

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛЦИАНИДА В СРЕДЕ НИТРИЛОВ

© 2023 г. А. С. Ганин*, М. М. Собянина, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

*e-mail: ganin@iirioch.irk.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 13.05.2023 г.

Исследовано взаимодействие трифламида с аллилцианидом в среде бензонитрила и изобутиронитрила в присутствии NBS. В обоих случаях образуются продукты внедрения растворителя – соответствующие амидины. В бензонитриле в зависимости от условий получены изомерные *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)бензамидин и *N*-(1-бром-3-цианопроп-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензамидин в различных соотношениях. Из реакции в изобутиронитриле выделены *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)-изобутирамидин и продукт диаминирования – *N*-[3-циано-1-(трифламидо)пропил] изобутирамид.

Ключевые слова: трифторметансульфонамид, аллилцианид, реакция Риттера, окислительное присоединение, нитрилы, амидины

DOI: 10.31857/S0514749223110022, **EDN:** NHKGIG

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–18] было показано, что присоединение амидов к алкенам или диенам в присутствии иодсодержащих окислительных систем *t*-BuOCl+NaI, PhI(OAc)₂+I₂, PhI=O+I₂, NIS (*N*-иодсукцинимид) даёт широкий ряд азотсодержащих соединений различного строения. В ходе исследований окислительного амидирования мы обнаружили, что трифламид (трифторметансульфонамид, CF₃SO₂NH₂) в этих реакциях зачастую ведет себя отлично от нефторированных сульфонамидов. Так, при взаимодействии трифламида с аллилзамещенными эфирами, аминами и силанами в присутствии *t*-BuOCl+NaI были получены линейные и циклические продукты трифламидирования [19]. Позднее мы показали, что в реакции аллилцианида и трифламида

в присутствии *N*-бромсукцинимид (NBS) в среде ацетонитрила в качестве основного продукта образуется соответствующий бромацетамидин в результате взаимодействия аллилцианида, трифламида и с захватом молекулы ацетонитрила по реакции Риттера [20]. Минорным продуктом оказался *N*-(2-бром-3-цианопропил)трифламид (схема 1).

В продолжение исследований в области окислительного трифламидирования непредельных субстратов и учитывая зависимость отношения продуктов бромирования, бромотрифламидирования и бромотрифламидирования с захватом молекулы растворителя [19, 20], в настоящей работе изучено взаимодействие трифламида **1** с аллилцианидом **2** в среде бензонитрила и изобутиронитрила в присутствии NBS.

Схема 1

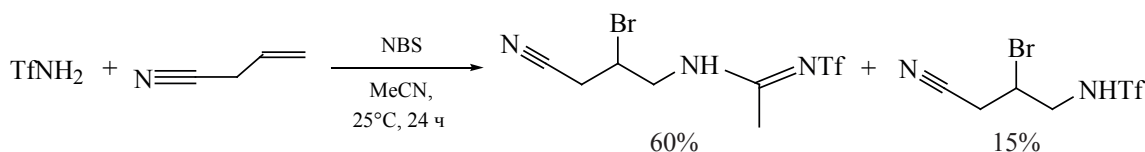
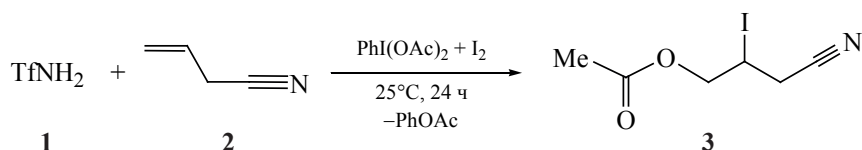


Схема 2



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от реакций аллилзамещенных эфиров, аминов и силанов [20], получить какие-либо продукты по реакции трифламида с аллилцианидом в качестве субстрата при использовании NIS или *t*-BuOCl + NaI не удалось. При действии смешанного окислителя PhI(OAc)₂ + I₂ в качестве единственного продукта реакции был получен с низким выходом 3-циано-2-иодпропил ацетат **3** (схема 2), образование которого было доказано с помощью ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и элементного анализа. Спектр ЯМР ¹H содержит синглет CH₃ при 2.11 м.д., сигналы CH₂CN и CH₂O при 3.10 и 4.26 м.д. и мультиплет CHI при 4.46 м.д. В спектре ЯМР ¹³C им соответствуют сигналы при 15.9, 26.9, 68.1 и 21.1, а также сигнал C=O группы при 170.4 м.д.

С целью изучения влияния нитрила, используемого в качестве реакционной среды, на направление реакции и состав образующихся продуктов мы изучили взаимодействие аллилцианида с трифламидом в бензонитриле и изобутиронитриле и провели сравнение с аналогичной реакцией в среде ацетонитрила.

При взаимодействии трифламида с аллилцианидом в среде бензонитрила или изобутиронитрила был получен широкий ряд продуктов с суммарным выходом от 47 до 66%. В бензонитриле, в отличие от реакции в ацетонитриле [20] (схема 1), кроме амидина **4**, был выделен изомерный ему

продукт **5**, региоизомеры продукта бромотрифламидирования **6** и **7** без внедрения молекулы растворителя, бромоспирт **8** и дибромид **9** (схема 3). При проведении реакции при 0°C продукты гидроксибромирования **8** и бромирования **9** в реакционной смеси отсутствовали, а выход амидина **4** увеличился (см. таблицу).

Несколько иначе идет реакция в изобутиронитриле; в тех же условиях в качестве основного продукта был выделен амидин **4b**, аналог амидина **4a**, региоизомерные продукты бромотрифламидирования **6** и **7**, и продукт диаминирования **10**, содержащий трифламидную и изобутирамидную группы (схема 4).

Уменьшение времени реакции с 24 до 4 ч или проведение реакции в течение 24 ч при 0°C приводит к образованию продуктов **4a**, **b** (см. таблицу).

Строение полученных продуктов было доказано методами ЯМР, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), а также данными элементного анализа. Соединению **4a** была приписана структура *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)бензамидина на основании наличия в ИК спектрах соединения полосы ν(NH) при 3309 см⁻¹, ν(C≡N) при 2257 см⁻¹ и ν(C=N) при 1541 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H амидина **4a**, кроме сигналов фенильной группы, содержит характерный сигнал NH в виде уширенного триплета при 7.3 м.д., что свидетельствует о наличии фрагмента CH₂NH, а в спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигнала-

Схема 3

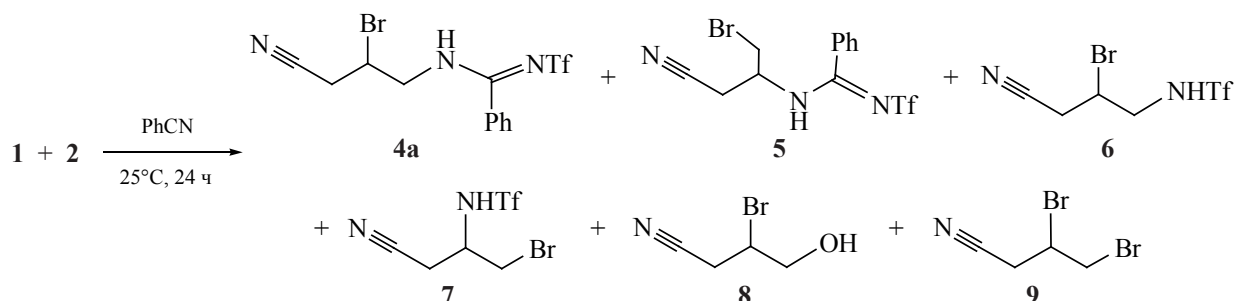
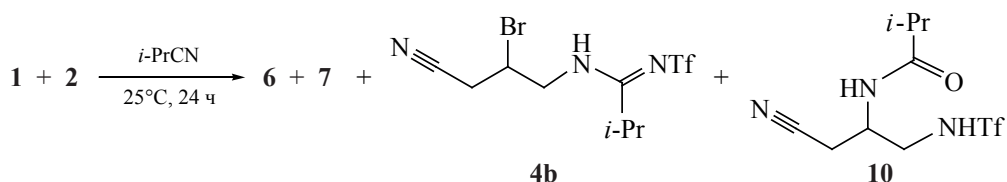


Схема 4



лы атомов углерода аллильной и фенильной групп, сигнал атома углерода C=N группы при 169.7 м.д. и квартет группы CF₃ при 119 м.д., которому соответствует единственный сигнал в спектре ЯМР ¹⁹F при –79.2 м.д. Состав продукта доказан с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, которая показала наличие дублетного пика молекулярного иона [M + H]⁺ с *m/z* 397.97828 (⁷⁹Br), что соответствует брутто-формуле C₁₂H₁₂BrF₃N₃O₂S. У его региоизомера **5a** полосы ν(C≡N) и ν(C=N) в ИК спектре практически совпадают с **4a** (2257 и 1539 см^{–1}), но полоса ν(NH) существенно сдвинута в высокочастотную область, [3371 см^{–1}, Δν(NH) = 62 см^{–1}]. По-видимому, это связано с большей удаленностью атома брома от электроноакцепторной группы C≡N в **5**, что усиливает его свойства как акцептора внутримолекулярной водородной связи N–H⋯Br. Спектр ЯМР ¹H соединения **5** содержит сигналы фенильной группы при 7.5–7.7 м.д., фрагмента CH₂CHCH₂ при 3.06 (триплет), 3.76 (дублет) и 4.64–4.72 (мультиплет) м.д. Основным отличием спектров ЯМР ¹H соединений **4a** и его региоизомера **5** является дублетный сигнал группы NH при 6.4 м.д., что указывает на наличие фрагмента CHNH в **5**, в отличие от фрагмента CH₂NH в **4a**. В спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигналы атомов углерода аллильной и фенильной групп, атома углерода C=N группы при 169.2 м.д. и квартет группы CF₃ при 119 м.д., которому соответству-

ет единственный сигнал в спектре ЯМР ¹⁹F при –79.2 м.д. ИК спектр продукта **4b** содержит полосы ν(NH), ν(C≡N) и ν(C=N) при 3347, 2257 и 1560 см^{–1}, соответственно. Спектр ЯМР ¹H **4b** аналогичен таковому для продукта **4a** и, помимо сигналов изопропильной группы и фрагмента CH₂CHCH₂, также содержит сигнал группы NH амидинового фрагмента в виде уширенного триплета при 7.05 м.д. В спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигналы атомов углерода изопропильной группы, фрагмента CH₂CHCH₂, групп C≡N и C=N, и квартет группы CF₃ при 119 м.д., которому соответствует единственный сигнал в спектре ЯМР ¹⁹F при –79.3 м.д. Состав продукта доказан с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, которая показала наличие молекулярного иона [M + H]⁺ с *m/z* 363.99415, что соответствует брутто-формуле C₉H₁₄BrF₃N₃O₂S.

Строение соединения **10** также доказано данными ИК и ЯМР спектроскопии. В ИК спектре присутствует полоса поглощения амидной группы при 1660 см^{–1}. Спектр ЯМР ¹H содержит два сигнала NH-групп. Слабополярный сигнал при 7.38 м.д. имеет вид триплета и соответствует группе TfNH, находящейся у CH₂ группы субстрата, а сигнал при 6.28 м.д. представляет собой дублет и соответствует изобутирамидному остатку при СН группе. В спектре ЯМР ¹³C, помимо прочих, присутствует единственный квартет группы CF₃ при

Условия реакции трифламида с аллилцианидом и выход продуктов в среде нитрилов

№	Нитрил	Условия реакции	Продукты, выход, %					
			4a, b	5	6 + 7	8	9	10
1	PhCN	NBS, 25°C, 24 ч	16	8.5	7.2	9.1	6.6	–
2	PhCN	NBS, 0°C, 24 ч	37.1	6.3	7.7	–	–	–
3	<i>i</i> -PrCN	NBS, 25°C, 24 ч	33.0	–	10.1	–	–	16.6
4	<i>i</i> -PrCN	NBS, 25°C, 4 ч	40.6	–	–	–	13.2	–
5	<i>i</i> -PrCN	NBS, 0°C, 24 ч	55.8	–	–	–	9.9	–

119 м.д., которому соответствует сигнал в спектре ЯМР ^{19}F при -79.3 м.д. Состав продукта доказан данными HRMS, которые показали наличие молекулярного иона $[M + \text{H}]^+$ с массой 302.07899, соответствующей брутто-формуле $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$.

Вероятный механизм, позволяющий объяснить разнообразие продуктов на схемах 3 и 4, приведен на схеме 5.

Ключевой интермедиат, бромониевый катион **A**, генерируемый из аллилцианида при действии N-бромтрифламида, раскрывается под действием нуклеофилов преимущественно со стороны замещенного атома углерода, образуя продукты **6–9**. Растворитель RCN также может выступать в качестве нуклеофила, раскрывая интермедиат **A** с образованием иминиевого катиона **B**, который захватывает трифламидный анион, давая амидины **4**. Неожиданным отличием реакции в бензонитриле от ранее изученной реакции в ацетонитриле [20] стало образование изомерного амидина **5** (схема 3) в результате раскрытия катиона **A** со стороны замещенного атома углерода (схема 5). Вероятно, это связано с экспериментально и теоретически подтвержденной наибольшей основностью атома азота в бензонитриле в ряду изученных нитрилов [21]. Мы провели расчеты высокого уровня

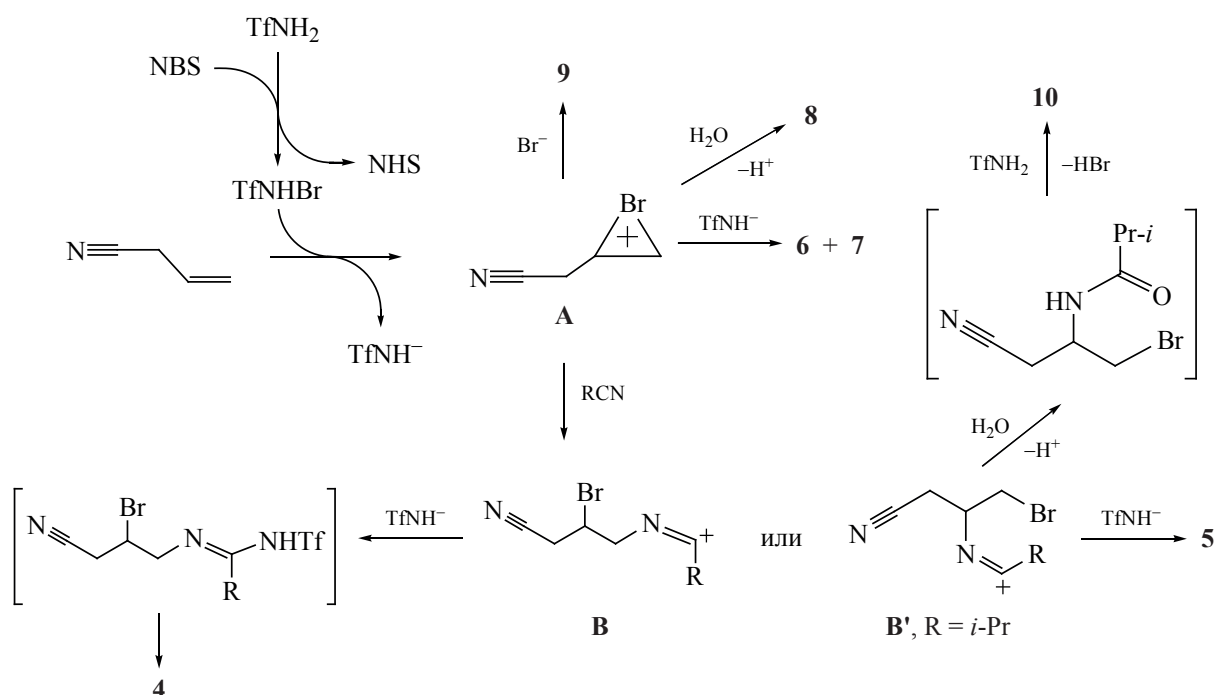
(CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ) и показали, что как основность (q_{N}), так и полярность связи $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\Delta q = q_{\text{C}} - q_{\text{N}}$) в нитрилах RCN увеличиваются в ряду $\text{R} = \text{Me}$, $i\text{-Pr}$, Ph и составляют $q_{\text{N}} = -0.108 > -0.131 > -0.176$, и $\Delta q = 0.054 < 0.074 < 0.129$. Отметим, что раскрытие со стороны замещенного атома углерода остается менее выгодным и идет только с наиболее основным нитрилом и с низким выходом (6–9%, см. таблицу).

Другим неожиданным результатом работы стало образование смешанного амида **10**, содержащего трифламидный и изобутирамидный остатки. Образуется он, очевидно, путем захвата молекулы воды, присутствующей в следовых количествах в реакционной смеси катионом **B'**, аналогично продуктам, содержащим ацетамидный остаток, полученным в окислительных реакциях аллилэтитлового эфира с трифламидом [19] и винилсиланов с сульфонидами [22]. При меньшем времени реакции или более низкой температуре продукт **10** не образуется, что согласуется с медленным гидролизом в отсутствие сильных кислот или щелочей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-400 и AV-400 (400.1 МГц для ^1H ,

Схема 5



100.6 МГц для ^{13}C и 376.0 МГц для ^{19}F в CDCl_3 . ИК спектры записывали на спектрометре Varian 3100 FT-IR в тонком слое. Масс-спектры получены в режиме регистрации положительных ионов ESI-TOF-HRMS на приборе Agilent 6210 (Agilent Technologies, USA). ТСХ выполняли с использованием коммерческих пластин с силикагелем толщиной 0.25 мм (силикагель 60, F_{254} , Merck) и визуализировали с помощью УФ лампы. Использовали коммерческие реагенты и растворители без дополнительной очистки.

Взаимодействие аллилцианида с трифламидом в системе $\text{PhI}(\text{OAc})_2 + \text{I}_2 + \text{MeCN}$. К раствору 1.00 г (6.7 ммоль) трифламида и 0.45 г (6.7 ммоль) аллилцианида в 25 мл ацетонитрила прибавляли 2.16 г (6.7 ммоль) $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и 1.70 г (6.7 ммоль) I_2 . Реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 20 мл диэтилового эфира, выдерживали в холодильнике и отфильтровывали выпавший сукцинимид. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток (~ 2.10 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (4:1), получая 0.30 г (17.8 %) 3-циано-2-иодпропил ацетата **3** в виде коричневого масла. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.11 с (3H, CH_3), 3.10 д (2H, CH_2CN , J 5.4 Гц), 4.26–4.35 м (2H, CH_2O), 4.46–4.55 м (1H, CHI). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.88 (CH_3), 21.10 (CHI), 26.89 (CH_2CN), 68.08 (CH_2O), 117.44 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 170.45 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 28.54; H 3.21; N 5.59; I 50.21. $\text{C}_6\text{H}_8\text{INO}_2$. Вычислено, %: C 28.48; H 3.19; N 5.54; I 50.15.

Взаимодействие аллилцианида с трифламидом в системе $\text{NBS} + \text{PhCN}$. Раствор 1.00 г (6.7 ммоль) трифламида и 0.45 г (6.7 ммоль) аллилцианида в 20 мл бензонитрила охлаждали до 0°C , прибавляли 1.19 г (6.7 ммоль) NBS и выдерживали реакционную смесь в темноте в течение 24 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 20 мл диэтилового эфира, выдерживали в холодильнике и отфильтровывали выпавший сукцинимид. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток (1.45 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (1:1), выделяя непрореагировавший трифламид (0.35 г), *N*-(2-

бром-3-цианопропил)трифламид **6** и *N*-(2-бром-1-(цианометил)этил)трифламид **7** (0.10 г), затем смесью эфир–гексан (4:1), получая 0.30 г *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)бензамидина **4a** и 0.16 г *N*-(1-бром-3-цианопроп-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензамидина **5** в виде бесцветных масел. Продукты **6–9** были получены ранее и описаны в работе [21].

***N*-(2-Бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)бензамидин (**4a**).** Выход 0.65 г (37.1%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 3113, 3068 (Ph), 2959, 2930, 2257 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1969, 1907 (Ph), 1802, 1776, 1713, 1650, 1586, 1556, 1541 ($\text{NHC}=\text{N}$), 1492, 1432, 1376, 1337 (SO_2), 1214, 1196 (CF_3), 1127, 1097, 1030, 1002, 977, 937, 873, 853, 819, 782, 725, 665 (C–Br), 610, 550. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.85–2.99 м (2H, CH_2CN), 3.68–3.84 м (2H, CH_2NH), 4.38 д.д (1H, CHBr , J 5.7, 3.6 Гц), 7.30 т (1H, NH, J 5.4 Гц), 7.47 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.60 м (3H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.14 (CH_2CN), 42.13 (CHBr), 48.80 (CH_2N), 116.46 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 119.64 к (CF_3 , J 318.8 Гц), 128.29 (C^o), 129.44 (C^m), 132.73 (C^u), 133.63 (C^n), 169.76 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –79.28. Масс-спектр (ESI), m/z : 397.97828 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}^+$. M 397.97856.

***N*-[2-Бром-1-(цианометил)этил]-*N'*-(трифлил)бензамидин (**5**).** Выход 0.11 г (6.3%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3271 (NH), 3101, 3065, 2956, 2921, 2853, 2257 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2229, 1971, 1701, 1648, 1602, 1584, 1539 ($\text{NHC}=\text{N}$), 1491, 1446, 1418, 1376, 1333 (SO_2), 1215, 1200 (CF_3), 1149, 1124, 1098, 1029, 978, 939, 921, 871, 848, 780, 724, 695, 671 (C–Br), 607, 575, 506. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.06 т (2H, CH_2CN J 6.3 Гц), 3.76 д (2H, CH_2Br J 4.9 Гц), 4.64–4.72 м (1H, CHN), 6.41 д (1H, NH, J 5.8 Гц), 7.67–7.75 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.54 т (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.5 (CH_2CN), 36.1 (CH_2Br), 50.2 (CHNH), 116.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 121.2 к (CF_3 , J 316.4 Гц), 127.6 (C^o), 129.34 (C^m), 132.54 (C^u), 132.81 (C^n), 169.23 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –76.88. Найдено, %: C 36.10; H 2.64; N 10.39; S 8.00; Br 20.0. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 36.20; H 2.78; N 10.55; S 8.05; Br 20.07.

Взаимодействие аллилцианида с трифламидом в системе $\text{NBS} + i\text{-PrCN}$. 1.00 г (6.7 ммоль) трифламида и 0.45 г (6.7 ммоль) аллилцианида растворяли в 15 мл изобутиронитрила, к полученному раствору прибавляли 1.19 г (6.7 ммоль) NBS

и выдерживали реакционную смесь в темноте в течение 24 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 20 мл диэтилового эфира, выдерживали в холодильнике и отфильтровывали выпавший сукцинимид. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток (~ 2.25 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (1:1), выделяя непрореагировавший трифламид (0.25 г), *N*-(2-бром-3-цианопропил)трифламид **6** и *N*-[2-бром-(1-цианометил)этил]трифламид **7** (0.15 г), затем смесью эфир–гексан (4:1), получая 0.60 г *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)изобутирамида **4b** в виде жёлтого масла и 0.25 г *N*-[3-циано-2-(трифламидо)пропил]изобутирамида **10** в виде бледно-жёлтого масла.

***N*-(2-Бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)-изобутирамидин (**4b**).** Выход 0.60 г (33%), желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3347 (NH), 3119, 2979, 2940, 2882, 2257 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714, 1560 ($\text{NHC}=\text{N}$), 1468, 1431, 1402, 1371, 1337, 1321 (SO_2), 1213, 1196 (CF_3), 1130, 1006, 942, 915, 880, 819, 770, 729, 703, 657 (C–Br), 591. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.33 д (3H, CH_3 , J 2.3 Гц), 1.35 д (3H, CH_3 , J 2.3 Гц), 3.03 д.д (2H, CH_2CN , J 8.3, 5.5 Гц), 3.58 с (1H, CHCH_3), 3.73 д.д.д (1H, CH_2N , J 14.1, 8.0, 5.8 Гц), 3.81–3.91 м (1H, CH_2N), 4.35–4.43 м (1H, CHBr), 7.05 т (1H, NH, J 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.56 (CH_3), 20.70 (CH_3), 26.17 (CH_2CN), 34.46 (CHCH_3), 42.37 (CH_2N), 47.92 (CHBr), 116.43 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 119.70 к (CF_3 , J 317.7 Гц), 177.73 ($\text{C}=\text{NTf}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –79.30. Масс-спектр (HRMS, ESI), m/z : 363.99415 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}^+$. M 363.99421.

***N*-[3-Циано-1-(трифламидо)пропил]изобутирамид (**10**).** Выход 0.25 г (16.6%), жёлтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3353 (NH), 3120, 2978, 2937, 2883, 2410, 2258 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1957, 1831, 1736, 1720, 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1467, 1432, 1403, 1317, 1322, 1250, 1212 (CF_3), 1131, 1041, 1007, 940, 916, 879, 770, 731, 703, 657 (C–Br), 604, 544. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.18 д (6H, CH_3 , J 6.9 Гц), 2.40–2.50 м [1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.72 т (2H, CH_2CN , J 4.3 Гц), 3.46 т (2H, CH_2NH , J 5.1 Гц), 4.32–4.42 м (1H, CHNH), 6.28 д (1H, CHNH , J 8.5 Гц), 7.38 т (1H, CH_2NH , J 5.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.72 (CH_3), 19.80 (CH_3), 21.11 (CH_2CN), 35.98 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 46.64 (CHNH), 46.76 (CH_2NH), 116.94 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 121.69 к

(CF_3 , J 319.8 Гц), 179.75 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –76.99 м.д. Масс-спектр (HRMS, ESI), m/z : 302.07899 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+$. M 302.07862.

Квантовохимические расчеты выполнены методом CCSD(T)/cc-pVTZ для геометрии, оптимизированной на уровне MP2/cc-pVTZ с помощью программы Gaussian09 [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие трифламида с аллилцианидом в среде бензонитрила и изобутиронитрила в присутствии NBS. В случае бензонитрила в зависимости от условий выделены и доказаны изомерные *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)бензамидин и *N*-[2-бром-1-(цианометил)этил]-*N'*-(трифлил)бензамидин в различных соотношениях. В изобутиронитриле получены *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N'*-(трифлил)изобутирамидин и продукт диаминирования – *N*-[3-циано-1-(трифламидо)пропил]изобутирамид.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00036.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ганин Антон Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1626-795X>

Собянина Мария Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0361-0897>

Москалик Михаил Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9460-3413>

Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minakata S., Morino Y., Oderaotoshi Y., Komatsu M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3335–3337. doi 10.1021/ol061182q

2. Gao P., Wei Y. *Heterocycl. Commun.* **2013**, *19*, 113–119. doi 10.1515/hc-2012-0179
3. Minakata S., Morino Y., Oderaotoshi Y., Komatsu M. *Chem. Commun.* **2006**, *31*, 3337–3339. doi 10.1039/B606499J
4. Yang H.-T., Ren W.-L., Dong C.-P., Yang Y., Sun X.-Q., Miao C.-B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6799–6803. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.002
5. Fan R., Pu D., Gan J., Wang B. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4925–4928. doi 10.1016/j.tetlet.2008.05.143
6. Suzuki S., Saito A. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11859–11864. doi 10.1021/acs.joc.7b01563
7. Inturi S.B., Kalita B., Ahamed A.J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 11061–11064. doi 10.1039/C6OB01926A
8. Kiyokawa K., Kosaka T., Minakata S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4858–4861. doi 10.1021/ol402276f
9. Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10538–10541. doi 10.1002/chem.201102265
10. Kobayashi Y., Masakado S., Takemoto Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 693–697. doi 10.1002/anie.201710277
11. Conry R.R., Tipton A. A., Striejewske W.S., Erkizia E., Malwitz M.A., Caffaratti A., Natkin J.A. *Organometallics*. **2004**, *23*, 5210–5218. doi 10.1021/om040098g
12. Gopalan G., Dhanya B.P., Saranya J., Reshmitha T.R., Baiju T.V., Meenu M.T., Nair M.S., Nisha P., Radhakrishnan K.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3072–3077. doi 10.1002/ejoc.201700410
13. Wu X.-L., Xia J.-J., Wang G.-W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 548–553. doi 10.1039/B717333D
14. Wu X.-L., Wang G.-W. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 8802–8807. doi 10.1016/j.tet.2009.08.069
15. Morino Y., Hidaka I., Oderaotoshi Y., Komatsu M., Minakata S. *Tetrahedron*. **2006**, *62*, 12247–12251. doi 10.1016/j.tet.2006.10.003
16. Cai Y., Liu X., Li J., Chen W., Wang W., Lin L., Feng X. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14916–14921. doi 10.1002/chem.201102453
17. Knight J.G., Muldowney M.P. *J. Synlett.* **1995**, *9*, 949–951. doi 10.1055/s-1995-5128
18. Wu Q., Hu J., Ren X., Zhou J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11553–11558. doi 10.1002/chem.201101630
19. Ganin A.S., Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. *Tetrahedron*. **2020**, *76*, 131374. doi 10.1016/j.tet.2020.131374
20. Ganin A.S., Moskalik M.Y., Garagan I.A., Astakhova V.V., Shainyan B.A. *Molecules*. **2022**, *27*, 6910. doi 10.3390/molecules27206910
21. Bouchoux G. *Mass Spectrom. Rev.* **2018**, *37*, 533–564. doi 10.1002/mas.21538
22. Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Shainyan B.A. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 40514–40528. doi 10.1039/d0ra07469a
23. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, revision E.01, Wallingford: Gaussian Inc., **2009**.

Oxidative Triflamidation of Allyl Cyanide in Nitrile Solutions

A. S. Ganin*, M. M. Sobyana, M. Yu. Moskalik, and B. A. Shainyan

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: ganin@irioch.irk.ru*

Received April 28, 2023; revised May 11, 2022; accepted May 13, 2022

The reaction of triflamide with allyl cyanide in benzonitrile and isobutyronitrile solutions in the presence of NBS has been studied. In both cases, the corresponding amidines – the products of the solvent incorporation are formed. In benzonitrile, depending on the reaction conditions, the isomeric *N*-(2-bromo-3-cyanopropyl)-*N'*-(triflyl)benzamidines and *N*-(1-bromo-3-cyanoprop-2-yl)-*N'*-(triflyl)benzamidines were obtained in various ratio. From the reaction in isobutyronitrile, *N*-(2-bromo-3-cyanopropyl)-*N'*-(triflyl)isobutyramidines and the product of diamination, *N*-[3-cyano-1-(triflamido)propyl]isobutyramide were isolated.

Keywords: trifluoromethanesulfonamide, allyl cyanide, Ritter reaction, oxidative addition, nitriles, amidines