed Desymmetrization of meso-Aziridines / E. B. Rowland, G. B. Rowland, E. Rivera-Otero, J. C. Antilla // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, № 40. – P. 12084-12085.

387. Oida, S. Conformational Study of 3, 4-Epiminopyrrolidines in Solution / S. Oida, H. Kuwano, Y. Ohashi, E. Ohki // Chem. Pharm. Bull. – 1970. – V. 18, № 12. – P. 2478-2488.

388. Fukuta, Y. De Novo Synthesis of Tamiflu via a Catalytic Asymmetric Ring-Opening of meso-Aziridines with $TMSN_3$ / Y. Fukuta, T. Mita, N. Fukuda, M. Kanai, M. Shibasaki // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 19. – P. 6312-6313.

389. Herdeis, C. Synthesis of trans-epoxy-l-proline and cis-aziridino-l-proline from S-pyroglutamic acid. Regio- and diastereoselective ring opening of its derivatives / C. Herdeis, A. Aschenbrenner, A. Kirfel, F. Schwabenländer // Tetrahedron: Asymmetry. – 1997. – V. 8, № 14. – P. 2421-2432.

390. Kametani, T. Studies on the syntheses of heterocylic compounds—762: Synthesis of 3-benzyl-6-methyl-2-oxo-3,6-diazabicyclo[3.1.0]hexane as a synthetic intermediate of mitomycins / T. Kametani, Y. Kigawa, M. Ihara // Tetrahedron. – 1979. – V. 35, № 3. – P. 313-316.

391. Coleman, R. S. Mitomycin Synthetic Studies: Stereocontrolled and Convergent Synthesis of a Fully Elaborated Aziridinomitosane / R. S. Coleman, F.-X. Felpin, W. Chen // J. Org. Chem. – 2004. – V. 69, № 21. – P. 7309-7316.

392. Huang, J. Two-step syntheses of 2,4,6-triisopropylbenzenesulfonyl aziridines / J. Huang, P. O'Brien // Tetrahedron Lett. – 2005. – V. 46, № 18. – P. 3253-3256.

393. Huang, J. Two-Step Synthesis of N-Sulfonyl Aziridines from Epoxides / J. Huang, P. O'Brien // Synthesis. – 2006. – P. 425-434.

394. Huang, J. Organolithium-mediated conversion of β-functionalised aziridines into alkynyl amino alcohols and diamines / J. Huang, P. O'Brien // Chem. Commun. – 2005. – № 45. – P. 5696-5698.

395. Moskalik, M. Y. Assembling of 3,6-diazabicyclo[3.1.0]hexane framework in oxidative triflamidation of substituted buta-1,3-dienes / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, U. Schilde, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron. – 2014. – V. 70, № 45. – P. 8636-8641.

396. Forni, A. Invertomers at nitrogen in aziridine carboxylates by mltltinuclear (^{1}H, ^{13}C, ^{17}O, and ^{15}N) NMR study / A. Forni, I. Moretti, A. Mucci, F. Prati, L. Schenetti // ХГС – 1995. – Т. 31, № 9. – С. 1226-1234.

397. Joly, G. J. Use of the N-tosyl-activated aziridine 1,2-dideoxy-1,2-iminomannitol as a synthon for 1-deoxymannojirimycin analogues / G. J. Joly, K. Peeters, H. Mao, T. Brossette, G. J. Hoornaert, F. Compernolle // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, № 13. – P. 2223-2226.

398. Padwa, A. Epoxides and aziridines - A mini review / A. Padwa, S. S. Murhree // Arkivoc. – 2006. – V. 3. – P. 6-33.

399. Trepka, R. D. Acidites and partition coefficients of fluoromethanesulfonamides / R. D. Trepka, J. W. Belisle, J. K. Harrington // J. Org. Chem. – 1974. – V. 39, № 8. – P. 1094-1098.

400. Bordwell, F. G. Nitrogen acids. 1. Carboxamides and sulfonamides / F. G. Bordwell, D. Algrim // J. Org. Chem. – 1976. – V. 41, № 14. – P. 2507-2508.

401. Bordwell, F. G. Acidities of carboxamides, hydroxamic acids, carbohydrazides, benzenesulfonamides, and benzenesulfonohydrazides in DMSO solution / F. G. Bordwell, H. E. Fried, D. L. Hughes, T. Y. Lynch, A. V. Satish, Y. E. Whang // J. Org. Chem. – 1990. – V. 55, № 10. – P. 3330-3336.

402. 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 // Chem. Select. – 2017. – V. 2, № 17. – P. 4662-4666.

403. Maquestiau, A. The gas-phase pinacol rearrangement and related reactions in organic cations generated by chemical ionisation / A. Maquestiau, R. Flammang, M. Flammang-Barbieux, H. Mispreuve, I. Howe, J. H. Beynon // Tetrahedron. – 1980. – V. 36, № 13. – P. 1993-1998.

404. Ranu, B. C. Indium(III) Chloride-Promoted Rearrangement of Epoxides: A Selective Synthesis of Substituted Benzylic Aldehydes and Ketones / B. C. Ranu, U. Jana // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63, № 23. – P. 8212-8216.

405. Shinde, A. B. Pinacol-Pinacolone Rearrangement on FeCl3 Modified Montmorillonite K10 / A. B. Shinde, N. B. Shrigadi, R. P. Bhat, S. D. Samant // Synth. Commun. – 2004. – V. 34, № 2. – P. 309-314.

406. Upadhyaya, D. J. New insights into the bifunctionality of vanadium phosphorous oxides: A chemical switch between oxidative scission and pinacol rearrangement of vicinal diols / D. J. Upadhyaya, S. D. Samant // Catal. Today. – 2013. – V. 208. – P. 60-65.

407. Шаинян, Б. А. Стабильность S,S-диаминозамещенных λ^4-сульфанов / Б. А. Шаинян // ЖОрХ – 2015. – Т. 51, № 4. – С. 491-494.

408. Szabó, D. Spiro-λ^4-sulfanes with intramolecular sulfur–oxygen interactions: Syntheses and molecular structures / D. Szabó, M. Kuti, I. Kapovits, J. Rábai, Á. Kucsman, G. Argay, M. Czugler, A. Kálmán, L. Párkányi // J. Mol. Struct. – 1997. – V. 415, № 1. – P. 1-16.

409. Szabó, D. Spirosulfuranes with different heteroatoms in axial positions A comparison of N, S(IV), O and N, S+(IV), O systems / D. Szabó, I. Kapovits, Á. Kucsman, P. Huszthy, G. Argay, M. Czugler, V. Fülöp, A. Kálmán, T. Koritsánsky, L. Párkányi// J. Mol. Struct. – 1993. – V. 300. – P. 23-46.

410. Adzima, L. J. Sulfuranes. 35. Synthesis, reactions, and crystal and molecular structure of a sulfurane with two apical nitrogen-centered ligands: a spirodiazasulfurane / L. J. Adzima, C. C. Chiang, I. C. Paul, J. C. Martin // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100, № 3. – P. 953-962.

411. Ádám, T. Diarylbis(acylamino)spiro-λ4-sulfanes and cyclic acylaminosulfonium salts. A kinetic study of equilibrium and hydrolysis reactions / T. Ádám, F. Ruff, I. Kapovits, D. Szabó, Á. Kucsman // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1998. – № 5. – P. 1269-1276.

412. Appel, R. Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XVIII. Über die Chloraminierung von Thioäthern / R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen, R. Schöllhorn // Chem. Ber. – 1966. – V. 99, № 10. – P. 3108-3117.

413. Roesky, H. W. Komplexbildung durch alkylierende oder arylierende metallorganische Verbindungen / H. W. Roesky, L. Schönfelder // Chem. Ber. – 1982. – V. 115, № 4. – P. 1460-1466.

414. Sayigh, A. A. R. Michael Addition of Hydroxylamines to Activated Double Bonds. A Convenient Synthesis of N,N-Dialkyl Hydroxylamines / A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, M. Green // J. Org. Chem. – 1964. – V. 29, № 7. – P. 2042-2043.

415. Teyssot, M.-L. Bis-Heteronucleophilic Michael Addition to Divinyl Sulfone: A New Efficient Access to Macrocycles / M.-L. Teyssot, M. Fayolle, C. Philouze, C. Dupuy // Eur. J. Org. Chem. – 2003. – V. 2003, № 1. – P. 54-62.

416. Трофимов, Б. А. Дивинилсульфоксид. III. реакция с аммиаком - путь к 1,4-пергидротиазин-1-оксиду и его производным / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. В. Амосова, Г. Г. Ефремова, С. М. Пономарева, Л. М. Синеговская // ЖОрХ – 1981. – Т. 17, № 9. – С. 1980-1983.

417. Арбузов, Б. А. Трехмерные структуры некоторых производных пергидро-1,4-тиазина / Б. А. Арбузов, Г. Г. Бутенко, А. Б. Ремизов, Е. Н. Климовицкий // ХГС – 1972. – Т. 8, № 3. – С. 410-415.

418. Трофимов, Б. А. Дивинилсульфоксид. IV. Взаимодействие с аминами / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, Г. Г. Ефремова, А. Н. Никольская, С. В. Амосова // ЖОрХ – 1981. – Т. 17, № 9. – С. 1984-1989.

419. Гаврилова, Р. Ю. N-трифторметилсульфонильные производные дифенилсульфоксида и дифенилсульфона / Р. Ю. Гаврилова, Н. В. Кондратенко, В. И. Попов, Л. М. Ягупольский // ЖОрХ – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 1118-1119.

420. Chou, S.-S. P. Cycloaddition reactions of 4-sulfur-substituted dihydro-2-pyridones and 2-pyridones with conjugated dienes / S.-S. P. Chou, P.-W. Chen // Tetrahedron. – 2008. – V. 64, № 8. – P. 1879-1887.

421. Tanner, D. D. On the structure of tert-butyl hypoiodite / D. D. Tanner, G. C. Gidley, N. Das, J. E. Rowe, A. Potter // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106, № 18. – P. 5261-5267.

422. Horiuchi, C. A. Regio- and Stereo-Controlled Alkoxyiodination of 1,3-Diene Using Iodine-Cerium(IV) Ammonium Nitrate / C. A. Horiuchi, H. Hosokawa, M. Kanamori, Y. Muramatsu, K. Ochiai, E. Takahashi // Chem. Lett. – 1995. – V. 24, № 1. – P. 13-14.

423. Lin-Vien, D. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Chapter 9 - Compounds Containing the Carbonyl Group / D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli // Academic Press: San Diego. – 1991. – P. 117-154.

424. Marquis, E. T. 1,2-cyclooctadiene, a product observed from the reaction of 8,8-dibromobicyclo[5.1.0]octane with methyllithium / E. T. Marquis, P. D. Gardner // Tetrahedron Lett. – 1966. – V. 7, № 25. – P. 2793-2798.

425. Baird, M. S. Preparation of cyclonona-1,2,5-triene, cyclonona-1,2,5,7-tetraene and cyclodeca-1,2,5,6-tetraene / M. S. Baird, C. B. Reese // Tetrahedron. – 1976. – V. 32, № 17. – P. 2153-2156.

426. Price, J. D. Small-ring cyclic cumulenes: Synthesis of a kinetically stable eight membered ring allene / J. D. Price, R. P. Johnson // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 39. – P. 4679-4682.

427. Hsu, D. P. Synthesis and structure of seven-membered cyclic cumulene / D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, № 22. – P. 10394-10395.

428. Burrell, R. C. Strained Cyclic Cumulene Intermediates in Diels−Alder Cycloadditions of Enynes and Diynes / R. C. Burrell, K. J. Daoust, A. Z. Bradley, K. J. DiRico, R. P. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118, № 17. – P. 4218-4219.

429. Dakdouki, S. C. An Original On-Column Oxidative Cleavage of Vicinal Diols Using Alumina/Potassium Periodate: Application to Sequential Oxidation/Horner–Emmons Reactions / S. C. Dakdouki, D. Villemin, N. Bar// Eur. J. Org. Chem. – 2011. – V. 2011, № 23. – P. 4448-4454.

430. Moskalik, M. Y. Oxidant effect, skeletal rearrangements and solvent interception in oxidative triflamidation of norbornene and 2,5-norbornadiene / M. Y. Moskalik, B. A. Shainyan, I. A. Ushakov, I. V. Sterkhova, V. V. Astakhova // Tetrahedron. – 2020. – V. 76, № 11. – P. 131018.

431. 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.

432. Guigen, L. A Novel Electrophilic Diamination Reaction of Alkenes / L. Guigen, W. Han-Xun, K. S. Hee // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – V. 40, № 22. – P. 4277-4280.

433. Abe, T. Copper-catalyzed Ritter-type reaction of unactivated alkenes with dichloramine-T / T. Abe, H. Takeda, Y. Miwa, K. Yamada, R. Yanada, M. Ishikura // Helv. Chim. Acta. – 2010. – V. 93, № 2. – P. 233-241.

434. Rajbongshi, K. K. A Metal-Free Protocol for Aminofunctionalization of Olefins Using $TsNBr_2$ / K. K. Rajbongshi, I. Saikia, L. D. Chanu, S. Roy, P. Phukan // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81, № 13. – P. 5423-5432.

435. Williams, T. I. Proton affinity of deuterated acetonitrile estimated by the kinetic method with full entropy analysis / T. I. Williams, J. W. Denault, R. G. Cooks // Int. J. Mass Spectrom. – 2001. – V. 210-211. – P. 133-146.

436. Shainyan, B. A. The basicity of sulfonamides and carboxamides. Theoretical and experimental analysis and effect of fluorinated substituent / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – V. 25, № 9. – P. 738-747.

437. Safi, Z. S. Proton affinity and molecular basicity of m- and p-substituted benzamides in gas phase and in solution: A theoretical study / Z. S. Safi, S. Omar // Chem. Phys. Lett. – 2014. – V. 610-611. – P. 321-330.

438. Lukevics, E. Addition of pseudohalogens to vinyl- and allylsilanes. Synthesis of 1-substituted 2-(alkylsilyl)- and 2-[(alkylsilyl)methyl]aziridines using phase-transfer catalysis / E. Lukevics, V. Dirnens, Y. S. Gol'dberg, E. Liepins, M. Gavars, I. Kalvins, M. V. Shymanskaya // Organometallics. – 1985. – V. 4, № 9. – P. 1648-1653.

439. Моцарев, Г. В. Присоединение N, N-дихлорилсульфамидов к винилсиланам / Г. В. Моцарев, А. А. Ушаков, В. Т. Иншакова, А. Д. Раскина, В. Р. Розенберг, В. И. Колбасов // ЖВХО – 1986. – Т. 31, № 4. – С. 467-468.

440. Matthews, J. Synthesis of novel sila-substituted β-amino acids / J. Matthews, D. Marthur, K. Muir // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43. – P. 5401-5404.

441. Guthikonda, K. Rh-catalyzed alkene oxidation: a highly efficient and selective process for preparing N-alkoxysulfonyl aziridines / K. Guthikonda, P. M. Wehn, B. J. Caliando, J. Du Bois // Tetrahedron. – 2006. – V. 62, № 49. – P. 11331-11342.

442. Thornber, C. W. Isosterism and molecular modification in drug design / C. W. Thornber // Chem. Soc. Rev. – 1979. – V. 8, № 4. – P. 563-580.

443. Wagener, M. The Quest for Bioisosteric Replacements / M. Wagener, J. P. M. Lommerse // J. Chem. Inf. Model. – 2006. – V. 46, № 2. – P. 677-685.

444. Patani, G. A. Bioisosterism: A Rational Approach in Drug Design / G. A. Patani, E. J. LaVoie // Chem. Rev. – 1996. – V. 96, № 8. – P. 3147-3176.

445. Meanwell, N. A. Synopsis of Some Recent Tactical Application of Bioisosteres in Drug Design / N. A. Meanwell // J. Med. Chem. – 2011. – V. 54, № 8. – P. 2529-2591.

446. Лазарева, Н. Ф. Биоизостерическая замена C/Si как стратегия дизайна лекарственных средств / Н. Ф. Лазарева, И. М. Лазарев // Изв. АН Сер. хим – 2015. – Т. 64, № 6. – С. 1221-1232.

447. Fujii, S. Progress in the medicinal chemistry of silicon: C/Si exchange and beyond / S. Fujii, Y. Hashimoto // Fut. Med. Chem. – 2017. – V. 9, № 5. – P. 485-505.

448. 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.

449. Москалик, М. Ю. Гетероциклизация амидов карбоновых и сульфоновых кислот в ходе окислительного присоединения к непредельным субстратам / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // Изв. АН, Сер. Хим. – 2017. – Т. 66, № 12. – С. 2212-2226.

450. Wei, H.-X. Electrophilic Diamination of Alkenes by Using $FeCl_3$-PPh_3 Complex as the Catalyst / H.-X. Wei, S. H. Kim, G. Li // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67, № 14. – P. 4777-4781.

451. Li, G. A novel electrophilic diamination reaction of alkenes / G. Li, H.-X. Wei, S. H. Kim, M. D. Carducci // Angew. Chem., Int. Ed. – 2001. – V. 40, № 22. – P. 4277-4280.

452. Ganin A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / A. S. Ganin, M. Y. Moskalik, V. V. Astakova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron. – 2020 – V. 76, № 33. – P. 131374

453. Moskalik, M. Y. Divergent reactivity of divinylsilanes toward sulfonamides in different oxidative systems / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan // RSC Adv. – 2020. – V. 10, № 66. – P. 40514-40528.

454. Frisch, M. J. и др. Gaussian 09, Revision D.01. – Wallingford, CT, 2009.

455. Kuzmin, A. V. Trifluoromethanesulfonamide vs. Non-Fluorinated Sulfonamides in Oxidative Sulfamidation of the C=C Bond: An In Silico Study / A. V. Kuzmin, M. Y. Moskalik, B. A. Shainyan // Molecules. – 2020. – V. 25, № 21. – P. 4877-4893.

456. Bagchi, V. Versatile Tripodal Cu(I) Reagent for C-N Bond Construction via Nitrene-Transfer Chemistry: Catalytic Perspectives and Mechanistic Insights on C-H

Aminations/Amidinations and Olefin Aziridinations / V. Bagchi, P. Paraskevopoulou, P. Das, L. Chi, Q. Wang, A. Choudhury, J. S. Mathieson, L. Cronin, D. B. Pardue, T. R. Cundari, G. Mitrikas, Y. Sanakis, P. A. Stavropoulos// J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136, № 32. – P. 11362-11381.

457. Mohr, F. A Practical, Fast, and High-Yielding Aziridination Procedure Using Simple Cu(II) Complexes Containing N-Donor Pyridine-Based Ligands / F. Mohr, S. A. Binfield, J. C. Fettinger, A. N. Vedernikov // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70, № 12. – P. 4833-4839.

458. Vedernikov, A. N. Angular Ligand Constraint Yields an Improved Olefin Aziridination Catalyst / A. N. Vedernikov, K. G. Caulton // Org. Lett. – 2003. – V. 5, № 15. – P. 2591-2594.

459. Fan, R. $PhI(OAc)_2/I_2$ induced aziridination of alkenes with $TsNH_2$ under mild conditions / R. Fan, D. Pu, J. Gan, B. Wang // Tetrahedron Lett. . – 2008. – V. 49, № 33. – P. 4925-4928.

460. Ohmatsu, K. Catalytic Asymmetric Ring Openings of Meso and Terminal Aziridines with Halides Mediated by Chiral 1,2,3-Triazolium Silicates / K. Ohmatsu, Y. Hamajima, T. Ooi // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 21. – P. 8794-8797.

461. Yu, W. Z. Catalyst-Free and Metal-Free Electrophilic Bromoamidation of Unactivated Olefins Using the N-Bromosuccinimide/Sulfonamide Protocol / W. Z. Yu, F. Chen, Y. A. Cheng, Y.-Y. Yeung // J. Org. Chem. – 2015. – V. 80, № 5. – P. 2815-2821.

462. Yu, W. Z. Atmosphere- and Temperature-Controlled Regioselective Aminobromination of Olefins / W. Z. Yu, Y. A. Cheng, M. W. Wong, Y.-Y. Yeung // Adv. Synth. Cat. – 2017. – V. 359, № 2. – P. 234-239.

463. Cai, Y. Catalytic Asymmetric Bromoamination of Chalcones: Highly Efficient Synthesis of Chiral α-Bromo-β-Amino Ketone Derivatives / Y. Cai, X. Liu, Y. Hui, J. Jiang, W. Wang, W. Chen, L. Lin, X. Feng // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49, № 35. – P. 6160-6164.

464. Cai, Y. Asymmetric Iodoamination of Chalcones and 4-Aryl-4-oxobutenoates Catalyzed by a Complex Based on Scandium(III) and a N,N'-Dioxide Ligand / Y. Cai, X. Liu, J. Li, W. Chen, W. Wang, L. Lin, X. Feng // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17, № 52. – P. 14916-14921.

465. Chen, Z. (+)-Tartaric Acid-Catalyzed High Regio- and Stereoselective Aminobromination of Olefins / Z. Chen, J. Wei, W. Li, Y. Wang, P. Zhao, X. Shi // Chin. J. Chem. – 2011. – V. 29, № 8. – P. 1689-1696.

466. Wei, J.-F. KI-catalyzed aminobromination of olefins with $TsNH_2$-NBS combination / J.-F. Wei, L.-H. Zhang, Z.-G. Chen, X.-Y. Shi, J.-J. Cao // Org. Biomol. Chem. – 2009. – V. 7, № 16. – P. 3280-3284.

467. Wei, J.-F. Silicon Powder: The First Nonmetal Elemental Catalyst for Aminobromination of Olefins with $TsNH_2$ and NBS / J.-F. Wei, Z.-G. Chen, W. Lei, L.-H. Zhang, M.-Z. Wang, X.-Y. Shi, R.-T. Li // Org. Lett. – 2009. – V. 11, № 18. – P. 4216-4219.

468. Chen, Z.-G. Copper Powder-Catalyzed Regio- and Stereoselective Aminobromination of α,β-Unsaturated Ketones with $TsNH_2$ and NBS as Nitrogen and Halogen Sources / Z.-G. Chen, J.-F. Wei, R.-T. Li, X.-Y. Shi, P.-F. Zhao // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74, № 3. – P. 1371-1373.

469. Wang, Z. $FeCl_2$-Catalyzed Aminobromination of Alkenes Using Amides or Sulfonamides and NBS as the Nitrogen and Bromine Sources / Z. Wang, Y. Zhang, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao // Synlett. – 2008. № 17. – P. 2667-2670.

470. Wu, X.-L. Aminobromination of olefins with $TsNH_2$ 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. – V. 6, № 3. – P. 548-553.

471. 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.

472. 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 // Chem. Biol. Des. – 2010. – V. 75, № 3. – P. 269-276.

473. 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. – P. 987-989.

474. Zhou, J. N-Bromosuccinimide-Induced Aminocyclization-Aziridine Ring-Expansion Cascade: An Asymmetric and Highly Stereoselective Approach toward the Synthesis of Azepane / J. Zhou, Y.-Y. Yeung // Org. Lett. – 2014. – V. 16, № 8. – P. 2134-2137.

475. Sengupta, G. A bromo-capped diruthenium(i,i) N-heterocyclic carbene compound for in situ bromine generation with NBS: catalytic olefin aziridination reactions / G. Sengupta, P. Pandey, S. De, R. Ramapanicker, J. K. Bera // Dalton Trans. – 2018. – V. 47, № 34. – P. 11917-11924.

476. Catino, A. J. Efficient Aziridination of Olefins Catalyzed by Mixed-Valent Dirhodium(II,III) Caprolactamate / A. J. Catino, J. M. Nichols, R. E. Forslund, M. P. Doyle // Org. Lett. – 2005. – V. 7, № 13. – P. 2787-2790.

477. Zhou, J. Multicomponent Approach in the Synthesis of 2,2,6-Trisubstituted Morpholine Derivatives / J. Zhou, L. Zhou, Y.-Y. Yeung // Org. Lett. – 2012. – V. 14, № 20. – P. 5250-5253.

478. 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, № 34. – P. 7927-7937.

479. Jain, N. Oxidative Amidation in the Naphthalene Series / N. Jain, M. A. Ciufolini // Synlett. – 2015. – V. 26, № 05. – P. 631-634.

480. Minakata, S. Utilization of N-X Bonds in The Synthesis of N-Heterocycles / S. Minakata // Acc. Chem. Res. – 2009. – V. 42, № 8. – P. 1172-1182.

481. Li, G. Recent Development of Regio- and Stereoselective Aminohalogenation Reaction of Alkenes / G. Li, S. R. S. S. Kotti, C. Timmons // Eur. J. Org. Chem. – 2007. № 17. – P. 2745-2758.

482. Liu, J. Regio- and Stereoselective Synthesis of anti-1,3-Diaryl-3-chloro- 2-(o-nitrophenylsulfonylamino)-3-propan-1-ones through Catalytic Aminohalogenation Reaction of α,β-Unsaturated Ketones / J. Liu, Y. Wang, G. Li // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – V. 2006, № 14. – P. 3112-3115.

483. Qi, X. Aminobromination of Unsaturated Phosphonates / X. Qi, S.-H. Lee, J. Y. Kwon, Y. Kim, S.-J. Kim, Y.-S. Lee, J. Yoon // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 23. – P. 9140-9143.

484. Minakata, S. Direct synthesis of oxazolines from olefins and amides using t-BuOI / S. Minakata, Y. Morino, T. Ide, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Chem. Comm. – 2007. – № 31. – P. 3279-3281.

485. Shainyan, B. A. Oxidative addition of trifluoroacetamide to alkenes, 2,5-dimethylhexa-2,4-diene and conjugated cyclic dienes / B. A. Shainyan, M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, I. A. Ushakov // Tetrahedron. – 2015. – V. 71, № 45. – P. 8669-8675.

486. Fan, R. $PhI(OAc)_2/I_2$ induced aziridination of alkenes with $TsNH_2$ under mild conditions / R. Fan, D. Pu, J. Gan, B. Wang // Tetrahedron Letters. – 2008. – V. 49, № 33. – P. 4925-4928.

487. Heasley, V. L. Addition of tert-butyl hypoiodite to selected olefins / V. L. Heasley, B. R. Berry, S. L. Holmes, L. S. Holstein, K. A. Milhoan, A. M. Sauerbrey, B. R. Teegarden, D. F. Shellhamer, G. E. Heasley // J. Org. Chem. – 1988. – V. 53, № 1. – P. 198-201.

488. Bellamy, L. J. Carbonyl Frequencies. The Infrared Spectra of Complex Molecules: Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies / L. J. Bellamy // Springer Netherlands: Dordrecht. – 1980. – P. 128-194.

489. Astakhova, V. V. Stereochemistry and mechanism of oxidative 1,4-addition of trifluoroacetamide to 2,3-dimethylbuta-1,3-diene / V. V. Astakhova, M. Y. Moskalik, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Mendeleev Commun. – 2017. – V. 27, № 3. – P. 293-295.

490. 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. – V. 2014, № 10. – P. 2017-2021.

491. Anumandla, D. Oxidative 1,4-Diamination of Dienes Using Simple Urea Derivatives / D. Anumandla, R. Littlefield, C. S. Jeffrey // Org. Lett. – 2014. – V. 16, № 19. – P. 5112-5115.

492. Астахова, В. В. Окислительное трифторацетамидирование транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена и 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиена / В. В. Астахова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 969-973.

493. Zhao, J. Study of the Reactions of Fluorine-Containing Amides with Aldehydes and the Structures of the Bisamides / J. Zhao, Y. Xin, J. Yang, S. Zhu, L. Xu // Chin. J. Chem. – 2009. – V. 27, № 6. – P. 1163-1168.

494 Политанская, Л. В. Перспективные точки роста и вызовы фторорганической химии / Л. В. Политанская, Г. А. Селиванова, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, В. Е. Платонов, П. В. Никульшин, А. С. Виноградов, Я. В. Зонов, В. М. Карпов, Т. В. Меженкова, А. В. Васильев, А. Б. Колдобский, О. С. Шилова, С. М. Морозова, Я. В. Бургарт, Е. В. Щегольков, В. И. Салоутин, В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, В. Г. Ненайденко, М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян, А. А. Таболин, С. Л. Иоффе, В. М. Музалевский, Е. С. Баленкова, А. В. Шастин, А. А. Тютюнов, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов, А. Д. Дильман, Н. Ю. Адонин, В. В. Бардин, С. М. Масоуд, Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, Д. О. Прима, А. Г. Макаров, А. В. Зибарев, Б. А. Трофимов, Л. Н. Собенина, К. В. Беляева, В. Я. Сосновских, Д. Л. Обыденнов, С. А. Усачев // Успехи химии. – 2019. – Т. 88, № 5. – С. 425-569.