

# МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ В [FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O–TfOH] – КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ БИНОРА-S С ОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРИЛАМИ

© 2023 г. К. С. Фролова\*, Т. П. Зосим, А. В. Ахмерова, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа РАН – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 141  
\*e-mail: ksfrolova2022@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Разработана эффективная каталитическая система, состоящая из 20 мол % FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и 20 мол % трифторметансульфоновой кислоты, для амидирования бинора-S в растворе толуола с помощью органических нитрилов в условиях микроволнового синтеза. Типично реакция проходит при температуре 100°C за 15 мин.

**Ключевые слова:** амидирование, Риттера реакция, бинор-S, катализ, нитрилы

**DOI:** 10.31857/S0514749223090100, **EDN:** XUMPWQ

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из классических методов синтеза *N*-замещенных амидов является реакция Риттера – взаимодействие спиртов, галогеналканов или олефинов с нитрилами и водой, катализируемое минеральными кислотами, такими как серная [1, 2] или плавиковая [3, 4]. Также катализаторами данной реакции могут быть комплексы и соли переходных металлов: Co [5], Cu [6], Nb [7] или Fe [8].

Особый интерес представляет реакция Риттера с участием циклопропановых соединений, поскольку представляет интересный пример катализируемого раскрытия циклопропанового кольца под действием органических нитрилов. Известно лишь несколько примеров такого рода взаимодействия с циклопропилкетонами [9], циклопропанолами [10] и арилциклопропанами [11]. Ранее было осуществлено катализируемое с помощью FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O амидирование бинора-S [12], дельта-циклена [13] и циклопропансодержащих норборнанных углеводородов [14] рядом органических нитрилов в автоклаве при температуре 140–150°C

в течение 6–12 ч. Недостатком этих реакций является необходимость использования 10–16-кратного избытка органического нитрила и проведение реакции при повышенном давлении в автоклаве. Несмотря на попытки квантово-химического моделирования отдельных стадий присоединения нитрилов к бинору-S [12], а также кинетические исследования с использованием различных концентраций нитрилов и FeCl<sub>3</sub> в реакции с циклопропансодержащими норборнанными углеводородами [14], механизм катализа реакции солями железа остаётся неопределённым. Важный вывод, который следует из вышеперечисленных исследований заключается в том, что хотя FeCl<sub>3</sub> и может гидролизироваться в условиях реакции с выделением HCl, однако результаты экспериментов невозможно объяснить воздействием единственно только образующейся *in situ* кислоты. Было сделано предположение, что сложный комплекс железа, вероятно, содержащий HCl, ацетонитрил и воду, отвечает за весь процесс [14]. На основе данной гипотезы мы предположили, что использование бинарной каталитической системы, состоящей из

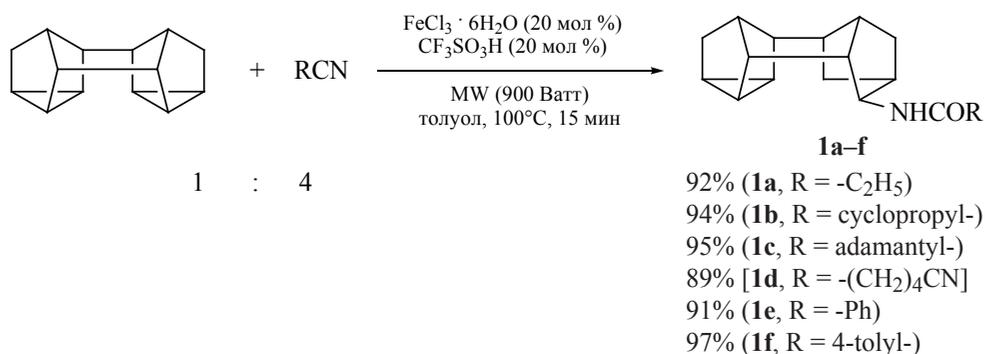
кристаллогидрата соли железа и кислоты позволит ускорить изучаемую реакцию, и, возможно, снизить температуру проведения реакции, что позволило бы исключить использование повышенного давления и автоклавов. Поскольку для прохождения реакции амидирования необходимо использования как минимум 1 экв воды, то в качестве катализатора использовали 20 мол %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который бы выступал не только как катализатор, но и как источник молекул воды. Одновременно нам было интересно изучить дополнительное влияние микроволновой активации на исследуемую реакцию. Известно, что методы микроволновой активации зачастую позволяют значительно сократить время реакции [15]. Таким образом, с целью поиска более эффективных каталитических систем для амидирования циклопропансодержащих полициклических углеводородов, нами была изучена реакция бинора-S с органическими нитрилами в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ряда кислот в условиях микроволновой активации.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительными экспериментами установили, что реакция бинора-S с 16 эквивалентами пропионитрила в присутствии 20 мол %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при атмосферном давлении и температуре  $100^\circ\text{C}$  в условиях микроволнового облучения приводила за 30 мин к 50% конверсии исходного полициклического углеводорода с селективным образованием амида **1a** (схема 1). Увеличение времени микроволнового облучения до 1 ч способствовало увеличению конверсии лишь до 65%. Таким образом, несмотря на то, что в условиях микроволнового облучения нам удалось существенно снизить

температуру реакции, степень конверсии бинора-S была неудовлетворительной. С целью повышения конверсии бинора-S нами были в качестве катализаторов были испытаны соли других металлов:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  в количестве 20 мол % с одновременной добавкой 1 эквивалента воды. Однако замена соли железа на упомянутые соли металлов привела к резкому снижению конверсии бинора-S до 5–10%, что свидетельствует о ключевой роли железного катализатора в изучаемой реакции. Для проверки нашего предположения о том, что использование бинарной каталитической системы, состоящей из кристаллогидрата соли железа и кислоты позволит ускорить изучаемую реакцию и увеличить выход продукта амидирования, мы изучили реакцию бинора-S с органическими нитрилами в присутствии бинарной каталитической системы, состоящей из  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ряда кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TfOH}$ ) в условиях микроволновой активации. Одновременно с целью уменьшения количества используемого в реакции органического нитрила в качестве растворителя был использован толуол. Дело в том, что необходимость применения 16-кратного избытка органического нитрила в оригинальной методике [12] было обосновано тем, что он играл роль, как реагента, так и растворителя. Мы установили, что каталитическая система, состоящая из 20 мол %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 20 мол % трифторметансульфоновой кислоты, позволяет в условиях микроволнового облучения сократить время реакции амидирования бинора-S с помощью органических нитрилов (пропионитрил, циклопропилнитрил, адамантилкарбонитрил, 1,4-дицианобутан, бензонитрил, *o*-толуонитрил) в растворе толуола до 15 мин. Выход соответствующих ами-

Схема 1



**Таблица 1.** Влияние каталитической системы на выход **1a**<sup>a</sup>

№.	Каталитическая система	Выход <b>1a</b> , %
1	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{TfOH}$	92
2	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	81
3	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$	70
4	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CF}_3\text{COOH}$	35

<sup>a</sup> Условия реакции:  $[\text{Binor-S}]-[\text{EtCN}]-[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]-[\text{Кислота}] = 1:4:0.2:0.2$ , толуол, 100°C, 15 мин

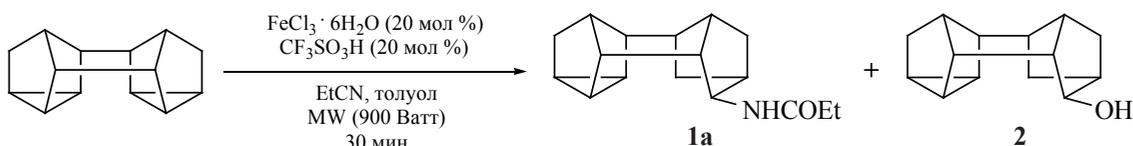
дов **1a–f** составил 89–97% (схема 1). Конверсия бинора-S за 5 мин в условиях микроволнового облучения составляла 80%. В отсутствие микроволнового облучения при 100°C аналогичной конверсии исходного бинора-S удавалось достичь за время не менее чем через 1 ч. Катализ изучаемого превращения с помощью 20 мол % трифторметансульфоновой кислоты без использования  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приводит лишь к 15% конверсии исходного бинора-S при температуре 100°C за 30 мин в условиях микроволнового облучения.

Из испытанных каталитических систем наибольшей каталитической активностью и селективностью обладала бинарная система  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{TfOH}]$  (табл. 1, п. 1). Наименьшей каталитической активностью обладала бинарная система на основе  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (табл. 1, п. 4). Стоит указать на удобство практического использования бинарной каталитической системы на основе  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Несмотря на небольшое снижение выхода продукта амидирования,  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  гораздо менее гигроскопичен по сравнению с другими использованными сульфокислотами.

Использование толуола в качестве растворителя позволило нам уменьшить количество используемого избыточного органического нитрила в четыре раза относительно оригинальной методики [12] в случае катализа с помощью  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Однако снижение количества используемого органического нитрила с 4 до 2 ммоль приводит к уменьшению конверсии бинора-S до 45%. Использование дру-

гих растворителей, таких как гексан, циклогексан, ТГФ, ДМФА привело к противоречивым результатам (табл. 2). При проведении реакции в гексане и циклогексане конверсия бинора-S составила 68 и 59% соответственно за 30 мин. Температура проведения реакции соответствовала температурам кипения этих растворителей (69 и 81°C, соответственно). Реакция в ДМФА при 100°C за то же время проходит с конверсией 80%, но основной продукт реакции в этом случае составляет гидроксипроизводное бинора-S **2**, который образуется с выходом 55%. Выход амида **1a** составляет 25%. С меньшей конверсией (55%) проходит реакция в ТГФ, что согласуется с меньшей температурой кипения растворителя. Соотношение соединений **1a** и **2** составляет примерно 1:1. Таким образом, проведение реакции в полярных растворителях приводит к образованию значительных количеств гидроксипроизводного **2**, который является продуктом взаимодействия карбокатионного интермедиата с водой.

Для объяснения наблюдаемых фактов мы выдвинули следующую гипотезу. Хотя феррат-анионы обычно не встречаются в водных растворах  $\text{FeCl}_3$ , они образуются при добавлении соляной кислоты, и некоторые из них были охарактеризованы [16]. Так, мы предположили, что при добавлении TfOH к комплексу **A** ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) происходит вытеснение молекул воды и формирование протонированного комплекса **B** (схема 3). Последующее добавление органического нитрила приводит к

**Схема 2**

**Таблица 2.** Влияние природы растворителя на выход **1a**

Растворитель	T, °C	Конверсия бинора-S, %	Выход <b>1a</b> , %	Выход <b>2</b> , %
Толуол	100	100	100	0
Гексан	69	68	68	0
Циклогексан	81	59	59	0
ДМФА	100	80	25	55
ТГФ	66	55	25	20

образованию комплекса **C**, сопровождающегося вытеснением ещё двух молекул воды. При дальнейшем вытеснении молекулами растворителя молекул нитрила и воды последовательно формируются комплексы **D** и **E**.

По нашему мнению, именно комплекс **C** ответственен за селективное прохождение реакции амидирования бинора-S (схема 4). При атаке молекулы бинора-S комплексом **C** происходит раскрытие циклопропанового кольца полициклического углеводорода с образованием карбокатионного интермедиата **F**, стабилизированного феррат-анионом. К последующему образованию амида приводит нуклеофильная атака молекулы нитрила, находящегося в координационной сфере железосодержащего аниона, по электрофильному карбокатионному центру с формированием комплекса **G**. Не исключено, что весь процесс проходит в одну стадию через переходное состояние **H**. Для уточ-

нения деталей механизма в последующей работе нами планируется проведение квантово-химического моделирования этих стадий.

Как следует из схемы 3, проведение реакции в среде полярных растворителей, таких как ДМФА и ТГФ должно повлечь вытеснение молекул нитрила и воды и образование комплексов **D** и **E**, в координационной сфере которых не имеется молекул нитрила. Последующее взаимодействие этих комплексов с молекулой бинора-S должно приводить, согласно нашей гипотезе, к образованию главным образом гидроксипроизводных. Образование амидов тоже может иметь место, но вероятность их образования меньше, чем в случае взаимодействия бинора-S с комплексом **C**. Таким образом, наша гипотеза объясняет экспериментальный факт увеличения доли образующихся гидроксипроизводных при проведении реакции в среде полярных растворителей.

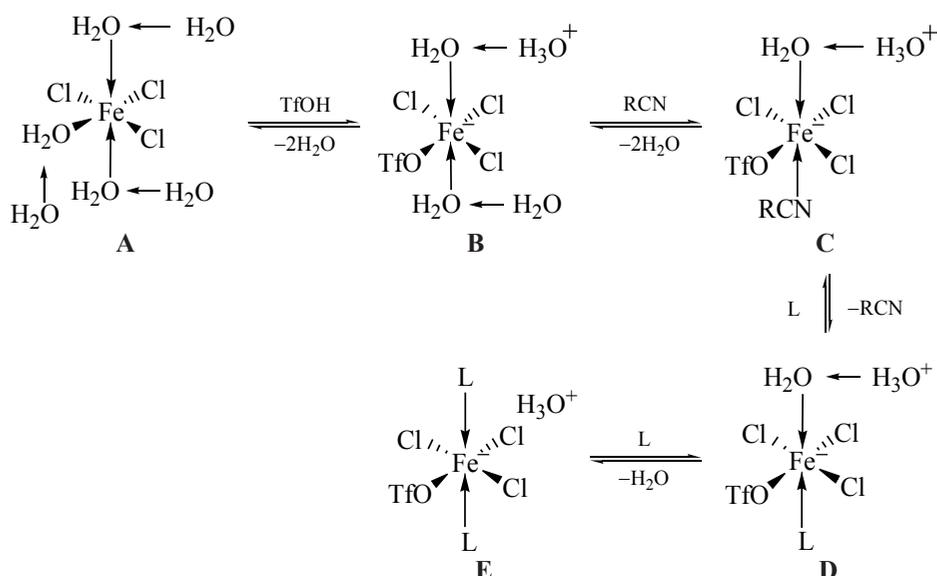
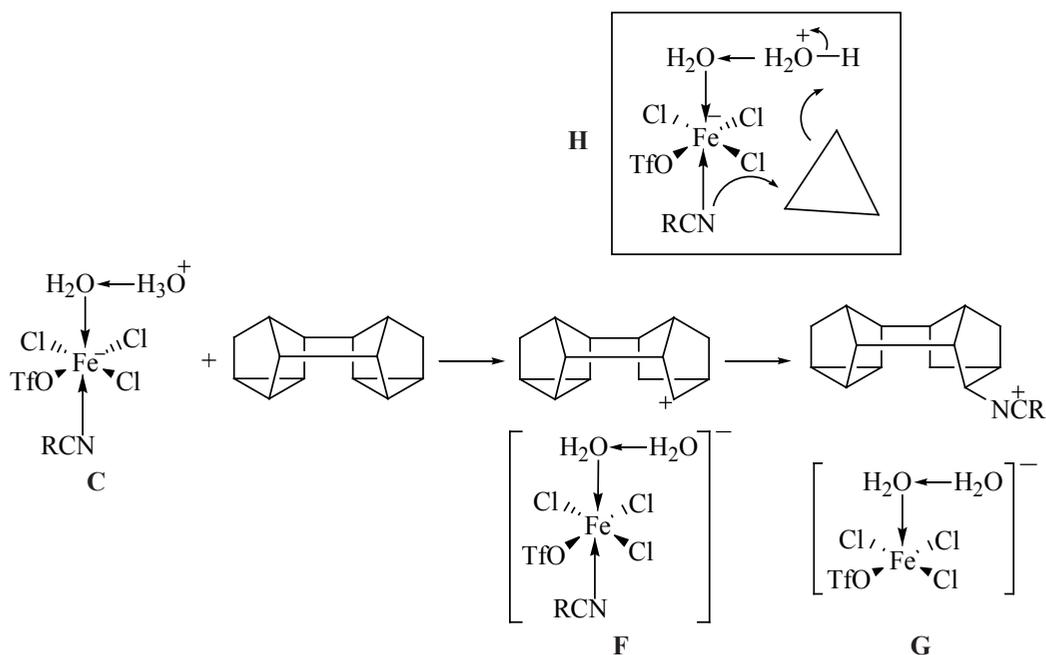
**Схема 3**

Схема 4



Итак, использование бинарной системы катализаторов 20 мол %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 20 мол % трифторметансульфоновой кислоты в условиях микроволнового облучения позволило добиться четырехкратного уменьшения количества используемого органического нитрила, сокращения времени протекания реакции и снижения температуры проведения реакции до  $100^\circ\text{C}$  по сравнению с ранее разработанной методикой амидирования. Последнее обстоятельство позволило проводить реакцию амидирования без использования повышенного давления и автоклавов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пропионитрил (99%, CAS 107-12-0), циклопропилцианид (98%, CAS 5500-21-0), 1,4-дицианобутан (99%, CAS 111-69-3), *o*-толунитрил (98%, CAS 529-19-1) производства фирмы «Acros Organics», 1-адамantanкарбонитрил (97%, CAS 23074-42-2), бензонитрил (99%, CAS 100-47-0) производства фирмы «Sigma-Aldrich» использовали без очистки. Бинор-S был синтезирован по методике [17]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance-III 500 MHz (Германия) с рабочей частотой 500 и 125 МГц соответственно в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.27 м.д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.1 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры

зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5,  $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$ , газ-носитель – гелий, рабочая температура  $40\text{--}300^\circ\text{C}$   $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , температура испарения  $280^\circ\text{C}$ , энергия ионизации 79 эВ). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex-70v в тонком слое и вазелине. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Контроль протекания реакции и чистоту продуктов проводили газожидкостной хроматографией на хроматографе Shimadzu GC-9A, GC-2014 (колонка  $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ , SE-30 Silicone).

#### Амидирование бинора-S (общая методика).

В круглодонную одногорлую колбу объемом 10 мл помещали раствор 0.188 г (1 ммоль) бинора-S (**1**) в 1 мл толуола, 0.054 г (0.2 ммоль)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.03 г (0.2 ммоль) трифторметансульфоновой кислоты, нитрил (4 ммоль): 0.23 г пропионитрила, 0.43 г 1,4-дицианобутана, 0.27 г циклопропилнитрила, 0.47 г *o*-толунитрила, 0.21 г бензонитрила, 0.32 г (2 ммоль) 1-адамantanкарбонитрила. Колбу с реакционной смесью помещали в аппарат для микроволнового синтеза, снабженный обратным холодильником и магнитной мешалкой. Реакцию вели при температуре  $100^\circ\text{C}$  (900 Вт) в течение 15 мин. После завершения реакцию смесь промывали водой, экстрагировали этилацетатом

(3×1 мл) и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем или перекристаллизовывали из этилацетата.

**10-экзо-Пропиоамидогексацикло[9.2.1-0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1a).** Выход 0.25 г (92%), белые кристаллы, т.пл. 144–145°C (этилацетат). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3478, 3300, 1635, 1553. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 5.50 с (1H, CH), 3.90 д (1H, CH), 2.20–1.95 м (1H, CH), 1.95–2.50 м (1H, CH), 2.50–2.00 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.20–1.95 м (1H, CH), 1.90–1.85 (1H, CH), 1.75–1.70 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.50–1.45 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.35–1.25 м (3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.25–1.20 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.10–1.05 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 0.95–0.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 9.95 (C<sup>18</sup>), 56.15 (C<sup>10</sup>), 46.42 (C<sup>9</sup>), 44.23 (C<sup>1</sup>), 41.61 (C<sup>2</sup>), 40.65 (C<sup>8</sup>), 37.17 (C<sup>7</sup>), 36.08 (C<sup>13</sup>), 34.82 (C<sup>12</sup>), 34.02 (C<sup>11</sup>), 32.48 (C<sup>14</sup>), 31.93 (C<sup>6</sup>), 29.78 (C<sup>17</sup>), 15.75 (C<sup>5</sup>), 15.41 (C<sup>3</sup>), 14.98 (C<sup>4</sup>), 172.79 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 255 (20) [M]<sup>+</sup>, 184 (24), 228 (49), 57 (69), 200 (100). Найдено, %: C 79.40; H 8.97; N 5.50. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено: C 79.33; H 9.01; N 5.44. *M* 255.37.

**10-экзо-Циклопропиламидгексацикло[9.2.1-0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1b).** Выход 0.26 г (94%), белые кристаллы, т.пл. 178–180°C (этилацетат). ИК спектр, (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3319.95 (NH), 1640.73 (CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.65–0.70 м (2H, CH<sub>2</sub>), 0.95–1.00 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.10–1.15 м (2H, 2CH), 1.20–1.25 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.35–1.40 м (1H, CH), 1.45–1.50 м (1H, CH), 1.55–1.60 м (1H, CH), 1.75–1.85 м (2H, 2CH), 1.90–1.95 м (1H, CH), 2.00–1.95 м (1H, CH), 2.05–2.10 м (2H, 2CH), 2.10–2.15 м (1H, CH), 3.95–4.10 м (1H, CHNH), 5.75 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 6.83 (C<sup>18</sup>), 6.97 (C<sup>19</sup>), 10.53 (C<sup>17</sup>), 14.90 (C<sup>4</sup>), 15.35 (C<sup>3</sup>), 15.67 35 (C<sup>5</sup>), 31.89 (C<sup>6</sup>), 32.43 (C<sup>14</sup>), 33.95 (C<sup>11</sup>), 34.75 (C<sup>12</sup>), 36.06 (C<sup>13</sup>), 37.13 (C<sup>7</sup>), 40.59 (C<sup>8</sup>), 41.54 (C<sup>2</sup>), 44.19 (C<sup>1</sup>), 37.09 (C<sup>11</sup>), 46.45 (C<sup>9</sup>), 56.36 (C<sup>10</sup>), 172.55 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271.18 (2.1) [M]<sup>+</sup>, 270.18 (19.8), 269.18 (100). Найдено, %: C 80.35; H 8.79; N 5.29. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено, %: C 80.26; H 8.61; N 5.20. *M* 271.39.

**10-экзо-Адамантиламидгексацикло[9.2.1-0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1c).** Выход 0.35 г (95%), белые кристаллы, т.пл. 216–218°C (этил-

ацетат). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3320.76 (NH), 1624.83 (CO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.92 (C<sup>4</sup>), 15.32 (C<sup>3</sup>), 15.65 (C<sup>5</sup>), 28.20 (C<sup>20</sup>, C<sup>22</sup>, C<sup>24</sup>), 31.91 (C<sup>6</sup>), 32.43 (C<sup>14</sup>), 33.93 (C<sup>11</sup>), 34.74 (C<sup>12</sup>), 36.10 (C<sup>13</sup>), 36.58 (C<sup>21</sup>, C<sup>23</sup>, C<sup>25</sup>), 37.19 (C<sup>7</sup>), 39.33 (C<sup>17</sup>, C<sup>19</sup>, C<sup>26</sup>), 39.99 (C<sup>2</sup>), 40.71 (C<sup>8</sup>), 41.55 (C<sup>1</sup>), 44.22 (C<sup>9</sup>), 46.90 (C<sup>18</sup>), 53.43 (C<sup>10</sup>), 170.10 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 365.26 (3.8), 364.26 (27.5), 363.26 (100) [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 82.69, H 9.27, N 3.79. C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO. Вычислено, %: C 82.60, H 9.15, N 3.85. *M* 363.54.

**10-экзо-Цианобутанамидгексацикло[9.2.1-0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1d).** Выход 0.28 г (89%), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1636.49 (CO), 3299.30 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.00–1.05 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.15–1.20 м (1H, CH), 1.20–1.25 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.45–1.50 м (1H, CH), 1.50–1.60 м (1H, CH), 1.65–1.70 м (1H, CH), 1.75–1.80 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.90–1.95 м (1H, CH), 1.95–2.00 м (1H, CH), 2.00–2.05 м (1H, CH), 2.05–2.10 м (1H, CH), 2.15–2.20 т (2H, CH<sub>2</sub>), 2.35–2.40 т (2H, CH<sub>2</sub>), 2.55–2.60 д.д (1H, CH), 2.85–2.90 д.д (1H, CH), 3.90–3.95 м (1H, CH), 4.10–4.15 м (1H, CHNH), 5.30–5.35 д (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.91 (C<sup>4</sup>), 15.35 (C<sup>3</sup>), 15.69 (C<sup>19</sup>), 17.01 (C<sup>5</sup>), 24.65 (C<sup>17</sup>), 24.92 (C<sup>18</sup>), 31.85 (C<sup>6</sup>), 32.35 (C<sup>14</sup>), 33.93 (C<sup>11</sup>), 34.74 (C<sup>16</sup>), 35.39 (C<sup>12</sup>), 36.00 (C<sup>13</sup>), 37.09 (C<sup>7</sup>), 40.55 (C<sup>2</sup>), 41.49 (C<sup>8</sup>), 44.11 (C<sup>1</sup>), 46.41 (C<sup>9</sup>), 56.24 (C<sup>10</sup>), 119.68 (CN), 170.8 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 312.21 (2.5), 311.21 (22), 310 (100) [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 77.45; H 8.39; N 9.11. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 77.38; H 8.44, N 9.02. *M* 310.43.

**10-экзо-Бензамидогексацикло[9.2.1-0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1e).** Выход 0.28 г (91%), белые кристаллы, т.пл. 180–181°C (этилацетат). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3306, 3058, 2936, 2865, 1630, 1536. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.45–7.40 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.75–7.70 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.40–7.35 м (1H, CH), 6.15–6.10 м (2H, NH), 4.10–4.05 м (1H, CHNH), 2.10–2.00 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.95–1.75 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.65–1.55 м (1H, CH), 1.45–1.35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.25 м (1H, CH), 1.20–1.15 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.05–1.00 м (1H, CH), 0.95–0.90 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 15.06 (C<sup>3</sup>), 15.47 (C<sup>5</sup>), 15.83 (C<sup>4</sup>), 31.99 (C<sup>6</sup>), 32.52 (C<sup>11</sup>), 34.04 (C<sup>14</sup>), 34.87 (C<sup>12</sup>), 36.23 (C<sup>13</sup>), 37.27 (C<sup>7</sup>), 40.75 (C<sup>8</sup>), 41.64 (C<sup>1</sup>),

44.28 ( $\text{C}^9$ ), 46.54 ( $\text{C}^2$ ), 56.86 ( $\text{C}^{10}$ ), 126.94 ( $\text{C}^{18}$ ,  $\text{C}^{20}$ ), 128.51 ( $\text{C}^{19}$ ,  $\text{C}^{21}$ ), 131.20 ( $\text{C}^{22}$ ), 135.10 ( $\text{C}^{17}$ ), 166.59 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 304 (7), 117 (10), 185 (22), 305 (300)  $[M]^+$ , 200 (91), 105 (100). Найдено, %: С 82.50, Н 7.67, N 4.50.  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 82.58, Н 7.59, N 4.59.  $M$  305.41.

**10-экто-Толуамидгексацикло[9.2.1.0<sup>2,7</sup>.-0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>9,13</sup>]тетрадекан (1f).** Выход 0.32 г (97%), белые кристаллы, т.пл. 146–148°C (этил-ацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3299.30 (NH), 1636.49 (CO). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.05–1.10 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20–1.25 м (1H, CH), 1.30–1.35 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.35–1.40 м (2H,  $2\text{CH}$ ), 1.60–1.65 м (1H, CH), 1.65–1.70 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.80–1.90 м (3H,  $3\text{CH}$ ), 1.95–2.00 м (1H, CH), 2.00–2.05 м (1H, CH), 2.15–2.20 м (1H, CH), 2.45 с (3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.10–4.15 д.д (1H, CHNH), 5.65–5.70 д (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 15.01 ( $\text{C}^5$ ), 15.48 ( $\text{C}^3$ ), 15.78 ( $\text{C}^4$ ), 19.79 (Ar- $\text{CH}_3$ ), 31.88 ( $\text{C}^{14}$ ), 32.40 ( $\text{C}^8$ ), 33.98 ( $\text{C}^1$ ), 34.83 ( $\text{C}^{12}$ ), 36.14 ( $\text{C}^6$ ), 37.19 ( $\text{C}^9$ ), 40.61 ( $\text{C}^2$ ), 47.51 ( $\text{C}^{11}$ ), 44.31 ( $\text{C}^{13}$ ), 46.63 ( $\text{C}^7$ ), 56.53 ( $\text{C}^{10}$ ), 125.67 (Ar- $\text{C}^{21}$ ), 126.69 (Ar- $\text{C}^{22}$ ), 129.60 (Ar- $\text{C}^{19}$ ), 130.91 (Ar- $\text{C}^{20}$ ), 135.93 (Ar- $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 137.80 (COCH), 168.45 (CO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 319.19 (100), 320.2 (24.1), 321.20 (3)  $[M]^+$ . Найдено, %: С 82.20, Н 8.47, N 4.36.  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 82.26, Н 8.41, N 4.25.  $M$  321.46.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана эффективная каталитическая система, состоящая из 20 мол %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 20 мол % трифторметансульфоновой кислоты, для амидирования бинора-S в растворе толуола с помощью органических нитрилов. Типично реакция проходит в условиях микроволнового облучения при температуре 100°C за 15 мин.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Спектральные и аналитические результаты получены на оборудовании РЦКП «Агидель» УфИЦ РАН.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-60046). Синтез бинора-S был осуществлен в рамках государственного задания Министерства образования и науки (FMRS-2022-0076).

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фролова Ксения Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6235-5558>

Зосим Татьяна Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2658-0261>

Рамазанов Ильфир Рифович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3846-6581>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baum J.C., Milne J.E., Murry J.A., Thiel O.R. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2207–2209. doi 10.1080/00397911.2019.1708946
2. Sasaki T., Eguchi S., Ishii T. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2257–2263. doi 10.1021/jo00832a034
3. Norell J.R. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1611–1618. doi 10.1021/jo00830a076
4. Reddy K.L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1453–1455. doi 10.1016/s0040-4039(03)00006-6
5. Mukhopadhyay M., Reddy M.M., Maikap G.C., Iqbal J. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2670–2676. doi 10.1021/jo00114a013
6. Zhu N., Wang T., Ge L., Li Y. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4718–4721. doi 10.1021/acs.orglett.7b01969
7. Yasuda K., Obora Y. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 33–38. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.10.017
8. Feng C., Yan G., Yin J. *Synlett.* **2018**, *29*, 2257–2264. doi 10.1055/s-0037-1610658
9. Huang H., Ji X., Xiao F., Deng G.-J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26335–26338. doi 10.1039/C5RA01541C
10. Vankar Y.D., Kumaravel G.R. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 2181–2198. doi 10.1080/00397918908052614
11. Kutateladze T.G., Mironova A.A., Mochalov S.S., Shabarov Yu.S. *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 1908–1914; *C.A.* **1991**, *115*, 449007.
12. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. *Synthesis.* **2018**, *50*, 1555–1559. doi 10.1055/s-0036-1591881
13. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mayakova Y.Y., Mescheryakova E.S. *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 564–570. doi 10.1080/00397911.2019.1708946

14. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Aminov R.I., Mescheryakova E.S., Khalilov L.M. *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 369–371.
15. Priece P. and Lopez-Sanchez J.A. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *7*, 3–21. doi 10.1021/acssuschemeng.8b03286
16. Gustafsson T. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **1988**, *44*, 229–232. doi 10.1107/S0108270187009922
17. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselius G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4890–4894. doi 10.1021/ja00973a024

## Microwave Activation in $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TfOH}]$ – Catalysed Reaction of Binor-S with Organic Nitriles

K. S. Frolova\*, T. P. Zosim, A. V. Akhmerova, and I. R. Ramazanov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Researcher Centre of the Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*

*\*e-mail: ksfrolova2022@gmail.com*

Received November 23, 2022; revised December 10, 2022; accepted December 12, 2022

An efficient catalytic system, consisting of 20 mol % of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 20 mol % of trifluoromethanesulfonic acid, for amidation of binor-S in a solution of toluene using organic nitriles under microwave synthesis was developed. Typically the reaction proceeds at 100°C in 15 min.

**Keywords:** amidation, Ritter reaction, binor-S, catalysis, nitriles