

УДК 547.541.1 + 547.412.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-СУЛЬФИНИЛТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОАМИДА С СУКЦИНИЛХЛОРИДОМ

© 2023 г. Л. Л. Толстикова*, И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян

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

*e-mail: tolstikova@iriokh.irk.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

N-Сульфинилтрифторметансульфонамид реагирует с сукцинилхлоридом, образуя с высоким выходом 1-[(трифторметил)сульфонил]пирролидин-2,5-дион, строение которого доказано методом РСА. Последний раскрывается этанолом в мягких условиях селективно по связи C–N с образованием (1E)-4-этоксис-4-оксо-N-[(трифторметил)сульфонил]бутанимидиновой кислоты.

Ключевые слова: N-сульфинилтрифторметансульфонамид, 1-[(трифторметил)сульфонил]-пирролидин-2,5-дион, селективное расщепление связи C–N, РСА

DOI: 10.31857/S0514749223030138, **EDN:** TQOSNR

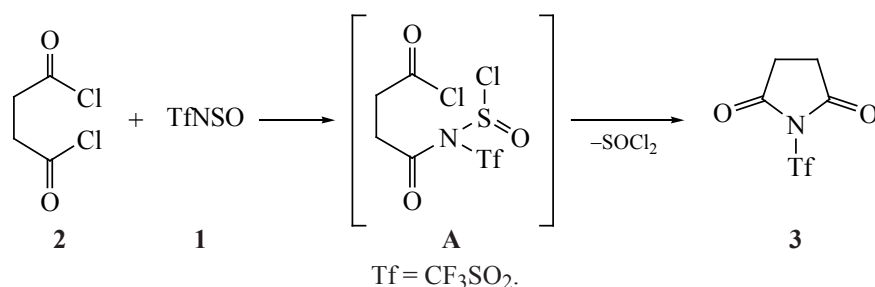
N-Сульфиниламины (RNSO) реагируют с карбонильными соединениями с выделением SO₂ и широко используются в органическом синтезе [1–3]. В настоящей работе, продолжая исследования в области химии трифламида и его производных, мы изучили взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида **1** с сукцинилхлоридом **2**.

Реакция N-сульфинилтрифторметансульфонамида **1** с сукцинилхлоридом **2** в хлористом ме-

тилене (хлороформе) при комнатной температуре приводит к образованию 1-[(трифторметил)сульфонил]пирролидин-2,5-диона **3** (схема 1).

ЯМР мониторинг позволяет заключить, что реакция протекает через промежуточное образование моноаддукта **A**, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР ¹H реакционной смеси, помимо синглета групп CH₂ соединения **3**, сигнала двух диастереотопных групп CH₂ в области 2.6–2.7 м.д. в соотношении ~ 1:4. В спектре ЯМР ¹⁹F присут-

Схема 1



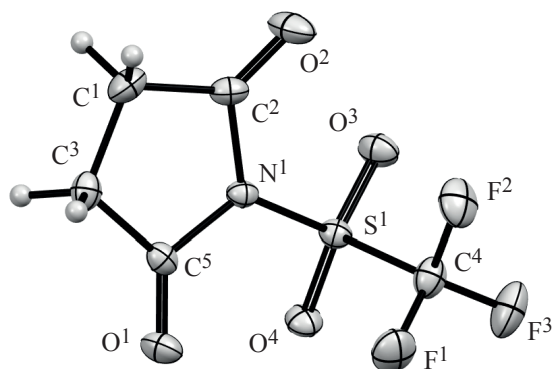


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3** (ORTEP, 20% тепловые эллипсоиды). Некоторые длины связей (Å) и углы (град): C¹–C³ 1.507(5), C¹–C² 1.498(5), C²–O² 1.188(4), N¹–S¹ 1.653(2), S¹–O³ 1.413(2), S¹–C⁴ 1.836(3), C⁴–F¹ 1.311(4), N¹–S¹–C⁴ 103.1(1), O⁴–S¹–O³ 121.6(1), N¹–C²–O² 123.5(3), C²–C¹–C³ 107.4(2), C²–N¹–S¹–C⁴ 93.4(2)

ствуют сигналы -76.94 и -77.38 м.д. Последний, по-видимому, относится к аддукту **A**, поскольку по своему значению он близок к сигналу исходного *N*-сульфинилтрифламида **1** (-77.34 м.д.).

При длительном стоянии из раствора выпадают кристаллы конечного продукта **3**. Его строение подтверждено методами ИК, ЯМР спектроскопии, элементного анализа и доказано методом РСА. ИК спектр соединения **3** содержит интенсивную полосу $\nu_{\text{C=O}}$ 1773 см^{-1} , практически совпадающую с полосой 1771 см^{-1} в сукцинимиде. Симметричная структура **3** подтверждается наличием в спектре ЯМР ^1H одного сигнала CH_2 при 2.89 м.д., сдвинутого в сильное поле на ~ 0.4 м.д. относительно сигнала CH_2 в сукцинилхлориде **2**. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал CH_2 при 29.9 м.д. сдвинут в слабое поле на ~ 10 м.д. относительно сигнала CH_2 в соединении **2**. Сигнал карбонильного углерода в продукте **3** при 170 м.д. совпадает с соответствующими сигналами у смешанных имидов карбоновых и трифторметансульфоновой кислот $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)R}$. Такое же совпадение наблюдается и для сигналов CF_3 при -76 м.д. в спектрах

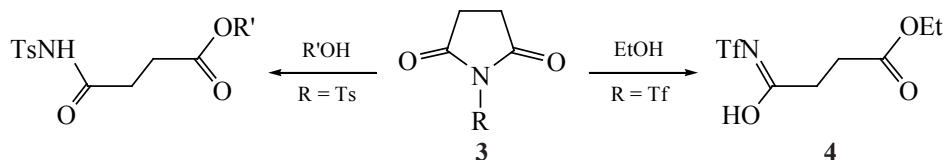
ЯМР ^{19}F [4, 5]. Молекулярная структура продукта **3** и избранные геометрические параметры приведены на рис. 1.

Недавно описано раскрытие пирролидинового кольца в тозилном аналоге соединения **3** (схема 2) путем селективного расщепления связи C–N под действием различных реагентов в присутствии аллилбромида [6]. При действии спиртов ($\text{R}' = \text{Et}$, *i*-Pr, All, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2$, 80°C , 8 ч) образуются соответствующие эфиры 4-(тозиламино)-4-оксобутановой кислоты. В случае продукта **3**, аналогичное раскрытие цикла под действием этанола гладко протекает уже при комнатной температуре, давая (1*E*)-4-этоксиг-4-оксо-*N*-[(трифторметил)сульфонил]бутанимидиновую кислоту **4** с выходом, близким к количественному (схема 2).

Соединение **4** представляет собой кристаллическое вещество с т.пл. $57\text{--}60^\circ\text{C}$. Его строение доказано методами ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа. ИК спектр содержит полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ при 1713 и $\nu_{\text{C=N}}$ при 1586 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 присутствует уширенный сигнал OH при ~ 11 м.д., два триплета несимметричного фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, кватерн CH_2 и триплет CH_3 групп с соответствующими константами. В спектре ЯМР ^{13}C , помимо двух сигналов групп CH_2 при 28.98 и 30.09 м.д. и двух сигналов при 177.10 и 177.90 м.д., отвечающих атомам углерода азометиновой и карбонильной групп, сдвинутых в слабое поле относительно сигнала C=O в исходном **2**, присутствует два сигнала этокси группы (13.20 и 67.24 м.д.). Наличие сигнала OH группы в спектре ЯМР ^1H указывает на существование продукта **4** в иминной форме ($\text{TfN}=\text{C}-\text{OH}$), а не в амидной ($\text{TsNH}-\text{C}=\text{O}$), как утверждалось в работе [6] (схема 2).

1-[(Трифторметил)сульфонил]пирролидин-2,5-дион (3). Смесь 0.155 г (1 ммоль) сукцинилхлорида и 0.20 г (1.02 ммоль) соединения **1** в 4 мл хлористого метилена или хлороформа пере-

Схема 2



мешивали при комнатной температуре в течение 10 ч, выдерживали еще 16 ч, затем упаривали досуха. Выход 0.20 г (90%), т.пл. 117°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3007, 2951, 1773, 1425, 1215, 1179, 1131, 1071, 1010, 938, 814, 670, 606, 576, 525. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN), δ , м.д.: 2.89 с (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN), δ , м.д.: 29.92 (CH₂), 123.21 к (CF₃, ¹J_{CF} 321.8 Гц), 171.79 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CD₃CN), δ , м.д.: -76.97. Найдено, %: С 25.49; Н 1.83; N 6.00; S 13.63. C₅H₄F₃NO₄S. Вычислено, %: С 25.98; Н 1.74; N 6.06; S 13.87.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3** выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture при T 293 К, MoK α -излучение (λ 0.71073 Å), сканирование по углам ϕ и ω . Структура решена и уточнена прямым методом с помощью программного комплекса SHELX [7]. Поглощение излучения веществом учитывали с помощью программы SADABS. Кристаллографические данные соединения **3** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), CCDC 2162755.

РСА соединения **3**. C₅H₄F₃NO₄S, *M* 231.15, белые призматические кристаллы, 0.18×0.23×0.25 мм. Ромбическая сингония, пространственная группа *Fdd*2; $\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$ 2.68/30.16; *a* 17.040(1), *b* 22.105(2), *c* 9.192(1) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, *V* 3462.2(4) Å³, *Z* 16, *d*_{выч} 1.774 г/см³, *F*(000) 1856; μ 0.414 мм⁻¹; 22292 отражений, из них 2552 независимых; 127 уточняемых параметров; *R* 3.45, *R*_w (по всем накоплениям) 0.085; критерий согласия по *F*² 1.043; $\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ 0.181/-0.326 е/Å³; весовая схема $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0473P)^2 + 1.3723P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$.

(1E)-4-Этоксид-4-оксо-N-[(трифторметил)сульфонил]бутанимидиновая кислота (4). Смесь 0.052 г (0.252 ммоль) соединения **3** в 2 мл этанола перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч, выдерживали еще 16 ч, упаривали досуха. Выход соединения **4** 0.059 г (93%), т.пл. 57–60°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3002, 2953, 1713, 1586, 1338, 1224, 1197, 1148, 937, 659. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.36 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 2.79 т (2H, CH₂, *J* 6.8 Гц), 3.21 т (2H, CH₂, *J* 6.7 Гц), 4.36 к (2H, CH₂, *J* 7.1 Гц), 10.98 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 13.20, 28.89, 30.09, 67.24, 118.82 к (CF₃SO₂, ¹J_{CF} 322.0 Гц), 177.10, 177.90. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: -79.11. Найдено, %: С

29.96; Н 3.78; N 5.09. C₇H₁₀F₃NO₅S. Вычислено, %: С 30.33; Н 3.64; N 5.05.

ИК спектры регистрировали на приборе Varian 3100 FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400 (¹H), 100 (¹³C), 376 (¹⁹F) МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов (¹H), или атомов углерода (¹³C) растворителя, химические сдвиги приведены относительно ТМС (¹H, ¹³C), CCl₃F (¹⁹F).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По реакции *N*-сульфинилтрифторметансульфонамида и сукцинилхлорида в мягких условиях с количественным выходом синтезирован 1-[(трифторметил)сульфонил]-пирролидин-2,5-дион и установлена его структура методом РСА. Полученный продукт при обработке этанолом претерпевает раскрытие цикла с образованием (1E)-4-этоксид-4-оксо-N-[(трифторметил)сульфонил]бутанимидиновой кислоты с высоким выходом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00036). Структурные исследования выполнены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Толстикова Людмила Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0530-7429>

Стерхова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies T.Q., Willis M.C. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8918–8927. doi 10.1002/chem.202100321
2. Shainyan B.A., Tolstikova L.L. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 699–733. doi 10.1021/cr300220h

3. Kresze G., Wucherpfennig W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 149–167. doi 10.1002/anie.196701491
4. Шаинян Б.А., Толстикова Л.Л., Бельских А.В. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 1136–1140. [Tolstikova L.L., Shainyan B.A., Bel'skikh A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1121–1125.] doi 10.1134/S1070428008080022
5. Толстикова Л.Л., Шаинян Б.А., Стерхова И.В., Беловежец Л.А. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 83–87. [Tolstikova L.L., Shainyan B.A., Sterkhova I.V., Belovezhets L.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 63–67.] doi 10.1134/S107042802001011X
6. Govindan K., Chen N.-Q., Chuang Y.-W., Lin W.-Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9419–9424. doi 10.1021/acs.orglett.1c03541
7. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930

Reaction of *N*-Sulfinyltrifluoromethanesulfonamide with Succinyl Chloride

L. L. Tolstikova*, I. V. Sterkhova, and B. A. Shainyan

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

Received September 22, 2022; revised October 25, 2022; accepted October 27, 2022

N-Sulfinyltrifluoromethanesulfonamide reacts with succinyl chloride to form 1-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-pyrrolidine-2,5-dione in high yield. The structure of the product was proved by X-ray diffraction analysis. The product is opened with ethanol under mild conditions selectively at the C–N bond to form (1*E*)-4-ethoxy-4-oxo-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]butanimidic acid.

Keywords: *N*-sulfinyltrifluoromethanesulfonamide, 1-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-pyrrolidine-2,5-dione, selective C–N bond cleavage, X-ray diffraction analysis