

УДК 547

NBS-ИНДУЦИРУЕМОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-1-ПЕНТЕНА

© 2023 г. В. В. Астахова*, М. Ю. Москалик

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

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

При взаимодействии трифторметансульфонамида с 2-метил-1-пентеном в присутствии *N*-бромсукцинимид в ацетонитриле образуется *N*-{2-метил-1-[(трифторметил)сульфонамидо]пентан-2-ил}ацетамид. Циклизация *N*-[1-фенил-2-(трифламида)этил]ацетамида с избытком K_2CO_3 дает соответствующий 4,5-дигидро-1*H*-имидазол.

Ключевые слова: алкены, трифторметансульфонамид, окислительная система, *N*-бромсукцинимид, гетероциклизация, амидин, имидазол

DOI: 10.31857/S051474922308013X, EDN: JQZXHV

Ранее нами сообщалось, что при взаимодействии трифторметансульфонамида **1** со стиролом **2** в зависимости от условий реакции образуется один из 2 изомерных пиперазинов: 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **3** при использовании дигидрата NaI [1] и 2,6-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин **4** при использовании безводного NaI [2]. Кроме этих гетероциклов, образуются линейные продукты окислительного присоединения, $TfNHCH(Ph)CH_2NHTf$ **5** и $HOCH(Ph)CH_2I$ **6**, где $Tf = CF_3SO_2$ [1, 2]. В отличие от стирола, α -метилстирол **7** реагирует с трифламидом **1** в этой системе с образованием только 1-иод-2-фенилпропан-2-ола **8**, производные трифламида в этой реак-

ции обнаружены не были [3]. При использовании же 2-метил-1-пентена **9** с трифламидом **1** в системе $t\text{-BuOCl} + NaI$ (водн.) образуются 3 продукта – *N,N'*-(2-метилпентан-1,2-диил)бис(1,1,1-трифторметансульфонамид) **10**, 1,1,1-трифтор-*N*-(2-гидрокси-2-метилпентил)метансульфонамид **11** и *N,N'*-[оксибис(2-метилпентан-2,1-диил)]бис(1,1,1-трифторметансульфонамид) **12** (схема 1) [3].

Как видно, реакция трифламида **1** с геминальными алкенами протекает в направлении их трифламидирования с образованием линейного аддукта **10** и гидратации с образованием спиртов **8** и **11**. Эфир **12**, очевидно, является продуктом дегидратации соединения **11**.

Схема 1

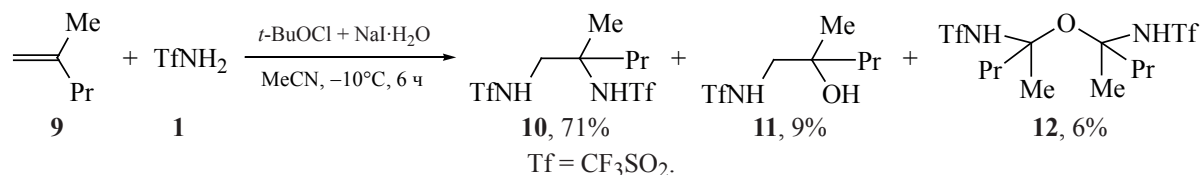


Схема 2

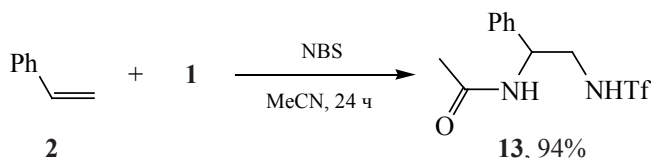
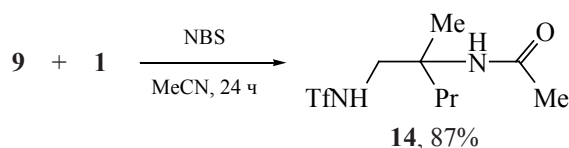


Схема 3



При смене окислителя на *N*-бромсукцинимид в реакции стирола **2** с трифламидом **1** с количественным выходом образуется *N*-[1-фенил-2-(трифламидо)этил]ацетамид **13** (схема 2) [4].

В настоящей работе мы провели реакцию 2-метил-1-пентена **9** с трифторметансульфонамидом **1** в присутствии NBS в среде ацетонитрила. В результате был получен единственный продукт – *N*-{2-метил-1-[(трифторметил)сульфонамидо]пентан-2-ил}ацетамид **14** с выходом, близким к количественному (схема 3).

На образование продукта **14** именно такого строения указывает наличие в спектре ЯМР ^1H 2 NH-протонов, а именно ацетамидного синглета в области 5.61 м.д. и трифламидного триплета в области 8.07 м.д., а также наличие полосы C=O в ИК спектре при 1713 cm^{-1} .

Полученный ацетамид **14** попробовали подвергнуть гетероциклизации в присутствии основания (K_2CO_3), однако желаемого 4,5-дигидро-1*H*-имидазола получено не было, вместо него была выделена калиевая соль – (2-ацетамидо-2-метилпентил)[(трифторметил)сульфонил]амид калия. На образование именно такой соли указывает наличие в спектре ЯМР ^1H сигнала ацетамидного NH-протона при 6.26 м.д. и отсутствие в спектре NH-протона трифламидной группы.

Для сравнения также обработали избытком поташа полученный нами ранее ацетамид **13**, который позволил получить соответствующий 2-метил-5-фенил-1-[(трифторметил)сульфонил]-4,5-дигидро-1*H*-имидазол **15** (схема 4).

Из литературы известны методы синтеза подобных структур. Например, применение аммиака

и 1,5-кратного избытка $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в метаноле в течение 1–16 ч из *o*-гидрокси- и *o*-аминоарил-NH-кетиминов позволяет получать бензоксазолы и бензимидазолы с выходами от хороших до количественных [5].

Механизм образования соединения **15** представляет собой внутримолекулярное нуклеофильное присоединение трифламидной группы по карбонильной группе ацетамидного фрагмента под действием основания. На первой стадии происходит отрыв протона от трифламидной группы **A** с последующей атакой аниона на карбонильный атом углерода **B**. Образование продукта завершается термической дегидратацией промежуточно образующегося спирта **B**, который в свою очередь образуется из алкоксильного аниона и регенерацией основания (схема 5).

Очевидно, что наличие в 2-метил-1-пентене **9** метильной группы в α -положении влияет на возможность протекания процесса циклизации ацетамидов в соответствующие 4,5-дигидро-1*H*-имидазолы.

***N*-{2-Метил-1-[(трифторметил)сульфонамидо]пентан-2-ил}ацетамид (14)**. К 2.00 г (13 ммоль) трифламида и 2.39 г (13 ммоль) NBS приливали 60 мл ацетонитрила, после полного растворения

Схема 4

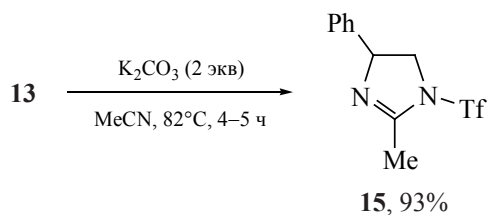
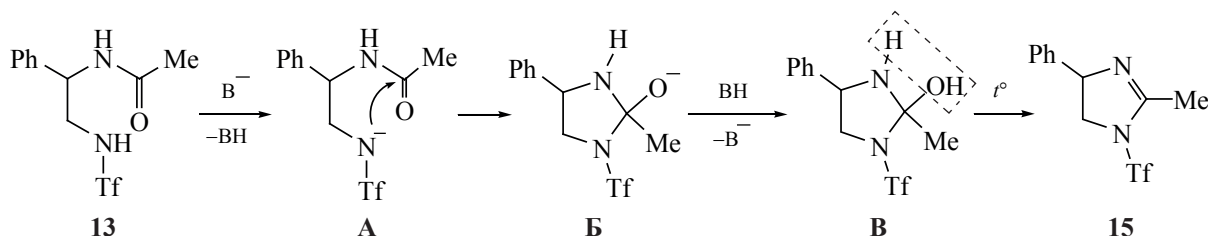


Схема 5



веществ прибавляли 1.66 мл 2-метил-1-пентена, раствор перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем растворитель удаляли на ротаторном испарителе, а полученный остаток растворяли в 50 мл диэтилового эфира для удаления сукцинимиды. После чего отгоняли эфир и ~4.66 г вязкого темно-коричневого остатка помещали в колонку с крупным силикагелем Acros Organics (0.060–0.200 мм) и элюировали последовательно гексаном для отделения смолообразных примесей, затем смесью гексан–эфир, 1:1, и чистый эфир. Из эфирной части выделяли бесцветное масло, которое далее помещали на колонку с мелким силикагелем Merck (0.035–0.070 мм) и снова элюировали последовательно гексаном, затем смесью гексан–хлороформ, 1:1, и чистым хлороформом. Из гексан–хлороформной фракции и чистого хлороформа выделяли осадок, перекристаллизовывали его из хлороформа. Выход 3.39 г (87%), твердое вещество белого цвета, т.пл. 178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3407, 3301, 3082, 2965, 2938, 2877, 1713, 1659, 1534, 1467, 1443, 1373, 1302, 1230, 1190, 1147, 1098, 1075, 969, 912, 854, 736, 604, 494. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.94 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.2 Гц), 1.27 с (3H, CH_3C), 1.29–1.42 м (2H, CH_2), 1.50 д.т (1H, CH_2 , J 4.5, 12.9 Гц), 1.79 д.т (1H, CH_2 , J 4.5, 12.9 Гц), 1.98 с [3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 3.33 д.д (1H, CH_2NH , J 5.3, 13.4 Гц), 3.44 д.д (1H, CH_2NH , J 5.1, 13.3 Гц), 5.61 с (1H, CH_2NH), 8.07 т (1H, CNH , J 4.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.2 (CH_3CH_2), 16.5 (CH_3CH_2), 23.1 (CH_3C), 23.9 [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 39.5 (CH_2C), 52.5 (CH_2NH), 57.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 119.3 к (CF_3 , J 321.3 Гц), 171.9 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: –77.7. Найдено, %: С 37.22; Н 5.87; N 9.61; S 10.99; F 19.05. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 37.24; Н 5.90; N 9.65; S 11.05; F 19.63.

2-Метил-4-фенил-1-[(трифторметил)сульфонил]-4,5-дигидро-1H-имидазол (15). К 0.310 г (1.00 ммоль) *N*-[1-фенил-2-(трифламино)этил]-

ацетамида **8** в ацетонитриле (10 мл) прибавляли 2 экв прокаленного карбоната калия 0.276 г (2.00 ммоль). Раствор перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Избыток K_2CO_3 и образовавшийся KBr отфильтровывали, затем отгоняли ацетонитрил. Выход 0.270 г (93%), желтое масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3065, 3032, 2916, 1956, 1882, 1810, 1667, 1548, 1496, 1476, 1434, 1404, 1331, 1302, 1214, 1199, 1160, 1101, 1063, 1015, 968, 939, 763, 700, 613, 582, 534, 470. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 2.32 с (3H, CH_3), 3.80 т (1H, CH^A в CH_2 , J 8.8 Гц), 4.46 т (1H, CH^B в CH_2 , J 10.0 Гц), 5.27 т (1H, CH , J 8.9 Гц), 7.25–7.47 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 16.2 (CH_3), 56.8 (CH_2), 67.9 (CH), 120.6 к (CF_3 , J 322.4 Гц), 127.3 (C''), 128.6 (C''), 129.5 (C''), 141.8 (C''), 153.5 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: –75.5. Найдено, %: С 45.18; Н 3.76; N 9.57; S 10.44; F 19.09. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 45.20; Н 3.79; N 9.58; S 10.97; F 19.50.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr и тонком слое. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400 (^1H), 100 (^{13}C), 376 (^{19}F) МГц в растворе CDCl_3 и CD_3CN , химические сдвиги приведены относительно ТМС (^1H , ^{13}C) и CCl_3F (^{19}F). Элементный анализ на атомах С, Н, N проводили на анализаторе Thermo-Finnigan Flash EA (Milan, Italy). Ход реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем 60 F_{254} , элюент – гексан–эфир, 1:1. Температуру плавления определяли на приборе Boetius (VEB Analytik).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция трифторметансульфонамида с 2-метил-1-пентеном в присутствии *N*-бромсукцинимиды в ацетонитриле дает соответствующий *N*-{2-метил-1-[(трифторметил)сульфонамидо]пентан-2-

ил}ацетамид. Последующая попытка его гетероциклизации с избытком поташа приводит лишь к образованию калиевой соли – (2-ацетамидо-2-метилпентил)[(трифторметил)сульфонил]амиду калия. Циклизация же *N*-[1-фенил-2-(трифламидо)-этил]ацетамида в присутствии основания, наоборот, дает желаемый 2-метил-5-фенил-1-[(трифторметил)сульфонил]-4,5-дигидро-1*H*-имидазол с выходом 93%.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00036) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Астахова Вера Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9716-6004>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moskalik M.Y., Shainyan B.A., Starke I., Schilde U. *Tetrahedron*. **2010**, 66, 8383–8386. doi 10.1016/j.tet.2010.08.070
2. Москалик М.Ю., Шаинян Б.А. *ЖОрХ*. **2011**, 47, 565–568. [Moskalik M.Y., Shainyan B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 568–571.] doi 10.1134/S1070428011040166
3. Москалик М.Ю., Шаинян Б.А., Шильде У. *ЖОрХ*. **2011**, 47, 1255–1260. [Moskalik M.Y., Shainyan B.A., Schilde U. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 1271–1277.] doi 10.1134/S1070428011090016
4. Moskalik M.Y., Garagan I.A., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. *Tetrahedron*. **2021**, 88, 132145. doi 10.1016/j.tet.2021.132145
5. Zhang X., Huang R., Marrot J., Coeffard V., Xiong Y. *Tetrahedron*. **2015**, 71, 700–708. doi 10.1016/j.tet.2014.11.066

NBS-Induced Triflamidation of 2-Methyl-1-pentene

V. V. Astakhova* and M. Yu. Moskalik

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: astakhova_vera@irioch.irk.ru

Received July 21, 2022; revised August 10, 2022; accepted August 11, 2022

Reaction of trifluoromethanesulfonamide with 2-methyl-1-pentene in the presence of *N*-bromosuccinimide in acetonitrile leads to *N*-{2-methyl-1-[(trifluoromethyl)sulfonamido]pentan-2-yl}acetamide. Cyclization of *N*-[1-phenyl-2-(triflamido)ethyl]acetamide with excess K_2CO_3 gives the corresponding 4,5-dihydro-1*H*-imidazole.

Keywords: alkenes, trifluoromethanesulfonamide, oxidative system, *N*-bromosuccinimide, heterocyclization, amidine, imidazole