

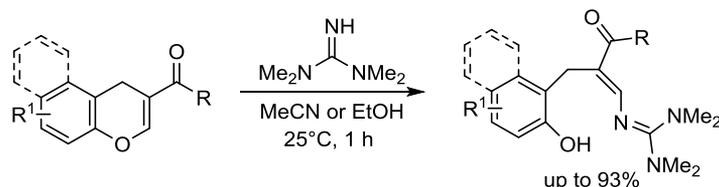
Взаимодействие 1,1,3,3-тетраметилгуанидина с 3-ацил-4*H*-хроменами

Виталий А. Осянин^{1*}, Юлия В. Попова¹, Дмитрий В. Осипов¹, Юрий Н. Климочкин¹

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: VOsyarin@mail.ru

Поступило 18.07.2016

Принято 18.08.2016



При взаимодействии 1,1,3,3-тетраметилгуанидина с конденсированными 4*H*-пиранами, содержащими в β-положении к атому кислорода карбонильную группу, получена серия замещенных 2-(3-оксопроп-1-ен-1-ил)гуанидинов. Предполагаемый механизм реакции включает сопряженное 1,4-присоединение с последующим раскрытием дигидропиранового цикла.

Ключевые слова: 1,1,3,3-тетраметилгуанидин, пуш-пульные 2-аза-1,3-диены, электронодефицитные 4*H*-хромены, реакция Михаэля.

1,1,3,3-Тетраметилгуанидин (ТМГ) широко используется в органическом синтезе в качестве сильного (pK_a 13.6) ненуклеофильного основания.¹ Наличие в его структуре двух неэквивалентных нуклеофильных центров (атомы азота имино- и диметиламиногрупп) позволяет рассматривать ТМГ как потенциального участника в реакциях с различными электрофильными реагентами. В литературе описан ряд примеров взаимодействия ТМГ с С-электрофилами: алкилирующими² и ацилирующими³ агентами, арилгалогенидами,⁴ карбодиимидами,⁵

изоотиоцианатами,⁶ изоцианатами⁷ и некоторыми другими реагентами.⁸ Однако почти не известны случаи, когда ТМГ выступал бы в качестве донора Михаэля в реакциях с α,β-непредельными карбонильными соединениями.⁹ Мы показали, что ТМГ взаимодействует с конденсированными 4*H*-пиранами **1a-i**, содержащими в β-положении к атому кислорода карбонильную группу, с образованием замещенных 2-(3-оксопроп-1-ен-1-ил)гуанидинов **2a-i** с выходами 45–93% (схема 1). В качестве растворителя использовали ацетонитрил или этанол.

Схема 1

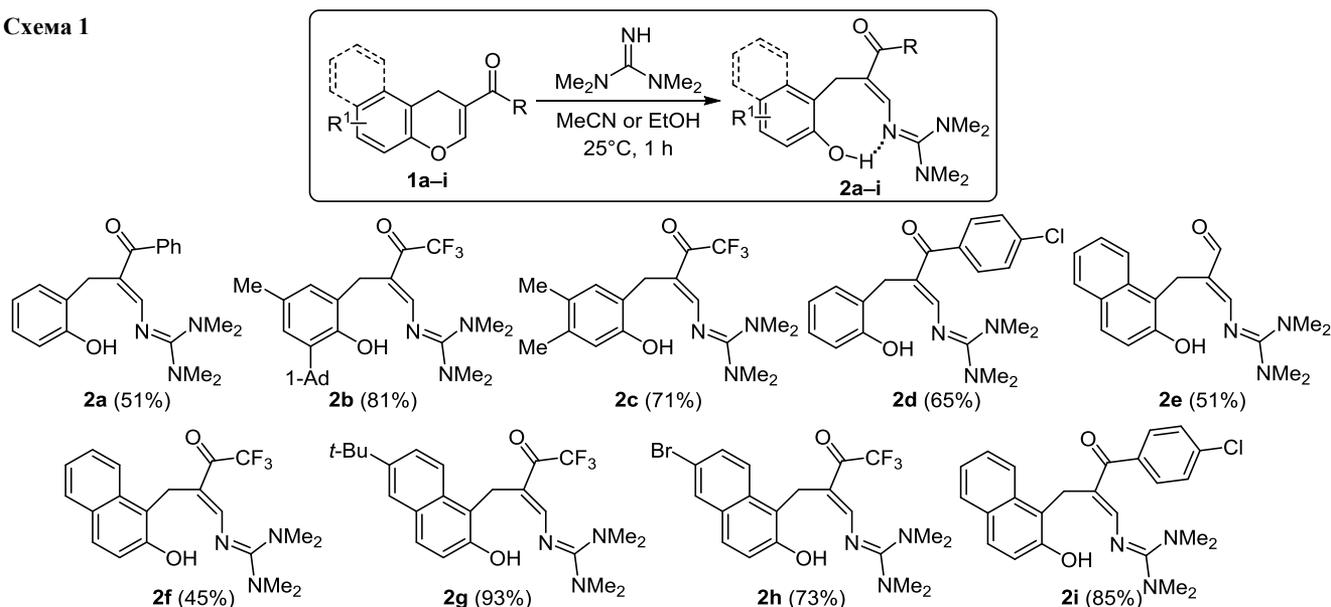
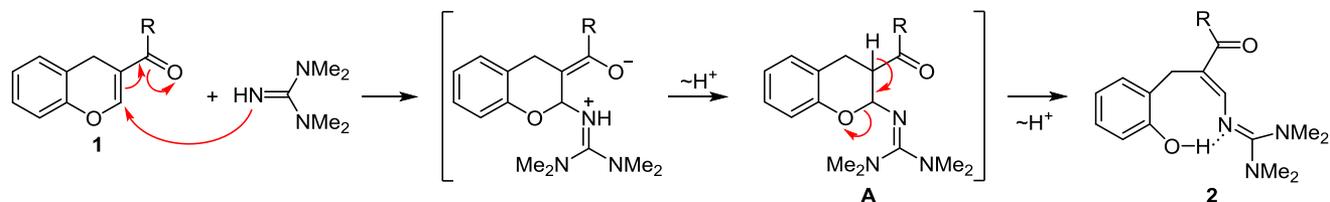


Схема 2



Высокая поляризация двойной связи в пирановом цикле позволяет рассматривать ацилхромены как акцепторы Михаэля. 1,4-Присоединение к ним ТМГ приводит к неустойчивому аддукту А, который стабилизируется за счет раскрытия дигидропиранового цикла и образования единой цепи сопряжения (схема 2). Структура соединения **2a** – продукта присоединения ТМГ к хромену **1a** – подтверждена данными РСА (рис. 1).

Особенностью структуры соединения **2a** является наличие сильной внутримолекулярной водородной связи N···H в восьмичленном псевдоцикле между атомом водорода гидроксильной группы и иминным атомом азота, длина которой составляет 1.601 Å, а соответствующий угол O–H···N равен 167.41°. Вследствие высокой основности ТМГ можно было бы предположить существование соединения **2a** в виде цвиттер-иона, в котором атом водорода локализован у иминного атома азота. Однако длина связи C–O в фенолят-ионе должна быть короче примерно на 0.1 Å, чем в неионизированной форме из-за более сильного сопряжения с бензольным циклом, и составлять около 1.27 Å.¹⁰ В случае соединения **2a** длина связи C–O равна 1.353 Å, что делает биполярную структуру маловероятной (рис. 2).

Полученные алкенилгуанидины **2a–i** можно рассматривать как пуш-пульные азилены,¹¹ в которых происходит значительная поляризация сопряженной системы из-за наличия двух донорных диметиламиногрупп на одном конце и акцепторной ацильной группы на другом. Подобное перераспределение электронной

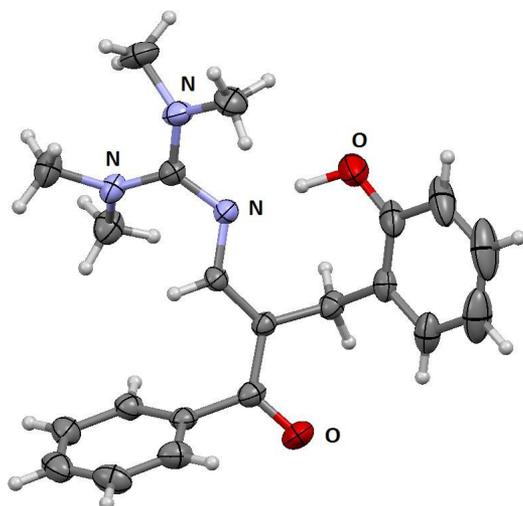


Рисунок 1. Структура соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

плотности сказывается на длинах связей. В структуре соединения двойные связи в рассматриваемом фрагменте несколько длиннее, а одинарные короче типичных, что свидетельствует об определенном вкладе биполярной структуры в резонанс.

По аналогии с соединением **2a** всем остальным продуктам также была приписана *E*-конфигурация. Протоны диметиламинной и метиленовой групп в спектрах ЯМР ¹H соединений **2a–i** проявляются в виде синглетных сигналов в области 2.80–2.98 и 3.67–4.18 м. д. соответственно. В спектрах ЯМР ¹³C атомы углерода диметиламиногрупп резонируют в области 40.3–40.9 м. д. В случае производных фенола **2a–d** сигналы атомов углерода метиленовых групп проявляются при 25.1–26.3 м. д., а в случае производных нафтола **2e–i** при 19.6–21.8 м. д. В спектрах ЯМР ¹H протон гидроксильной группы обнаруживается в области 9.98–11.81 м. д. в виде уширенного синглета. Атом углерода, связанный с гуанидиновым фрагментом, и иминный атом углерода резонируют соответственно при 156.4–162.2 и 165.1–166.9 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C трифторацетильных производных **2b,c,f–h** сигналы атомов углерода трифторметильной и карбонильной групп наблюдаются в виде кватертов в области 118.1–118.9 м. д. с ¹J_{CF} = 290.8 Гц и 177.0–179.1 м. д. с ²J_{CF} = 31.5 Гц соответственно. В спектрах ДЕПТ число протонов, непосредственно связанных с атомами ¹³C, согласуется с приведенными структурами. В ИК спектрах соединений **2a–i** полосы поглощения карбонильной группы обладают умеренной интенсивностью и наблюдаются в области 1610–1655 см⁻¹.

Таким образом, нами разработан метод синтеза нового типа пуш-пульных 2-аза-1,3-диенов, содержащих карбонильную и диметиламинную группы на разных концах диенового фрагмента. Предполагается, что полученные алкенилгуанидины могут быть использованы в качестве диенов в реакции Дильса–Альдера с высокополяризованными диенофилами.

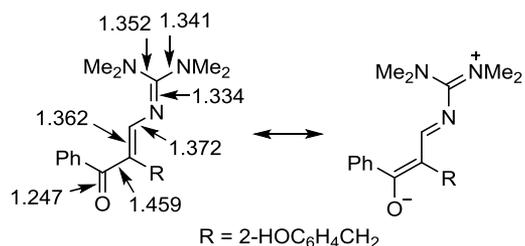


Рисунок 2. Длины связей (Å) и резонансные структуры соединения **2a**.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), а также DEPT зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100. Тонкослойная хроматография проведена на пластине Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парах иода. Исходные соединения **1a–i** получены по методикам, аналогичным описанным ранее для подобных гетероциклов.¹²

Получение 2-(3-оксопроп-1-ен-1-ил)гуанидинов 2a,c–i (общая методика). К суспензии 1 ммоль ацилхромона **1a,c–i** в 4 мл 95% этанола (соединения **1a,c,e**) или 4 мл ацетонитрила (соединения **1c,d,f–i**) добавляют при комнатной температуре 0.63 мл (0.58 г, 5 ммоль) ТМГ. Полученный раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч до исчезновения исходного хромона по ТСХ (элюент CH_2Cl_2) и затем добавляют при перемешивании 0.5–1.0 мл воды. Если образуется кристаллический осадок, его отфильтровывают и промывают 70% водным ацетонитрилом или этанолом. В противном случае к смеси добавляют еще 15 мл холодной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают холодной водой, сушат на воздухе и далее очищают перекристаллизацией.

2-[(1E)-2-(2-Гидроксибензил)-3-оксо-3-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2a). Выход 51%, бесцветные кристаллы, т. пл. 159–160 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200–2400 (OH), 1612 (C=O), 1590, 1551, 1516, 1470, 1420, 1400, 1369, 1273, 1246, 1192, 1161, 1134, 1088, 1030, 949. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.82 (12H, с, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.86 (2H, с, CH_2); 6.73 (1H, т. д., $J = 7.3$, $J = 1.2$, H Ar); 6.82 (1H, д. д., $J = 8.0$, $J = 0.9$, H Ar); 7.03 (1H, т. д., $J = 8.0$, $J = 1.6$, H Ar); 7.14 (1H, с, CHN); 7.28–7.39 (3H, м, H Ar); 7.41–7.43 (2H, м, H Ar); 7.46 (1H, д. д., $J = 7.6$, $J = 1.6$, H Ar); 10.63 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.3 (CH_2); 40.3 ($2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 116.9 (CH); 119.4 (CH); 124.4 (C); 127.2 (CH); 127.7 (2CH); 128.5 (2CH, C); 129.8 (CH); 131.8 (CH); 141.3 (C); 155.8 (C–O); 156.4 (CHN); 165.1 (C=N); 197.2 (C=O). Найдено, %: C 71.70; H 7.21; N 11.89. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.77; H 7.17; N 11.96.

2-[(1E)-2-(2-Гидрокси-4,5-диметилбензил)-3-оксо-4,4,4-трифторбут-1-ен-1-ил]-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2c). Выход 71%, бесцветные кристаллы, т. пл. 127–128 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–2700 (OH), 1655 (C=O), 1589, 1547, 1512, 1477, 1462, 1404, 1315, 1285, 1223, 1188, 1123, 1080, 1030, 957. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.13 (3H, с, CH_3); 2.14 (3H, с, CH_3); 2.98 (12H, с, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.67 (2H, с, CH_2); 6.65 (1H, с) и 7.19 (1H, с, H Ar); 7.64 (1H, д., $J = 1.6$, CHN); 9.98 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 18.7 (CH_3); 19.6 (CH_3); 25.1 (CH_2); 40.7 ($2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 118.0 (C); 118.1 (к, $^1J_{\text{CF}} = 290.8$, CF_3); 118.2 (CH); 124.7

(C); 127.5 (C); 132.6 (CH); 135.7 (C); 152.9 (C–O); 157.4 (CHN); 166.3 (C=N); 179.0 (к, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$, C=O). Найдено, %: C 58.29; H 6.46; N 11.27. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 58.21; H 6.51; N 11.31.

2-[(1E)-2-(2-Гидроксибензил)-3-оксо-3-(4-хлорфенил)проп-1-ен-1-ил]-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2d). Выход 65%, бесцветные кристаллы, т. пл. 171–172 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200–2400 (OH), 1610 (C=O), 1587, 1553, 1506, 1483, 1466, 1452, 1416, 1404, 1366, 1285, 1261, 1246, 1233, 1134, 1084, 1032, 951, 943, 841, 827, 787, 748. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.84 (12H, с, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.86 (2H, с, CH_2); 6.74 (1H, т., $J = 7.3$, H-5'); 6.83 (1H, д., $J = 7.8$, H-3'); 7.04 (1H, д. д., $J = 7.8$, $J = 7.3$, H-4'); 7.12 (1H, с, CHN); 7.29 (2H, д., $J = 8.2$, H Ar); 7.39 (2H, д., $J = 8.2$, H Ar); 7.44 (1H, д., $J = 7.3$, H-6'); 10.55 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.3 (CH_2); 40.4 ($2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 116.9 (CH); 119.5 (CH); 124.3 (C); 127.3 (CH); 128.0 (2CH); 128.3 (C); 130.0 (2CH); 131.8 (CH); 135.9 (C); 139.6 (C); 155.7 (C–O); 156.4 (CHN); 165.2 (C=N); 195.7 (C=O). Найдено, %: C 65.29; H 6.22; N 10.97. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 65.36; H 6.27; N 10.89.

2-[(1E)-3-(2-Гидроксиафталин-1-ил)-2-формилпроп-1-ен-1-ил]-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2e). Выход 51%, бесцветные кристаллы, т. пл. 84–86 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600–2400 (OH), 1643 (C=O), 1620, 1599, 1557, 1514, 1466, 1398, 1371, 1337, 1275, 1260, 1231, 1196, 1165, 1138, 1061, 1030, 995. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.92 (12H, с, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.05 (2H, с, CH_2); 7.12 (1H, с, CHN); 7.17 (1H, д., $J = 8.7$, H Ar); 7.25 (1H, д. д., $J = 7.8$, $J = 6.9$, $J = 0.9$, H Ar); 7.44 (1H, д. д., $J = 8.7$, $J = 6.9$, $J = 1.4$, H Ar); 7.59 (1H, д., $J = 8.7$, H Ar); 7.68 (1H, д., $J = 7.8$, H Ar); 8.60 (1H, д., $J = 8.7$, H Ar); 9.21 (1H, с, CHO); 11.11 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 19.6 (CH_2); 40.5 ($2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 120.9 (CH); 121.0 (C); 122.7 (CH); 125.1 (CH); 126.0 (C, CH); 127.8 (CH); 128.0 (CH); 129.4 (C); 134.0 (C); 153.0 (C–O); 162.0 (CHN); 165.5 (C=N); 192.1 (C=O). Найдено, %: C 70.06; H 7.11; N 12.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 70.13; H 7.12; N 12.91.

2-[(1E)-2-[(2-Гидрокси-1-нафтил)метил]-3-оксо-4,4,4-трифторбут-1-ен-1-ил]-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2f). Выход 45%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 147–148 °С ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600–2800 (OH), 1638 (C=O), 1618, 1597, 1560, 1508, 1468, 1422, 1402, 1319, 1248, 1231, 1186, 1165, 1132, 997, 908. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.95 (12H, с, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.18 (2H, с, CH_2); 7.11 (1H, д., $J = 8.7$, H Ar); 7.26 (1H, д. д., $J = 8.0$, $J = 6.9$, $J = 0.9$, H Ar); 7.46 (1H, д. д., $J = 8.5$, $J = 6.9$, $J = 1.4$, H Ar); 7.60 (1H, д., $J = 8.7$, H Ar); 7.69 (1H, д., $J = 8.0$, H Ar); 7.73 (1H, д., $J = 1.6$, CHN); 8.47 (1H, д., $J = 8.5$, H Ar); 11.17 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 21.2 (CH_2); 40.7 ($2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 116.9 (C); 118.4 (к, $^1J_{\text{CF}} = 290.8$, CF_3); 120.6 (C); 120.7 (CH); 122.7 (CH); 125.1 (CH); 126.2 (CH); 128.07 (CH); 128.11 (CH); 129.4 (C); 134.2 (C); 153.2 (C–O); 159.3 (CHN); 166.6 (C=N); 179.1 (к, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$, C=O). Найдено, %: C 61.13; H 5.60; N 10.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 61.06; H 5.64; N 10.68.

2-{(1E)-2-[(6-трет-Бутил-2-гидрокси-1-нафтил)-метил]-3-оксо-4,4,4-трифторбут-1-ен-1-ил}-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2g). Выход 93%, бесцветные кристаллы, т. пл. 154–156 °С (CH₃CN). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–2500 (ОН), 2959 (CH₂-Bu), 1647 (C=O), 1597, 1558, 1508, 1466, 1404, 1369, 1319, 1246, 1231, 1188, 1157, 1138, 1123, 1061, 999, 910. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.31 (9H, с, (CH₃)₃C); 2.90 (12H, с, 2N(CH₃)₂); 3.99 (2H, с, CH₂); 6.99 (1H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.47 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.57 (1H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.61 (1H, с) и 7.80 (1H, с, H-5', CHN); 8.27 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 11.13 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 21.2 (CH₂); 31.6 ((CH₃)₃C); 34.6 ((CH₃)₃C); 40.8 (2N(CH₃)₂); 114.1 (C); 118.9 (к, ¹J_{CF} = 290.8, CF₃); 120.3 (C); 120.9 (CH); 123.5 (CH); 124.7 (CH); 125.0 (CH); 128.2 (CH); 129.1 (C); 132.4 (C); 144.9 (C); 153.3 (C–O); 161.9 (CHN); 166.9 (C=N); 177.0 (к, ²J_{CF} = 31.5, C=O). Найдено, %: С 64.21; Н 6.68; N 9.41. C₂₄H₃₀F₃N₃O₂. Вычислено, %: С 64.13; Н 6.73; N 9.35.

2-{(1E)-2-[(6-Бром-2-гидрокси-1-нафтил)метил]-3-оксо-4,4,4-трифторбут-1-ен-1-ил}-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2h). Выход 73%, бесцветные кристаллы, т. пл. 148–150 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–2400 (ОН), 1640 (C=O), 1616, 1585, 1558, 1501, 1470, 1396, 1342, 1327, 1285, 1242, 1204, 1192, 1157, 1136, 1123, 999. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.90 (12H, с, 2N(CH₃)₂); 3.99 (2H, с, CH₂); 7.08 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.46 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 7.60 (1H, д, *J* = 8.9, H Ar); 7.82 (1H, с) и 7.96 (1H, с, H-5', CHN); 8.33 (1H, д, *J* = 9.2, H Ar); 11.38 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 21.3 (CH₂); 40.9 (2N(CH₃)₂); 113.7 (C); 115.9 (C); 118.9 (к, ¹J_{CF} = 290.8, CF₃); 120.9 (C); 122.2 (CH); 127.3 (CH); 127.6 (CH); 129.0 (CH); 130.2 (CH); 130.5 (C); 132.8 (C); 154.4 (C–O); 162.2 (CHN); 166.9 (C=N); 177.1 (к, ²J_{CF} = 31.5, C=O). Найдено, %: С 50.92; Н 4.40; N 8.94. C₂₀H₂₁BrF₃N₃O₂. Вычислено, %: С 50.86; Н 4.48; N 8.90.

2-{(1E)-2-[(2-Гидрокси-1-нафтил)метил]-3-оксо-3-(4-хлорфенил)проп-1-ен-1-ил}-1,1,3,3-тетраметилгуанидин (2i). Выход 85%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 158–160 °С (DMFA–MeOH, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–2400 (ОН), 1616 (C=O), 1601, 1587, 1547, 1512, 1470, 1420, 1366, 1312, 1288, 1238, 1229, 995. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.80 (12H, с, 2N(CH₃)₂); 4.12 (2H, с, CH₂); 7.04 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.18 (1H, т, *J* = 7.8, H Ar); 7.21 (1H, с, CHN); 7.31 (1H, д, *J* = 8.5, *J* = 7.8, H Ar); 7.35 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.39 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.58 (1H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.69 (1H, д, *J* = 7.8, H Ar); 8.40 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 11.81 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 21.8 (CH₂); 40.5 (2N(CH₃)₂); 121.1 (CH); 121.3 (C); 121.4 (C); 122.7 (CH); 125.0 (CH); 126.2 (CH); 127.9 (CH); 128.5 (3CH); 129.1 (C); 130.6 (2CH); 134.4 (C); 135.2 (C); 140.1 (C); 154.1 (C–O); 159.3 (CHN); 165.7 (C=N); 194.9 (C=O). Найдено, %: С 68.94; Н 5.93; N 9.72. C₂₅H₂₆ClN₃O₂. Вычислено, %: С 68.88; Н 6.01; N 9.64.

2-{(1E)-2-[3-(1-Адамантил)-2-гидрокси-5-метилбензил]-3-оксо-4,4,4-трифторбут-1-ен-1-ил}-1,1,3,3-

тетраметилгуанидин (2b). К суспензии 0.20 г (0.5 ммоль) 2,2,2-трифтор-1-(4H-хромен-3-ил)этанона (**1b**) в 4 мл этанола добавляют 0.32 мл (0.29 г, 2.5 ммоль) ТМГ. Смесь нагревают до кипения, затем полученный раствор выдерживают 1 ч при комнатной температуре и в течение 12 ч при –30 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным метанолом и перекристаллизовывают из этанола. Выход 81%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 209–211 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–2400 (ОН), 2901, 2843 (CH Ad), 1636 (C=O), 1593, 1562, 1512, 1458, 1404, 1327, 1285, 1254, 1238, 1219, 1180, 1165, 1130, 1061, 1030, 953. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.74 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.02 (3H, уш. с, CH Ad); 2.13 (6H, уш. с, CH₂ Ad); 2.21 (3H, с, CH₃); 2.96 (12H, с, 2N(CH₃)₂); 3.71 (2H, с, CH₂); 6.83 (1H, д, *J* = 1.8) и 7.16 (1H, д, *J* = 1.8, H Ar); 7.63 (1H, с, CHN); 10.16 (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 20.9 (CH₃); 25.5 (CH₂); 29.4 (3CH Ad); 37.0 (C Ad); 37.4 (6CH₂ Ad); 40.6 (2N(CH₃)₂); 118.2 (к, ¹J_{CF} = 290.8, CF₃); 118.4 (C); 125.4 (CH); 128.0 (C); 128.6 (C); 129.8 (CH); 137.3 (C); 151.7 (C–O); 158.0 (CHN); 166.3 (C=N); 179.0 (к, ²J_{CF} = 31.5, C=O). Найдено, %: С 66.06; Н 7.33; N 8.50. C₂₇H₃₆F₃N₃O₂. Вычислено, %: С 65.97; Н 7.38; N 8.55.

Рентгеноструктурное исследование соединения 2a проведено при температуре 295(2) К с использованием дифрактометра Stoe STADI-VARI Pilatus-100K. Кристаллы выращены из смеси растворителей CH₃OH–CH₂Cl₂, 1:2, медленным испарением при комнатной температуре. Для исследования был выбран монокристалл с линейными размерами 0.2 × 0.2 × 0.2 мм. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении, положения всех атомов водорода рассчитаны исходя из геометрических соображений и уточнены по модели "наездник". Расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXL.¹³ Кристаллографическая информация о структуре **2a** и параметры уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1424954).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 14.577.21.0137, уникальный идентификатор RFMEFI57714X0137). Авторы благодарят В. Б. Рыбакова (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова) за проведение рентгеноструктурного исследования.

Список литературы

1. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*; Ishikawa, T., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2009, p. 24.
2. (a) Huang, J.; Riisager, A.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R. *Chem. Commun.* **2006**, 38, 4027. (b) Chen, G.; Zhou, Y.; Zhao, P.; Long, Z.; Wang, J. *ChemPlusChem* **2013**, 78, 561. (c) Yang, Z.-Z.; He, L.-N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1959.
3. (a) Matsumoto, K.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 552. (b) Kessler, H.; Leibfritz, D. *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805.
4. (a) Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; McCreary, J. M.; Thomas, D. A. *J. Chem. Res. (S)* **2002**, 69. (b) Schroeder, G.; Eitner, K.;

- Gierczyk, B.; Rózsalski, B.; Brzezinski, B. *J. Mol. Struct.* **1999**, 478, 243.
5. Glasovac, Z.; Trošelj, P.; Jušinski, I.; Margetić, D.; Eckert-Maksić, M. *Synlett* **2013**, 2540.
6. (a) Kaila, J. C.; Baraiya, A. B.; Pandya, A. N.; Jalani, H. B.; Sudarsanam, V.; Vasu, K. K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1486. (b) Banert, K.; Al-Hourani, B. J.; Groth, S.; Vrobel, K. *Synthesis* **2005**, 2920.
7. Flynn, K. G.; Nenortas, D. R. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3527.
8. (a) Nacsá, E. D.; Lambert, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10246. (b) Yavari, I.; Nematpour, M. *Synlett* **2013**, 24, 165. (c) Yavari, I.; Nematpour, M.; Damghani, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1323. (d) Yavari, I.; Nematpour, M. *Synlett* **2012**, 23, 2215.
9. (a) Aminkhani, A. *Orient. J. Chem.* **2014**, 30, 1791. (b) Kantlehner, W.; Mezger, J.; Kreß, R.; Hartmann, H.; Moschny, T.; Tiritiris, I.; Iliev, B.; Scherr, O.; Ziegler, G.; Souley, B.; Frey, W.; Ivanov, I. C.; Bogdanov, M. G.; Jäger, U.; Dospil, G.; Viehhaus, T. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, 65, 873. (c) Yavari, I.; Aminkhani, A.; Arab-Salmanabadi, S. *Monatsh. Chem.* **2012**, 143, 1195. (d) Yavari, I.; Sheikhi, A.; Nematpour, M.; Taheri, Z. *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 534. (e) Осянин, В. А. Дис. докт. хим. наук; Самара, 2014. [<http://d21221705.samgtu.ru/sites/d21221705.samgtu.ru/files/osyaninv.pdf>] (f) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Demidov, M. R.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 1192.
10. (a) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 125. [*Журн. орган. химии* **2015**, 51, 127.] (b) Kremer, T.; Schleyer, P. v. R. *Organometallics* **1997**, 16, 737. (c) Mariam, Y. H.; Chantranupong, L. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1998**, 454, 237. (d) He, Z.; Martin, C. H.; Birge, R.; Freed, K. F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2939.
11. Collet, S. C.; Rémi, J.-F.; Cariou, C.; Laïb, S.; Guingant, A. Y.; Vu, N. Q.; Dujardin, G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4911.
12. (a) Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 711. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 711.] (b) Osyanin, V. A.; Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 50, 1528. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1663.] (c) René, L. *Synthesis* **1989**, 69.
13. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.