УДК 547.541.52+547.412.12

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ СУЛЬФОНАМИДОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ И АМИНАМИ

© 2019 г. Б. А. Шаинян*, В. И. Мещеряков, И. В. Стерхова

ФГБУН «Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН», 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
**e-mail: bagrat@irioch.irk.ru*

Поступила в редакцию 7 ноября 2018 г.
После доработки 21 ноября 2018 г.
Принята к публикации 17 декабря 2018 г.

По реакции окислительного сочетания аренсульфонамидов, ацетиленов и вторичных аминов синтезирован *N*-(2-фенил-1-пиперидин-1-илэтилиден)тозиламид **1**. Реакция фенилацетилена или пропаргилового спирта с трифламидом и пиперидином в аналогичных условиях неожиданно дает *N*-[(1*E*)-пиперидин-1-илметилиден]трифламид $TfN{=}CHNC_5H_{10}$ в результате разрыва тройной связи в алкине. В аналогичной реакции с бензоилацетиленом образуется (2*E*)-1-фенил-3-пиперидин-1-илпроп-2-ен-1-он, трифламид в реакцию не вступает. Аддукты ряда ацетиленов с трифламидом получены путем использования натриевой соли трифламида. При попытке синтезировать *N*-трифлилзамещенный аналог амидина **1** взаимодействием бензоилацетилена с трифламидом и пиперидином или морфолином в присутствии $Cu(OTf)_2$ с использованием в качестве окислителя пероксида водорода неожиданно были получены 1-пиперидин-1-ил- или 1-морфолин-1-илметанимин.

Ключевые слова: амидины, сульфонамиды, ацетилены, амины, окислительное сочетание, РСА.

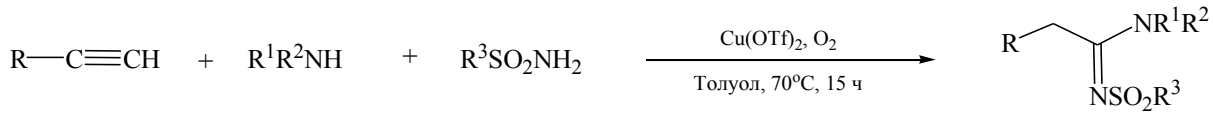
DOI: 10.1134/S0514749219020095

Амидины, содержащие электроноакцепторную группу у иминного атома азота, представляют интерес в связи с сильным сопряжением в триаде >N–CH=N–X. Для перфторалкилсульфониламидинов $R_fSO_2N{=}CHNR_2$ предложено несколько методов синтеза, включая взаимодействие R_fSO_2F с ДМФА [1], реакцию Вильсмайера–Хаака солей R_FSO_2NHNa с $POCl_3$ и R_2NCHO [2], трехкомпонентную реакцию азидов $R_fSO_2N_3$ с кетонами и вторичными аминами [3, 4], и некоторые другие [5]. Ранее, мы получили простейший амидин данного типа, $TfN{=}CH{-}NMe_2$ ($Tf = CF_3SO_2$) по реакции хлорангидрида 2-фенил-2*H*-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты с солью TfNHNa в ДМФА [6], а недавно разработали метод синтеза N-трифлиламидинов из N-формилированных аминов и *N*-сульфинилтрифламида [7]. В продолжение этих работ мы предприняли попытку использовать трифламид в трехкомпонентной реакции окислительного сочетания с терминальными ацетиленами и вторичными аминами, катализируемой трифлатом меди по методу, описанному для реакции арилацетиленов с диалкиламинами и аренсульфонамидами [8] (схема 1).

По схеме 1 был успешно получен *N*-(2-фенил-1-пиперидин-1-илэтилиден)тозиламид **1** и установлена его структура с помощью РСА (рис. 1). Некоторые структурные параметры молекулы **1** приведены в таблице.

В независимой части элементарной ячейки амидина **1** находится одна молекула. Молекулы **1** связаны между собой в кристалле короткими контактами S–O···H–C длиной 2.5–2.7 Å. Длины связей N^2–C^6 и C^6=N^1 в молекуле **1** очень близки, что свидетельствует о сильном сопряжении, хотя и меньшем, чем в его C-незамещенном трифлильном

Схема 1.



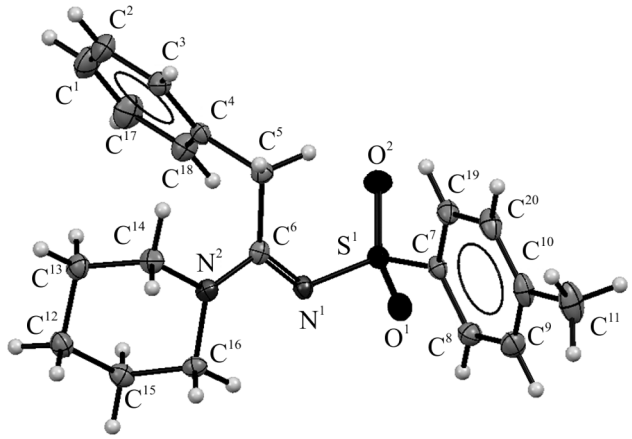


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**.

аналоге TfN=CH–N$(CH_2)_5$ [7]. Отметим, что в близкой по структуре молекуле TsN=CH–NEt_2 длины связей N–C и C=N одинаковы (1.307 Å) [9].

В условиях реакции на схеме (1), фенилацетилен не взаимодействует с трифламидом и пиперидином или диизопропиламином в качестве аминной компоненты. Однако, изменив условия реакции, а именно, заменив катализатор $Cu(OTf)_2$ на CuI, окислитель O_2 на $NaIO_4$ и растворитель на ацетонитрил, мы неожиданно получили *N*-(пиперидин-1-илметилиден)трифламид **2**, синтезированный нами ранее [7]. Результат реакции не зависит от заместителя при тройной связи, так как точно такой же амидин **2** образуется при замене фенилацетилена на пропаргиловый спирт (схема 2).

Необычность этой реакции заключается в том, что формально происходит разрыв тройной связи, так что в конечном продукте исходный ацетилен оказывается представлен лишь одним углеродным атомом. Очевидно, это может происходить только в результате присоединения по тройной связи и насыщения ее до простой связи, которая далее разрывается. Нам удалось найти в литературе недавний пример такого расщепления в реакции кетонов с арилацетиленами и гуанидином [10]. Движущей силой отщепления фрагментов исходного арилацетилена в работе [10] является ароматизация промежуточного циклоаддукта до 2-аминопиримидина. В нашем случае такой движущей силой является, очевидно, окисление насыщенного промежуточного аддукта периодатом натрия в соответствии со схемой 3.

В случае бензоилацетилена, единственным продуктом трехкомпонентной реакции с пиперидином и трифламидом является продукт **3** (схема 4), образующийся в результате присоединения более основного по сравнению с трифламидом амина к активированной тройной связи, образующийся в виде *транс*-изомера. Его спектры ЯМР совпадают со спектрами (2*E*)-1-фенил-3-пиперидин-1-илпроп-2-ен-1-она, полученного различными способами [11–15].

Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **1**.

Связь	*l*, Å	Угол	φ, град	Угол	θ, град
S^1–O^1	1.4434(11)	O^1–S^1–O^2	115.92(7)	O^1–S^1–N^1–C^6	–169.50(12)
S^1–O^2	1.4475(12)	O^1–S^1–N^1	105.48(7)	O^2–S^1–N^1–C^6	–40.41(14)
S^1–N^1	1.6069(13)	O^2–S^1–N^1	115.08(7)	C^7–S^1–N^1–C^6	77.28(13)
S^1–C^7	1.7670(15)	O^1–S^1–C^7	107.84(7)	S^1–N^1–C^6–N^2	–167.22(11)
N^1–C^6	1.3282(18)	O^2–S^1–C^7	108.00(7)	S^1–N^1–C^6–C^5	15.6(2)
N^2–C^6	1.3341(19)	N^1–S^1–C^7	103.65(7)	C^{12}–N^2–C^6–N^1	–178.12(13)
N^2–C^{12}	1.4730(19)	C^6–N^1–S^1	125.37(11)	C^{16}–N^2–C^6–N^1	–3.18(19)
N^2–C^{16}	1.4758(19)	C^6–N^2–C^{12}	125.02(13)	C^{12}–N^2–C^6–C^5	–0.7(2)
C^5–C^6	1.520(2)	C^6–N^2–C^{16}	122.55(12)	C^{16}–N^2–C^6–C^5	174.25(12)
		C^{12}–N^2–C^{16}	112.27(12)	C^4–C^5–C^6–N^1	106.49(16)
		N^1–C^6–N^2	116.87(13)	C^4–C^5–C^6–N^2	–70.70(16)
		N^1–C^6–C^5	125.43(13)	N^1–S^1–C^7–C^8	83.45(13)
		N^2–C^6–C^5	117.64(12)	N^1–S^1–C^7–C^{19}	–92.15(13)

Схема 2.

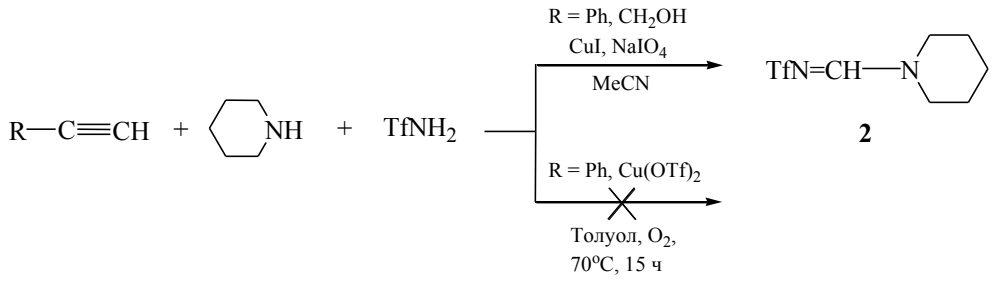
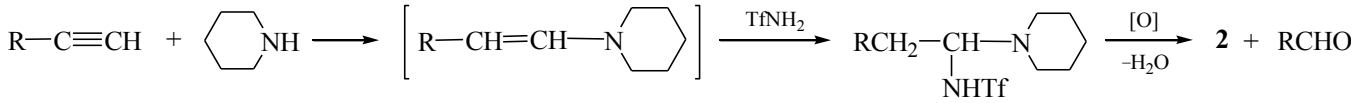


Схема 3.



Попытка присоединить трифламид к бензоилацетилену в этих условиях в отсутствие амина не увенчалась успехом – реакция не идет, очевидно, из-за крайне низкой основности трифламида. Получить аддукт бензоилацетилена с трифламидом удалось только повысив основность последнего путем использования его натриевой соли TfNHNa и катализатора $Cu(OTf)_2$ в отсутствие окислителя. Аналогично реагирует соль TfNHNa и с другими активированными ацетиленами – дибензоилацетиленом, метиловым эфиром пропиоловой кислоты и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием аддуктов **5**–**7** (схема 5).

По данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C, аддукты **4**–**7** образуются в виде смеси изомеров в сравнимых количествах, хотя в зависимости от заместителей преобладает либо *Z*-, либо *E*-изомер: **4**-*Z*:**4**-*E* = 3:10, **5**-*Z*:**5**-*E* = 2.2:1, **6**-*Z*:**6**-*E* = 1:3, **7**-*Z*:**7**-*E* = 1:1.8. Для продукта **4** колоночной хроматографией на силикагеле выделен чистый изомер **4**-*E*, что позволило провести отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C.

Как следует из схемы 5, продукты **4**–**7** образуются в виде енаминных таутомеров. Однако, при проведении реакции с бензоилацетиленом в метаноле, по данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C, наряду с продуктами **4**-*Z* и **4**-*E*, образуется и иминный таутомер $PhC(O)CH_2CH{=}NTf$ (**8**) и соотношении **4**-(*Z*+*E*):**8** = 0.7:1. Об этом свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^{1}H, кроме сигналов **4**-(*Z*+*E*), дублета при 3.3 м.д. и триплета при 4.9 м.д. в соотношении 2:1, расщепленных друг на друге с характерной для фрагмента $–CH_2CH{=}N–$ константой *J* 5.6 Гц и принадлежащих метиленовым и азометиновому протонам в молекуле **8**. В спектре ЯМР ^{13}C появляются сигналы метиленовой и карбонильной групп при 53.3 и 196.9 м.д., соответственно. Сигнал карбонильного атома углерода в молекуле **8** смещен в слабое поле относительно изомера **4**, как и следует ожидать для несопряженной группы C=O. Можно предположить, что образованию имина **8** способствует участие метанола в формировании сольватного комплекса и его кето-енольной изомеризации по схеме 6.

При попытке синтезировать *N*-трифлил-замещенный аналог амидина **1** по реакции бензоилацетилена с трифламидом и пиперидином в присутствии 5% мольн. $Cu(OTf)_2$ в диоксане с использованием в качестве окислителя пероксида

Схема 4.

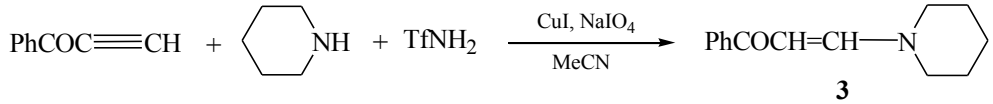
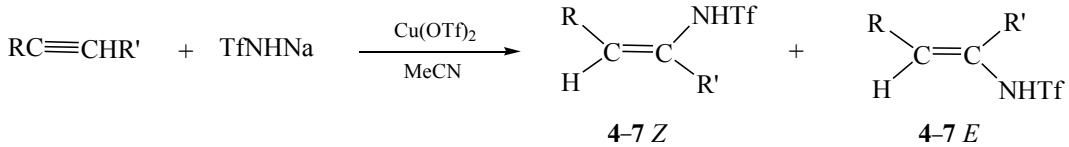


Схема 5.



4–**7** *Z* **4**–**7** *E*

R = PhC(O), R' = H (**4**); R = R' = PhC(O) (**5**); R = MeOC(O), R' = H (**6**); R = R' = MeOC(O) (**7**).

Схема 6.

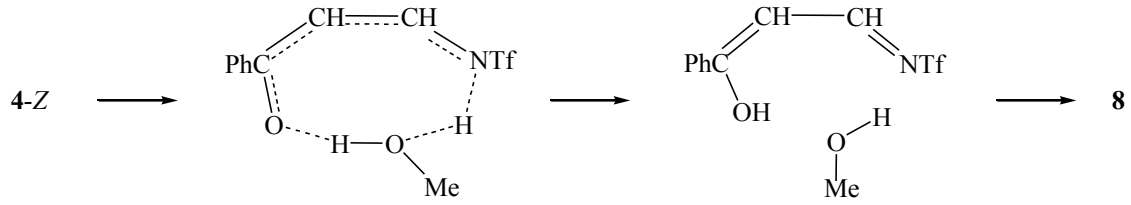
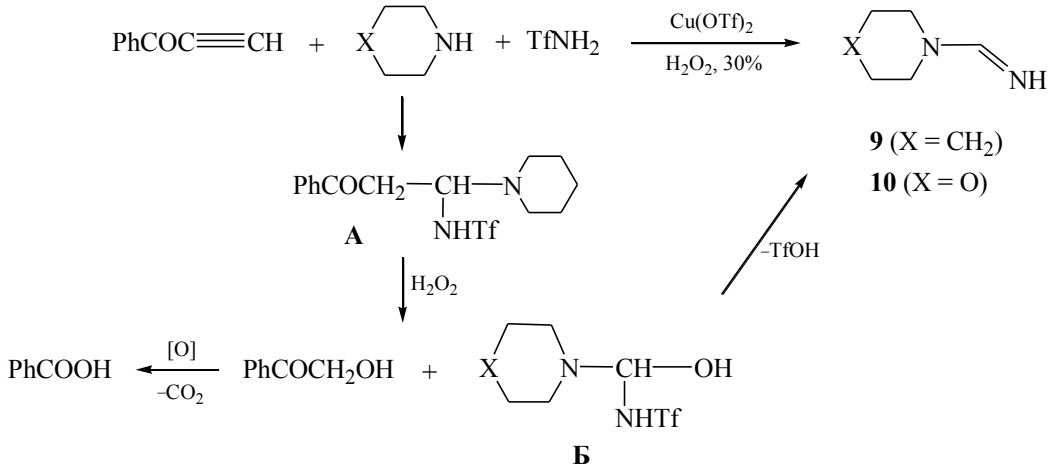


Схема 7.



водорода неожиданно был получен 1-пиперидин-1-илметанимин **9**. Аналогично, при проведении реакции с морфолином в ацетонитриле или метилэтилкетоне, получен 1-морфолин-1-илметанимин **10**. Разумным объяснением такого поведения представляется окисление промежуточного аддукта **А**, аналогичного приведенному на схеме 3, с разрывом связи C–C и образованием бензойной кислоты и *N*-[амино(гидрокси)метил]трифламида **Б** и отщепление молекулы кислоты TfOH от последнего (схема 7).

Схема 7 подтверждена выделением и идентификацией бензойной кислоты с помощью препаративной хроматографии и ЯМР ^{1}H спектроскопии, а строение продуктов **9** и **10** – методами ИК и ЯМР спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре Varian 3100 FT-IR. Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочими частотами 400 (^{1}H), 100 (^{13}C) и 376 (^{19}F) МГц в DMSO-d_6. Химические сдвиги ^{1}H и ^{13}C измерены относительно остаточных сигналов растворителя и приведены в м.д. относительно ТМС, сигналы ^{19}F – относительно $CFCl_3$. Монокристалл соединения **1** получен кристаллизацией из элюата (этилацетат–гексан) после очистки методом колоночной хроматографии. Контроль за ходом реакции проводили с помощью ТСХ на пластинках Сорбифил. РСА выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, MoK_α-излучение (λ 0.71073 Å) с использованием сканирования по углам φ и ω. Структура решена и уточнена прямым методом с помощью программного комплекса SHELX [16]. Поглощение излучения веществом учитывали с использованием программы SADABS. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении с помощью программы SHELX [16]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), CCDC 1826686.

***N*-(2-Фенил-1-пиперидин-1-илэтилиден)тозиламид (1).** Раствор 1.03 г (6 ммоль) тозиламида в 20 мл сухого толуола, содержащего 0.05 г (0.15 ммоль) $Cu(OTf)_2$, трижды вакуумировали и продували кислородом, прибавляли 0.31 г (3 ммоль) фенилацетилена, 0.51 г (6 ммоль) пиперидина и 10 мл толуола. Через реакционную смесь при интенсивном перемешивании и нагревании до 70°C пропускали ток кислорода в течение 15 ч, смесь охлаждали, выпавший осадок растворяли, добавляя 10 мл этилацетата, фильтровали через слой силикагеля, удаляли растворители под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке с окисью

алюминия смесью гексан–этилацетат 1:1. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.08 м (2H, $NCH_2CH_2\underline{CH_2}$), 1.45 м (4H, $NCH_2\underline{CH_2}$), 3.33 и 3.65 м (4H, NCH_2), 4.39 с (2H, $PhCH_2$), 7.18–7.34 м (7H, Ph и $H^{3,5}$ в Tol) 7.68 д (2H, $H^{2,6}$ в Tol, *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 20.8 (CH_3), 23.2 ($NCH_2CH_2\underline{C}H_2$), 24.9 и 25.4 ($NCH_2\underline{C}H_2$), 35.8 ($Ph\underline{C}H_2$), 45.3 и 47.3 ($NCH_2$), 125.7 ($C^{2,6}$ в Tol), 126.5 (C^n в Ph), 128.0 ($C^м$ в Ph), 128.5 ($C^{3,5}$ в Tol), 129.2 (C^o в Ph), 134.9 (C^1 в Ph), 141.47 (C^4 в Tol), 141.54 (C^1 в Tol), 164.0 (C=N). Найдено, %: C, 67.85; H, 6.45; N, 7.85; S, 8.98 $C_{20}H_{24}N_2O_2S$. Вычислено, %: C, 67.38; H, 6.79; N, 7.86; S, 8.99.

Данные рентгеноструктурного анализа соединения **1**: $C_{20}H_{24}N_2O_2S$, *M* 356.48, бесцветные пластинчатые кристаллы, 0.08×0.20×0.30 мм. Сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$; $\theta_{мин}/\theta_{макс}$ 2.67/30.25; *T* 100 K, *a* 19.522(1), *b* 8.325(1), *c* 11.354(1) Å; β 97.906(2)°, *V* 1827.8(2) Å^3, *Z* 4, $d_{выч}$ 1.295 г/см^3, *F*(000) 760; коэффициент абсорбции μ 0.193 мм$^{-1}$; 77175 отражений, в том числе 5412 независимых; 227 уточняемых параметров; *R* 4.40, R_w (по всем накоплениям) 0.068; критерий согласия по F^2 1.054; $\Delta\rho_{макс}/\Delta\rho_{мин}$ 0.350/–0.396 e/Å^3; весовая схема $w = [\sigma^2 (F_0^2) + (0.0392P)^2 + 1.3952P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2Fc^2)/3$.

***N*-(Пиперидин-1-илметилиден)трифламид (2).** К раствору 1.0 г (6.7 ммоль) трифламида в 15 мл сухого ацетонитрила, охлажденного до 10°C, прибавляли 0.13 г (0.67 ммоль) CuI и 0.34 г (3.4 ммоль) фенилацетилена. Затем медленно, по каплям, прибавляли раствор 0.57 г (6.7 ммоль) пиперидина в 5 мл сухого ацетонитрила, при этом смесь слегка разогревалась и приобретала сине-зеленый цвет). Смесь охлаждали до комнатной температуры, присыпали небольшими порциями 2.15 г (10 ммоль) $NaIO_4$, выдерживали 30 мин, нагревали до 40°C, далее смесь разогревалась сама до ~50°C и становилась бурой. Смесь перемешивали 1 ч при 50°C и еще 3 ч при комнатной температуре, контролируя ход реакции с методом ТСХ. Реакционную смесь отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент гексан–эфир–ацетонитрил 1:2:1, получая бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 88–89°C, идентичные полученным ранее [7].

1-Фенил-3-пиперидин-1-илпроп-2-ен-1-он (3). К раствору 1.49 г (10 ммоль) трифламида в 20 мл сухого ацетонитрила, прибавляли 0.13 г (0.67 ммоль) CuI и 0.87 г (6.7 ммоль) бензоилацетилена (смесь приобрела ярко-оранжевый цвет). Медленно, по каплям, прибавляли раствор 0.85 г (10 ммоль) пиперидина в 5 мл сухого ацетонитрила (смесь слегка разогревалась и приобретала буро-зеленый цвет). После охлаждения до комнатной температуры присыпали небольшими порциями 2.9 г (13.4 ммоль) $NaIO_4$, выдерживали 30 мин, нагревали до ~50°C, перемешивали 3 ч, контролируя ход реакции с помощью ТСХ. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент гексан–эфир–ацетонитрил 1:2:1, получая кристаллы желтого цвета с т. пл. 89–91°C (лит.: 91–92°C [11], 90–91.5°C [12]). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.57 м (6H, $3CH_2$), 3.41 м (4H, $(CH_2)_2N$), 5.98 д (1H, *J* 12.4 Hz), 7.65 д (1H, *J* 12.4 Hz), 7.40–7.49 м (3H, $H^{м+n}$) 7.88 м (2H, H^o). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 24.6, 25.4 уш., 45.8 уш., 54.0 уш., 90.1, 127.1, 128.0, 130.6, 140.3, 152.7, 186.0.

Соединение **3** получено также по реакции 0.87 г (6.7 ммоль) бензоилацетилена и 0.13 г (0.67 ммоль) CuI в 20 мл сухого ацетонитрила с раствором 0.85 г (10 ммоль) пиперидина в 5 мл сухого ацетонитрила с выходом сырого продукта 1.59 г (92 %).

***N*-(3-Оксо-3-фенилпроп-1-ен-1-ил)трифторметансульфонамид (4).** К раствору 1 г (7.7 ммоль) бензоилацетилена в 20 мл сухого ацетонитрила прибавляли 0.14 г (0.39 ммоль) $Cu(OTf)_2$ и 1.97 г (11.5 ммоль) натриевой соли трифламида, перемешивали реакционную смесь при 40–45°C в течение 4–5 ч, охлаждали, отфильтровывали осадок и удаляли растворитель при пониженном давлении. Остаток желто-зеленого цвета, по данным ЯМР, представляет собой смесь изомеров **4**-*Z* и **4**-*E*. ИК спектр, KBr, ν, см$^{-1}$: 3444 (NH), 3063 (CH), 1641 (C=O), 1584 (C=C), 1557 (аром), 1197, 1177 (CF). Изомер **4**-*Z*: спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 5.77 д (1H, COCH=, *J* 8.1 Гц), 7.15 д (1H, =CHNTf, *J* 8.1 Гц). Сигналы ароматических протонов в двух изомерах перекрываются. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 100.8 ($CO\underline{C}H$=), 127.4 (C^o), 128.1 ($C^м$), 130.9 (C^n), 140.6 (C^{unco}), 152.6 (=CHN), 187.1 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –78.72. С помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан–эфир–ацетонитрил 1:2:1) выделен изомер **4**-*E* в виде твердого аморфного вещества ярко-желтого цвета, выход 65%. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.27 д (1H, COCH=, *J* 12.5 Гц), 7.44 т (2H, $H^м$, *J* 7.6 Гц), 7.50 т (1H, H^n, *J* 7.3 Гц), 7.83 д (2H, H^o, *J* 7.7 Гц), 8.02 д (1H, =CHNTf, *J* 12.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.:

100.8 (CO*C*H=), 120.6 к (CF_3, *J* 323.9 Гц), 127.3 (C^o), 128.2 ($C^м$), 131.1 (C^n), 139.8 ($C^{ипсо}$), 157.7 (=CHN), 189.0 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –79.06. HRMS, *m/z*: 280.0298 $[M+H]^+$. Вычислено для $C_{10}H_9F_3NO_3S$: 280.0255.

Аналогично проводили реакции соли TfNHNa с дибензоилацетиленом, метиловым эфиром пропиоловой кислоты и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Остаток после удаления растворителя анализировали с помощью ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F спектроскопии, не выделяя аналитически чистых образцов.

2-Трифламидо-1,4-дифенилбут-2-ен-1,4-дион 5-(*Z*+*E*). ИК спектр, KBr, ν, см$^{-1}$: 3390, 3278 (NH), 3065, 2927 (CH), 1700, 1659 (C=O), 1621, (C=C), 1597, 1576, 1508 (аром.), 1223, 1191, 1176, 1120 (CF). **5**-*Z* (основной изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.95 с (1H, CH=), 7.38–7.64 м (6H, $Ph^{м+n}$), 7.74 д (2H, 4-Ph^o, *J* 7.4 Гц), 7.85 д (2H, 1-Ph^o, *J* 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 101.1 (CH=), 121.0 к (CF_3, *J* 327.4 Гц), 127.2 (C^o в 4-Ph), 128.2 (C^o в 1-Ph), 128.4 ($C^м$ в 4-Ph), 128.6 ($C^м$ в 1-Ph), 131.8 (C^n в 4-Ph), 132.4 (C^n в 1-Ph), 135.3 ($C^{ипсо}$ в 4-Ph), 138.8 ($C^{ипсо}$ в 1-Ph), 164.2 (=CHN), 186.7 (C^4=O), 193.9 (C^1=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –76.39. **5**-*E* (минорный изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 5.75 с (1H, CH=), 7.38–7.64 м (6H, $Ph^{м+n}$), 7.80 д (2H, 4-Ph^o, *J* 7.5 Гц), 7.92 д (2H, 1-Ph^o, *J* 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 104.0 (CH=), 120.5 к (CF_3, *J* 325.5 Гц), 127.6 (C^o в 4-Ph), 129.3 (C^o в 1-Ph), 128.3 ($C^м$ в 4-Ph), 128.4 ($C^м$ в 1-Ph), 131.5 (C^n в 4-Ph), 132.9 (C^n в 1-Ph), 136.0 ($C^{ипсо}$ в 4-Ph), 140.0 ($C^{ипсо}$ в 1-Ph), 157.9 (=CHN), 188.1 (C^4=O), 196.2 (C^1=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –77.51.

Метил 3-(трифламидо)проп-2-еноат 6-(*Z*+*E*), ИК спектр (ATR), ν, см$^{-1}$: 3329 (NH), 2959 (CH), 1678 (C=O), 1605 (C=C), 1172, 1146 1120 (CF). **6**-*Z* (минорный изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.50 с (3H, OCH_3), 4.58 д (1H, =CHC(O), *J* 8.3 Гц), 6.94 д (1H, =CHN, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 49.7 (OCH_3), 94.1 (=CHC(O)), 120.9 к (CF_3, *J* 327.0 Гц), 151.8 (=CHN), 166.5 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –77.20. **6**-*E* (основной изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.51 с (3H, OCH_3), 4.96 д (1H, =CHC(O), *J* 13.0 Гц), 7.75 д (1H, =CHN, *J* 13.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 50.0 (OCH_3), 96.7 (=CHC(O)), 120.9 к (CF_3, *J* 327.0 Гц), 155.4 (=CHN), 167.14 (C^2=O), 169.1 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –77.51.

Диметил 2-(трифламидо)бут-2-ендиоат 7-(*Z*+*E*). ИК спектр, пленка, ν, см$^{-1}$: 3313 (NH), 2959, 2922, 2855 (CH), 1712 (C=O), 1599 (C=C), 1188, 1120 (CF). **7**-*Z* (минорный изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.49 с (3H, OCH_3), 5.33 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 50.24 (3-$COOCH_3$), 51.5 (2-$COOCH_3$), 94.7 (CH=), 121.0 к (CF_3, *J* 327.8 Гц), 155.9 (=CHN), 167.14 (C^2=O), 167.18 (C^3=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –76.55. **7**-*E* (основной изомер). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.53 с (3H, OCH_3), 5.31 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 50.17 (3-$COOCH_3$), 51.9 (2-$COOCH_3$), 103.2 (CH=), 120.9 к (CF_3, *J* 326.6 Гц), 149.2 (=CHN), 165.7 (C^2=O), 167.8 (C^3=O). Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –77.74.

1-Пиперидин-1-илметанимин (9). К раствору 0.65 г (5 ммоль) бензоилацетилена, 0.97 г (6.5 ммоль) трифламида и 0.09 г (0.25 ммоль) $Cu(OTf)_2$ в 15 мл диоксана медленно прибавляли по каплям раствор 0.64 г (7.5 ммоль) пиперидина в 5 мл диоксана. Смесь выдерживали 30 мин при комнатной температуре, затем 2 ч при 60°C, при этом ее цвет менялся с зеленого на тёмно-жёлтый. Смесь охлаждали до 10°C и медленно прибавляли по каплям 3 мл 30%-ной H_2O_2, перемешивали 2 ч при комнатной температуре, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, получая светло-жёлтый остаток. Часть его перегоняли (т.кип. 90–96°C/3 мм рт. ст.), однако разделить смесь перегонкой не удалось, поэтому она была разделена с помощью препаративного хроматографа Agilent 1200 Preparative. ИК спектр (CH_2Cl_2), ν, см$^{-1}$: 3414 (NH), 1657 (C=N). Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN), δ, м.д.: 1.48 м (2H, 4-CH_2), 1.55 и 1.66 м (4H, 3,5-CH_2), 3.31 и 3.40 м (4H, NCH_2), 6.84 оч. ш.с (1H, NH), 7.93 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ, м.д.: 25.4 (CH_2), 26.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 41.1 (CH_2), 47.4 (CH_2), 161.9 (C=N).

1-Морфолин-1-илметанимин (10) получен аналогично, в ацетонитриле или метилэтилкетоне, выделен колоночной хроматографией на силикагеле. Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN), δ, м.д.: 3.36 м (2H, NCH_2), 3.45 м (2H, NCH_2), 3.57 м (2H, OCH_2), 3.62 м (2H, OCH_2), 7.98 с (1H, CH=N). Сигнал NH протона в спектре ЯМР ^{1}H в ацетонитриле не наблюдается, вероятно, из-за быстрого обмена с растворителем. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ, м.д.: 41.1 (NCH_2), 46.5 (NCH_2), 67.0 (OCH_2), 67.9 (OCH_2), 162.1 (C=N).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант № 17-03-00213-а, с использованием

оборудования Байкальского центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niederprum H., Voss P., Beyl V. *Liebigs Ann. Chem*. **1973**, *767*, 20. doi 10.1002/jlac.197319730105
2. Xu G.L., Xu B., Qin C.Y., Zhu S.Z. *J. Fluorine Chem*. **1997**, *84*, 25. doi 10.1016/S0022-1139(97)00030-4
3. Xu Y., Wang Y., Zhu S.Z. *Synthesis*. **2000**, 513. doi 10.1055/s-2000-6360
4. Zhu S.Z., Xu Y., Jin G. *Can. J. Chem*. **2003**, *81*, 265. doi 10.1139/v03-032
5. Shainyan B.A., Tolstikova L.L. *Chem. Rev*. **2013**, *113*, 699. doi 10.1021/cr300220h
6. Мещеряков В.И., Шаинян Б.А., Толстикова Л.Л., Албанов А.И. *ЖорХ*. **2003**, *39*, 1583. [Meshcheryakov V.I., Shainyan B.A., Tolstikova L.L., Albanov A.I. *Russ. J. Org.* Chem. 2003, 39, 1517.] doi 10.1023/B:RUJO.0000010573.40618.c0
7. Shainyan B.A., Meshcheryakov V.I., Sterkhova I.V. *Tetrahedron*. **2015**, *71*, 7906. doi 10.1016/j.tet.2015.08.008
8. Kim J., Stahl S.S. *J. Org. Chem*. **2015**, *80*, 2448. doi :10.1021/jo5029198
9. Hellmann J., Rhotert I., Westenberg H., Fröhlich R., Wibbeling B., Uhl W., Würthwein E.-U. *Eur. J. Org. Chem*. **2013**, 3356. doi 10.1002/ejoc.201300208
10. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Trofimov B.A. *J.* Org. Chem. **2017**, 82, 119. doi 10.1021/acs.joc.6b02233
11. Граник В.Г. *ХГС*. **1980**, *3*, 344. doi 10.1007/BF02401722
12. Верещагин Л.И. *ЖОрХ*. **1985**, *21*, 886.
13. Almazroa S., Elnagdi M.H., El-Din A.M.S. *J. Heterocycl. Chem*. **2004**, *41*, 267. doi 10.1002/jhet.5570410219
14. Satoshi U., Kazumi U., Kuwano R. *Synlett*. **2011**, *9*, 1303. doi 10.1055/s-0030-1260536
15. Satoshi U., Shimizu R., Kuwano R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4543. doi 10.1002/anie.200900892
16. Sheldrick G.M., *Acta Cryst*. **2008**, *A64*, 112. doi 10.1107/S0108767307043930

Three-Component Reaction of Sulfonamides with Acetylene and Amines

B. A. Shainyan*, V. I. Meshcheryakov, and I. V. Sterkhova

Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, SO RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1
**e-mail: bagrat@irioch.irk.ru*

Received November 7, 2018
Revised November 21, 2018
Accepted December 17, 2018

By the reaction of oxidative coupling of arenesulfonamides, acetylenes and secondary amines *N*-(2-phenyl-1-piperidin-1-ylethylidene)tosylamide **1** was synthesized. The reaction of phenylacetylene or propargyl alcohol with triflamide and piperidine under the same conditions unexpectedly gave *N*-[(1E)-piperidin-1-ylmethylidene]-triflamide TfN=CHNC$_5$H$_{10}$ as a result of cleavage of the triple bond in the alkyne. In a similar reaction with benzoylacetylene (2E)-1-phenyl-3-piperidin-1-ylprop-2-en-1-one is formed, triflamide does not enter the reaction. The adducts of a series of acetylenes with triflamide were obtained when using the sodium salt of triflamide. A trial to synthesize the *N*-triflylsubstituted analogue of amidine **1** by the reaction of benzoylacetylene with triflamide and piperidine or morpholine in the presence of Cu(OTf)$_2$ and using hydrogen peroxide as an oxidant unexpectedly led, respectively, to 1-piperidin-1-yl- or 1-morpholin-1-ylmethanimine.

Keywords: amidines, sulfonamides, acetylenes, amines, oxidative coupling, X-ray analysis