

ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ КАМФЕНА В СРЕДЕ НИТРИЛОВ

© 2024 г. М. М. Собянина, И. А. Гараган, А. С. Ганин*

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: ganin@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Исследовано взаимодействие трифламида с камфеном в среде нитрилов в присутствии NBS и NIS. Реакции в среде изобутиронитрила дают широкий ряд продуктов: дибромид, камфенол, продукт бромамидирования и соответствующие амидины. В среде бензонитрила с NBS получены изомерные бензамидины. Один из них является продуктом перегруппировки камфенового каркаса в ходе реакции, а во втором исходная структура субстрата сохраняется. При использовании NIS в качестве окислителя в том же растворителе получена аналогичная смесь изомеров, имеющих в своем составе атом йода.

Ключевые слова: трифторметансульфонамид, камфен, перегруппировка Вагнера–Меервейна, окислительное присоединение, нитрилы, амидины

DOI: 10.31857/S0514749224080028 **EDN:** RBFCFX

ВВЕДЕНИЕ

Алкены и сульфонамиды в присутствии *N*-бромсукцинимид (NBS) в качестве окислителя в среде нитрилов способны давать амидиновые продукты с хорошими выходами, что свидетельствует о вовлечении молекул растворителя в реакцию (схема 1) [1].

Последующая циклизация полученных амидинов при нагревании дает соответствующие имидазолины и другие гетероциклы, имеющие практическое применение (схема 2) [2–9].

Например, реакция тозиламидирования α -пинена дает соответствующий амидин, который далее внутримолекулярно циклизуется с образованием 2,4-диазацикло[4.3.1]деканового производного (схема 3) [10].

Нами было показано, что реакция трифторметансульфонамида (трифламида) с норборненом в нитрилах в присутствии *t*-BuOCl+NaI, NBS

или *N*-йодсукцинимид (NIS) в качестве окислителей протекает со скелетной перегруппировкой и вовлечением в реакцию растворителя, в результате чего образуются бициклические и трициклические продукты трифламидирования или галогентрифламидирования (схема 4) [11].

Схема 1

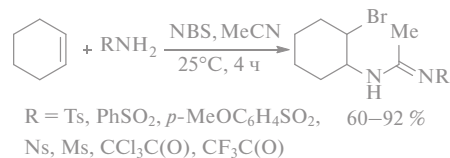


Схема 2

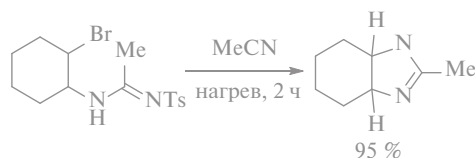


Схема 3

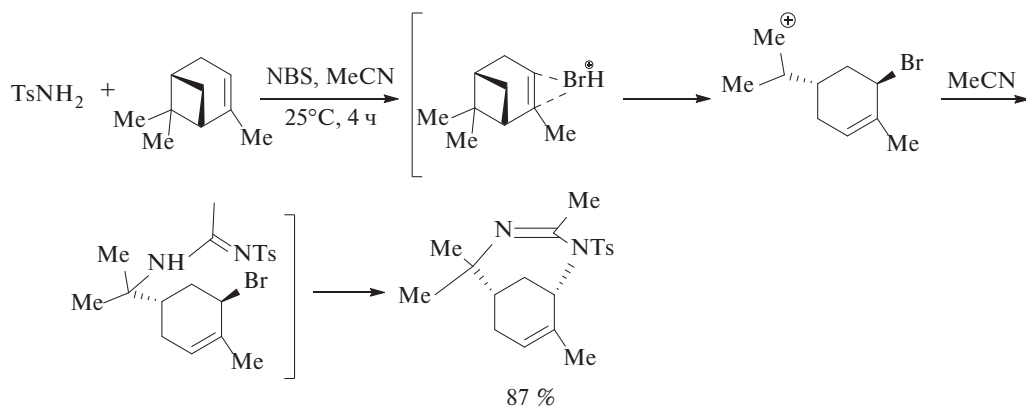


Схема 4

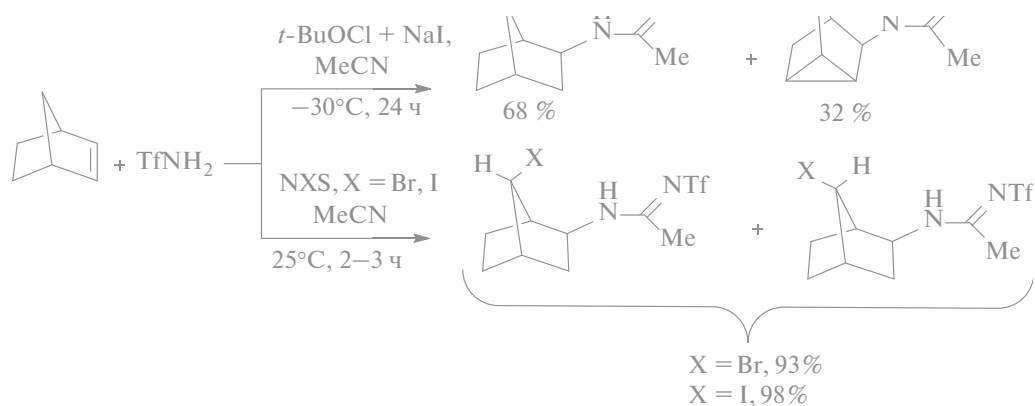
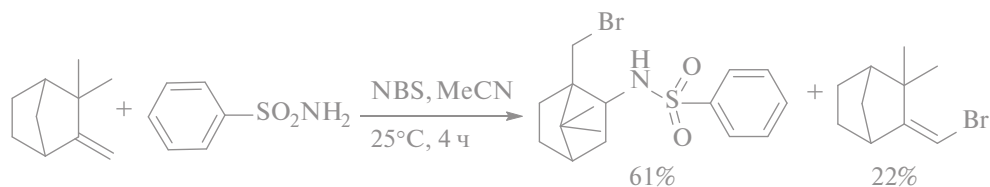


Схема 5



Данная работа является продолжением исследования в области окислительного сульфонида алкенов в среде изобутиронитрила и бензонитрила. Как было показано ранее, взаимодействие камфена с бензолсульфонамидом в ацетонитриле в присутствии *N*-бромсукцинимид при комнатной температуре приводит к образованию 2 продуктов — *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-ил)бензолсульфонамида с хорошим выходом и 3-(бромметил)-2,2-диметилбисцикло[2.2.1]гептана в качестве побочного продукта (схема 5) [12].

С целью изучения влияния растворителя на направление реакций и состав образующихся продуктов нами было изучено взаимодействие камфена (1) с трифламидом (2) в среде бензонитрила и изобутиронитрила в присутствии *NBS* и *NIS* в качестве окислителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии камфена (1) с трифламидом (2) в присутствии *NBS* в качестве окислителя и изобутиронитрила в качестве растворителя при комнатной температуре были получены ранее

описанные вещества: дибромид **3** [13], 5,5-диметил-6-метиленбицикло[2.2.1]гептан-2-ол (**4**) [14], бромтрифламированный продукт **5** и амидин **6**, которые являются продуктами перегруппировки камфена в ходе реакции и вовлечения в реакцию растворителя (схема 6).

Соединению **6** была приписана структура *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамид на основании наличия в ИК спектрах соединения полос для $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{CF}_3)$ при 3305, 1543 и 1197 cm^{-1} , соответственно. Спектр ЯМР ^1H амидина **6** содержит сигнал NH в виде уширенного синглета при 9.00 м.д., а также дублеты при 3.48 и 3.39 м.д. с одинаковыми значениями константы спин-спинового взаимодействия (KCCB) 10.7 Гц, что соответствует CH_2Br фрагменту. В спектре ЯМР ^{13}C присутствует сигнал атома углерода $\text{C}=\text{N}$ группы при 177.79 м.д. и квартет группы CF_3 при 119.97 м.д., которому соответствует сигнал в спектре ЯМР ^{19}F при -78.68 м.д. Состав продукта доказан данными масс-спектропии высокого разрешения (HRMS), которые показали наличие молекулярного иона $[M + \text{H}]^+$ с массой 433.07745, соответствующей брутто-формуле $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$.

При взаимодействии трифламида (**1**) с камфеном (**2**) в среде бензонитрила в тех же условиях также были выделены продукт бромамирования **5**, 2 изомера — *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)

бензимидамид (**7**) с перегруппировкой камфенового остова и *N*-(2-(бромметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (**8**) без перегруппировки (схема 7).

Строение продукта **7** подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. В протонном спектре наблюдается сигнал NH-протона при 7.40 м.д. в виде уширенного сиглета, CHN-протон проявляется при 4.14 м.д. в виде мультиплета, каждый магнитнонеэквивалентный протон при CH_2Br -группе в спектре выглядит как дублет со значением KCCB 10.9 Гц при 3.77 и 3.56 м.д. Структура продукта **8** подтверждается наличием сигнала NH-протона при 7.16 м.д. и CH_2Br -группы в виде дублетов со значением KCCB 11.20 Гц при 4.97 и 3.83 м.д. Наличие амидинового фрагмента обоих продуктов доказывается сигналами при 168.84 и 169.02 м.д. соответственно в спектрах ЯМР ^{13}C .

При замене окислителя на NIS в среде изобутиронитрила был получен единственный продукт *N*-(1-(йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамид (**9**) (схема 8).

Реакция камфена (**1**) с трифламидом (**2**) не сопровождается перегруппировкой камфенового каркаса и приводит к образованию соответствующего амидина с сохранением структуры исходного камфена. Строение соединения **9** было доказано данными ИК и ЯМР спектроскопии. В ИК спектре присутствуют полоса поглощения аминогруппы при 3361 cm^{-1} , а также

Схема 6

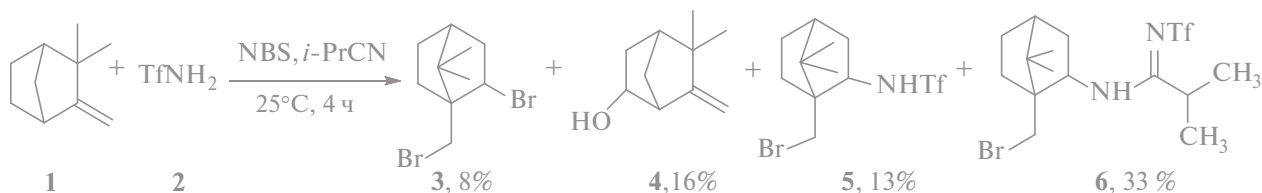


Схема 7

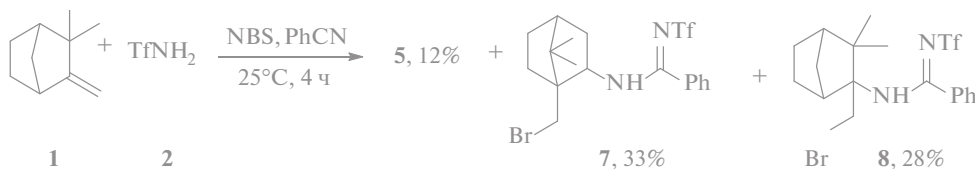


Схема 8

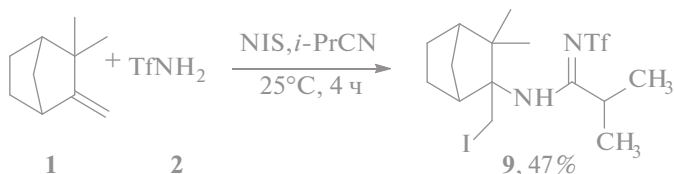
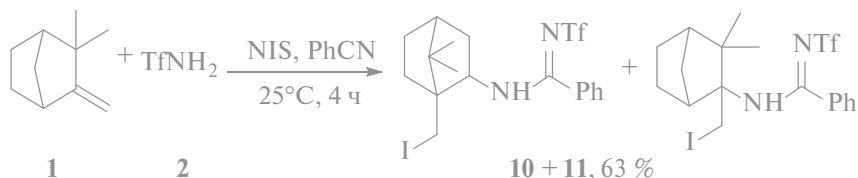


Схема 9



2 полосы поглощения трифлильной группы при 1215, 1189 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H содержит сигнал NH-группы при 6.35 м.д. в виде уширенного синглета, 2 дублета при 4.72 и 3.56 м.д. со значением КССВ 10.9 Гц соответствуют CH₂I группе. В спектре ЯМР ¹³C присутствует кватер группы CF₃ при 116.79 м.д., которому соответствует сигнал в спектре ЯМР ¹⁹F при -80.68 м.д., также присутствует сигнал атома углерода C=N группы при 176.56 м.д. Состав продукта подтвержден данными масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), которые показали наличие молекулярного иона [M + H]⁺ с массой 481.06338, соответствующей брутто-формуле C₁₅H₂₄F₃IN₂O₂S.

При использовании бензонитрила в качестве растворителя и NIS в качестве окислителя была получена смесь 2 изомеров. Выделены *N*-(1-(йодметил)-7,7-диметилбicyclo[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (**10**) и *N*-(2-(йодметил)-3,3-диметилбicyclo[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (**11**) (схема 9).

Строение изомеров **10** и **11** также доказано данными ЯМР спектроскопии. Спектр ЯМР ¹H, кроме сигналов фенильных групп, содержит сигналы NH в виде уширенных синглетов при 7.38 и 7.18 м.д., сигналы при 4.86 и 3.65 м.д. с КССВ 11.0 Гц соответствуют CH₂I группе изомера **11** (без перегруппировки), а сигналы при 3.45 и 3.35 м.д. с КССВ 10.5 Гц соответствуют CH₂I группе изомера **10** (с перегруппировкой). В спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигналы атомов углерода фенильных групп, атома углерода C=N группы при 169.20 и 168.96 м.д., кватер группы CF₃ при 118.53 и 118.36 м.д.,

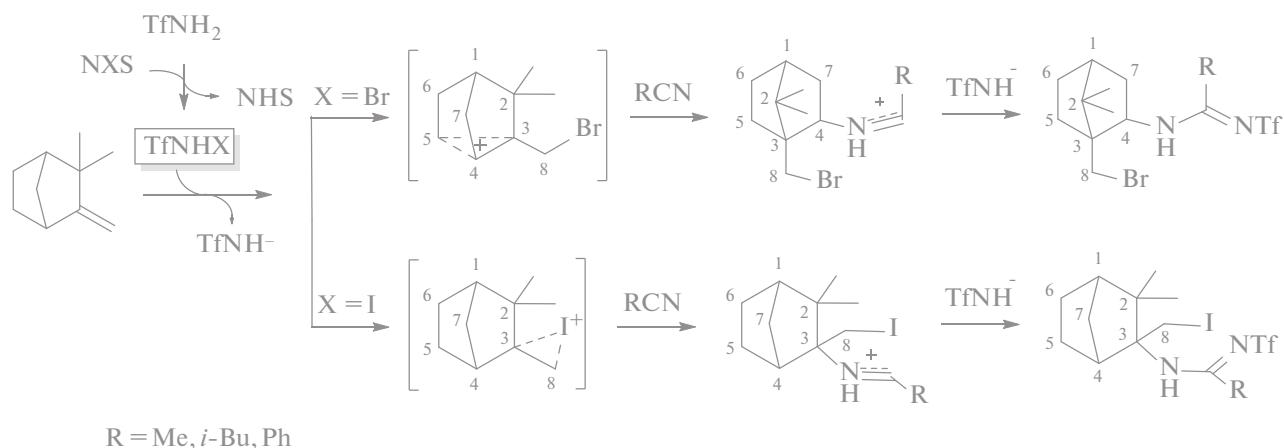
которым соответствуют сигналы в спектре ЯМР ¹⁹F при -80.40 м.д., -80.46 м.д. В продуктах **10** и **11**, по сравнению с бромзамещенными структурами **7** и **8**, сигналы атома углерода при группе CH₂I в спектрах ¹³C смещены в более слабое поле.

На схеме 10 приведен предполагаемый механизм реакций трифламирования камфена в среде нитрилов. На основании квантовохимических расчетов на уровне MP2/Def2TZVP можно утверждать, что бромсодержащий интермедиат является катионом открытого типа, образование которого объясняется меньшим межатомным расстоянием *r*_{5...3} (2.030 Å), чем у йодониевого катиона (2.376 Å), вследствие чего положительный заряд локализуется на узловом атоме C⁴. В свою очередь в катионе йодония имеет место локализация положительного заряда на атоме йода и из-за меньшего значения угла у атома C⁸ (78.4°), чем в бромсодержащем катионе (103.6°). Данный механизм справедлив для реакций в изобутиронитриле, в которых, как при использовании бензонитрила, одновременно получены продукты с измененным и сохраненным скелетом. Такая закономерность связана с большей основностью атома азота в бензонитриле по сравнению с основностью атома азота в изобутиронитриле [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-400 и AV-400 (400.1 МГц для ¹H, 100.6 МГц для ¹³C и 376.0 МГц для ¹⁹F) в CDCl₃ и CD₃CN. ИК спектры записывали на спектрометре Varian 3100 FT-IR в тонком слое. Масс-спектры получены в режиме регистрации положительных

Схема 10



ионов ESI–TOF–HRMS на приборе Agilent 6210 (Agilent Technologies, США). ТСХ выполняли с использованием коммерческих пластин с силикагелем толщиной 0.25 мм (силикагель 60, F254, Merck) и визуализировали с помощью УФ лампы. Использовали коммерческие реагенты и растворители без дополнительной очистки.

Взаимодействие камфена (1) с трифламидом (2) в системе NBS+*i*-PrCN. Трифламид (0.30 г, 2 ммоль) и камфен (0.27 г, 2 ммоль) растворяли в 15 мл изобутиронитрила, к полученному раствору прибавляли 0.43 г (1.2 эквивалента, 2.4 ммоль) NBS и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 4 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, полученный остаток растворяли в 10 мл дихлорметана, промывали 3 раза по 10 мл водой, фракционируя нижний слой дихлорметана, который далее отгоняли. Остаток (~0.50 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (2:1) с выделением 0.05 г (8%) *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-1,1,1-трифторметансульфонамида (3), 0.05 г (16%) 5,5-диметил-6-метиленибицикло[2.2.1]гептан-2-ола (4) в виде белого порошка, 2-бром-1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептана (5) 0.09 г (13%) в виде белых кристаллов. При элюировании смесью эфир–гексан (4 : 1) получали 0.29 г (33%) *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамин (6) в виде белого порошка.

***N*-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)трифламид (5).** Выход 0.09 г (13%), бесцветные кристаллы. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3321 (NH), 2963, 1440, 1383 (SO₂), 1231, 1192 (CF₃), 1149, 1069, 953, 686, 609. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 5.02 д (1H, NH, *J* 9.4 Гц), 3.78 д.т (1H, CHN, *J* 8.9, 4.8 Гц), 3.51 д (1H, CHH^ABr, *J* 10.7 Гц), 3.42 д (1H, CHH^BBr, *J* 10.7 Гц), 2.04–1.90 м (3H), 1.88–1.76 м (2H), 1.61–1.54 м (1H), 1.28–1.18 м (1H), 1.01 с (3H, CH₃), 0.96 с (3H, CH₃), 1.14–0.77 м (1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 60.7 (CHN), 52.8 (CCH₂), 48.8 (C(CH₃)₂), 46.51 (CH), 39.58 (CH₂Br), 34.34 (CH₂), 32.32 (CH₂), 26.23 (CH₂), 20.74 (CH₃), 20.61 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: –77.0. Найдено, %: C 36.50; H 4.65; N 3.92; S 8.89. C₁₁H₁₇BrF₃NO₂S. Вычислено, %: C 36.27; H 4.70; N 3.85; S 8.80.

***N*-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамин (6).** Выход 0.29 г (33%), белый порошок. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3305 (NH), 2950, 1737, 1703, 1687, 1656, 1649, 1593, 1562, 1543 (C=N), 1460, 1415, 1326 (SO₂), 1197 (CF₃), 1130, 1117, 1095, 1083, 933, 876, 784, 642, 594, 478. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 9.00 уш.с (1H, NH), 3.84 т.д (1H, CHN, *J* 9.0, 4.3 Гц), 3.48 д (1H, CHH^ABr, *J* 10.7 Гц), 3.39 д (1H, CHH^BBr, *J* 10.7 Гц), 3.03 п (1H, CH, *J* 6.7 Гц), 2.05 м (1H, CH₂), 1.96 м (2H, CH₂), 1.90–1.76 м (2H, CH₂), 1.64–1.54 м (2H, CH₂), 1.24 д (3H, CH₃, *J* 6.7 Гц), 1.21 д (3H, CH₃, *J* 6.7 Гц), 1.07 с (3H, CH₃), 0.96 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 177.79 (C=N), 119.97 к (CF₃, *J* 322.0 Гц), 59.77 (CHN), 53.70 (CCH₂), 49.37 (C(CH₃)₂), 46.92 (CH), 39.68 (CH₂Br), 34.89 (CH₂), 33.68 (CH₂),

31.61 (CH(CH₃)), 26.68 (CH₂), 20.97 (CH₃C), 20.75 (CH₃C), 20.45 (CH₃CH), 19.56 (CH₃CH). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: -78.68. Масс-спектр (ESI), *m/z*: [M + H]⁺. Найдено: 433.07745. Вычислено для C₁₅H₂₄BrF₃N₂O₂S⁺: 433.07722.

Взаимодействие камфена (1) с трифламидом (2) в системе NBS+PhCN проводили аналогично взаимодействию в системе NBS+*i*-PrCN, в реакции использовали трифламид (0.30 г, 2 ммоль), камфен (0.27 г, 2 ммоль), бензонитрил (15 мл), 0.43 г (1.2 эквивалента, 2.4 ммоль) NBS. Остаток (~0.69 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (2 : 1), эфир–гексан (4 : 1) с получением 0.090 г (12%) продукта бромаминирования **5** и амидинов в виде 2 изомеров: 0.31 г (33%) *N*-(7,7-диметил-1-((-*N'*-(трифлил)бензимидамид)метил)бицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифторметил)сульфонил)бензимидамида (**7**) и 0.26 г (28%) *N*-(2-(бромметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамида (**8**).

***N*-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (7).** Выход 0.310 г (33%), белый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3336 (NH), 2959, 2925, 2853 (Ph), 1588, 1532 (C=N), 1446, 1394 (SO₂), 1339, 1200 (CF₃), 1123, 1080, 1031, 928, 872, 779, 732, 698, 662, 598, 502. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN), δ, м.д.: 7.67–7.51 м (5H, Ph), 7.40 уш.с (1H, NH), 4.19–4.11 м (1H, CHN), 3.77 д (1H, CH^HBr, *J* 10.9 Гц), 3.56 д (1H, CH^HBr, *J* 10.9 Гц), 2.03 м (1H, CH), 1.83 м (2H, CH₂), 1.62 м (2H, CH₂), 1.30 м (1H, CH₂), 1.13 м (1H, CH₂), 1.03 с (3H, CH₃), 0.95 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN), δ, м.д.: 168.84 (C=N), 132.88 (C^u), 129.31 (Cⁿ), 129.10 (C^u), 128.49 (C^o), 60.70 (CHNH), 53.58 (CCH₂), 48.61 (C(CH₃)₂), 47.50 (CH), 39.43 (CH₂Br), 35.55 (CH₂), 35.42 (CH₂), 27.07 (CH₂), 20.78 (CH₃), 20.63 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F, м.д.: -80.57. Найдено, %: C 46.72; H 4.89; Br 16.87; F 12.05; N 6.04; S 6.93; C₁₈H₂₂BrF₃N₂O₂S. Вычислено, %: C 46.26; H 4.75; Br 17.10; F 12.20; N 5.99; S 6.86.

***N*-(2-(Бромметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (8).** Выход 0.258 г (28%), белый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3319 (NH), 3064, 2962 (Ph), 2264, 1959, 1588, 1537 (C=N), 1446, 1337 (SO₂), 1198 (CF₃), 1122, 1080, 1031, 966, 928, 870, 779, 721, 670, 609, 596, 505. Спектр

ЯМР ¹H (CD₃CN), δ, м.д.: 7.60–7.55 м (5H, Ph), 7.16 уш.с (1H, NH), 4.97 д (1H, CH^HBr, *J* 11.2 Гц), 3.83 д (1H, CH^HBr, *J* 11.2 Гц), 2.07–1.99 м (3H, CH₂), 1.97–1.92 м (1H, CH), 1.90–1.79 м (2H, CH₂), 1.59–1.51 м (1H, CH), 1.33 с (3H, CH₃), 1.25–1.17 м (1H), 1.13 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN), δ, м.д.: 169.02 (C=N), 132.60 (C^u), 129.37 (Cⁿ), 129.33 (C^u), 128.58 (C^o), 60.60 (CHNH), 52.26 (CHCH₂), 51.98 (CHCH₂), 49.40 (C(CH₃)₂), 35.78 (CH(CH₃)), 34.84 (CH₂), 27.19 (CH₂), 23.64 (CH₂), 22.81 (CH₃), 21.14 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F, м.д.: -80.63.

Взаимодействие камфена (1) с трифламидом (2) в системе NIS+*i*-PrCN проводили аналогично взаимодействию в системе NBS+*i*-PrCN, в реакции использовали трифламид (0.30 г, 2 ммоль), камфен (0.27 г, 2 ммоль), 15 мл изобутиронитрила, 0.54 г (1.2 эквивалента, 2.4 ммоль) NIS. Остаток (~0.52 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (2 : 1), эфир–гексан (4 : 1) с получением 0.45 г (47%) *N*-(1-(йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифторметил)сульфонил)изобутирамида (**9**) в виде белого порошка.

***N*-(1-(Йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамид (9).** Выход 0.45 г (47%), белый порошок. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3361 (NH), 2973, 2942, 2850, 2346, 1560 (NHC=N), 1461, 1413, 1324 (SO₂), 1215, 1189 (CF₃), 1130, 1112, 1094, 981, 888, 841, 771, 737, 708, 660, 508. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN), δ, м.д.: 6.35 уш.с (1H, NH), 4.72 д (1H, CH₂I, *J* 10.9 Гц), 3.56 д (1H, CH₂I, *J* 10.9 Гц), 3.40 п (1H, CH(CH₃)₂, *J* 7.0 Гц), 2.44 м (1H), 2.15 с (4H, (CH₂)₂), 2.04–2.01 м (1H), 1.67–1.52 м (1H), 1.39 д (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.33 д (3H, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.31–1.26 м (1H), 1.16 с (3H, CH₃), 1.07 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN), δ, м.д.: 176.56 (C=N), 116.79 к (CF₃, *J* 318.43 Гц), 70.07 (CHNH), 52.56 (CH), 51.36 (CH), 47.73 (C(CH₃)₂), 37.01 (CH(CH₃)), 34.66 (CH₂), 27.60 (CH₂), 23.25 (CH₃C), 22.65 (CH₂), 21.58 (CH₃C), 20.47 (CH₃CH), 19.91 (CH₃CH), 12.60 (CH₂I)). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: -80.68. Масс-спектр (ESI), *m/z*: 481.06338 [M + H]⁺. C₁₅H₂₄F₃IN₂O₂S⁺ *M*: 481.063361.

Взаимодействие камфена (1) с трифламидом (2) в системе NIS+PhCN проводили аналогично взаимодействию в системе NBS+*i*-PrCN, в реакции использовали трифламид (0.30 г, 2 ммоль), камфен (0.27 г, 2 ммоль), 15 мл бензонитрила, 0.54 г

(1.2 эквивалента, 2.4 ммоль) NIS. Остаток (~0.75 г) помещали в колонку с силикагелем (0.063–0.2 мм, Acros Organics) и элюировали смесью эфир–гексан (2 : 1), эфир–гексан (4 : 1) с получением 0.65 г (63%) смеси 2 изомеров: *N*-(1-(йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамида (**10**) и *N*-(2-(йодметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамида (**11**) в виде белого порошка.

***N*-(1-(Йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (**10**).** ИК спектр, ν , см^{-1} : 3315 (NH), 2961, 2886 (Ph), 1586, 1538 (C=N), 1492, 1471, 1446, 1413, 1390 (SO_2), 1338, 1262, 1191 (CF_3), 1154, 1121, 1080, 1031, 984, 957, 928, 895, 881, 864, 840, 808, 777, 735, 717, 669, 609, 570, 507. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м.д.: 7.56–7.50 м (5H, Ph), 7.18 уш.с (1H, NH), 3.45 д (1H, $\text{CHH}^{\text{A}}\text{I}$, J 10.5 Гц), 4.07–4.00 м (1H, CHN), 3.35 д (1H, $\text{CHH}^{\text{A}}\text{I}$, J 10.5 Гц), 2.39 с (1H), 2.15 т (1H, J 4.3 Гц), 1.93–1.88 м (1H) 1.88–1.70 м (2H), 1.32–1.21 м (1H), 1.14 с (1H), 1.01 с (3H, CH_3), 0.94 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ , м.д.: 169.20 (C=N), 135.22 (C^{u}), 132.86 (C^{n}), 129.38 (C^{m}), 129.15 (C^{o}), 118.36 к (CF_3 , J 318.8 Гц), 61.95 (CHNH), 52.91 (CCH_2I), 50.99 ($\text{CH}(\text{CH}_2)_2$), 47.87 (CH_2), 39.51 ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$), 37.40 (CH_2), 20.74 (CH_3), 20.61 (CH_3), 12.71 (CH_2I). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м.д.: –80.40. Найдено, %: C 42.25; H 4.34; F 11.00; I 24.42; N 5.60; S 6.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{IN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 42.03; H 4.31; F 11.08; I 24.67; N 5.45; S 6.23.

***N*-(2-(Йодметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид (**11**).** ИК спектр, ν , см^{-1} : 3317 (NH), 2963, 2888 (Ph), 1586, 1542 (C=N), 1492, 1465, 1446, 1413, 1380 (SO_2), 1338, 1262, 1200 (CF_3), 1154, 1121, 1090, 1031, 988, 957, 928, 895, 881, 864, 840, 808, 777, 717, 669, 609, 570, 507. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м.д.: 7.65–7.58 м (5H, Ph), 7.38 уш.с (1H, NH), 4.86 д (1H, $\text{CHH}^{\text{A}}\text{I}$, J 11.0 Гц), 3.65 д (1H, $\text{CHH}^{\text{B}}\text{I}$, J 11.0 Гц), 2.39 с (1H), 2.22–2.17 м (1H), 2.09–2.00 м (2H), 1.99–1.96 м (1H), 1.66–1.60 м (2H), 1.52–1.38 м (1H), 1.35 с (3H, CH_3), 1.16 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ , м.д.: 168.96 (C=N), 134.57 (C^{u}), 132.60 (C^{n}), 129.32 (C^{m}), 128.58 (C^{o}), 118.53 к (CF_3 , J 319.2 Гц), 71.01 (CNH), 52.50 (CH), 49.29 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 47.93 (CH), 34.56 (CH_2), 27.64 (CH_3), 23.23

(CH_2), 22.68 (CH_2), 21.60 (CH_3), 9.12 (CH_2I). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м.д.: –80.46.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие камфена с трифламидом в среде бензонитрила и изобутиронитрила в присутствии *N*-галогенсукцинимидов. В случае бензонитрила с *N*-бромсукцинимидом выделены изомерные соединения, структура которых доказана: *N*-(1-(бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид и *N*-(2-(бромметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)бензимидамид, а также продукт бромамидирования. С *N*-йодсукцинимидом получена смесь изомерных амидинов. В изобутиронитриле с *N*-бромсукцинимидом получен ряд продуктов: дибромид, камфенол, продукт бромамидирования и амидин. При использовании *N*-йодсукцинимидов в качестве окислителя получен единственный продукт – *N*-(1-(йодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-*N'*-(трифлил)изобутирамид. Во всех реакциях исходный камфеновый каркас претерпевает перегруппировку, а также происходит вовлечение в реакцию молекулы нитрила с образованием амидинов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-00105)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Гараган Иван Александрович,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3024-798X>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou L., Zhou J., Tan C. K., Chen J., Yeung Y.-Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2448–2451. doi 10.1021/ol2006902
2. Ishikawa T. Superbases for Organic Synthesis. **2009**. doi 10.1002/9780470740859
3. Berlinck R.G.S., Burtoloso A.C.B., Kossuga M.H. *Nat. Prod. Rep.* **2008**, 919–954. doi 10.1039/B507874C
4. Berlinck R.G.S., Kossuga M.H. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 516–550. doi 10.1039/B209227C
5. Nagasawa K., Hashimoto Y. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 201–211. doi 10.1002/tcr.10064
6. Bellina F., Cauteruccio S., Rossi R. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 4571–4624. doi 10.1016/j.tet.2007.02.075
7. Luca L.D. *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1–23. doi 10.2174/092986706775197971
8. Ahmad S.M., Braddock D.C., Cansell G., Hermitage S.A., Redmond J.M., White A.J.P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5948–5952. doi 10.1016/j.tetlet.2007.06.112
9. Edelmann F.T., Hill A.F., Fink M.J. *Advances in Physical Organic Chemistry.* **2008**, 183–352.
10. Ganesh V., Sureshkumar D., Chanda D., Chandrasekaran S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12498–12511. doi 10.1002/chem.201103556
11. Moskalik M.Yu., Shainyan B.A., Ushakov I.A., Sterkhova I.V., Astakhova V.V. *Tetrahedron.* **2020**, *76*, 131018. doi 10.1016/j.tet.2020.131018
12. Garagan I.A., Moskalik M.Yu., Sterkhova I.V., Ganin A.S. *Molbank* **2023**, *2023*(2), M1645. doi 10.3390/M1645
13. Dağalan Z., Koçak R., Daştan A., Nişancı B. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8261–8264. doi 10.1021/acs.orglett.2c02627
14. Darby N., Lamb N., Money T. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 742–746. doi 10.1139/v79-121
15. Ganin A.S., Sobyana M.M., Moskalik M.Yu., Shainyan B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, *59*, 1410–1417. doi.org/10.31857/S0514749223110022

Triflamidation of Camphene in Nitrile Solutions

M. M. Sobyana, I. A. Garagan, and A. S. Ganin*

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

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

Received November 24, 2023; revised December 12, 2023; accepted December 14, 2023

The reaction of triflamide with camphene in nitrile solutions in the presence of NBS and NIS has been researched. The reactions in isobutyronitrile solution give of various products: dibromide, camphenol, bromamidation product and corresponding amidines. In the reaction in benzonitrile with NBS, two isomeric benzamidines were obtained and isolated. One of them is the product of rearrangement of the camphene framework during the reaction, while in the second one the original substrate structure is retained. When using NIS as an oxidizing agent in the same solvent, a similar mixture of isomers having an iodine atom was obtained.

Keywords: trifluoromethanesulfonamide, camphene, Vagner–Meervein rearrangement, oxidative addition, nitriles, amidines