

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук  
(ИОХ РАН)

*на правах рукописи*



**МУЛИНА ОЛЬГА МИХАЙЛОВНА**

**Химические и электрохимические методы образования  
C-S, S-N, S-S, S-O связей: синтез соединений с SO<sub>2</sub>-фрагментом**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН, д.х.н.  
Терентьев А.О.

**Москва – 2019**

Выражаю особую благодарность научному руководителю член-корр. РАН, проф. РАН, д.х.н. Терентьеву Александру Олеговичу за предоставленную интересную и актуальную тему работы, а также за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения настоящего исследования.

Благодарю советника РАН, член-корр. РАН, д.х.н. Никишина Геннадия Ивановича за ценные рекомендации и конструктивную критику в ходе выполнения работы, к.х.н. Иловайского Алексея Игоревича и к.х.н. Демчука Дмитрия Валентиновича за полезные советы, к.х.н. Виль Веру Андреевну, к.х.н. Крылова Игоря Борисовича, аспиранта Битюкова Олега Вадимовича, аспиранта Радулова Петра Сергеевича за интересные предложения и замечания, а также студентов РХТУ имени Д.И. Менделеева Паршина Вадима Дмитриевича и Пиргача Дмитрия Андреевича за практическую помощь при проведении химических экспериментов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. Окислительное сочетание с образованием S-N связи (литературный обзор)</b> .....	9
1.1. Введение.....	9
1.2. Синтез сульфамидов .....	10
1.2.1. Синтез из сульфиновых кислот и сульфидатов натрия .....	10
1.2.2. Синтез из сульфонил гидразидов и сульфонил хлоридов .....	20
1.2.3. Синтез из тиолов, дисульфидов и их производных.....	24
1.3. Реакции внедрения SO <sub>2</sub> в синтезе сульфонил гидразидов и сульфамидов .....	30
1.4. Синтез сульфенамидов и сульфинамидов .....	40
1.5. Синтез сульфенилиминов.....	44
1.6. Синтез сульфоксиминов и их производных .....	46
1.7. Синтез гетероциклов.....	51
1.7.1. Синтез изотиазолов.....	51
1.7.2. Синтез тиadiaзолов .....	54
1.7.3. Синтез изотиазол-3-онов.....	62
1.8. Синтез структур, содержащих более двух гетероатомов подряд.....	66
1.9. Заключение .....	70
<b>ГЛАВА 2. Химические и электрохимические методы образования C-S, S-N, S-S, S-O связей: синтез соединений с SO<sub>2</sub>-фрагментом (обсуждение результатов)</b> .....	72
2.1. Процессы окислительного C-S сочетания под действием солей металлов переменной валентности.....	72
2.1.1. Введение .....	72
2.1.2. Синтез β-гидрокисульфонов окиссульфонилированием стиролов сульфонил гидразидами в присутствии Cu(I).....	72
2.1.3. Сульфонилирование дикарбонильных соединений сульфидатами натрия под действием Fe(III).....	80
2.2. Процессы электрохимического C-S и S-Het сочетания.....	87
2.2.1. Введение .....	87
2.2.2. Электросинтез сульфамидов из сульфонил гидразидов и аминов.....	88
2.2.3 Электросинтез винил сульфонов из сульфонил гидразидов и алкенов.....	93
2.2.4. Электросинтез несимметричных тиосульфидатов из сульфонил гидразидов и тиолов ..	102
2.2.5. Электросинтез сульфидатов из сульфонил гидразидов и N-гидрокси соединений .....	109

<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	118
3.1. Экспериментальная часть к главе 2.1.2. Синтез $\beta$ -гидроксисульфонов оксисульфонилением стиролов сульфонил гидрамидами в присутствии Cu(I). .....	118
3.2. Экспериментальная часть к главе 2.1.3. Сульфонилирование дикарбонильных соединений сульфидатами натрия под действием Fe(III) .....	130
3.3. Экспериментальная часть к главе 2.2.2. Электросинтез сульфамидов из сульфонил гидразидов и аминов .....	145
3.4. Экспериментальная часть к главе 2.2.3. Электросинтез винил сульфонов из сульфонил гидразидов и алкенов .....	151
3.5. Экспериментальная часть к главе 2.2.4. Электросинтез несимметричных тиосульфатов из сульфонил гидразидов и тиолов .....	160
3.6. Экспериментальная часть к главе 2.2.5. Электросинтез сульфатов из сульфонил гидразидов и <i>N</i> -гидрокси соединений .....	165
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	174
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	175
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	177

## ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена развитию новых подходов к образованию связей углерод-сера, сера-азот, сера-сера и сера-кислород на основе окислительных реакций.

Начиная с конца прошлого столетия, процессы кросс-сочетания стали универсальным инструментом для создания связей углерод-углерод, углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом.[1-3] Однако основным их недостатком является необходимость введения уходящих групп, что ведет к неизбежному увеличению числа синтетических стадий и удорожанию конечного продукта. В последние годы активно развивается окислительное сочетание, позволяющее под действием окислителей *in situ* генерировать из исходных субстратов реакционноспособные частицы, взаимодействие которых приводит к продукту сочетания.[4, 5] Такой подход не требует предварительной функционализации стартовых реагентов, но зачастую такие реакции сопровождаются значительным количеством побочных процессов перекисления и фрагментации.

Природа окислителя, используемого для проведения процессов окислительного сочетания, оказывает существенное влияние на протекание и результат реакции. Именно этим обусловлен широкий набор окислителей, применяемых для таких превращений. Одни из наиболее распространенных окислителей — соли и комплексы металлов переменной валентности, что связано с их и доступностью и возможностью широкого варьирования их свойств.[6-8] Также активно изучаются окислительные процессы с использованием каталитических количеств соединений металлов в комбинации со стехиометрическими окислителями, такими как кислород воздуха и пероксиды.[9, 10]

Особое место среди окислителей, используемых для проведения реакций окислительного сочетания, занимает электрический ток. Это связано с его низкой стоимостью, экологичностью и доступностью. В последние годы наблюдается значительный всплеск интереса к проведению органических окислительно-восстановительных превращений в электрохимическом варианте.[11, 12] Наиболее перспективный подход — проведение электросинтезов в неразделенной ячейке, так как в этом случае не требуется дополнительное оборудование и может быть достигнута высокая плотность тока. Однако электроорганические процессы в неразделенной ячейке зачастую осложнены протеканием большого количества побочных реакций, что делает разработку эффективных и селективных электрохимических процессов нетривиальной задачей.

**Цель работы.** Поиск и исследование реакций окислительного сочетания с образованием связей углерод-сера, сера-азот, сера-сера и сера-кислород. Использование как химических окислителей, так и электрического тока в реакциях окислительного сочетания.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Открыт ряд процессов окислительного химического и электрохимического сочетания с образованием связей углерод-сера, сера-азот, сера-сера и сера-кислород с использованием сульфидов натрия и сульфидил гидразидов в качестве S-реагентов. Для проведения сочетания сульфидил гидразидов впервые был использован электрический ток.

Был разработан процесс окиссульфидирования стиролов сульфидил гидразидами под действием системы  $O_2/Cu(I)$ , которая в ходе реакции трансформируется в систему  $O_2/Cu(I)/Cu(II)$  с низким содержанием в ней  $Cu(II)$ . В результате образуются  $\beta$ -гидроксисульфиды, главные продукты, и побочные  $\beta$ -кетосульфиды.

Было обнаружено, что селективность процесса сульфидирования  $\beta$ -кетосульфидов сульфидатами натрия под действием солей  $Fe(III)$  в качестве окислителя можно регулировать природой растворителя и температурой проведения реакции. В результате селективно могут быть получены  $\alpha$ -сульфидил  $\beta$ -кетосульфиды или  $\alpha$ -сульфидил эфиры. Использование  $\beta$ -дикетонных в качестве стартовых реагентов приводит к образованию исключительно  $\alpha$ -сульфидил кетонных.

Впервые был предложен электросинтез сульфидов из арилсульфидил гидразидов и *n*-толуолсульфидата натрия в сочетании с аминами. В роли фоновых электролитов может быть использован широкий ряд галогенидов щелочных металлов и аммония.

Был разработан электрохимический метод синтеза винил сульфидов из алкенов и сульфидил гидразидов. Реакция протекает при плотностях тока  $60-270 \text{ mA/cm}^2$ . Благодаря использованию сверхвысоких плотностей тока электросинтез проходит быстро и эффективно, что позволяет использовать наш подход в качестве препаративного метода синтеза винил сульфидов.

Впервые разработанный метод электрохимического S-S сочетания сульфидил гидразидов и тиолов позволил получить тиосульфидаты с выходом от удовлетворительного до высокого.

Впервые был осуществлен электрохимически индуцированный процесс окислительного S-O сочетания. В результате взаимодействия сульфидил гидразидов и *N*-гидроксисоединений образуются сульфидаты. Разработанная стратегия представляет собой атом-экономичный подход.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 6 статей в ведущих международных журналах и 15 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

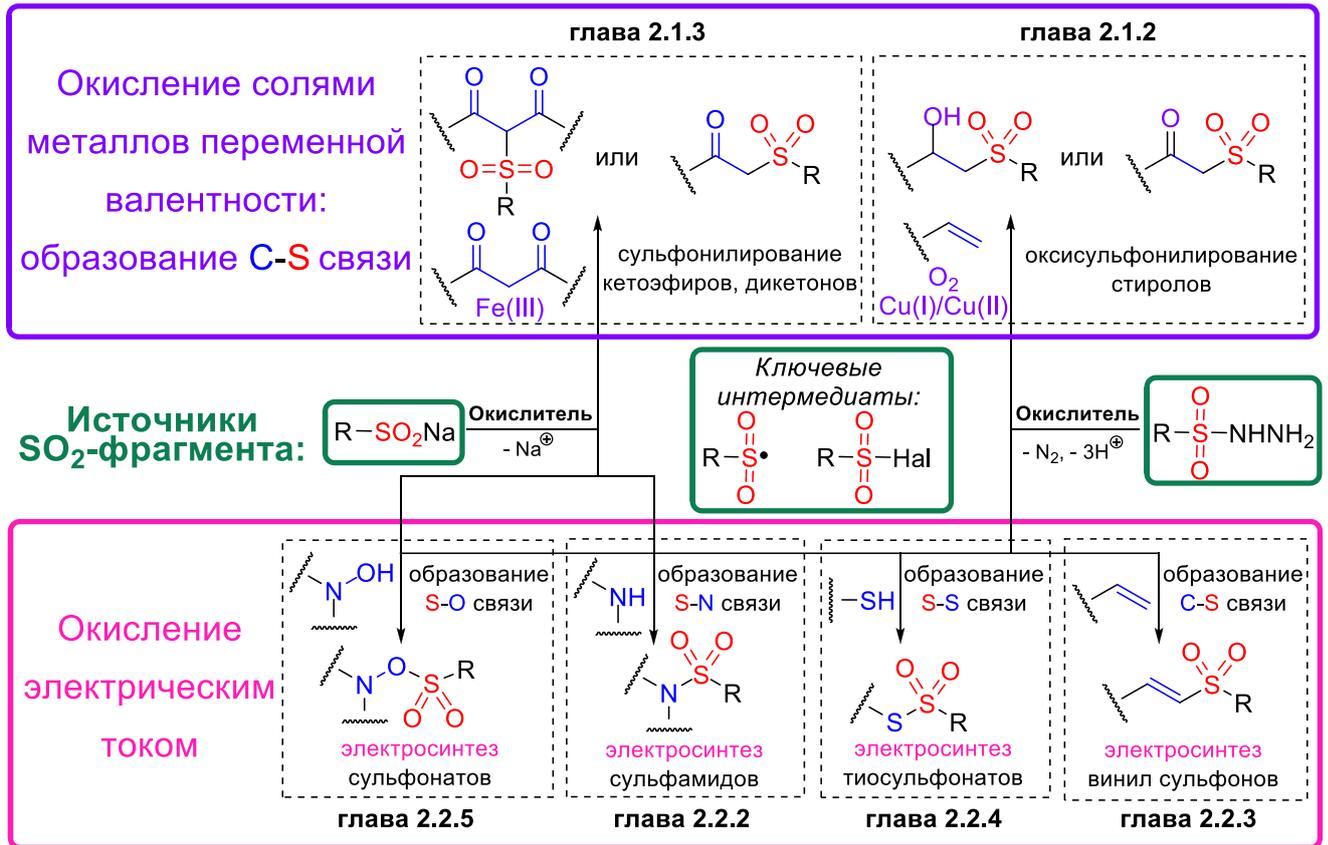
**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), Зимней школе-конференции молодых ученых по органической химии «WSOC-2016» (МГУ,

Красновидово, 2016), Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2016 (Москва, 2016), Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС РАН (Москва, 2016), I Всероссийской молодёжной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», Научной конференции «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней», (МГУ, Красновидово, 2017), VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017), V Всероссийской с международным участием конференции по органической химии (Владикавказ, 2018), V Молодежной конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2018), International scientific conference «Organic and hybrid functional materials and additive technologies» ChemTrends-2018 (Москва, 2018), XIX Всероссийском совещании с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 (Новочеркасск, 2018), Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2018), 17<sup>th</sup> International Conference and Exhibition on Pharmaceuticals and Novel Drug Delivery Systems (Москва, 2018), International Conference Frontiers in Chemistry ArmChemFront 2018 (Ереван, 2018), Научной конференции «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (МГУ, Красновидово, 2019).

**Структура и объем работы.** Материал диссертации изложен на 221 странице и состоит из введения, обзора литературы на тему «Окислительное сочетание с образованием S-N связи», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиографический список состоит из 562 наименований.

Основное содержание диссертационной работы представлено в шести главах (Схема 1). Первые две главы (2.1.2 и 2.1.3) посвящены использованию солей металлов переменной валентности в качестве окислителей для сульфонирования стиролов и дикарбонильных соединений сульфонил гидразидами и сульфинатами натрия соответственно. В главах 2.2.2-2.2.5 представлены открытые реакции окислительного сочетания с образованием связей C-S, S-N, S-S и S-O, протекающие под действием электрического тока.

## Схема 1.



# ГЛАВА 1. Окислительное сочетание с образованием S-N связи (литературный обзор)

## 1.1. Введение

Настоящий обзор посвящен последним достижениям в области разработки методов окислительного сочетания с образованием связи азот-сера. В последние десятилетия изучению процессов окислительного сочетания уделяется большое внимание; в ряде областей эти методы составляют серьезную конкуренцию реакциям, катализируемым комплексами переходных металлов. Прежде всего, это связано с отсутствием необходимости введения уходящих групп, и как следствие, сокращением числа синтетических стадий, а также мягкостью условий протекания таких превращений.

Среди процессов окислительного сочетания наиболее изученными являются процессы C-C и C-Het (Het = N, P, S, O) сочетания; окислительное сочетание без углеродной составляющей, такое как P-N, N-O, P-S, S-N и др. развито в значительно меньшей степени, вероятно, из-за более узкой сферы их применимости в синтетической органической химии. Тем не менее, в последние десятилетия процессы окислительного S-N сочетания получают все большее внимание со стороны исследователей. Многие продукты этих реакций, такие как сульфамиды, изотиазолы и тиadiaзолы, обладают антибактериальной,[13] противовоспалительной,[14] инсектицидной [15] и другими видами биологической активности. Основной проблемой окислительного S-N сочетания, как и многих других аналогичных процессов, является необходимость подбора таких условий их протекания, в которых легкоокисляющиеся S- и N-компоненты будут вступать исключительно в целевую реакцию окислительного сочетания без образования побочных продуктов переоксисления.

Настоящий обзор обобщает литературные данные по методам окислительного S-N сочетания, главным образом, с 2000 по 2018 год и является первой подобной работой. Работа разделена на главы в соответствии с классами синтезируемых соединений: сначала рассматривается синтез линейных молекул, после чего обсуждаются реакции гетероциклизации и получение структур, содержащих последовательно более двух гетероатомов.

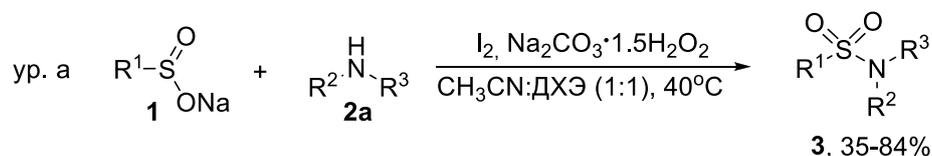
## 1.2. Синтез сульфамидов

Соединения, содержащие сульфамидный фрагмент, обладают широким спектром биологической активности.[16-18] Они также используются в синтетической органической химии для получения различных карбонильных соединений, ароматических карбо- и гетероциклов и других классов органических соединений,[19-21] а также как органокатализаторы в асимметрическом синтезе.[22]

### 1.2.1. Синтез из сульфоновых кислот и сульфидов натрия

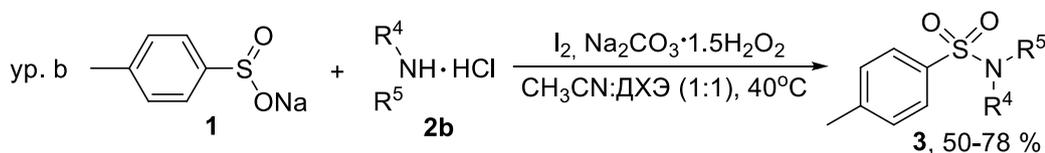
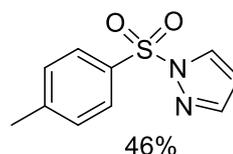
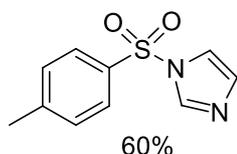
Соли сульфоновых кислот (обычно сульфиды натрия) широко используются в качестве S-реагентов для проведения реакций окислительного S-N сочетания из-за их легкой окисляемости до S-центрированных сульфонил радикалов. [23] В роли окислителя чаще всего выступают молекулярный иод или иодиды в комбинации с внешним окислителем. Типичный пример данной реакции – получение сульфамидов **3** из сульфидов **1** и аминов **2** с использованием системы  $I_2/Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$  (Схема 1). [24]

**Схема 1.** Синтез сульфамидов **3** из сульфидов натрия **1** и аминов и их гидрохлоридов **2** под действием системы  $I_2/Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ .



$R^1 = \text{Me, Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 2\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4.$

$R^2, R^3 = \text{Et, Bu, Bn, (CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O, (CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S, (CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH и др.}$

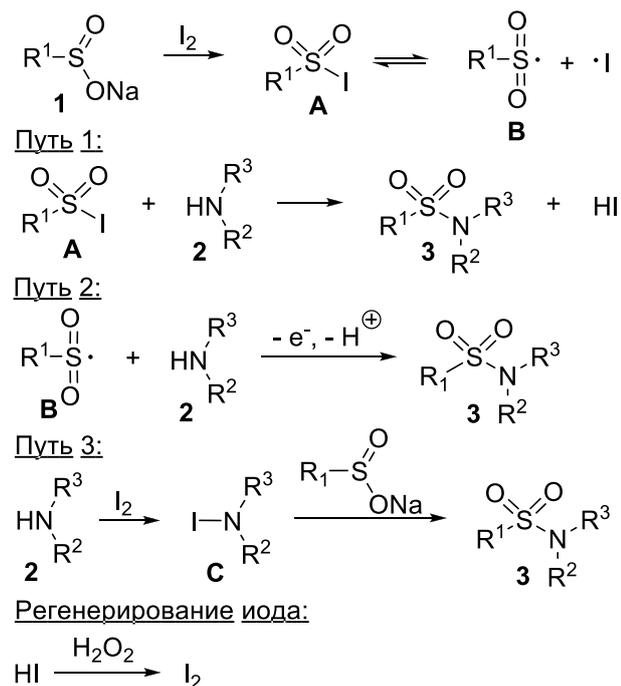


$R^4 = \text{H, Et}$   
 $R^5 = \text{H, Et, tBu}$

В реакцию вступают алифатические амины **2a**, пиразол, имидазол (Схема 1, ур. а), а также гидрохлориды аммиака и алифатических аминов **2b** (Схема 1, ур. б), образуя при этом сульфамиды **3** с хорошим выходом. Предположительно, это превращение протекает через

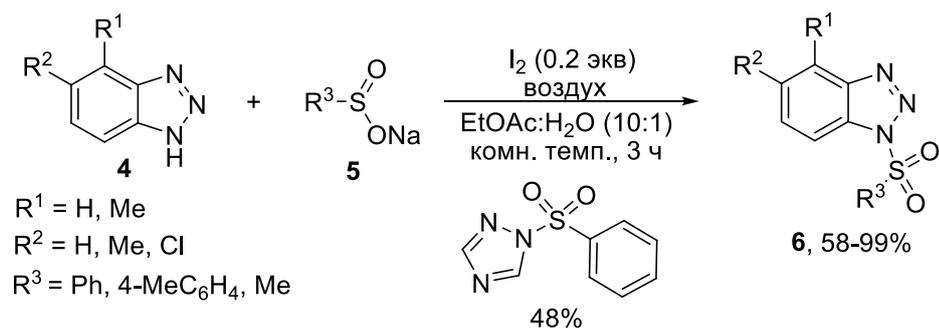
генерацию сульфонил иодида **A** — продукта окисления сульфината **1** молекулярным иодом (Схема 2). Целевой сульфамид образуется в результате нуклеофильного замещения атома иода у сульфо-группы на амин **2** (путь 1) или радикальной реакции (путь 2). Также возможно окисление иодом амина **2** с образованием *N*-иодамина **C** и его последующее взаимодействие с сульфинатом **1**, приводящее к сульфамиду **3** (путь 3). Регенерация иода происходит под действием внешнего окислителя.

**Схема 2.** Возможные пути образования сульфамидов **3** из сульфинатов **1** и аминов **2**.



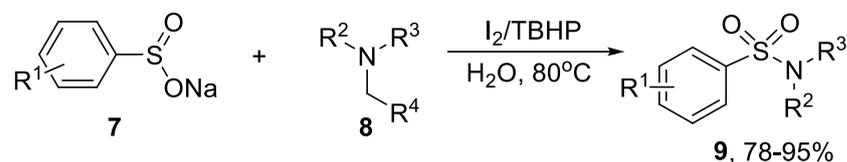
Позже было показано, что это превращение может быть осуществлено с использованием иода без внешних окислителей. [25-27] В аналогичных условиях по схожему механизму с высоким выходом происходит *N*-сульфонилирование бензотриазолов **4** и 1,2,4-триазола (Схема 3). [28] Внешним окислителем в этом случае выступает кислород воздуха.

**Схема 3.** Сульфонилирование бензотриазолов **4** и 1,2,4-триазола сульфинатами натрия **5**.



Сульфамиды **9** также могут быть получены путем окислительного сочетания сульфинатов **7** с третичными аминами **8** под действием системы I<sub>2</sub>/ТВНР в водном растворе (Схема 4). [29]

**Схема 4.** Взаимодействие сульфинатов **7** с третичными аминами **8** под действием системы I<sub>2</sub>/ТВНР с образованием сульфамидов **9**.



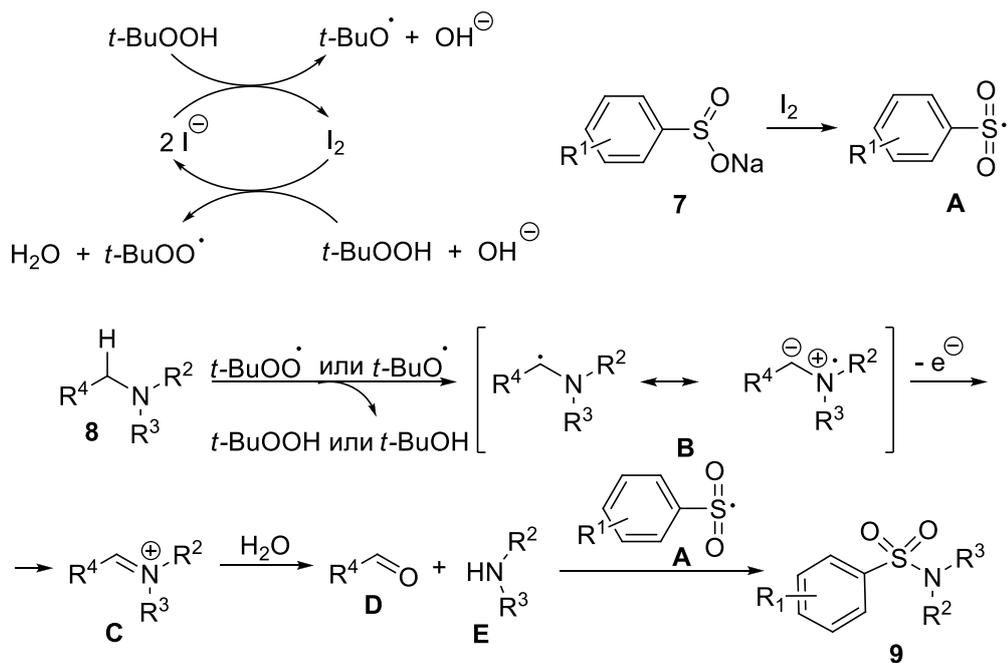
R<sup>1</sup> = H, 4-Me, 4-Et, 4-*t*-Bu, 4-Cl, 4-Br,  
4-F, 4-CN, 4-OMe, 3-Me и др.

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Me, Pr, Bn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

R<sup>4</sup> = H, Me, Et, Ph

Образующиеся в этой системе *трет*-бутокси- или *трет*-бутилперокси радикалы отрывают атом водорода в α-положении к атому азота в молекуле амина **8**, образуя радикал **B**. На следующем этапе он претерпевает одноэлектронное окисление, образуя при этом нестабильный иминиевый катион **C**, который гидролизуется до соответствующего альдегида **D** и вторичного амина **E**. Последний взаимодействует с сульфонил радикалом **A**, генерированным в реакции сульфината **7** и иода, с образованием целевого продукта сочетания **9** (Схема 5).

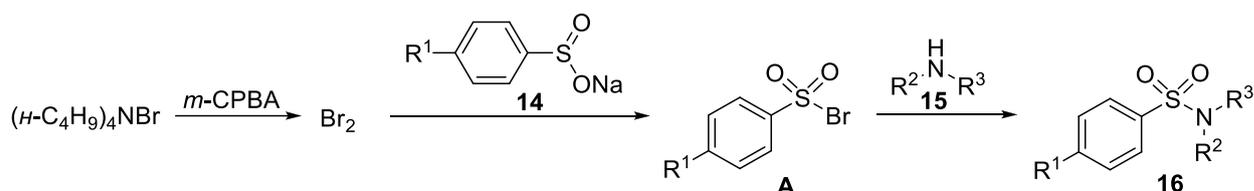
**Схема 5.** Предполагаемый путь образования сульфамидов **9**.





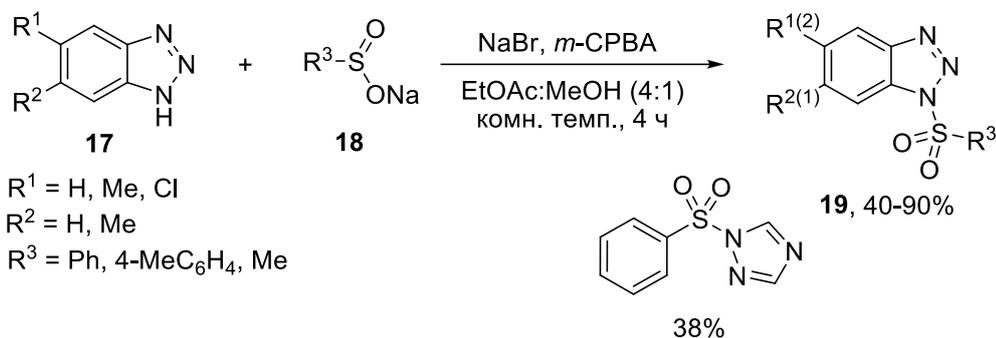
При добавлении ТЕМРО выход сульфида **16** практически не снижался; таким образом, в данной реакции реализуется механизм нуклеофильного замещения. Вероятнее всего, из  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  под действием *m*-CPBA генерируется молекулярный бром; при его взаимодействии с сульфидом **14** образуется сульфид бромид **A**, в котором атом брома замещается на амин **15** с образованием целевого продукта сочетания **16** (Схема 9).

Схема 9. Предполагаемый путь образования сульфидов **16**.



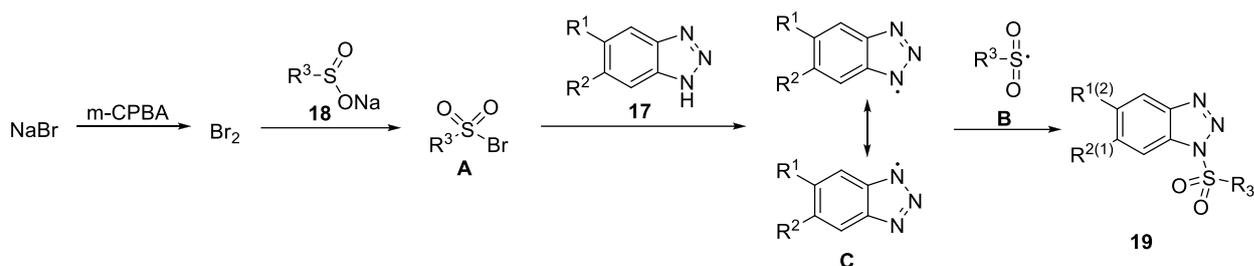
В аналогичных условиях под действием системы  $\text{NaBr}/m\text{-CPBA}$  было осуществлено сульфонилирование 1,2,3-триазола и бензотриазолов различного строения **17** (Схема 10). [32]

Схема 10. Сульфонилирование 1,2,3-триазола и бензотриазолов **17** сульфидатами натрия **18** с использованием системы  $\text{NaBr}/m\text{-CPBA}$ .



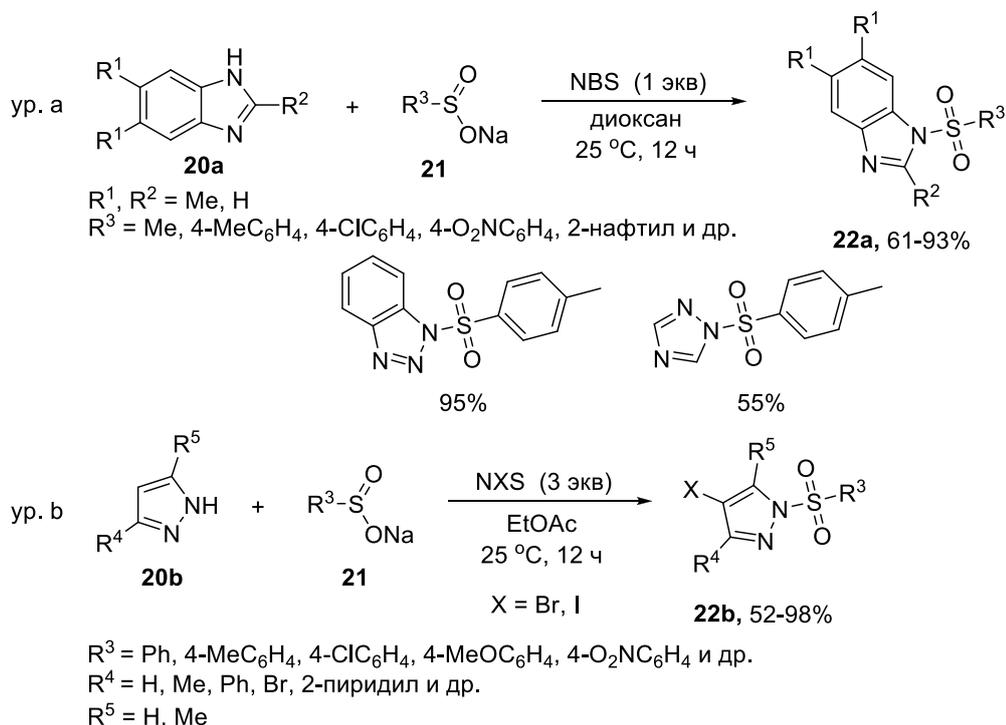
В данном случае из-за недостаточной нуклеофильности триазольного атома азота авторы предполагают радикальный механизм процесса. В молекуле образующегося из сульфидата **18** под действием системы  $\text{NaBr}/m\text{-CPBA}$  сульфид бромид **A** происходит гомолитический разрыв связи  $\text{S-Br}$  с образованием сульфид-радикала **B** и бром-радикала. Последний отрывает атом водорода от азота в молекуле триазола **17**; при этом образуется N-радикал **C**, рекомбинация которого с сульфид-радикалом **B** приводит к целевым продуктам  $\text{S-N}$  сочетания **19** (Схема 11).

**Схема 11.** Возможный путь образования сульфамидов **19**.



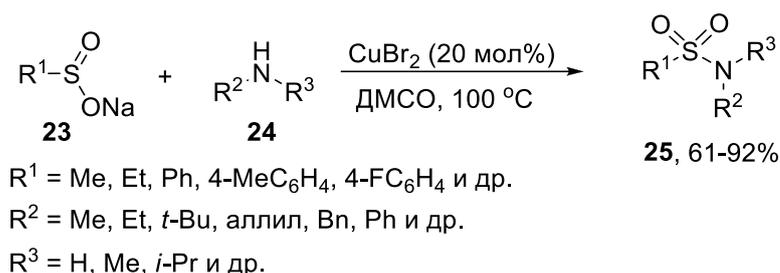
Широкий ряд азолов **20** был сульфонилирован с использованием NBS и NIS в качестве окислителя.[33] В случае 1,2,4-триазола, бензотриазола и бензимидазолов различного строения **20a** были получены продукты N-сульфонирования **22a** с высоким выходом (Схема 12, ур. а). При использовании в качестве N-реагентов пиразолов **20b** единственными продуктами реакции выступали продукты сульфонилирования-галогенирования **22b** (Схема 12, ур. b). Эксперименты с использованием TEMPO и ВНТ показали, что радикальный механизм в данном случае не реализуется.

**Схема 12.** Сульфонилирование азолов **20** сульфинатами натрия **21**.



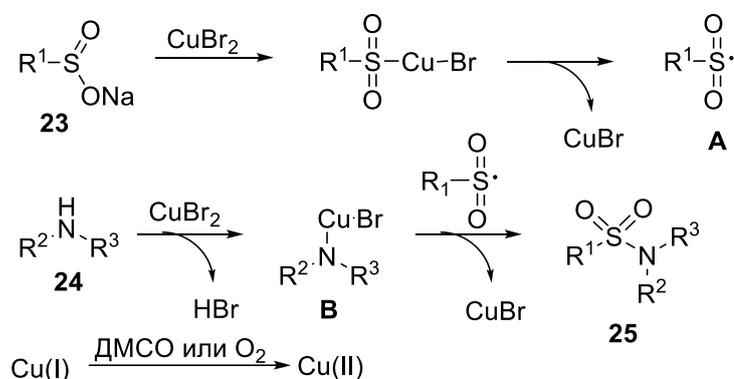
Для синтеза сульфамидов **25** из сульфинатов **23** и аминов **24** была предложена система  $\text{CuBr}_2/\text{DMCO}$  (Схема 13). [34]

**Схема 13.** Синтез сульфамидов **25** из сульфидатов натрия **23** и аминов **24** с использованием системы CuBr<sub>2</sub>/ДМСО.



Реакция успешно протекает в инертной атмосфере, в присутствии кислорода выход сульфида **25** снижается из-за образования альдегида в качестве побочного продукта. Дополнительные эксперименты с участием перехватчиков радикалов ТЕМПО и ВНТ показали, что реакция протекает по радикальному механизму. Бромид меди (II) окисляет сульфидат **23** до сульфонил радикала **A** и координируется с амином **24** с образованием интермедиата **B**, который взаимодействует с сульфонил радикалом **A**, приводя к целевому сульфамиду **25**. Cu (II) регенерируется из Cu(I) под действием ДМСО или кислорода воздуха (Схема 14).

**Схема 14.** Возможный путь образования сульфамидов **25**.



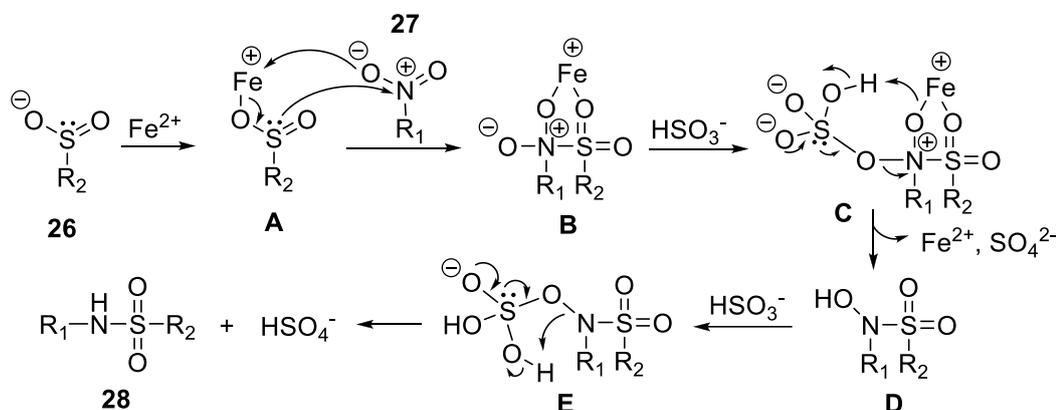
Система FeCl<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub> позволяет получить сульфамиды **28** из сульфидатов **27** и нитросоединений **26** (Схема 15). [35] Наиболее эффективно процесс протекает в ДМСО в инертной атмосфере в присутствии транс-N,N'-диметил-1,2-диаминоциклогексана (DMDACH) при 60 °С. В реакцию успешно вступают соли ароматических сульфидовых кислот **27** и ароматические нитросоединения **26**; в случае использования бензилсульфида натрия и нитрометана целевых продуктов сочетания не наблюдалось.

**Схема 15.** Образование сульфамидов **28** в результате взаимодействия нитросоединений **26** и сульфатов натрия **27** в присутствии  $\text{FeCl}_2/\text{NaHSO}_3$ .



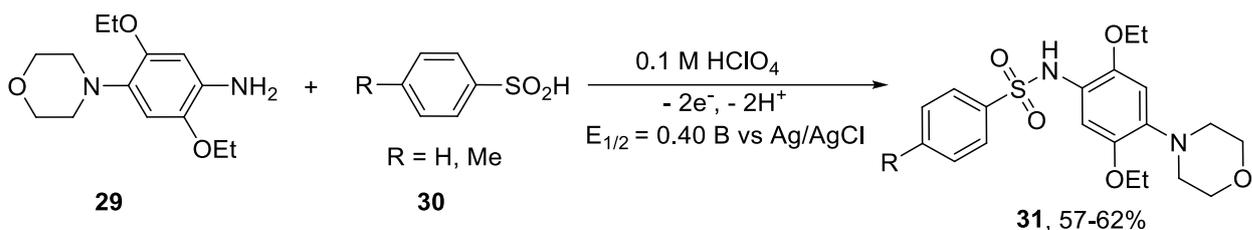
Установлено, что в ходе реакции не происходит предварительного восстановления нитроаренов **26** до нитрозоаренов, *N*-арилгидроксиламинов или ароматических аминов, как можно было ожидать. Предположительно, реакция начинается с координации сульфата натрия **27** и  $\text{Fe}^{2+}$  с образованием арилсульфината **A**. Последующее комплексообразование и нуклеофильное присоединение интермедиата **A** по нитро-группе нитроарена **26** приводит к циклическому пятичленному интермедиату **B**, дальнейшее последовательное восстановление которого сульфитом натрия приводит к интермедиатам **C**, **D**, **E** и соответствующему сульфамиду **28** (Схема 16).

**Схема 16.** Предполагаемый путь образования сульфамидов **28**.



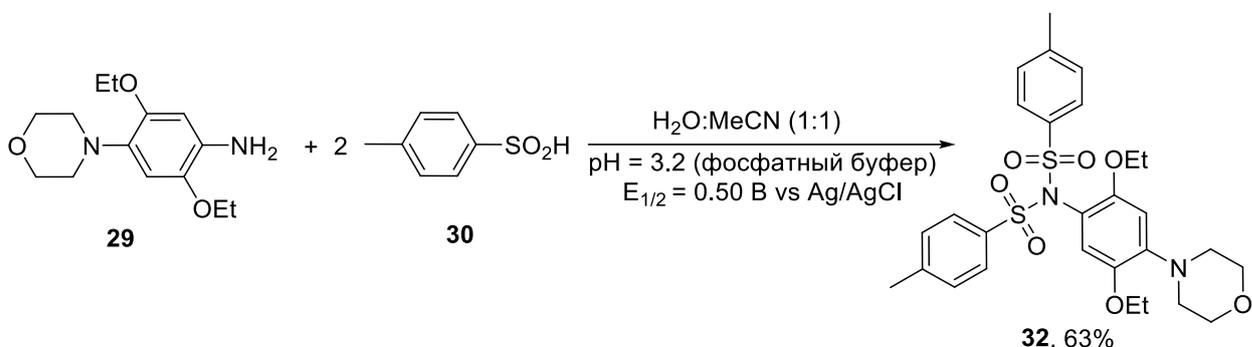
Электрический ток является перспективным окислителем в синтезе сульфамидов, что связано с его экологичностью, дешевизной и доступностью. [36] Впервые возможность электрохимического синтеза сульфамидов **31** была показана на примере взаимодействия 2,5-диэтокси-4-морфолиноанилина **29** и бензолсульфиновой и *n*-толуолсульфиновой кислот **30** в 0.1M  $\text{HClO}_4$  в разделенной электрохимической ячейке при  $E_{1/2} = 0.40\text{V vs Ag/AgCl}$  (Схема 17). [37]

**Схема 17.** Электросинтез сульфамидов **31**.



В случае использования двукратного избытка сульфоновой кислоты **30** в системе вода (фосфатный буфер,  $C = 0.2 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3.2$ )/ацетонитрил при потенциале  $E_{1/2} = 0.50 \text{ V vs Ag/AgCl}$  получен продукт **32** — результат двойного присоединения сульфоновой кислоты **30** к 2,5-диэтокси-4-морфолиноанилину **29** (Схема 18).

**Схема 18.** Образование бис-сульфида **32**.



В дальнейшем широкий структурный ряд сульфамидов **35** был синтезирован из сульфатов натрия **33** и аминов **34** различного строения в неразделенной электрохимической ячейке в метаноле с использованием графитового анода и никелевого катода,  $\text{NH}_4\text{I}$  в качестве фонового электролита и редокс-катализатора при плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  (Схема 19). [38]

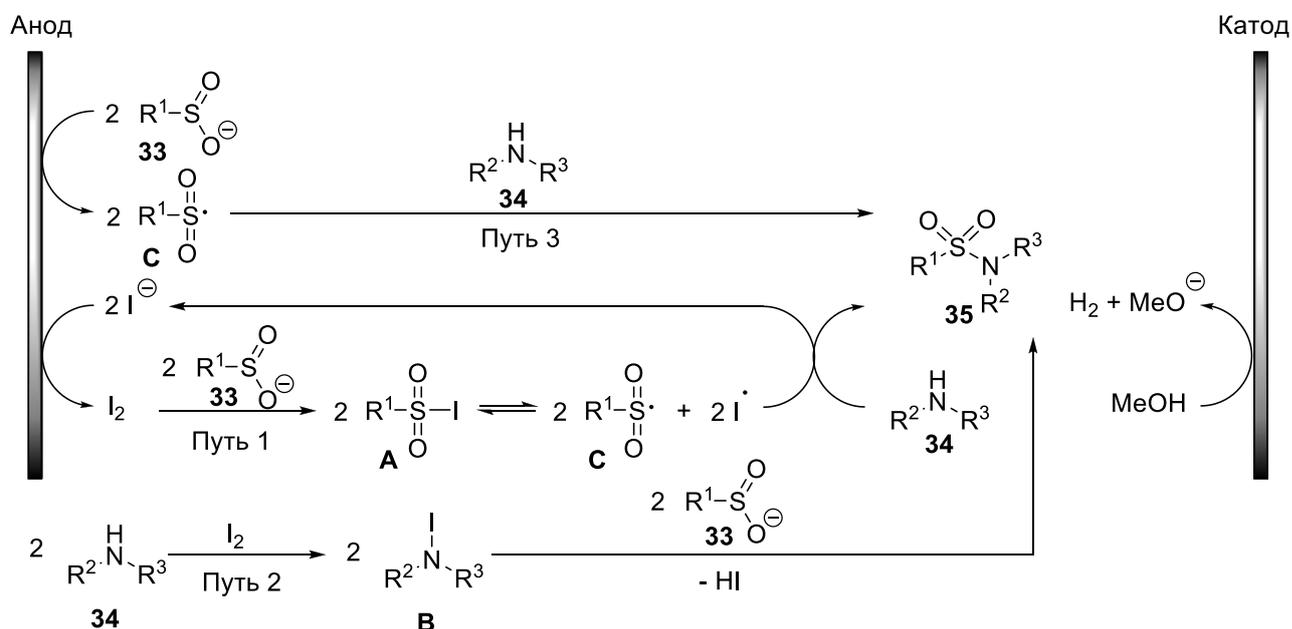
**Схема 19.** Электролиз сульфатов **33** и аминов **34**, приводящий к сульфамидам **35**.



К сожалению, в случае использования гетероциклических NH-компонентов (бензимидазола и бензотриазола) целевые продукты сочетания были получены с крайне низким выходом или не получены вовсе. На основании большого количества дополнительных экспериментов были предложены предполагаемые пути протекания процесса, которые аналогичны приведенным выше для химического окисления. Реакция начинается с анодного

окисления иодид-аниона с образованием молекулярного иода; окисление сульфината **33** иодом приводит к сульфонил иодиду **A**, из которого в результате реакции с амином **34** образуется конечный продукт **35** (путь 1). Генерируемый молекулярный иод также может взаимодействовать с амином **34**, приводя к *N*-иодамину **B**, который реагирует с сульфинатом **33** с образованием сульфида **35** (путь 2). Также возможен механизм, предполагающий прямое анодное окисление сульфината **33** до сульфонил-радикала **C**, в результате реакции которого с амином **34** также образуется целевой продукт **35**; в пользу этого свидетельствует тот факт, что процесс сочетания с небольшим выходом протекает в присутствии инертного электролита LiClO<sub>4</sub> (Схема 20).

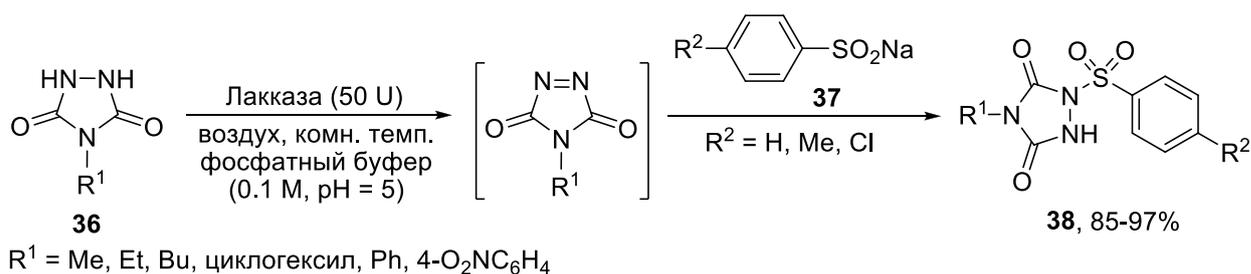
Схема 20. Предполагаемые маршруты образования сульфида **35**.



Данная реакция была реализована также в водной среде с использованием NaI в качестве фонового электролита и редокс-катализатора. [39]

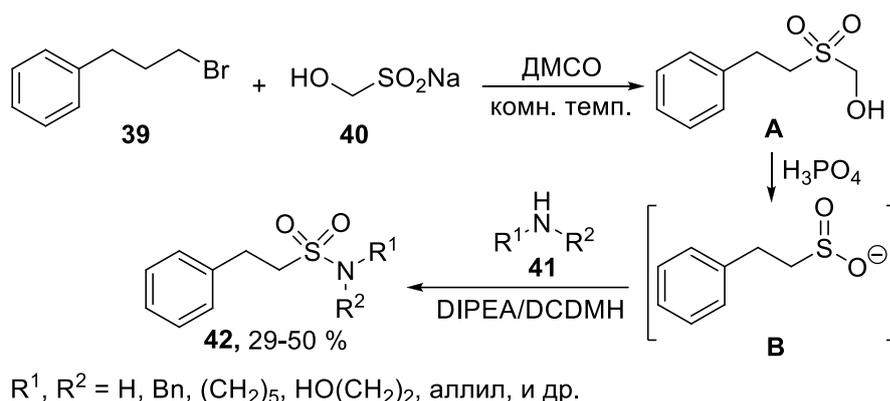
Ферментативное *N*-сульфонилирование 4-замещенных уразолов **36** сульфидом натрия **37** было осуществлено в фосфатном буфере в атмосфере воздуха. [40] Целевые продукты сочетания **38** были получены с выходом от хорошего до высокого (Схема 21).

Схема 21. Ферментативный синтез *N*-сульфонил уразолов **38**.



Ронгалит **40** был также использован в роли S-реагента в синтезе сульфамидов. Алкилирование ронгалита **40** 1-бром-3-фенилпропаном **39** в ДМСО при комнатной температуре приводит к нестабильному  $\alpha$ -гидроксисульфону **A**, который под действием  $\text{H}_3\text{PO}_4$  превращается в сульфинат анион **B**, перехватываемый на последней стадии аминами **41** с образованием сульфамидов **42** (Схема 22).[41]

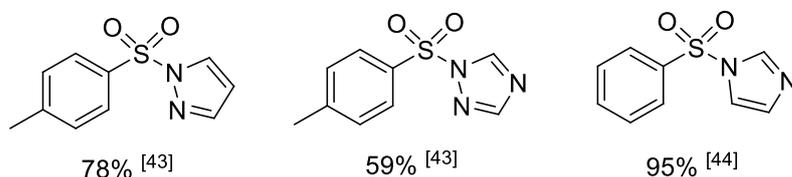
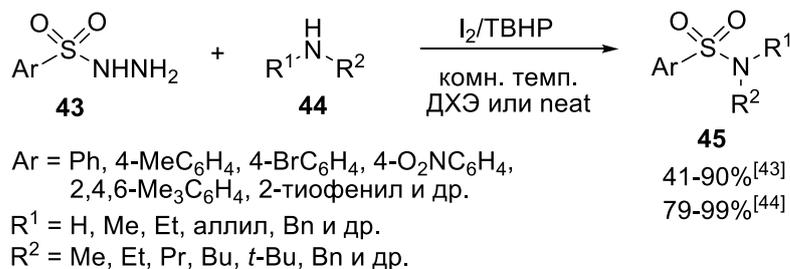
Схема 22. Использование ронгалита **40** в синтезе сульфамидов **42**.



### 1.2.2. Синтез из сульфонил гидразидов и сульфонил хлоридов

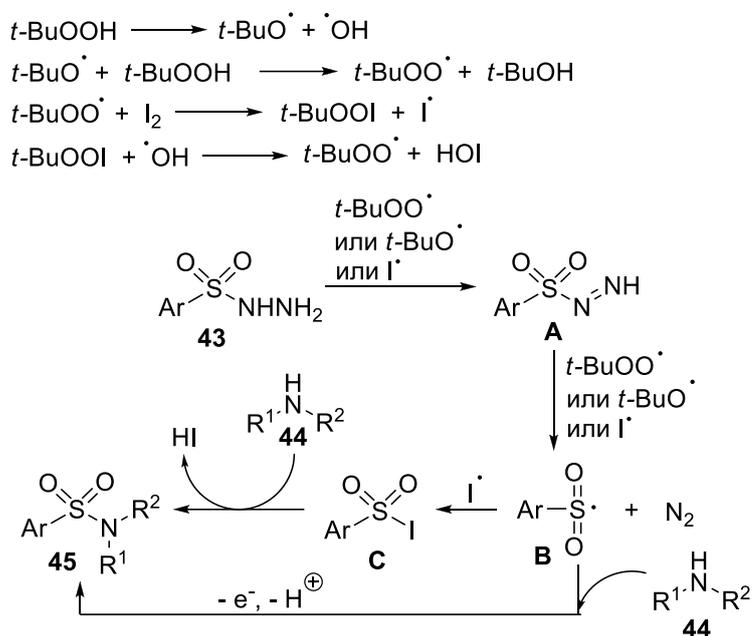
В качестве S-реагентов для процессов окислительного сочетания помимо сульфидов натрия привлекают внимание сульфонил гидразиды благодаря их стабильности на воздухе, устойчивости к влаге и высокой реакционной способности; [42] в качестве побочных продуктов в реакциях с их участием образуются  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Впервые сульфонил гидразиды были использованы в качестве S-реагентов для синтеза сульфамидов в комбинации с системой применили  $\text{I}_2/\text{TBHP}$  в дихлорэтане. [43] Это превращение также было осуществлено без растворителя (Схема 23). [44]

Схема 23. Реакция сульфонил гидразидов **43** с аминами **44** под действием системы  $\text{I}_2/\text{TBHP}$ , приводящая к образованию сульфамидов **45**.



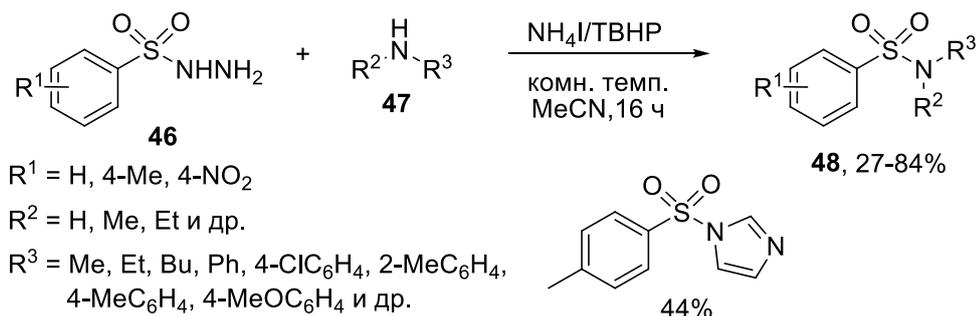
В реакцию вступают гидразиды различного строения **43** и широкий ряд первичных и вторичных аминов **44**, а также пиразол, имидазол и 1,2,4-триазол. В случае использования анилинов и 2-аминопиридина образование целевых продуктов не наблюдалось. Механизм данного процесса схож с приведенным выше для окислительного сочетания сульфонов с аминами. Ключевым интермедиатом является сульфонил радикал **B**, образующийся в результате окисления гидразида **43** иод-, *трет*-бутоксид- или *трет*-бутилпероксид радикалом. Далее происходит образование сульфонил иодида **C** и последующее нуклеофильное замещение иода на амин **44** или окислительное присоединение сульфонил радикала **B** к амину **44** (Схема 24).

**Схема 24.** Предполагаемый путь образования сульфамидов **45**.



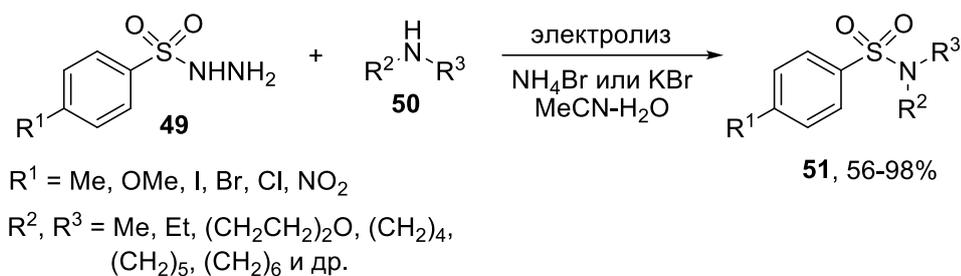
Использование системы  $\text{NH}_4\text{I}/\text{TBHP}$  для синтеза сульфамидов **48** из сульфонил гидразидов **46** и аминов **47** позволило ввести в реакцию сочетания *N*-незамещенные и *N*-замещенные анилины; продукты **48** получены с умеренным выходом (Схема 25). [45]

**Схема 25.** Синтез сульфамидов **48** из сульфонил гидразидов **46** и аминов **47**.



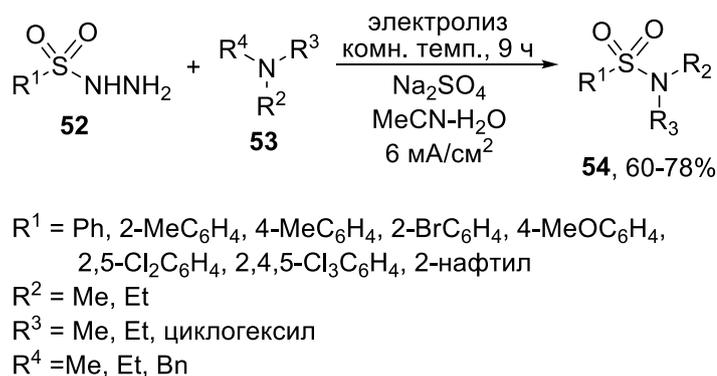
Электрохимический синтез сульфамидов **51** из ароматических сульфонил гидразидов **49** в качестве S-реагентов и алифатических аминов **50** различного строения в качестве N-реагентов осуществлен в неразделенной электрохимической ячейке при плотности тока 35-40 мА/см<sup>2</sup> в системе MeCN-H<sub>2</sub>O. Фоновыми электролитами служили разнообразные галогениды, наилучшие результаты были достигнуты с NH<sub>4</sub>Br и KBr (Схема 26). [46]

Схема 26. Электросинтез сульфамидов **51**.



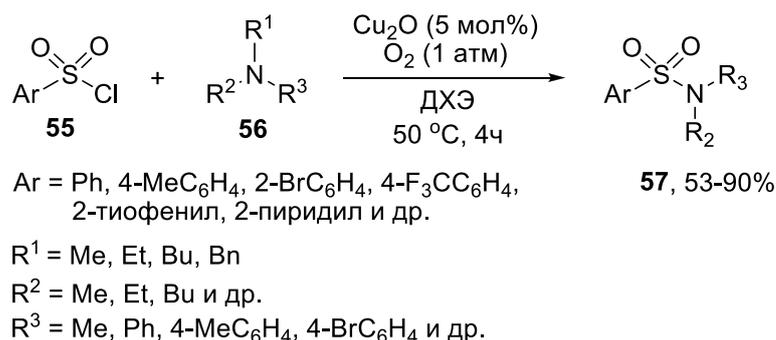
В электрохимическом синтезе сульфамидов **54** из сульфонил гидразидов **52** были также использованы третичные амины **53** (Схема 27). [47] Процесс проводили в неразделенной электрохимической ячейке при плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup> в системе MeCN-H<sub>2</sub>O, максимальный выход наблюдался с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве фонового электролита.

Схема 27. Совместный электролиз сульфонил гидразидов **52** и третичных аминов **53** с образованием сульфамидов **54**.



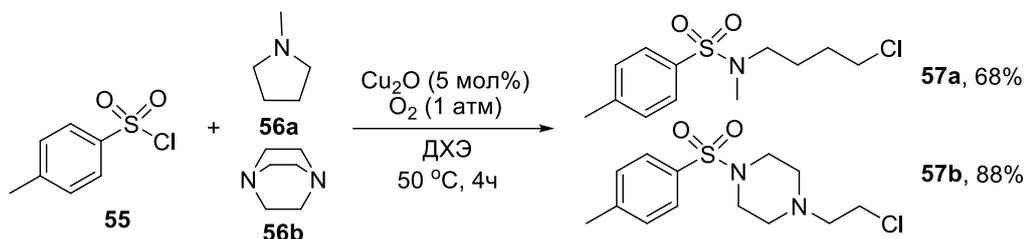
Сульфонил хлориды выступают в роли S-компонентов в окислительном сочетании очень редко. Синтез сульфамидов **57** из сульфонил хлоридов **55** был осуществлен с использованием окислительного расщепления C-N связи третичных аминов **56** в атмосфере кислорода; в качестве катализатора применяли оксид меди (I) (Схема 28). [48]

**Схема 28.** Синтез сульфамидов **57** из сульфонил хлоридов **55** и третичных аминов **56** под действием системы  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$ .



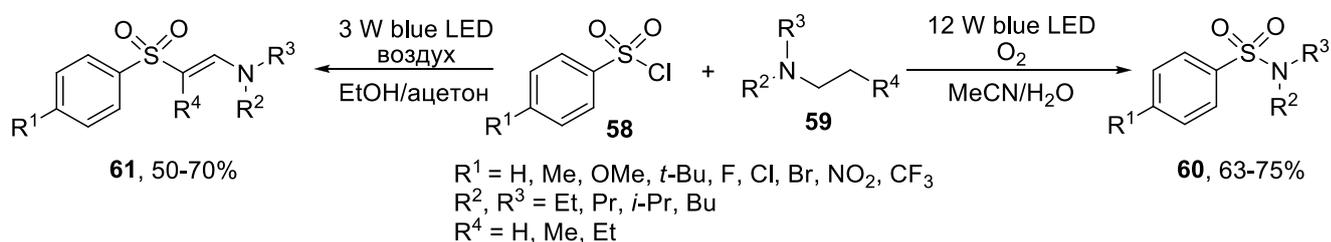
Циклические третичные амины **56**, такие как *N*-метилпирролидин **56a** и 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан **56b**, в этих условиях претерпевают раскрытие цикла и превращаются соответственно в *N*-(4-хлорбутил)-*N*-метил бензолсульфамид **57a** и 1-(2-хлорэтил)-4-тозил пиперазин **57b** (Схема 29). Процесс протекает через образование неустойчивого иминиевого катиона [29] и его последующий гидролиз до альдегида и вторичного амина.

**Схема 29.** Реакция третичных циклических аминов **56a** и **56b** с сульфонил хлоридом **55**.



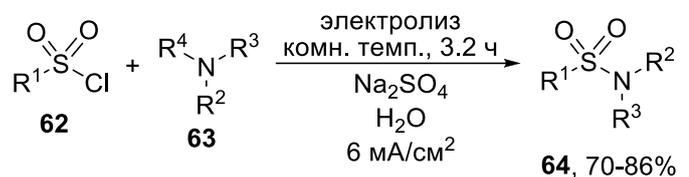
Взаимодействие сульфонил хлоридов **58** и третичных аминов **59** под действием видимого света (фотокатализатор — эозин) приводит к сульфамидам **60** в результате окислительного S-N сочетания или сульфонил енаминам **61** в результате окислительного C-S сочетания. Основными факторами, определяющими направление протекания процесса, являются растворитель, мощность облучения и окислитель (Схема 30). [49]

**Схема 30.** Взаимодействие сульфонил хлоридов **58** и третичных аминов **59** под действием видимого света.



Сульфамиды **64** также были получены электрохимически из сульфонил хлоридов **62** в качестве S-реагентов и третичных аминов **63** (Схема 31). [47]

**Схема 31.** Электросинтез сульфамидов **64** из сульфонил хлоридов **62** и третичных аминов **63**.



$\text{R}^1 = \text{Ph}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4,$   
 $2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4,5\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2, 2\text{-нафтил}$

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$

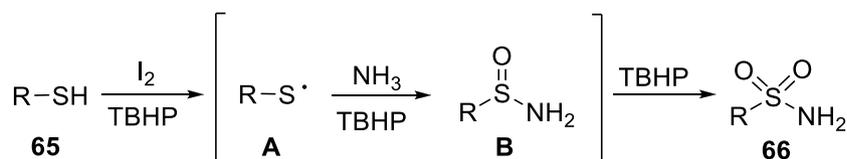
$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{циклогексил}$

$\text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bn}$

### 1.2.3. Синтез из тиолов, дисульфидов и их производных

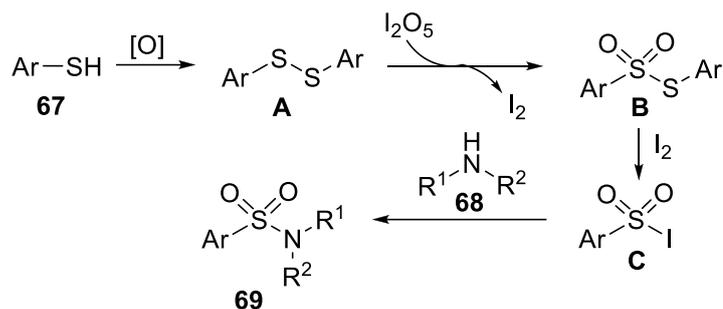
Широкий ряд *N*-незамещенных сульфамидов **66** синтезирован из арил и алкил тиолов **65** и аммиака с высоким выходом под действием системы  $\text{I}_2/\text{ТВНР}$ . [50] Реакция начинается с образования из тиола тиильного радикала **A**; его окислительное сочетание с аммиаком приводит к промежуточному сульфинамиду **B**, который затем доокисляется трет-бутил гидропероксидом до конечного сульфамида **66** (Схема 32).

**Схема 32.** Синтез *N*-незамещенных сульфамидов **66** из тиолов **65** и аммиака.

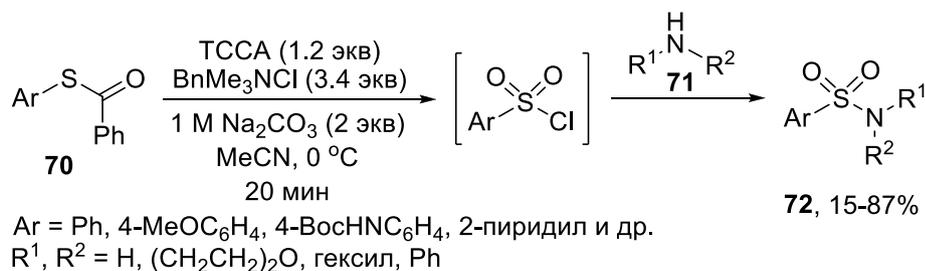


$\text{R} = \text{циклогексил}, \text{Bn}, 2\text{-Br-C}_6\text{H}_4, 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4, 3\text{-MeO-C}_6\text{H}_4 \text{ и др.}$

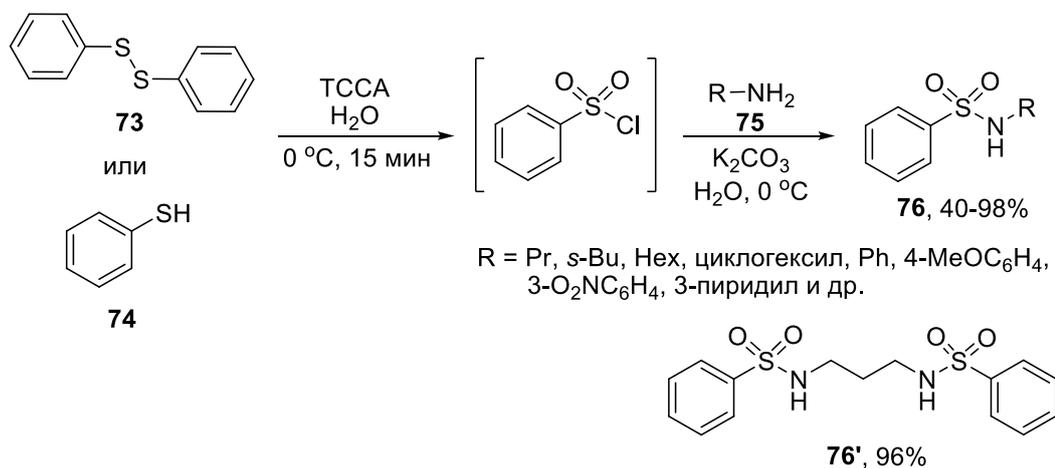
Было также осуществлено окислительное S-N сочетание тиолов **67** с алифатическими аминами **68** и анилином под действием  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Процесс протекает через окислительную димеризацию тиола с последующим окислением пентаоксидом иода до тиосульфоната **B**, из которого далее образуется сульфонил иодид **C**. На последнем этапе происходит нуклеофильное замещение иода на амин **68** с образованием целевых сульфамидов **69** (Схема 33). [51]

**Схема 33.** Окислительное S-N сочетание тиолов **67** с аминами **68** под действием  $I_2O_5$ .

Описан ряд методов *one-pot* синтеза сульфамидов через окислительное хлорирование тиолов с последующим нуклеофильным замещением атома хлора. Так, осуществлен *one-pot* синтез сульфамидов **72** из S-арил тиобензоатов **70** и аминов **71** с использованием трихлоризоциануровой кислоты (ТССА) в качестве хлорирующего агента (Схема 34). [52]

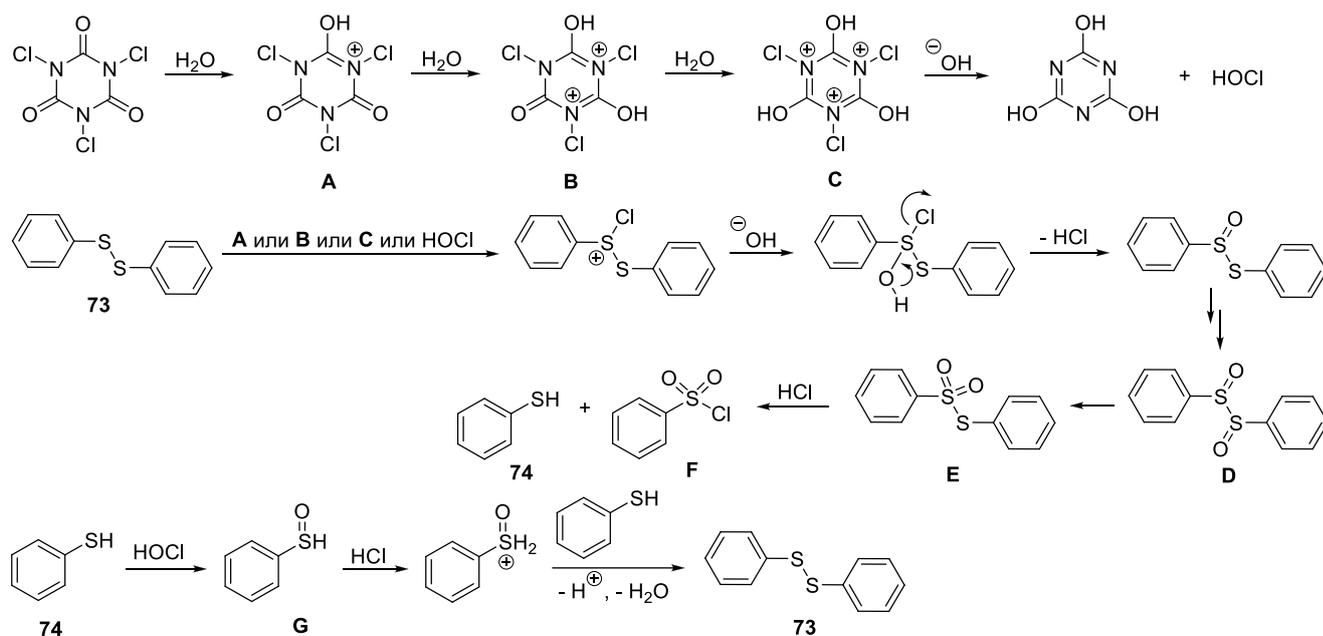
**Схема 34.** Синтез сульфамидов **72** из S-арил тиобензоатов **70** и аминов **71**.

ТССА также была использована для синтеза сульфамидов **76** из соответствующих тиолов **74** и дисульфидов **73** в качестве S-компонентов и алифатических и ароматических аминов **75** в качестве N-компонентов; с алифатическими диаминами были получены бис-сульфамиды **76'** (Схема 35). [53]

**Схема 35.** Синтез сульфамидов **76**.

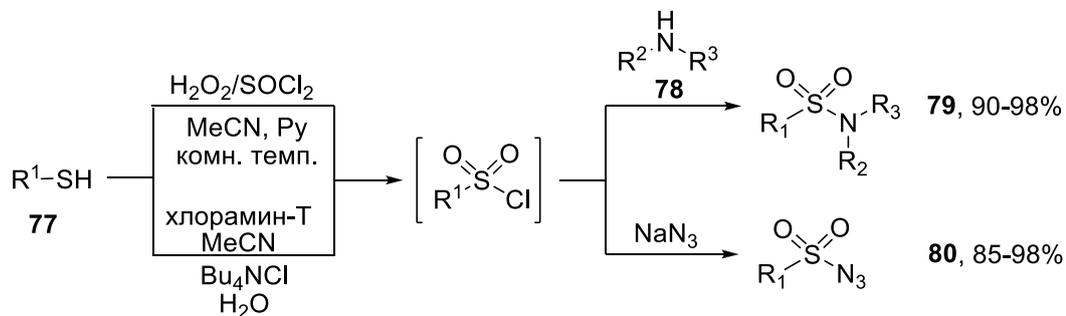
Предполагается, что в ходе реакции из ТССА генерируются электрофильные частицы (**A**, **B**, **C** или HOCl). Последовательное окисление двух атомов серы в дисульфиде **73** приводит к интермедиату **D**, который быстро изомеризуется в тиосульфат **E**. На завершающей стадии из **E** образуется сульфонил хлорид **F** и тиол **74**; последний окисляется в дисульфид **73** через генерирование соответствующей сульфеновой кислоты **G** (Схема 36).

Схема 36. Механизм окислительного хлорирования в присутствии ТССА.



Сульфамиды **79** были также получены из тиолов **77** и аминов **78** путем окислительного хлорирования с использованием системы  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{SOCl}_2$  [54] и хлорамина-Т. [55] Последним методом также были получены сульфонил азиды **80** (Схема 37).

Схема 37. Синтез сульфамидов **79** и сульфонил азидов **80** из тиолов **77** и аминов **78**.



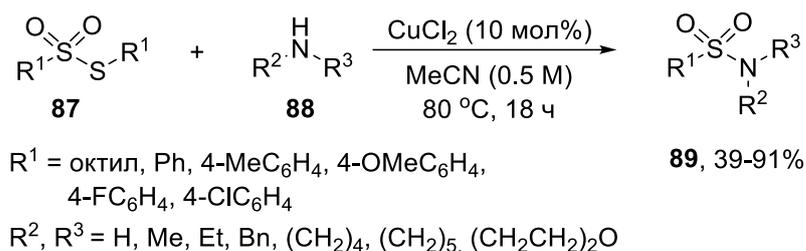
$\text{R}^1 = \text{Bu}$ , циклогексил, Ph, Bn, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ,  
4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  и др.

$\text{R}^2 = \text{H}$ , Et, Bn

$\text{R}^3 = \text{H}$ , Et, циклогексил, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ,  
2- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  и др.

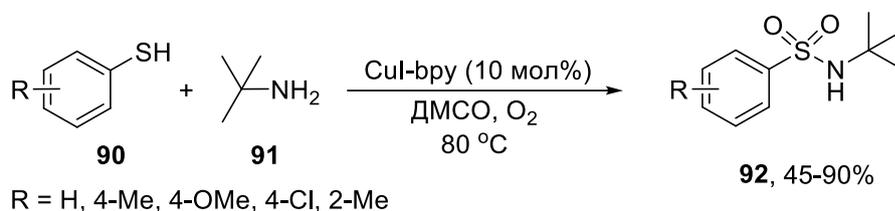


**Схема 40.** Синтез сульфамидов **89** из тиосульфатов **87** и аминов **88** под действием  $\text{CuCl}_2$ .



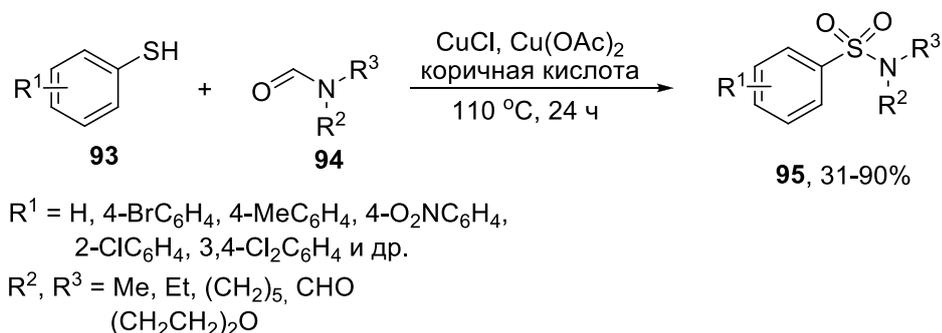
Сульфамиды различного строения **92** получены также из арил тиолов **90** и аминов **91** в присутствии иодида меди (I) и бипиридина в качестве лиганда в ДМСО в атмосфере кислорода (Схема 41). [59] Уменьшение количества катализатора позволило получить соответствующие сульфенамиды и сульфинамиды.

**Схема 41.** Синтез сульфамидов **92** взаимодействием тиолов **90** и амина **91** в присутствии  $\text{CuI}$ -bpy.



В более жестких условиях в окислительное S-N сочетание с арил тиолами **93** вступают даже замещенные формамиды **94**, которые претерпевают декарбонилирование в ходе реакции (Схема 42). [60]

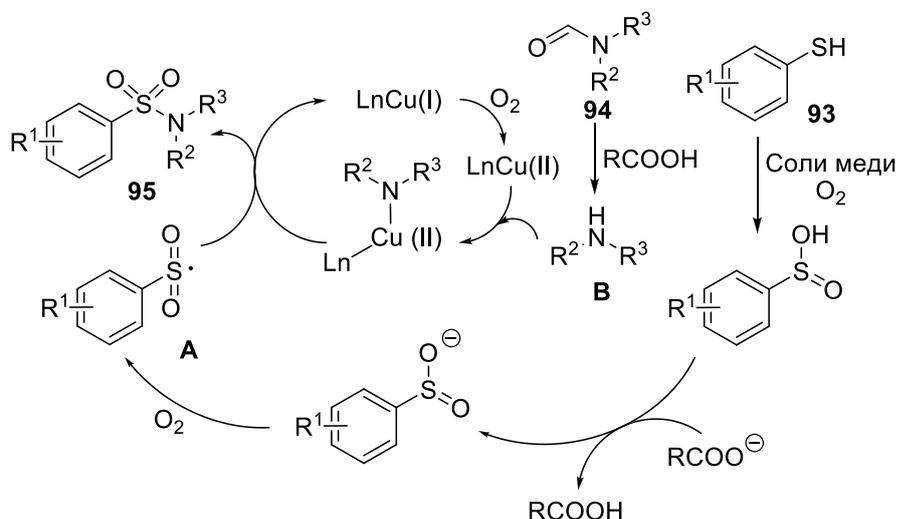
**Схема 42.** Окислительное S-N сочетание тиолов **93** с формамидами **94**.



Форманилиды, а также бензил- и пиридил- тиолы не приводят к желаемым продуктам сочетания. Процесс протекает через образование сульфонил-радикала **A** из тиола **93** под действием солей меди, кислорода воздуха и коричневой кислоты, которая также участвует в реакции декарбонилирования формамида **94**. Образующийся амин **B** реагирует с сульфонил-

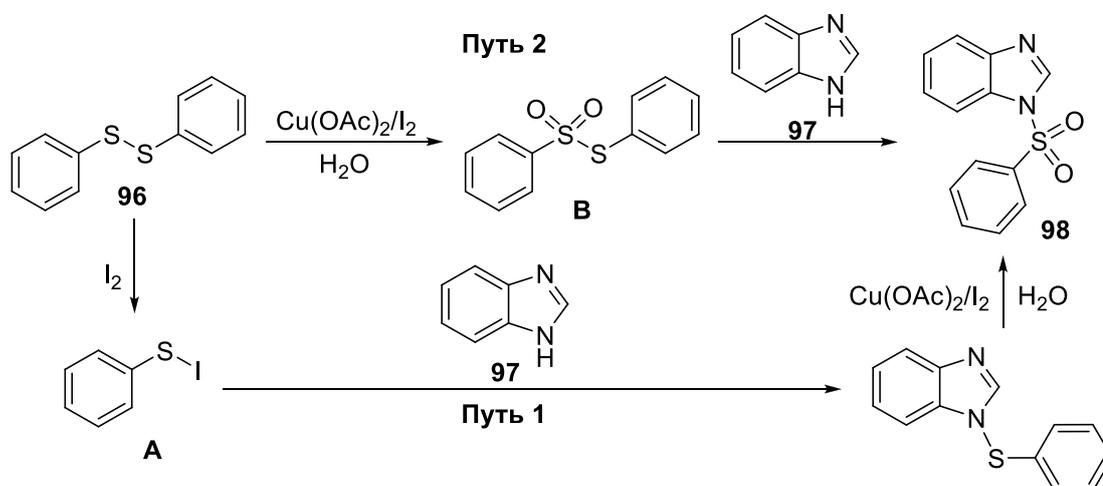
радикалом **A** в координационной сфере меди (II), приводя к целевому сульфамиду **95** (Схема 43).

Схема 43. Предполагаемый путь образования сульфамидов **95**.



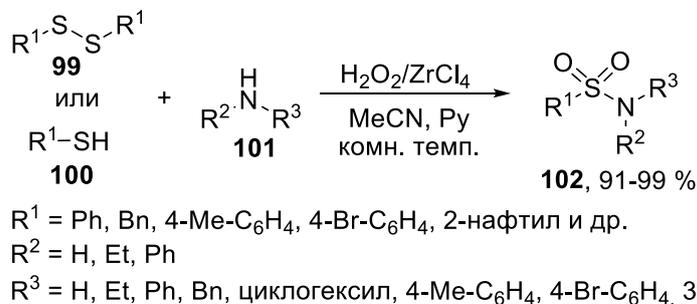
Сульфонирование бензимидазолов **97** было осуществлено с использованием арил- и алкилдисульфидов **96** под действием системы  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ . [61] С помощью контрольных экспериментов было показано, что возможно два пути протекания этого процесса: образование сульфенилиодида **A** из дисульфида **96** и иода, последующее сульфенилирование бензимидазола **97** и дальнейшее окисление под действием  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$  (путь 1) или образование из дисульфида **96** тиосульфата **B** в присутствии  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с последующим сульфенилированием бензимидазола **97**, сопровождающимся отщеплением молекулы арилтиола (путь 2) (Схема 44).

Схема 44. Сульфенилирование бензимидазола **97** дисульфидом **96**.



Для синтеза сульфамидов **102** из дисульфидов **99** или тиолов **100** или и аминов **101** была использована также система  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZrCl}_4$ . [62] В реакцию вступают алифатические и ароматические амины **101** как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами; выход сульфамидов **102** превышает 90% (Схема 45).

**Схема 45.** Синтез сульфамидов **102** под действием системы  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZrCl}_4$ .



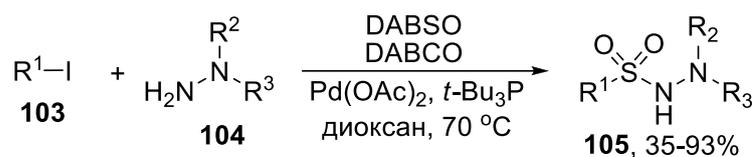
Следует также упомянуть синтез 1-сульфонил гидразин-1,2-азодикарбоксилатов из арил тиолов и азодикарбоксилатов. На первом этапе происходит присоединение арилтиолов по  $\text{N}=\text{N}$  связи с образованием 1-сульфенил гидразин-1,2-азодикарбоксилатов, которые далее окисляются *m*-CPBA. [63] В одну стадию 1-сульфонил гидразин-1,2-азодикарбоксилаты были также получены из сульфиновых кислот [64] и их солей [65], а также сульфенил хлоридов. [66]

Еще одним примером присоединения по  $\text{N}=\text{N}$  связи является фотоиндуцированное метилирование-сульфонилирование азобензолов диметилсульфоксидом. В качестве окислителя была использована перекись водорода, а катализатором служил сульфат железа (II), добавление дополнительного фотокатализатора не требовалось. В реакцию успешно вступали азобензолы, содержащие как донорные, так и акцепторные группы, выход целевых продуктов достигал 86%. Попытки использования дифенилсульфоксида и дибутилсульфоксида вместо ДМСО не привели к желаемым продуктам сочетания. [67]

### 1.3. Реакции внедрения $\text{SO}_2$ в синтезе сульфенил гидразидов и сульфамидов

DABSO (устойчивый комплекс DABCO с двумя молекулами  $\text{SO}_2$ ) является удобным источником  $\text{SO}_2$  фрагмента для введения в органические молекулы. В реакциях S-N сочетания DABSO в качестве источника  $\text{SO}_2$  использовали, в основном, в синтезе *N*-замещенных сульфенил гидразидов (*N*-аминосульфамидов). Впервые DABSO для этой цели был применен для получения *N*-замещенных сульфенил гидразидов **105** из арил иодидов **103** и гидразинов **104** под действием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , *t*-Bu<sub>3</sub>P и DABCO в качестве основания (Схема 46). [68, 69]

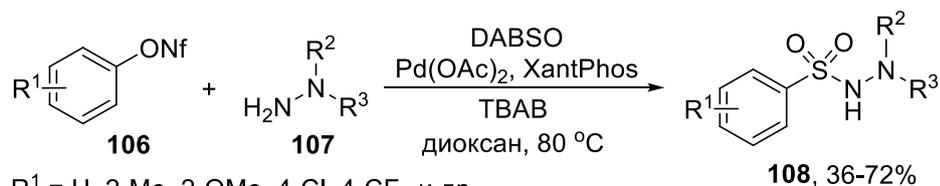
**Схема 46.** Получение сульфонил гидразидов **105** взаимодействием иодидов **103**, гидразинов **104** и DABSO.



$\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-OH C}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-тиофенил}, 2\text{-нафтил}$  и др.  
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}, \text{Bn}$  и др.

Похожий процесс реализован исходя из арил-нонафлатов (нонафторбутансульфонатов, Nf) **106** — очень реакционноспособных псевдогалогенидов. В результате их взаимодействия с гидразинами **107** и DABSO под действием Pd(OAc)<sub>2</sub>/XantPhos и TBAB в диоксане были получены *N*-замещенные сульфонил гидразиды **108** с выходом от 36 до 72% (Схема 47). [70]

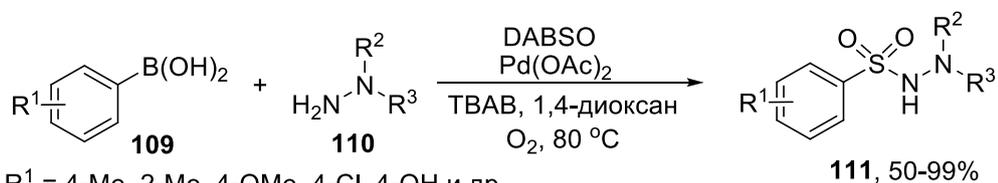
**Схема 47.** Синтез сульфонил гидразидов **108**.



$\text{R}^1 = \text{H}, 2\text{-Me}, 2\text{-OMe}, 4\text{-Cl}, 4\text{-CF}_3$  и др.  
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Bn}$

Синтез сульфонил гидразидов **111** был успешно осуществлен также из бороновых кислот **109**, гидразинов **110** и DABSO в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>и TBAB. Реакция протекала в атмосфере кислорода, который служил реокислителем палладия (0) в палладий (II) (Схема 48). [71]

**Схема 48.** Реакция бороновых кислот **109**, гидразинов **110** и DABSO, приводящая к сульфонил гидразидам **111**.



$\text{R}^1 = 4\text{-Me}, 2\text{-Me}, 4\text{-OMe}, 4\text{-Cl}, 4\text{-OH}$  и др.  
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

Была продемонстрирована возможность использования кремниевых соединений на примере триэтоксисиланов и диэтоксидиарилсиланов **112** в синтезе *N*-замещенных сульфонил гидразидов **114**. Данным методом был получен широкий структурный ряд *N*-замещенных

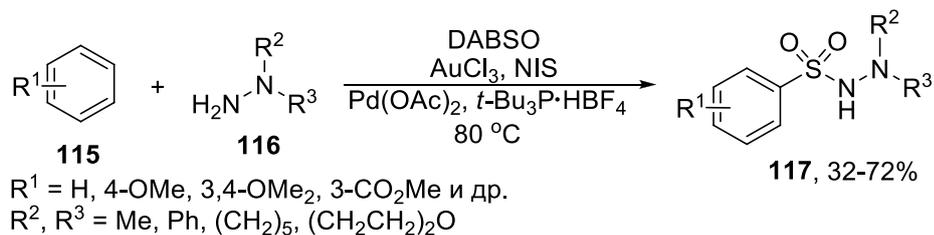
сульфонил гидразидов **114** с выходом от умеренного до высокого, наилучший результат был достигнут в диоксане (Схема 49). [72]

**Схема 49.** Синтез сульфонил гидразидов **114** из силанов **112**, гидразинов **113** и DABSO.



Наконец, система AuCl<sub>3</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub>, которые отвечают соответственно за C-H функционализацию и последующий процесс аминосульфонилирования, позволяет получить сульфонил гидразиды **117** непосредственно из аренов **115**, [73] при этом добавление *N*-иодсукцинимиды (NIS) в отличие от NBS существенно улучшает выход целевого продукта (Схема 50).

**Схема 50.** Аминосульфонилирование аренов **115** гидразинами **116**.



Другой подход к *N*-замещенным сульфонил гидразидам основан на разложении диазониевых солей и перехвате фенильного радикала SO<sub>2</sub> с образованием сульфонил радикала. Синтез сульфонил гидразидов **120** исходя из тетрафторборатов арилдиазония **118** не требует применения катализаторов и протекает при комнатной температуре в течение 10 минут (Схема 51). [74]

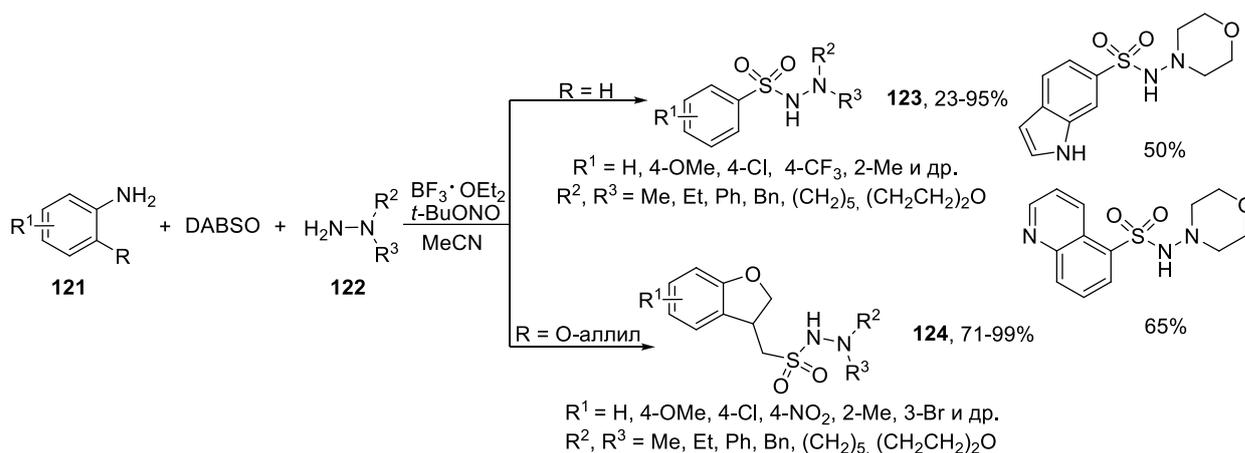
**Схема 51.** Использование диазониевых солей **118** в синтезе сульфонил гидразидов **120**.



Попытки синтеза сульфамидов с использованием обнаруженного превращения не увенчались успехом. Исходя из экспериментальных данных и теоретических расчетов, авторы предложили радикальный путь этого процесса.

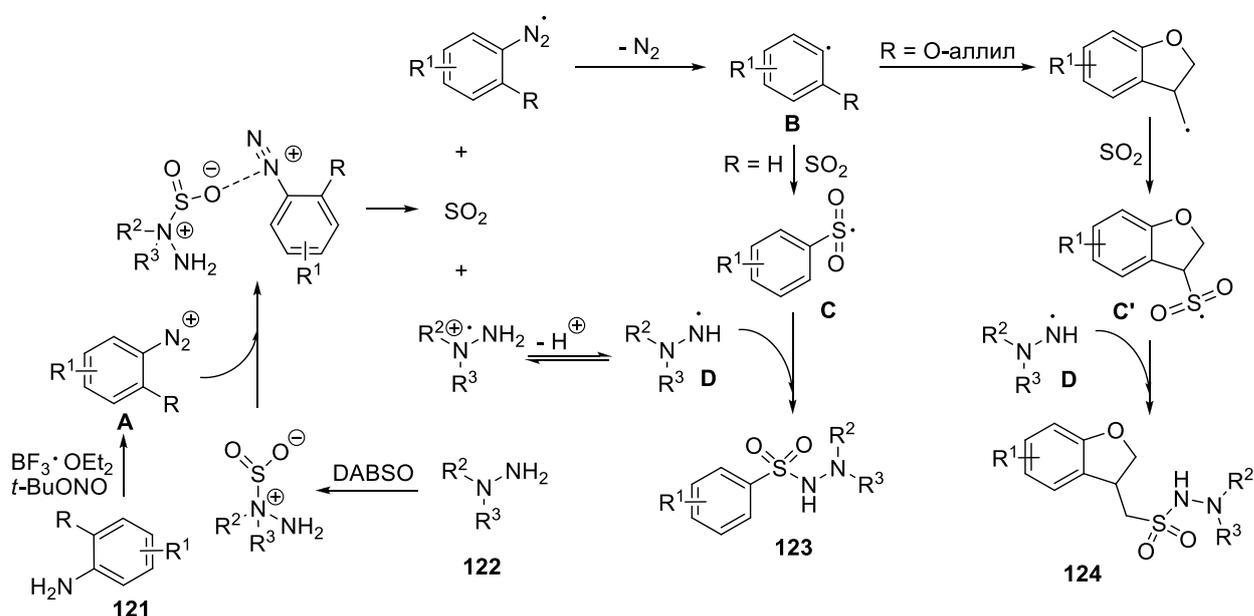
Предложены способы генерации диазониевых солей *in situ* из соответствующих анилинов **121** под действием система *t*-BuONO/ BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (Схема 52). [75, 76]

Схема 52. Получение сульфонил гидразидов **123** и **124**.



Под действием *t*-BuONO из анилина **121** образуется арилдиазониевая соль **A**, являющаяся источником фенильного радикала **B**, который перехватывается SO<sub>2</sub> с образованием сульфонил радикала **C** или **C'**. Взаимодействие последнего с гидразин радикалом **D**, генерирующимся из гидразина **122** приводит к образованию конечного продукта окислительного сочетания **123** или **124** (Схема 53).

Схема 53. Предполагаемый путь образования сульфонил гидразидов **123** и **124**.



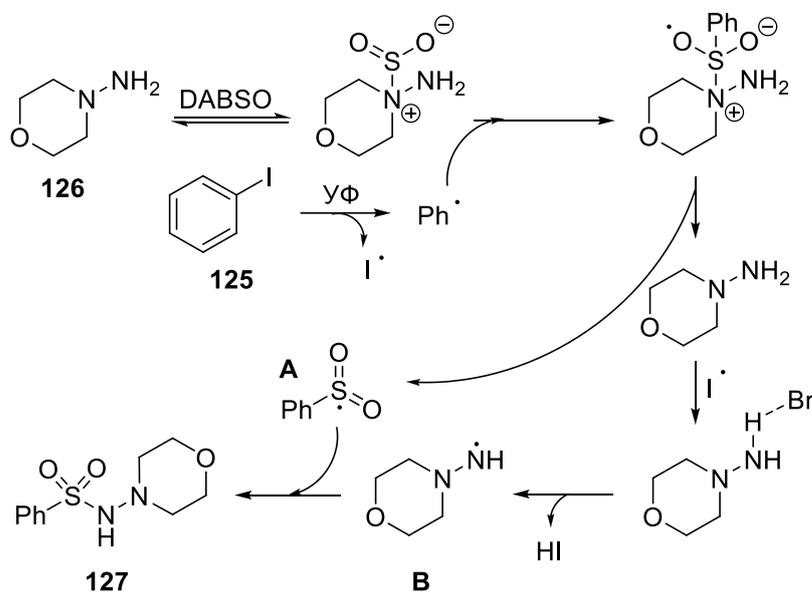
Широкий ряд сульфонил гидразидов **127** из арил- и алкил-бромидов **125**, DABSO и гидразинов **126** синтезирован под действием УФ-света, причем добавление TBAI существенно улучшило выход целевых продуктов (Схема 54). [77]

**Схема 54.** Получение сульфонил гидразидов **127** под действием УФ-света.



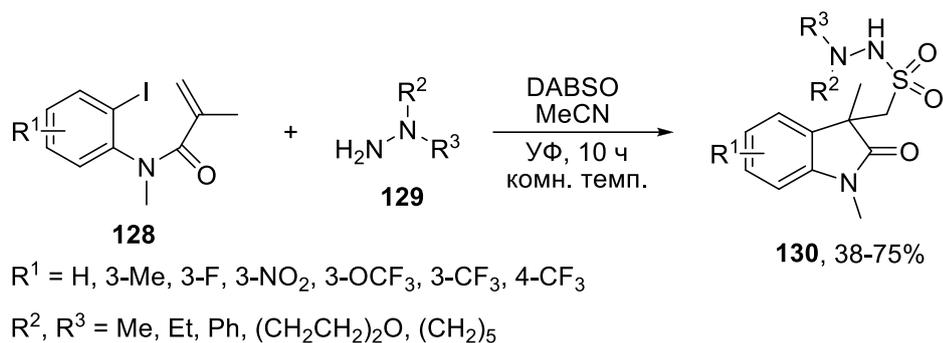
С помощью дополнительных экспериментов и квантово-химических расчетов было показано, что реакция протекает через рекомбинацию возникающих под действием УФ света сульфонил- и гидразин-радикалов **A** и **B** соответственно. Наличие иод-радикала, образующегося из TBAI, способствует образованию гидразин-радикала **B** и его последующему взаимодействию с сульфонил-радикалом **A** (Схема 55).

**Схема 55.** Возможный путь образования сульфонил гидразидов **127**.



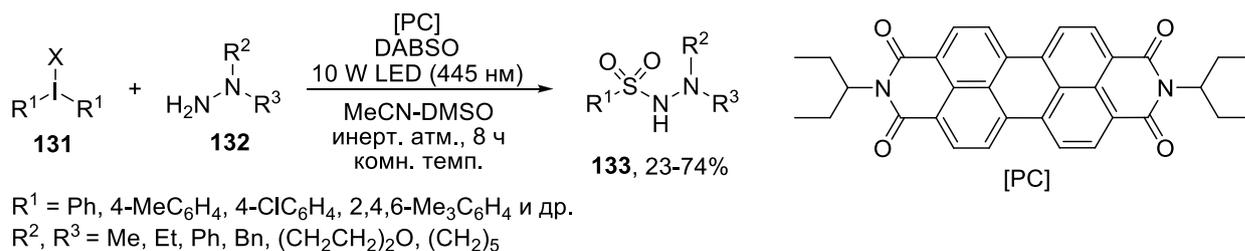
Эти же авторы в аналогичных условиях осуществили радикальную циклизацию *N*-(2-иодфенил)-*N*-метилметакриламидов **128** с DABSO и *N*-замещенными гидразинами **129** с образованием (2-оксоиндолин-3-ил)-метансульфогидазидов **130** (Схема 56). [78]

**Схема 56.** Синтез сульфонил гидразидов **130** из *N*-(2-иодфенил)-*N*-метилметакриламидов **128**, гидразинов **129** и DABSO.



*N*-замещенные сульфонил гидразиды **133** были синтезированы также из диарилиодониевых солей **131**, DABSO и гидразинов **132** под действием видимого света (фотокатализатор – периленовый краситель) (Схема 57). [79]

**Схема 57.** Синтез сульфонил гидразидов **133**, катализируемый видимым светом.



Процесс протекает через генерацию арильного радикала из диарилиодониевой соли **131** и его последующее взаимодействие с аддуктом  $\text{SO}_2$  и гидразина с образованием целевого сульфонил гидразида **133**.

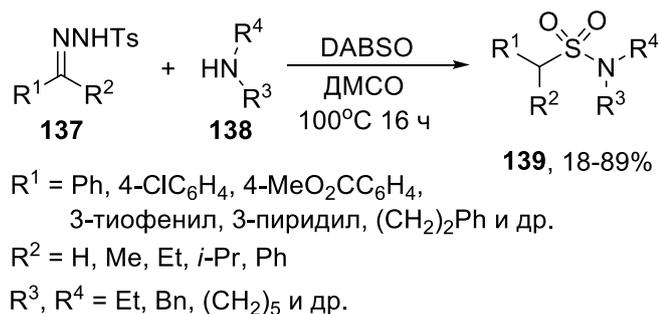
Стоит упомянуть также многокомпонентную реакцию аминсульфонилирования-фторирования с участием алкинов **134**, гидразинов **135** и реагента Togni в качестве источника  $\text{CF}_3$ -группы. Процесс применим для широкого ряда алкинов **134** и гидразинов **135** и не требует использования катализатора (Схема 58). [80]

**Схема 58.** Получение сульфонил гидразидов **136** с использованием многокомпонентной реакцией алкинов **134**, гидразинов **135** и реагента Togni.



Реже DABSO применяется в качестве источника  $\text{SO}_2$  в синтезе сульфамидов. Так, Для синтеза сульфамидов **139** были использованы тозил гидразоны различного строения **137**, алифатические амины **138** и DABSO; ароматические амины в данную реакцию не вступают (Схема 59). Также показана возможность *one-pot* синтеза сульфамидов **139** из кетонов и аминов **138**. [81]

**Схема 59.** Реакция тозил гидразонов **137**, аминов **138** и DABSO, приводящая к образованию сульфамидов **139**.



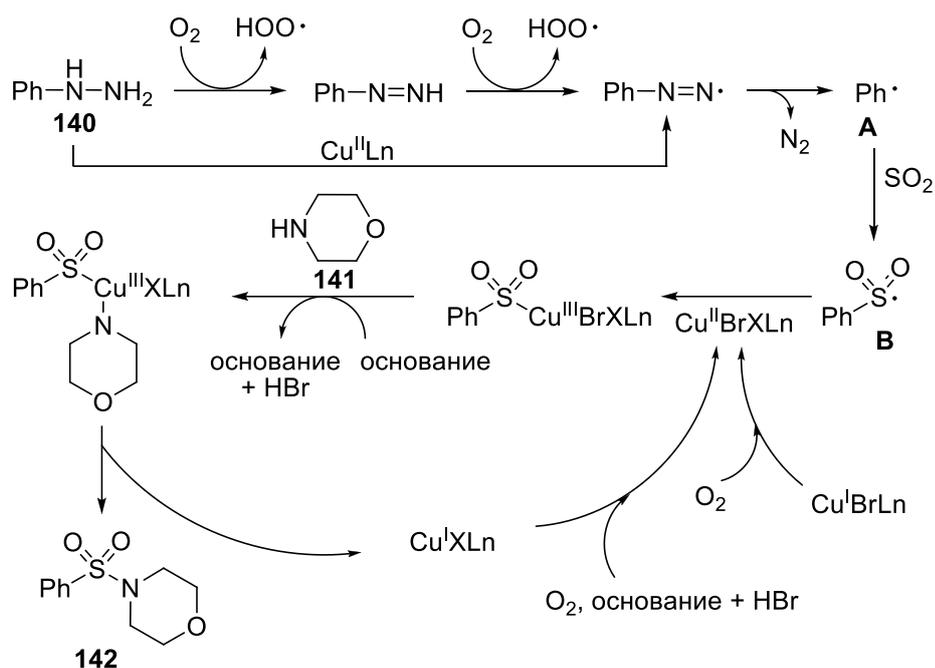
Арилгидразины **140** вступают в реакцию сочетания с DABSO и аминами **141** в присутствии  $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$  на воздухе (Схема 60). [82]

**Схема 60.** Синтез сульфамидов **142** из гидразинов **140**, аминов **141** и DABSO.



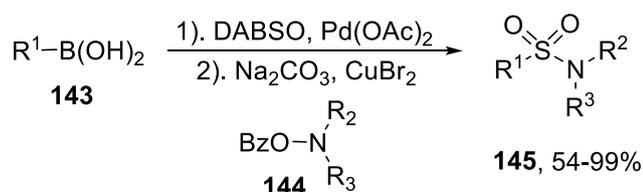
Область применения реакции в этом случае также ограничена линейными и циклическими алифатическими аминами; анилин и пиррол целевых продуктов S-N сочетания не образуют. Реакция протекает через генерацию C-центрированного арил радикала **A** из гидразина **140** под действием кислорода воздуха, который перехватывается  $\text{SO}_2$  с образованием сульфонил радикала **B**. На следующем этапе образующийся радикал **B** взаимодействует с амином **141** в координационной сфере Cu (III) с образованием сульфамида **142** (Схема 61).

**Схема 61.** Предполагаемый путь образования сульфамидов **142**.



Широкий ряд сульфамидов **145** получен при *one-pot* сульфонилировании бороновых кислот **143**, катализируемым палладием и электрофильном аминировании, катализируемым медью (Схема 62). [83]

**Схема 62.** Получение сульфамидов **145** *one-pot* сульфонилированием бороновых кислот **143** и электрофильном аминированием.



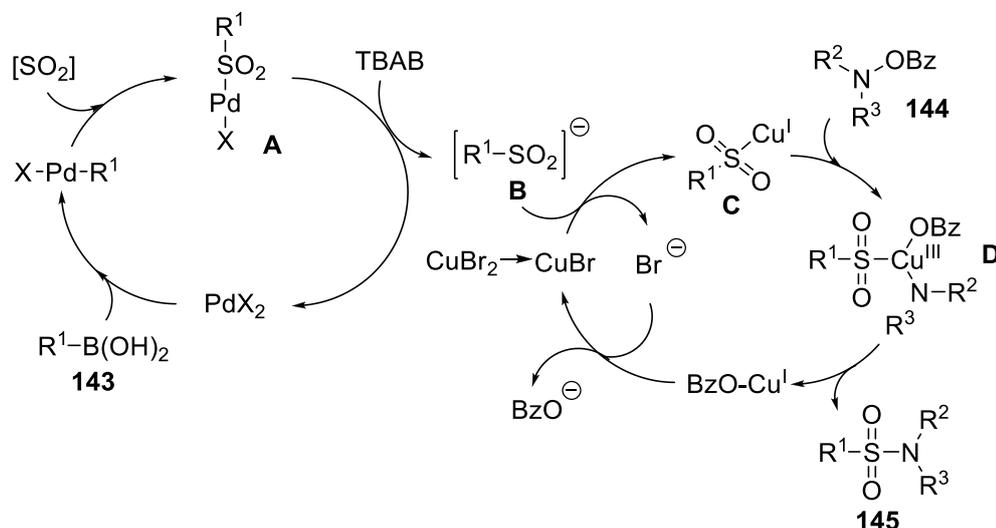
$\text{R}^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 2\text{-нафтил}, 3\text{-тиофенил}, 1\text{-циклогексил}$  и др.

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NBoc}$  и др.

Этот процесс имеет довольно сложный механизм. На первой стадии частицы Pd (II) взаимодействуют с арил бороновой кислотой **143** с последующим внедрением SO<sub>2</sub> и образованием палладиевых частиц **A**, которые в присутствии ТВАВ превращаются в сульфинат-анионы **B**. На следующей стадии происходит образование Cu(I)-интермедиата **C**. Окислительное присоединение *O*-бензоил гидроксилamina **144** приводит к генерации Cu(III) интермедиата **D**, из которого путем восстановительного элиминирования образуется целевой

сульфамид **145** и  $\text{BzO-CuI}$ .  $\text{CuBr}$  регенерируется из  $\text{BzO-CuI}$ , завершая тем самым каталитический цикл аминирования (Схема 63).

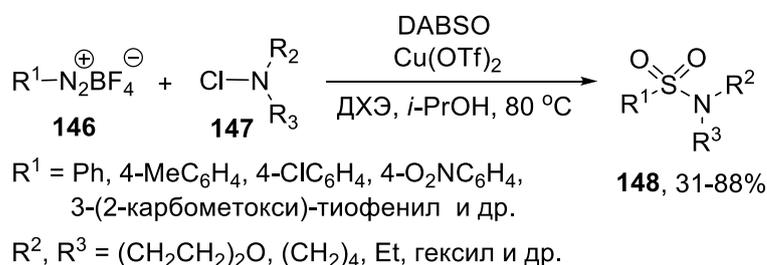
**Схема 63.** Возможный путь образования сульфамидов **145**.



Эта же система Pd(II)/Cu(II) позволила провести сульфонилирование-аминирование иодаренов и получить широкий ряд сульфамидов с выходом от 40 до 91%. [84] Механизм этого превращения аналогичен описанному выше. [83]

Сульфамиды различного строения **148** синтезировали также из тетрафторборатов арилдиазония **146**, *N*-хлораминов **147** и DABSO под действием трифлата меди (II) в инертной атмосфере. Целевые продукты **148** были получены с выходом от умеренного до высокого (Схема 64). [85]

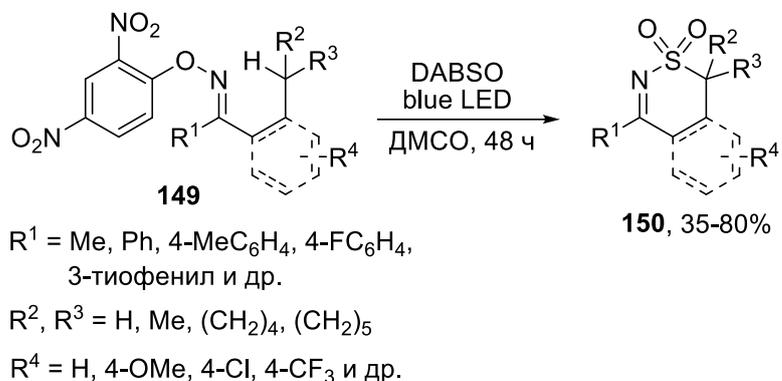
**Схема 64.** Синтез сульфамидов **148** из тетрафторборатов арилдиазония **146**, *N*-хлораминов **147** и DABSO под действием трифлата меди (II).



Внутримолекулярное аминосульфонилирование *O*-арилоксимов **149** с образованием 5,6-дигидро-4Н-1,2-тиазин 1,1-диоксидов **150** было осуществлено под действием видимого света без использования фотокатализаторов (Схема 65). Эта методология также применима для

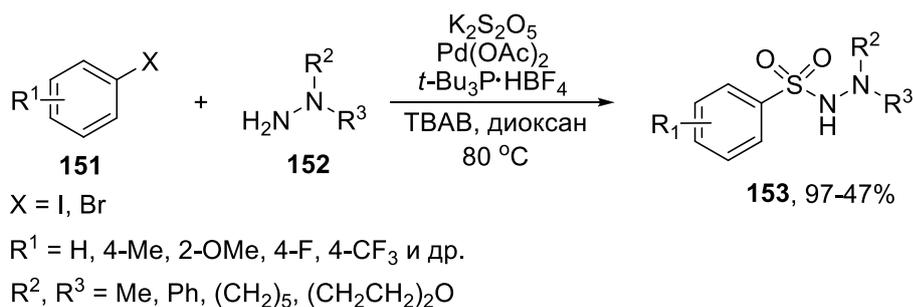
получения 1*H*-бензо[*d*][1,2]тиазин 2,2-диоксидов. Ключевой стадией процесса является образование *N*-радикала при взаимодействии *O*-арилоксимов **149** с DABSO под действием видимого света. [86]

**Схема 65.** Внутримолекулярное аминсульфонилирование *O*-арилоксимов **149**.



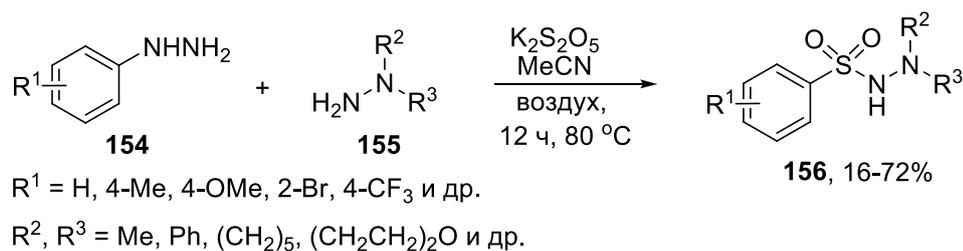
Другим удобным аналогом газообразного  $\text{SO}_2$  является метабисульфит калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Возможность его использования в реакциях аминсульфонилирования впервые была продемонстрирована на примере реакции арил галогенидов **151** и гидразинов **152**, катализируемой палладием; выход целевого продукта **153** зависит от количества используемого фосфинового лиганда (Схема 66). [87]

**Схема 66.** Использование  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в синтезе сульфонил гидразидов **153** из арил галогенидов **151** и гидразинов **152**.



Привлекательным выглядит метод синтеза *N*-замещенных сульфонил гидразидов **156** из двух различных гидразинов (ароматического **154** и алифатического **155**) и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Процесс протекает на воздухе и не требует применения переходных металлов и лигандов; целевые соединения **156** были получены с высоким выходом (Схема 67). Дополнительные эксперименты показали, что реакция имеет радикальный характер. [88]

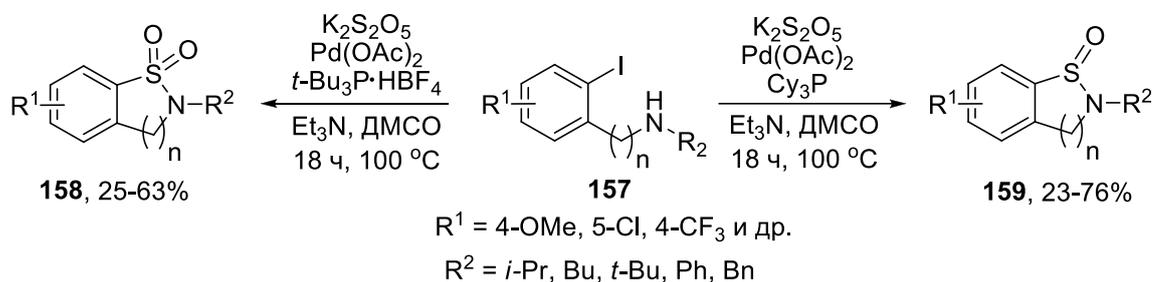
**Схема 67.** Синтеза сульфонил гидразидов **156** из двух различных гидразинов **154** и **155** и  $K_2S_2O_5$ .



Также с  $K_2S_2O_5$  в качестве источника  $SO_2$  был реализован фотокаталитический синтез *N*-замещенных сульфонил гидразидов с выходом 23-74%. [79]

При внутримолекулярном аминсульфониловании с использованием  $K_2S_2O_5$  могут быть селективно с высоким выходом получены сульфамиды **158** или сульфинамиды **159** (Схема 68). Исследование механизма показало, что в ходе реакции изначально образуются сульфинамиды **159**, которые *one-pot* переходят в сульфамиды **158** под действием системы  $I_2/\text{DMCO}$ . [89]

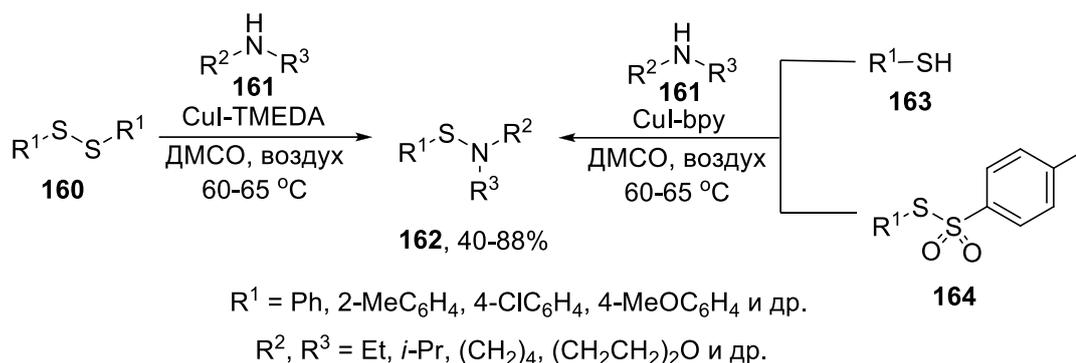
**Схема 68.** Внутримолекулярное аминсульфонилование с использованием  $K_2S_2O_5$ .



## 1.4. Синтез сульфенамидов и сульфинамидов

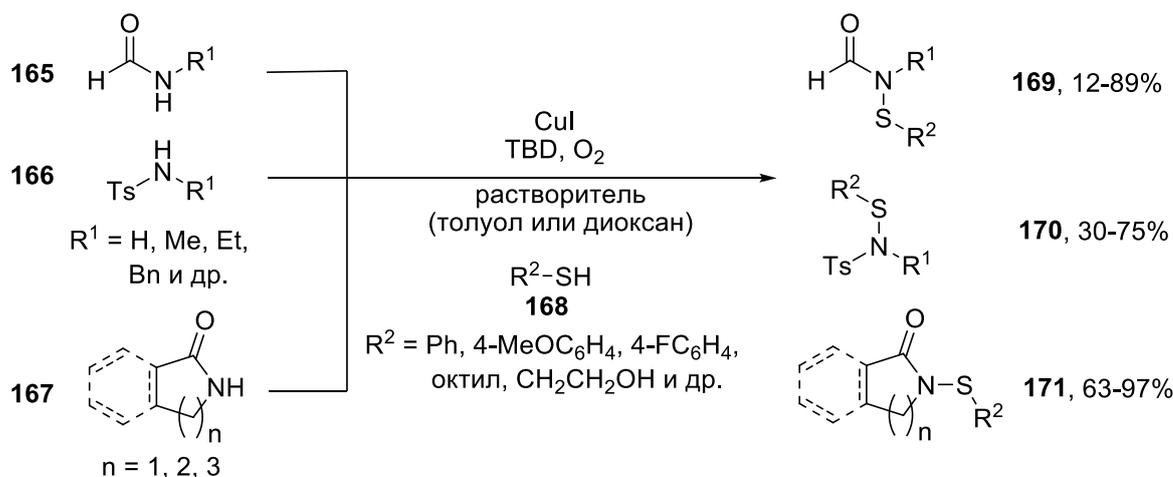
Окислительное S-N сочетание в синтезе сульфенамидов **162** из дисульфидов **160** и аминов **161** было успешно реализовано под действием солей меди в присутствии TMEDA и брутто лигандов. [90] Автором был также предложен вариант синтеза сульфенамидов **162** с использованием в качестве S-реагентов тиолов **163** [59] и тиосульфонов **164** (Схема 69). [91]

**Схема 69.** Окислительное S-N сочетание дисульфидов **160** и аминов **161** для синтеза сульфенамидов **162**.



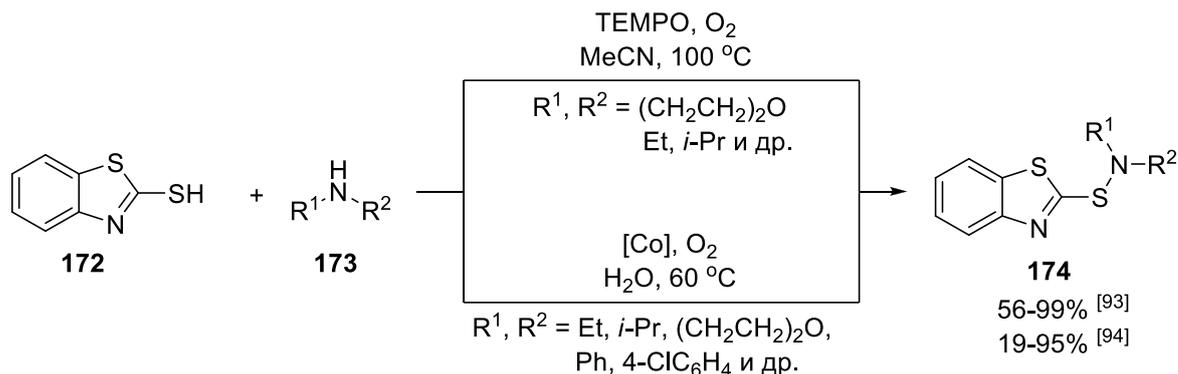
*N*-Ацил и *N*-сульфонил сульфенамиды **169-171** получены из тиолов **168** и амидов различного строения **165-167** с использованием системы CuI/1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (TBD) в атмосфере кислорода (Схема 70). [92]

**Схема 70.** Синтез *N*-ацил и *N*-сульфонил сульфенамидов **169-171** из тиолов **168** и амидов **165-167**



Описано также окислительное S-N сочетание 2-меркаптобензотиазола **172** и алифатических аминов **173** с выходом 56-99%, в котором окислителем выступал кислород, а катализатором – TEMPO. [93] В качестве катализатора был также использован фталоцианин-тетра-натрий сульфонат кобальта (II), при этом выход целевых продуктов составил 19-95%. Важным преимуществом метода является возможность регенерации и повторного использования катализатора (Схема 71). [94]

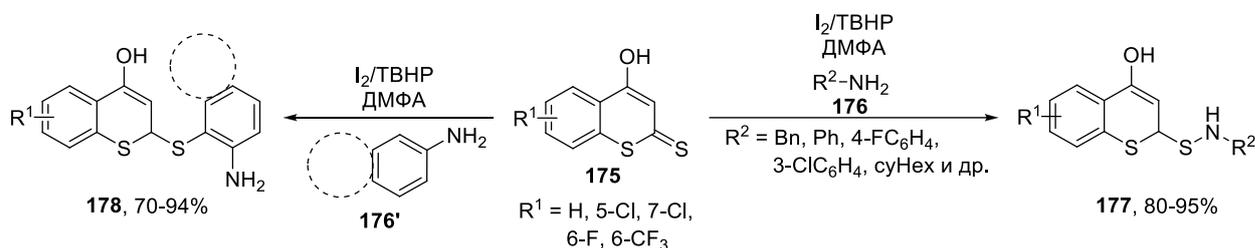
**Схема 71.** Взаимодействие 2-меркаптобензотиазола **172** и алифатических аминов **173**.



Был разработан метод S-функционализации 4-гидроксидитиокумаринов **175** с образованием соответствующих сульфенамидов **177** под действием системы  $\text{I}_2/\text{ТВНР}$  в ДМФА.[95]. В реакцию успешно вступали как алифатические амины **176**, так и анилины, однако при использовании конденсированных ароматических аминов **176'** наблюдалось образование исключительно продуктов C-тиолирования **178** (Схема 72).

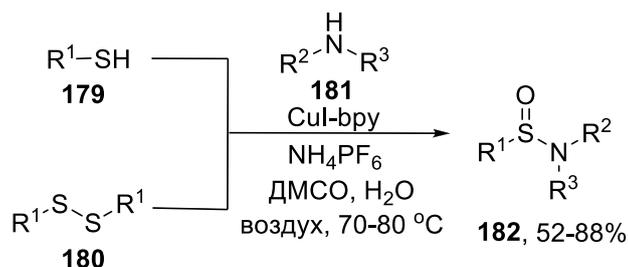
**Схема 72.** S-функционализация 4-гидроксидитиокумаринов **175**

под действием системы  $\text{I}_2/\text{ТВНР}$ .



Сульфенамиды **182** образуются на воздухе из тиолов **179** или дисульфидов **180** и аминов **181** при использовании системы  $\text{Cu(I)/bpy}$  в ДМСО и добавки  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  и воды в качестве соразтворителя (Схема 73). [96]

**Схема 73.** Синтез сульфенамидов **182** при использовании системы  $\text{Cu(I)/bpy}$ .



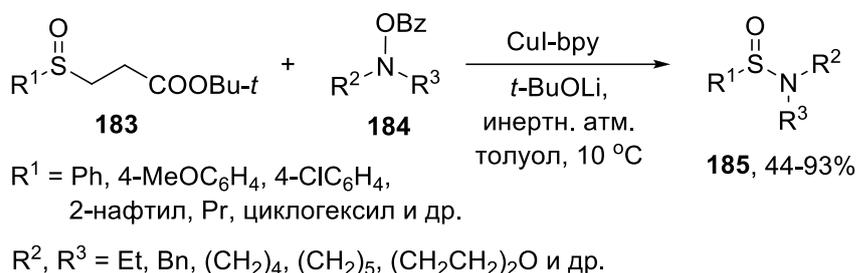
$\text{R}^1 = \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-нафтил и др.}$   
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Et, } (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O и др.}$

Механизм этих медь-катализируемых процессов имеет довольно сложный характер: реакция протекает в координационной сфере меди. Во всех случаях первоначально образуется сульфенамид, который на воздухе может претерпевать дальнейшее окисление. При добавлении в реакционную смесь  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  и воды процесс можно остановить на стадии получения сульфинамида **182**.

По действием системы  $\text{CuI-bpy}$  также были получены сульфинамиды **185** из трет-бутиловых эфиров  $\beta$ -сульфиниловых кислот **183** и *N*-бензоилоксиаминов **184** (Схема 74). [97]

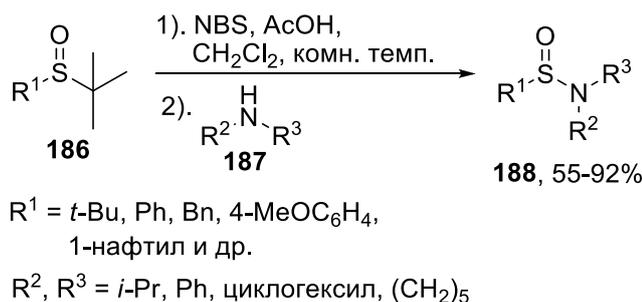
**Схема 74.** Получение сульфинамидов **185** из трет-бутиловых эфиров

$\beta$ -сульфиниловых кислот **183** и *N*-бензоилоксиаминов **184**



Для синтеза сульфинамидов **188** были использованы трет-бутил сульфоксиды **186** и алифатические и ароматические амины **187**; процесс протекал под действием NBS в  $\text{AcOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Схема 75). [98]

**Схема 75.** Синтез сульфинамидов **188** под действием NBS.



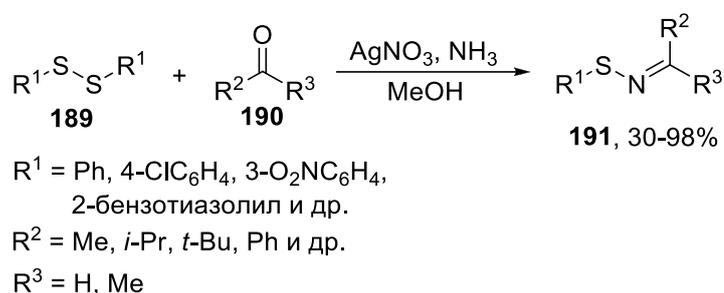
Реакция начинается с нуклеофильной атаки сульфоксида **186** на NBS с образованием сульфинил бромида и изобутилена. Далее происходит нуклеофильная атака амина **187** на сульфинил бромид с образованием целевого сульфинамида **188**.

## 1.5. Синтез сульфенилиминов

*N*-сульфенилимины или тио-оксимы широко применяются в синтезе β-лактамов [99, 100] и в качестве доноров H<sub>2</sub>S. [101] Хиральные *N*-сульфенилимины также используются в асимметрическом синтезе в качестве источников хиральности. [102, 103]

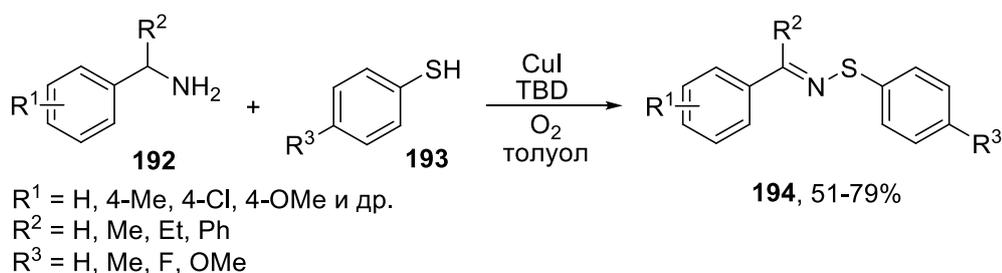
Впервые сульфенилимины **191** были получены Davis и сотр. во второй половине XX века из дисульфидов **189**, карбонильных соединений **190** и аммиака под действием нитрата серебра (Схема 76). [104, 105]

**Схема 76.** Первый пример синтеза сульфенилиминов **191** из дисульфидов **189**, карбонильных соединений **190** и аммиака.



В дальнейшем были разработаны более удобные синтезы сульфенилиминов. Был предложен простой метод синтеза сульфенилиминов **194** из аминов **192** и тиолов **193** под действием системы CuI/O<sub>2</sub>/основание. Целевые сульфенилимины **194** были получены с выходом от 51 до 82%; максимальный выход достигнут с 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]-дец-5-еном (TBD) (Схема 77). В качестве S-компонентов помимо тиолов **193** могут быть использованы дисульфиды. Важным преимуществом обнаруженного метода является отсутствие продуктов перекисления атома серы. [106]

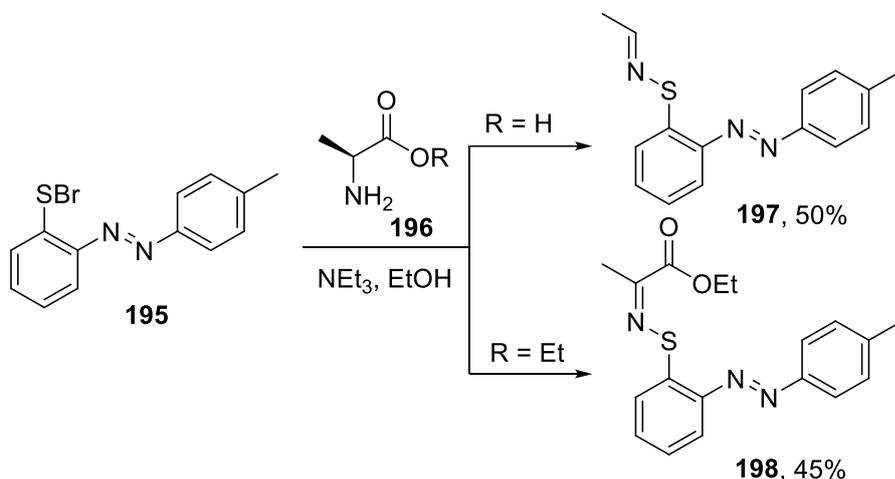
**Схема 77.** Синтез сульфенилиминов **194** из аминов **192** и тиолов **193** под действием системы CuI/O<sub>2</sub>/основание.



Аналогичный процесс взаимодействия аминов и дисульфидов с образованием сульфенилиминов реализован в гетерогенном варианте; [107] в качестве катализатора были использованы металл-органические каркасы (MOF) на основе меди. После окончания реакции катализатор может быть легко отделен от реакционной смеси простым фильтрованием и использован повторно как минимум 5 раз без существенной потери выхода целевого сульфенилимина.

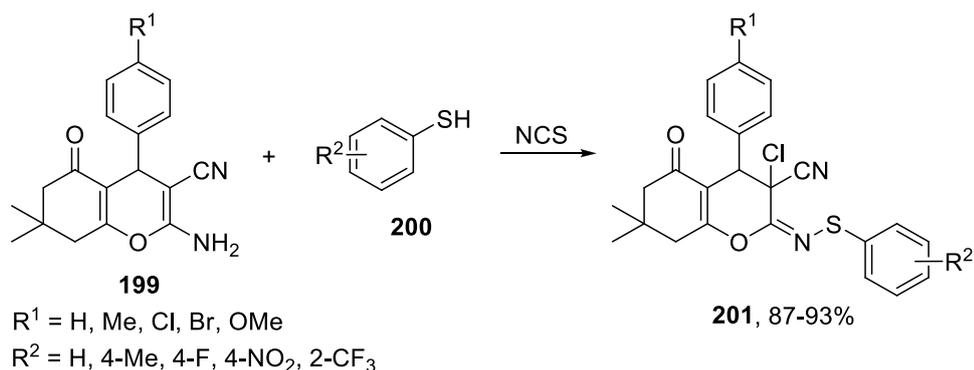
Частным случаем образования *N*-сульфенилиминов является окисление аланина и его этилового эфира **196** с помощью 4'-метилазобензол-2-сульфенил бромида **195** в водном растворе при комнатной температуре (Схема 78). [108]

**Схема 78.** Окисление аланина и его этилового эфира **196** с помощью 4'-метилазобензол-2-сульфенил бромида **195**.



Описано также получение соединений с сульфенилиминным фрагментом **201** из производных 2-аминопирана **199** и тиофенола **200** под действием *N*-хлорсукцинимид (Схема 79). [109]

**Схема 79.** Взаимодействие производных 2-аминопирана **199** и тиофенола **200** под действием *N*-хлорсукцинимид.

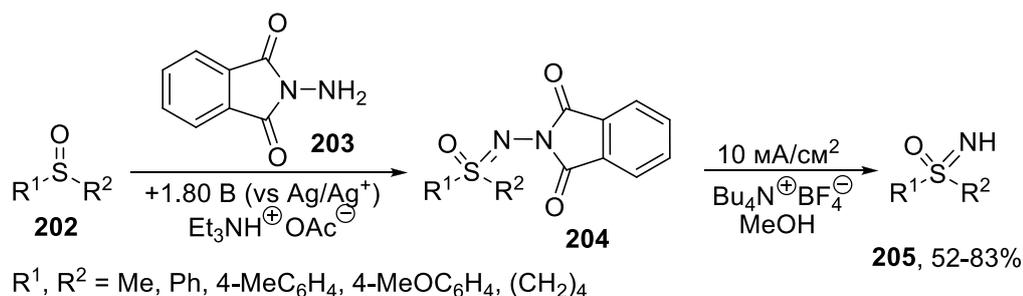


## 1.6. Синтез сульфоксиминов и их производных

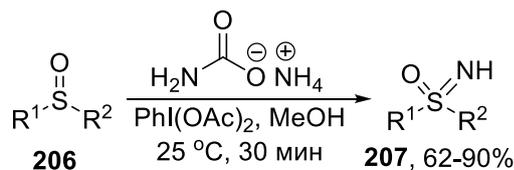
Химия сульфоксиминов берет свое начало в 50-х годах прошлого столетия, когда Whitehead и Bentley получили первые примеры сульфоксиминов. [110, 111] Позже было показано, что сульфоксимины обладают различными видами биологической активности: гербицидной, [112] противоопухолевой, [113] антитромботической. [114] Особенности строения сульфоксиминов, такие как наличие в их молекуле нуклеофильного и основного атома азота, кислых  $\alpha$ -протонов, а также асимметрического атома серы, делают возможным образование соседних с ней стабильных карбанионов, и как следствие облегчают образование С-С связи с С-электрофилами, а также делают сульфоксиминовую группу хорошим нуклеофугом, что позволяет активно использовать такие соединения в асимметрическом синтезе. Перспективы применения сульфоксиминов в современном органическом синтезе обуславливают бурное развитие их химии в последние десятилетия.

Основным способом получения сульфоксиминов является перенос имино-группы на сульфоксиды. [115-118] Широкий ряд сульфоксиминов различного строения **205** был получен из сульфоксидов **202** электрохимическим способом, при этом источником азота служил *N*-аминофталимид **203**. На первой стадии процесса происходило электрохимическое введение иминофталимидной группы, а на второй — снятие фталимидной защиты в среде метанола с образованием свободного сульфоксимиона (Схема 80). [119]

**Схема 80.** Электросинтез сульфоксиминов **205** из сульфоксидов **202** и *N*-аминофталимида **203**.



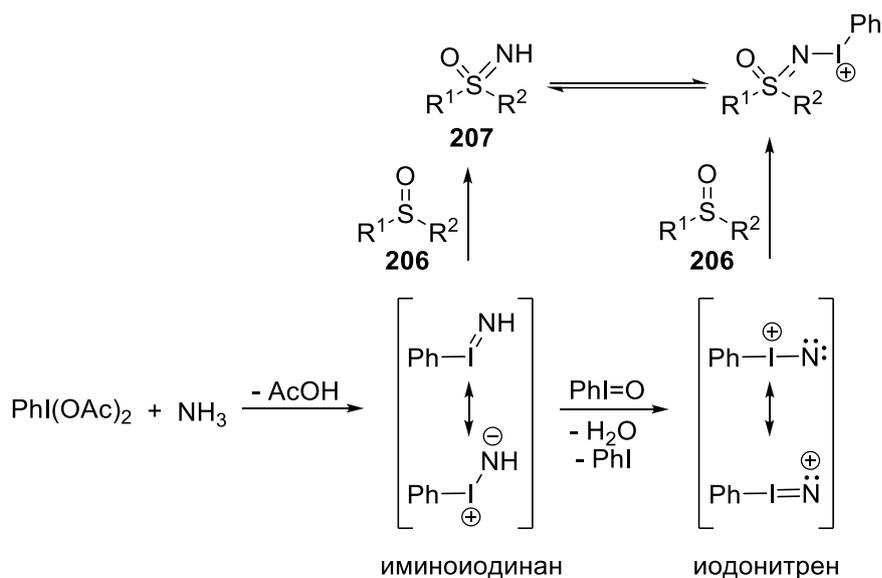
Впоследствии для синтеза сульфоксиминов в качестве окислителя чаще всего использовали фенилиодозодиацетат. Так, широкий ряд как алифатических, так и ароматических сульфоксиминов **207** с выходом от умеренного до высокого был получен из сульфоксидов **206** и карбамата или ацетата аммония в качестве источника азота (Схема 81). [120]

**Схема 81.** Синтез сульфоксиминов **207** из сульфоксидов **206** и солей аммония.

$\text{R}^1 = t\text{-Bu, Ph, 4-ClC}_6\text{H}_4,$   
 $\text{Bn, 2-нафтил и др.}$

$\text{R}^2 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, Ph, Bn, винил,}$   
 $2\text{-бензотиофенил и др.}$

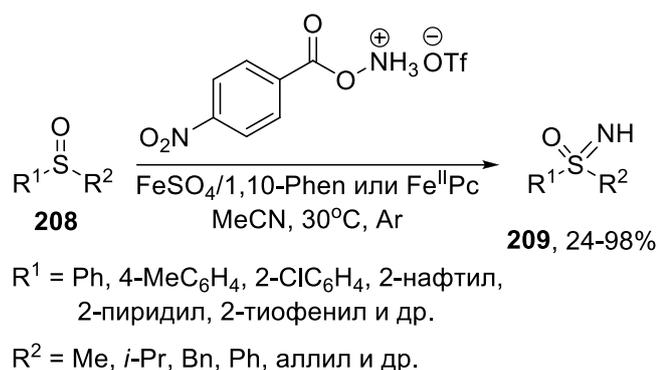
Предположительно, соли аммония являются источником аммиака, который реагируя с фенилиодозоацетатом дает иминоидинан или иодонитрен — короткоживущие частицы, достаточно электрофильные, чтобы провзаимодействовать непосредственно с сульфоксидами **206**, приводя к образованию целевых сульфоксиминов **207** (Схема 82).

**Схема 82.** Возможный путь образования сульфоксиминов **207**.

Позже в аналогичных условиях из сульфидов были получены сульфоксимины [121] и аминсульфоксимины. [122] Для превращения сульфидов в сульфоксимины в качестве источника азота также был использован дешевый и доступный карбонат аммония в сочетании с фенилиодозоацетатом, при этом целевые арил алкил сульфоксимины были получены с выходом 72-99%. [123] Синтез сульфоксиминов из сульфидов под действием системы ацетат аммония или амиак/фенилиодозоацетат реализован в условиях проточного реактора. [124] Использование системы *n*-нитробензолсульфамид / фенилиодозоацетат позволяет получить *N*-функционализированные сульфоксимины как из сульфоксидов, так и из сульфидов. [125]

В качестве источника азота предложен также трифлат *O*-(4-нитробензоил)-гидроксиламмония в присутствии солей железа (II); наилучшие результаты были достигнуты с использованием комбинации FeSO<sub>4</sub>/1,10-фенантролин или фталоцианина железа (II). В результате были получены диарил, диалкил и арил алкил сульфоксимины **209** различного строения с выходом от умеренного до высокого (Схема 83). [126]

**Схема 83.** Синтез сульфоксиминов **209**.



Синтез *N*-цианосульфоксиминов **211** из ариалкил сульфоксидов **210** был успешно осуществлен под действием системы цианоамин/*N*-хлорсукцинимид/*трет*-бутилат калия; в случае диалкил сульфоксидов **210** выход целевых продуктов был несколько ниже (Схема 84). [127]

**Схема 84.** Иминирование сульфоксидов **210** с образованием *N*-цианосульфоксиминов **211**.

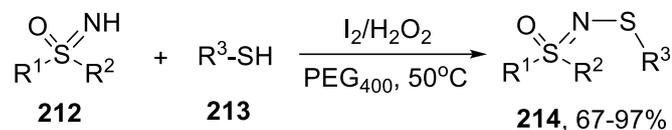


Для получения *N*-цианосульфоксиминов непосредственно из сульфидов авторами была предложена *one-pot* стратегия, включающая на первом этапе окисление периодатом натрия сульфида до сульфоксида, а на втором — непосредственное получение сульфоксимины с использованием системы цианоамин/*N*-хлорсукцинимид/*трет*-бутилат калия.

В литературе также описано несколько примеров функционализации сульфоксиминов, сопровождающейся образованием связи S-N. Для *N*-тиоэтерификации сульфоксиминов **212** были использованы различные арил тиолы **213** в качестве S-компонентов в сочетании с

системой  $I_2/H_2O_2$ . В аналогичных условиях могут быть также получены сульфенамиды из соответствующих анилинов и тиофенола (Схема 85). [128]

**Схема 85.** *N*-тиоэтерификация сульфоксиминов **212** тиолами **213**.



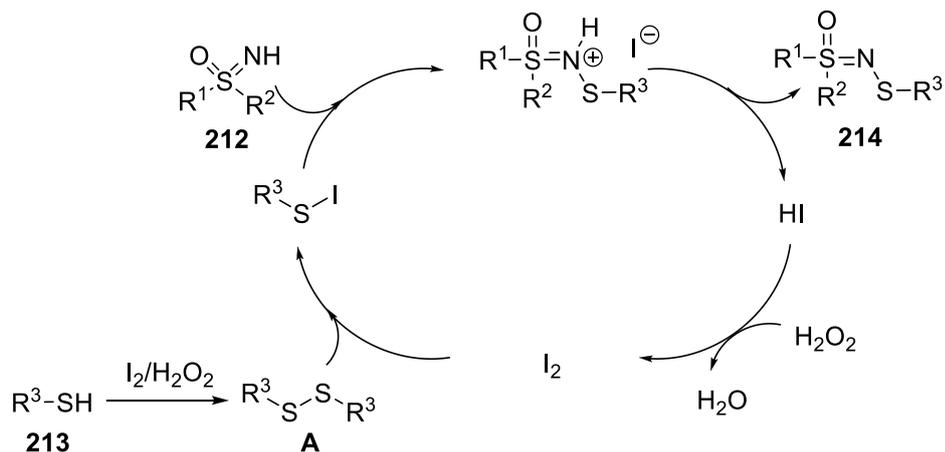
$R^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4,$   
 $4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$

$R^2 = \text{Ph}, \text{Me}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4,$   
 $\text{Et}, \text{аллил}, \text{циклопропил}$

$R^3 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$   
 $\text{Вн}, 2\text{-нафтил}, 2\text{-пиридил}$  и др.

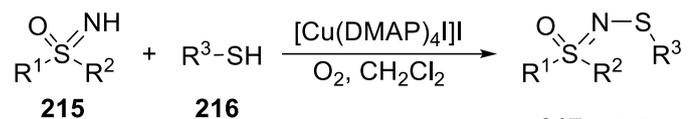
Предположительно, под действием этой системы тиолы **213** окисляются в соответствующие дисульфиды **A**, из которых в результате взаимодействия с молекулярным иодом образуются активные электрофильные частицы RSI. Исходные сульфоксимины **212** выступают в роли нуклеофилов и атакуют RSI; последующее депротонирование катиона приводит к целевому продукту тиоэтерификации **214**. Образующаяся при этом иодоводородная кислота окисляется перекисью водорода, регенерируя молекулярный иод (Схема 86).

**Схема 86.** Возможный путь образования *N*-тиоэфиров **214**.



Для *N*-тиоэтерификации сульфоксиминов **215** тиолами **216** в качестве катализатора также был использован комплекс CuI с DMAP в присутствии кислорода (Схема 87). [129]

**Схема 87.** Синтез *N*-тиоэфиров **217** из сульфоксиминов **215** и тиолов **216**.



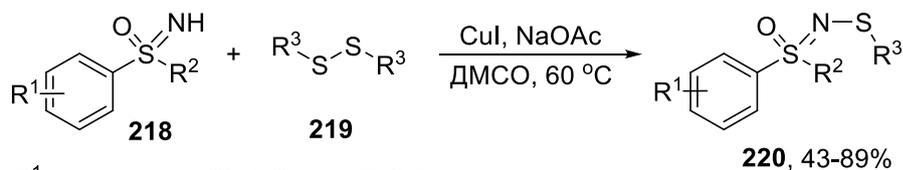
$\text{R}^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$   
Me, 4-пиридил, октил и др.

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$  октил, циклогексил и др.

$\text{R}^3 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, \text{Bn}, 4\text{-пиридил}$  и др.

Когда в *N*-тиоэтерификации сульфоксиминов **218** *S*-компонентом выступали непосредственно диарилдисульфиды **219** в присутствии CuI в качестве катализатора и ацетата натрия в качестве основания, целевые продукты **220** были получены с выходом от 43 до 89% (Схема 88).[130]

**Схема 88.** *N*-тиоэтерификация сульфоксиминов **218** дисульфидами **219** в присутствии CuI.



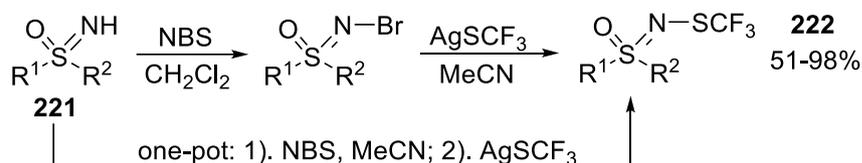
$\text{R}^1 = \text{H}, 4\text{-Me}, 4\text{-Cl}, 4\text{-O}_2\text{N}, 4\text{-F}, 2\text{-F}$

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4,$  и др.

$\text{R}^3 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 2\text{-тиофенил}$  и др.

*N*-Трифторметилтиолирование сульфоксиминов **221** включает в себя окислительное бромирование *N*-бромсукцинимидом и последующее замещение атома брома на трифторметилтио-группу под действием трифторметантиолат серебра. Процесс можно проводить в *one-pot* режиме. В реакцию успешно вступают диарил, арилалкил и диалкил сульфоксимины **221** (Схема 89). [131]

**Схема 89.** *N*-Трифторметилтиолирование сульфоксиминов **221**.



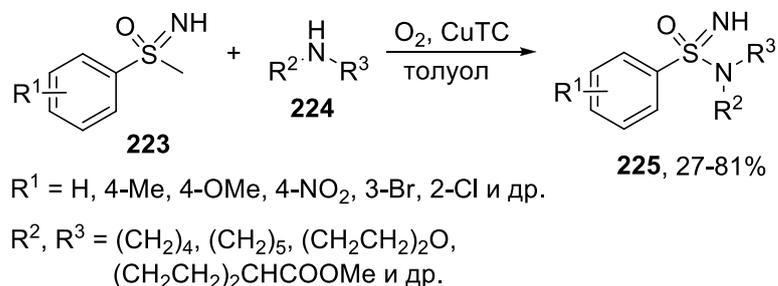
$\text{R}^1 = \text{Ph}, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{Me}$  и др.

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph},$  циклопропил

Широкий ряд *N*-аминоссульфоксиминов **225** синтезирован с хорошим выходом путем формального замещения метильной группы у атома серы исходного арил метил сульфоксимины

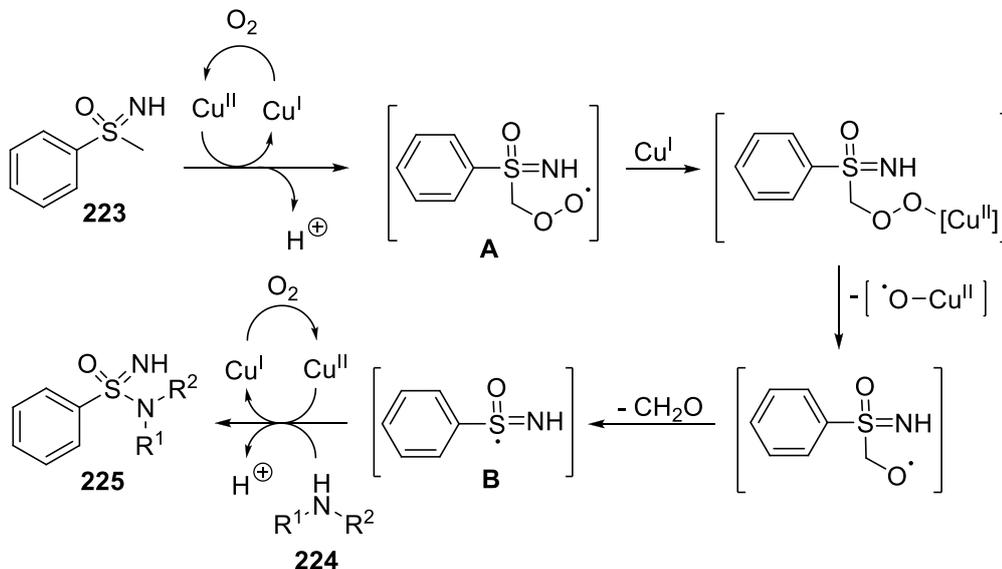
**223** на замещенную амино-группу под действием системы тиофен-2-карбоксилат меди (I) (CuTC)/O<sub>2</sub> (Схема 90). [132]

**Схема 90.** Синтез *N*-аминосульфоксиминов **225** под действием системы CuTC/O<sub>2</sub>.



Было показано, что реакция имеет радикальный характер. Ключевыми интермедиатами являются образующийся из исходного сульфоксиминов **223** пероксирадикал **A**, а также генерируемый из него под действием соли меди S-центрированный сульфоксиминовый радикал **B**, который на последней стадии перехватывается амином **224**. (Схема 91)

**Схема 91.** Предполагаемый путь образования *N*-аминосульфоксиминов **225**.

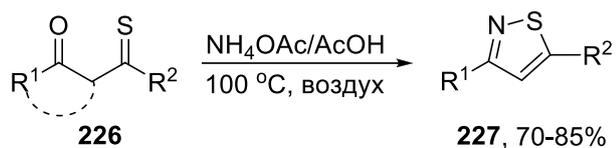


## 1.7. Синтез гетероциклов

### 1.7.1. Синтез изотиазолов

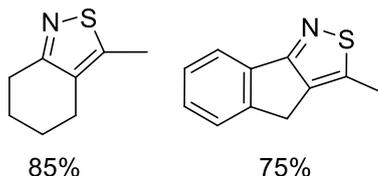
Широкий структурный ряд 3,5-дизамещенных и аннелированных изотиазолов **227** был получен с высоким выходом путем взаимодействия β-кетодитиоэфиров/β-кетотиоамидов **226** с ацетатом аммония в уксусной кислоте на воздухе (Схема 92). [133]

**Схема 92.** Синтез 3,5-дизамещенных и аннелированных изотиазолов **227** из  $\beta$ -кетодитиоэфиров/ $\beta$ -кетотиоамидов **226** и ацетата аммония.



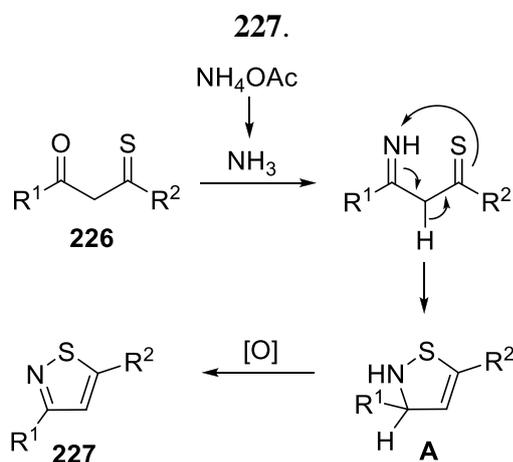
$\text{R}^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4,$   
2-тиофенил и др.

$\text{R}^2 = \text{SMe}, \text{SEt}, \text{SBu}, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$  и др.



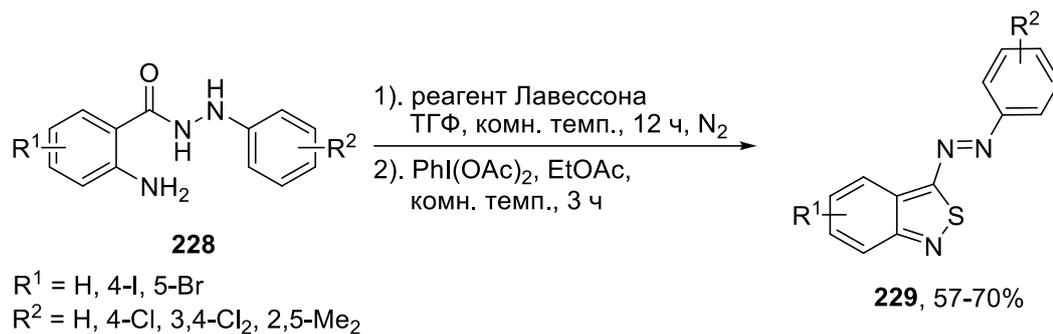
Реакция протекает через селективную нуклеофильную атаку аммиака, образующегося *in situ* из ацетата аммония, по карбонильной группе исходного соединения **226** и последующую внутримолекулярную атаку серы по иминному атому азота с образованием циклического интермедиата **A**, который под действием кислорода воздуха ароматизируется в изотиазол **227** (Схема 93).

**Схема 93.** Возможный путь образования 3,5-дизамещенных и аннелированных изотиазолов



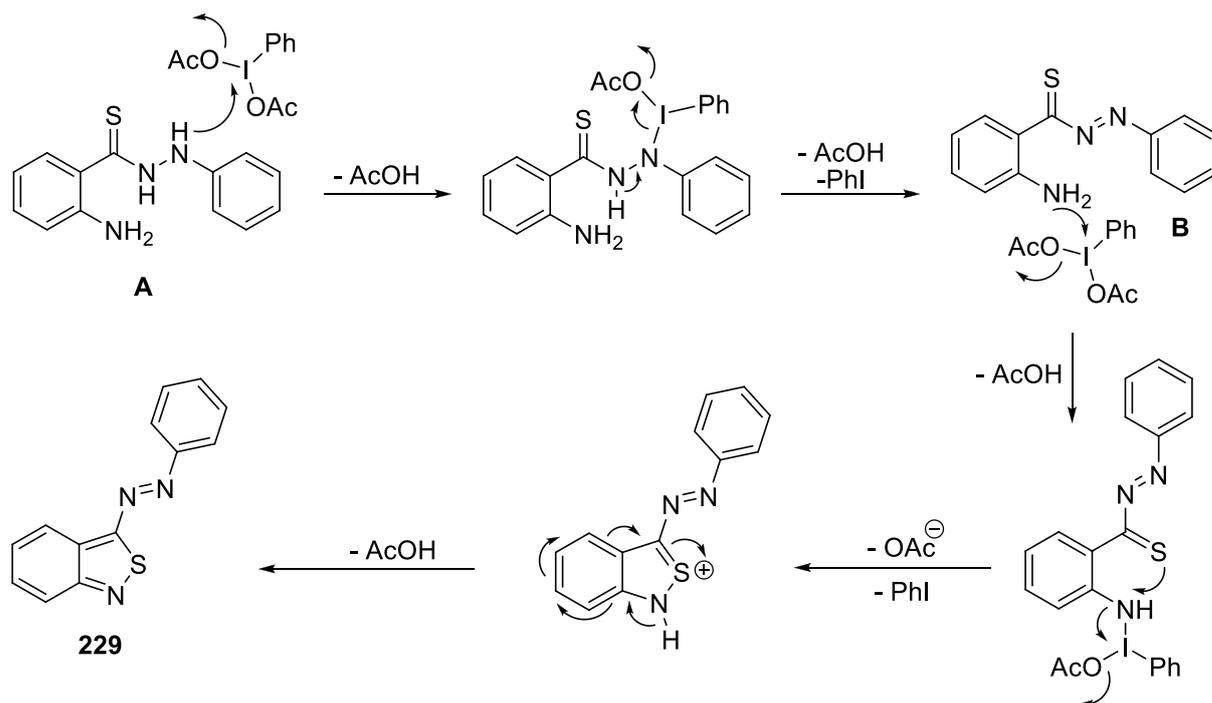
Был предложен *one-pot* синтез бензизотиазолов **229** из 2-амино-N'-арилбензогидразидов **228** (Схема 94). [134]

**Схема 94.** Синтез бензизотиазолов **229** из 2-амино-N'-арилбензогидразидов **228**.



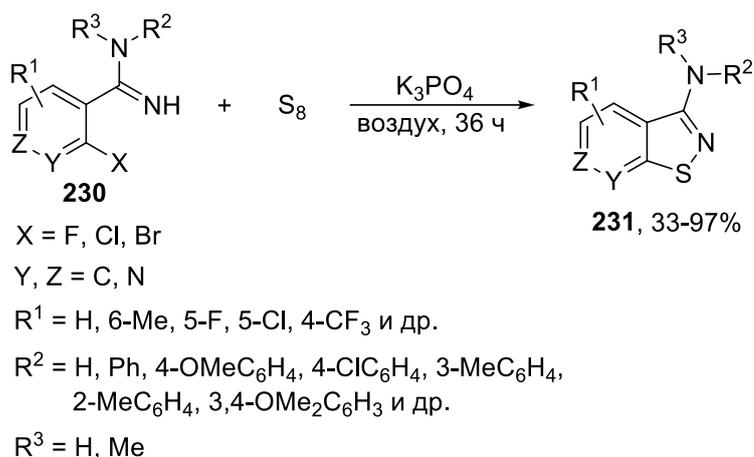
Исходные бензогидразиды **228** под действием реагента Лавессона превращаются в бензотиогидразиды **A**, которые претерпевают *one-pot* окисление фенилиодозоацетатом в соответствующие диазены **B** и внутримолекулярную циклизацию с образованием целевых арилдиазенилбензизотиазолов **229** (Схема 95).

**Схема 95.** Предполагаемый путь образования бензизотиазолов **229**.



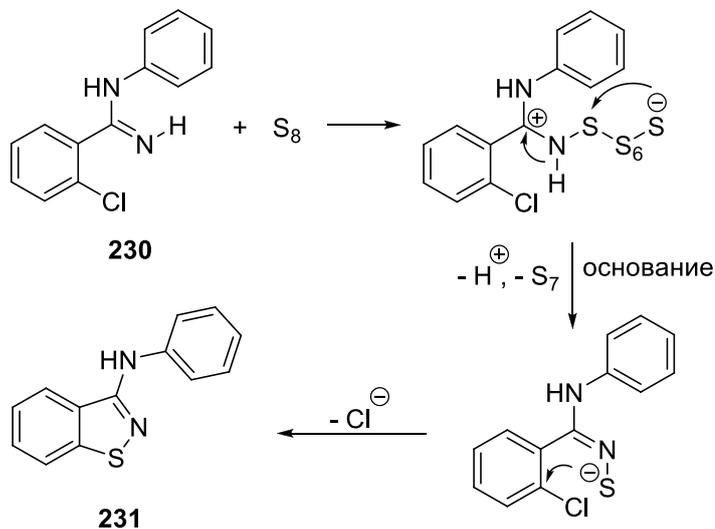
Описан метод синтеза 3-ариламино-1,2-бензизотиазолов **231** из *o*-галоген ариламидинов **230** и элементарной серы под действием  $\text{K}_3\text{PO}_4$  в атмосфере воздуха (Схема 96). [135]

**Схема 96.** Получение 3-ариламино-1,2-бензизотиазолов **231** из *o*-галоген ариламидинов **230** и элементарной серы.



Предположительно, реакция протекает через нуклеофильную атаку имино-группы амида **230** на элементарную серу с последующим элиминированием  $\text{S}_7$ , депротонированием и внутримолекулярным нуклеофильным замещением, приводящим к бензизотиазолу **231** (Схема 97).

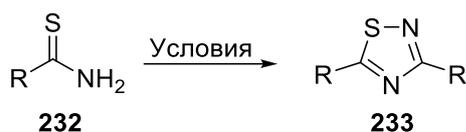
**Схема 97.** Возможный путь образования 3-ариламино-1,2-бензизотиазолов **231**.



### 1.7.2. Синтез тиадиазолов

Окислительная димеризация тиоамидов **232** является одним из основных методов синтеза 3,5-дизамещенных 1,2,4-тиадиазолов **233**, известным с середины прошлого века (Схема 98). [136-139] В настоящее время усилия исследователей сосредоточены на поиске наиболее дешевых, доступных, удобных в обращении и нетоксичных окислителей для проведения таких превращений.

**Схема 98.** Окислительная димеризация тиоамидов **232** в синтезе 3,5-дизамещенных 1,2,4-тиадиазолов **233**.



Описан ряд методов, использующих в качестве окислителей соединения гипервалентного иода, таких как о-иодоксибензойная кислота (IBX) [140], 2,4,6-трис[(4-дихлороиодо)фенокси]-1,3,5-триазин [141], система  $I_2/O_2/H_2SO_4$  [142]. Среди других окислителей, используемых для димеризации тиоамидов, можно отметить CAN, [143] Oxone, [144] NBS, [145] DDQ, [146] *t*-BuONO, [147] пентилпиридиний трибромид, [148] кислород воздуха в присутствии органокатализатора [149] (Таблица 1). К сожалению, такой подход пригоден для синтеза только 1,2,4-тиадиазолов с одинаковыми алкильными или арильными заместителями в 3 и 5 положениях и не содержащих функциональных групп в тиадиазольном кольце.

**Таблица 1.** Условия окислительной димеризации тиоамидов **232**.

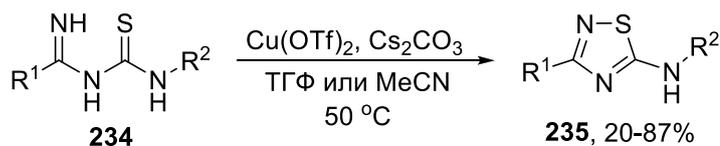
№	Условия	R	Выход	Ссылка
1	IBX/TEAB, MeCN, комн. темп.	Ph, Bn, 4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-пиридил и др.	88-96%	[140]
2	2,4,6-трис[(4-дихлороиодо)фенокси]-1,3,5-триазин, MeOH, комн. темп.	Ph, 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	76-84%	[141]
3	O <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , гексадецил триметил аммоний хлорид, вода, комн. темп.	Ph, Bn, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-тиофенил, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O и др.	35-97%	[142]
4	CAN, MeCN, комн. темп.	Ph, 4- <i>t</i> -BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-нафтил, 3-пиридил и др.	87-95%	[143]
5	Oxone, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , комн. темп.	Ph, Bn, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 1-нафтил, 2-тиофенил и др.	71-98%	[144]
6	NBS, основной Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , комн. темп.	Ph, 3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-пиридил и др.	90-99%	[145]
7	DDQ, ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl, комн. темп.	Ph, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> , 2-тиофенил и др.	77-99%	[146]

8	<i>t</i> -BuONO, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , комн. темп.	Ph, Bn, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 1-нафтил, 2-пиридил и др.	82-94%	[147]
9	пентилпиридиний трибромид, комн. темп.	Ph, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-фуранил и др.	88-97%	[148]
10	A: витамин B <sub>3</sub> , MeCN, 80 °C B: тиомочевина, MeCN, 80 °C	Ph, 4- <i>t</i> -BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 3-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-тиофенил, CO <sub>2</sub> Et и др.	A: 72-92% B: 66-89%	[149]

Была показана возможность получения 3-замещенных 5-амино-1,2,4-тиадиазолов **235** внутримолекулярным образованием связи S-N имидоил тиомочевин **234** под действием системы Cu(OTf)<sub>2</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и кислорода воздуха в качестве окислителя (Схема 99). [150]

**Схема 99.** Получение 3-замещенных 5-амино-1,2,4-тиадиазолов **235**

из имидоил тиомочевин **234**.



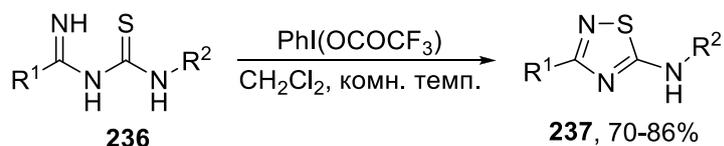
R<sup>1</sup> = Ph, Me, SBn, 2-пиридил, 3-пиридил, 4-пиридил

R<sup>2</sup> = Ph, Bn, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
3-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, циклопентил и др.

В дальнейшем было показано, что для циклизации имидоил тиомочевин **236** в 3-замещенные 5-амино-1,2,4-тиадиазолы **237** могут быть использованы окислители различной природы, такие как охоне, CAN, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, DDQ и др., но наилучшие результаты были достигнуты с использованием фенилиодозо бис(трифторацетата) PhI(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Схема 100). [151] В обеих работах авторы продемонстрировали возможность *one-pot* синтеза целевых соединений из амидинов и изотиоцианатов.

**Схема 100.** Циклизация имидоил тиомочевин **236** в 3-замещенные

5-амино-1,2,4-тиадиазолы **237**.

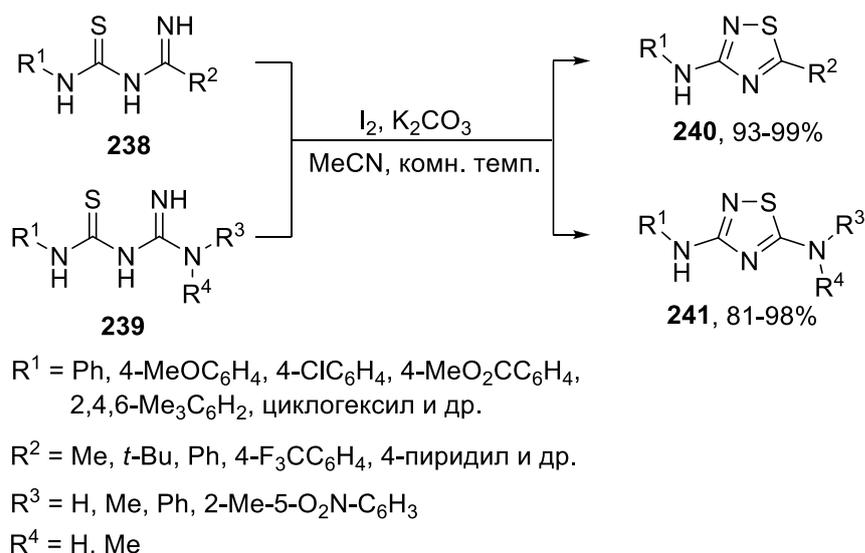


R<sup>1</sup> = Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (5-Br)пирид-2-ил, 1-пиразолил, MeS

R<sup>2</sup> = Ph, Bn, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, циклогексил и др.

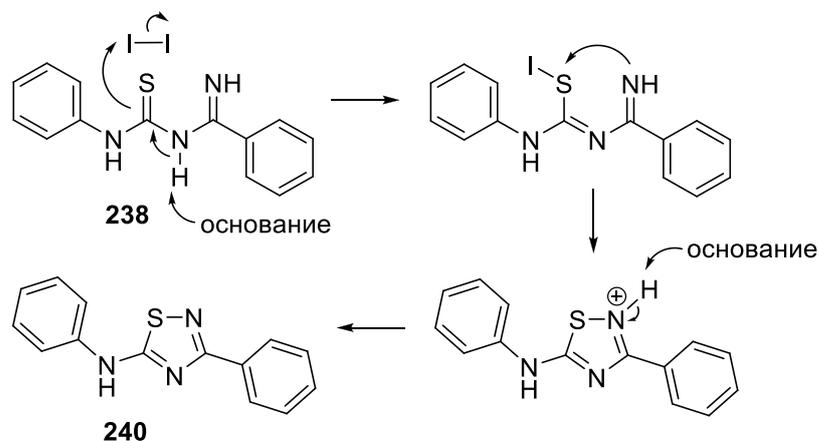
При использовании молекулярного иода в окислительную циклизацию вступают как имидоил **238**, так и гуанил тиомочевин **239**, в результате чего образуются соответственно 5-амино и 3,5-диамино 1,2,4-тиадиазолы **240** и **241** соответственно. В большинстве случаев целевые продукты были получены с выходом >90% (Схема 101). [152]

**Схема 101.** Образование 5-амино и 3,5-диамино 1,2,4-тиадиазолов **240** и **241** из имидоил и гуанил тиомочевин **238** и **239**.



Ключевыми стадиями циклизаций тиомочевин с участием иода и его производных является образование связи S-I и последующая нуклеофильная атака атома азота по сере с образованием тиадиазольного цикла (Схема 102).

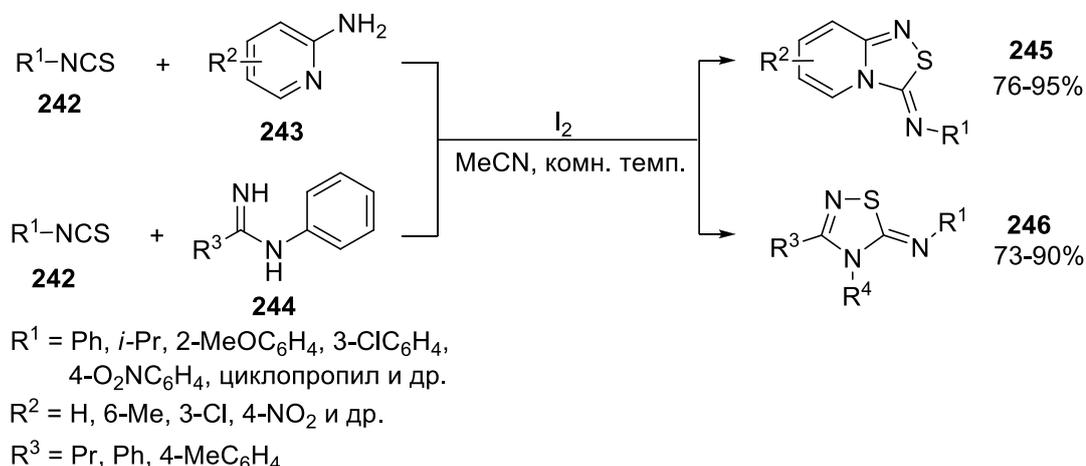
**Схема 102.** Возможный путь образования тиадиазольного цикла циклизацией тиомочевин.



Из изотиоцианатов **242** и 2-аминопиридинов **243** или *N*-замещенных амидинов **244** с использованием молекулярного иода в качестве окислителя синтезировали также

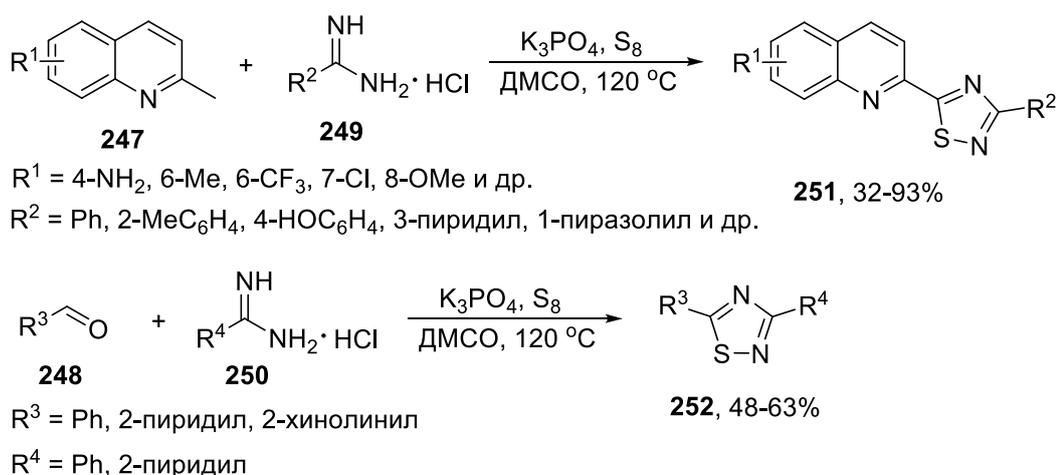
разнообразные 3,4-дизамещенные и *N*-аннелированные 5-имино 1,2,4-тиадиазолы **245** и **246** с выходом 73-95% (Схема 103).[153]

**Схема 103.** Синтез 3,4-дизамещенных и *N*-аннелированных 5-имино 1,2,4-тиадиазолы **245** и **246**.



Еще одна группа методов построения 1,2,4-тиадиазольного кольца основана на использовании элементарной серы. Так, 3,5-диарил 1,2,4-тиадиазолы **251** и **252** были получены из 2-метилхинолинов **247** (или альдегидов **248**), амидинов **249**, **250** и элементарной серы с выходом от 32 до 93%; элементарная сера в этом процессе является как источником атома серы в целевой молекуле, так и окислителем (Схема 104). [154]

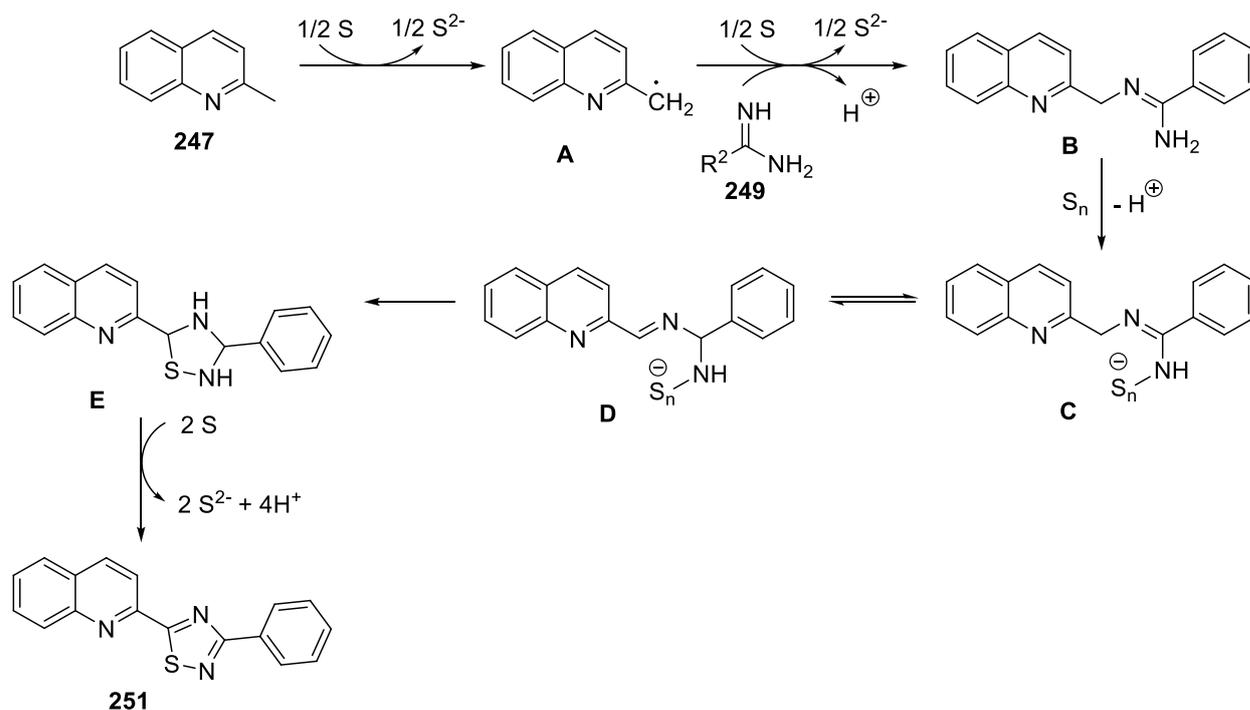
**Схема 104.** Получение 3,5-диарил 1,2,4-тиадиазолы **251** и **252** из 2-метилхинолинов **247** (или альдегидов **248**), амидинов **249**, **250** и элементарной серы.



Предполагают, что под действием элементарной серы и основания из 2-метилхинолина **247** образуется радикал **A**, который затем окисляется элементарной серой на воздухе в

соответствующий альдегид, взаимодействие которого с амидином **249** приводит к образованию интермедиата **B**. Далее происходит нуклеофильная атака интермедиата **B** на  $S_8$  с образованием интермедиата **C**, его изомеризация в интермедиат **D** и внутримолекулярное нуклеофильное присоединение с образованием 4Н-тиадиазола **E**. На последней стадии 4Н-тиадиазол **E** окисляется до целевого продукта **251** двумя эквивалентами элементарной серы (Схема 105).

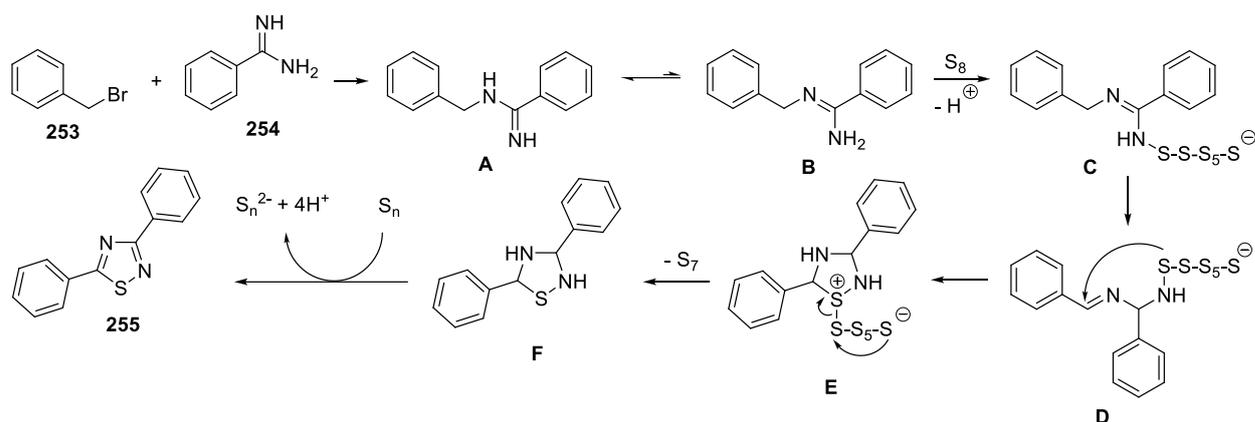
Схема 105. Предполагаемый путь образования 3,5-диарил 1,2,4-тиадиазола **251**.



Позднее авторы развили методологию использования элементарной серы для построения 1,2,4-тиадиазольного цикла, применив комбинацию арилкетон/амидин/сера в присутствии системы  $PdCl_2/K_2HPO_4$ . [155]

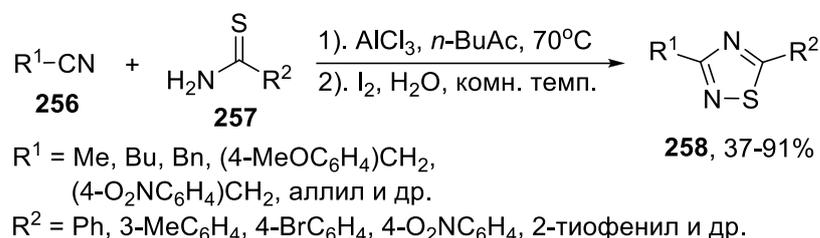
Был разработан способ синтеза 3,5-диарил 1,2,4-тиадиазолов **255** из арилметил бромидов **253**, ариламидинов **254** и элементарной серы с использованием трет-бутилата лития в качестве основания. Реакция начинается с нуклеофильной атаки амидина **254** на галогенид **253** в присутствии основания с образованием интермедиатов **A** и **B**; дальнейший механизм процесса аналогичен описанному выше и включает электрофильную атаку элементарной серы по амино-группе, внутримолекулярное нуклеофильное присоединение по имино-группе и окисление элементарной серой образующегося цикла до целевого 1,2,4-тиадиазола **255** (Схема 106). [156]

**Схема 106.** Образование 3,5-диарил 1,2,4-тиадиазолов **255** из арилметил бромидов **253**, ариламидинов **254** и элементарной серы.



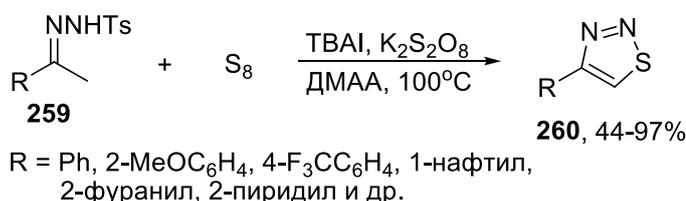
1,2,4-Тиадиазолы **258**, несимметрично замещенные в 3 и 5 положении, получены присоединением тиоамидов **257** к нитрилам **256** в присутствии  $AlCl_3$  с последующим внутримолекулярным образованием связи S-N под действием  $I_2$  в качестве окислителя (Схема 107). [157]

**Схема 107.** Присоединение тиоамидов **257** к нитрилам **256** в присутствии  $AlCl_3$  с образованием 1,2,4-тиадиазолов **258**.



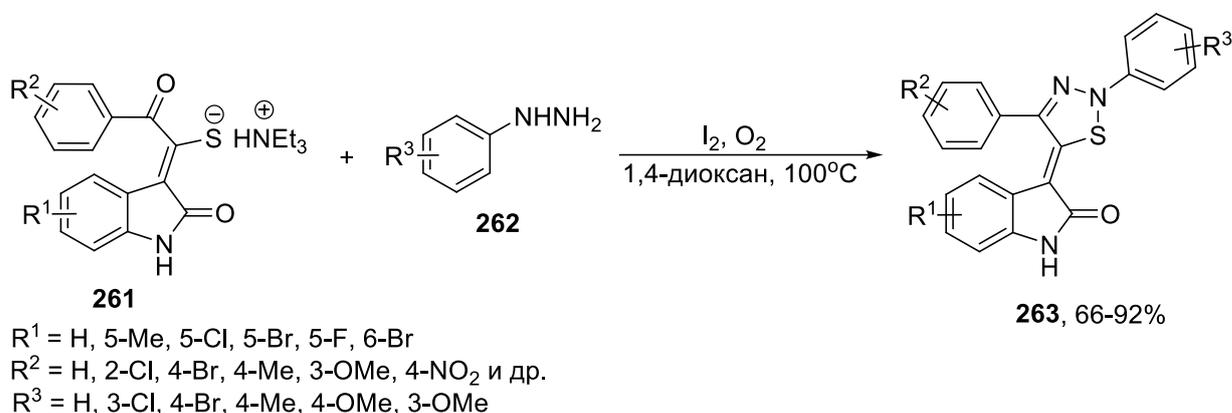
Примеры использования окислительного S-N сочетания в синтезе 1,2,3-тиадиазолов немногочисленны. Так, для построения 1,2,3-тиадиазольного цикла использовалась элементарная сера в сочетании с тозилгидразонами ацетофенонов **259**; окислителем в этом превращении служила система TBAI/ $K_2S_2O_8$  (Схема 108). [158]

**Схема 108.** Получение 1,2,3-тиадиазолов **260** из тозилгидразонов ацетофенонов **259** и элементарной серы.



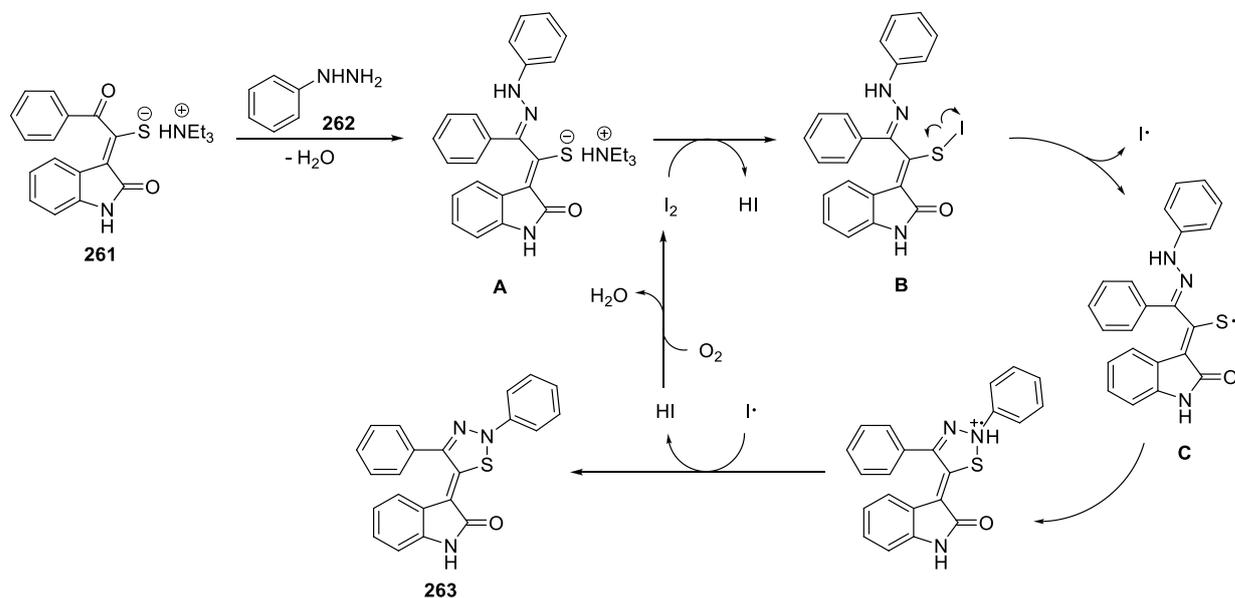
Замещенные 2,5-дигидро 1,2,3-тиадиазолы **263** с высоким выходом получены в результате формальной [3+2] гетероциклизации между триэтиламмоний тиолатами **261** и арилгидразинами **262** с использованием системы  $I_2/O_2$  (Схема 109). [159]

**Схема 109.** Синтез 2,5-дигидро 1,2,3-тиадиазолов **263** из триэтиламмоний тиолатов **261** и гидразинов **262** с использованием системы  $I_2/O_2$



Механизм процесса имеет радикальный характер. На первой стадии в результате взаимодействия тиолата **261** и гидразина **262** образуется арил гидразон **A**, который окисляется иодом в интермедиат **B**. Гомолиз связи S-I этого интермедиата и внутримолекулярная радикальная циклизация S-центрированного радикала приводит к катион-радикалу, который затем претерпевает дальнейшее окисление и последующее депротонирование с образованием 1,2,3-тиадиазола **263**. Молекулярный иод регенерируется в результате окисления иодид-аниона кислородом (Схема 110).

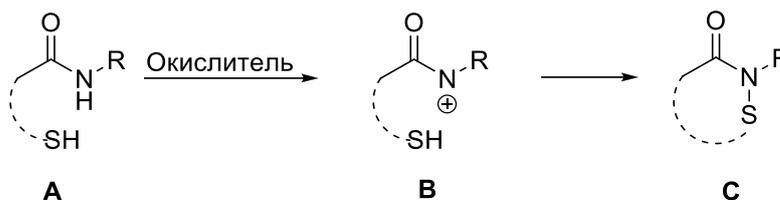
**Схема 110.** Возможный путь образования 2,5-дигидро 1,2,3-тиадиазолов **263**.



### 1.7.3. Синтез изотиазол-3-онов

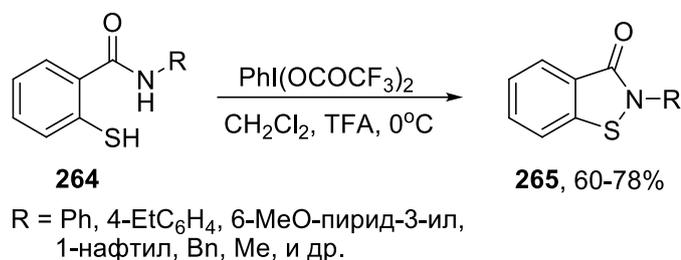
Одним из методов создания бензannelированного изотиазолонового кольца является окислительная внутримолекулярная циклизация *o*-меркаптобензамидов **A**. В этом случае реакции протекают через окисление амида до соответствующего *N*-ацилнитрениевого катиона **B**, который является сильным электрофилом и легко вступает в реакцию внутримолекулярной циклизации с образованием изотиазол-3-онов **C** (Схема 111).

**Схема 111.** Окислительная внутримолекулярная циклизация *o*-меркаптобензамидов **A**.



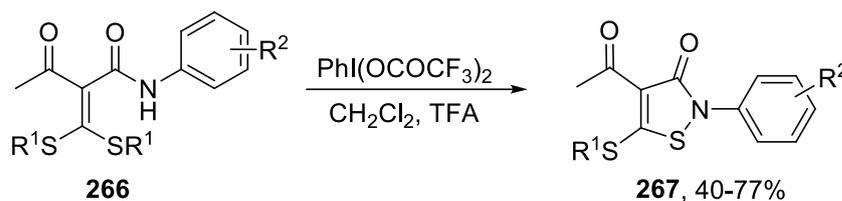
Одним из наиболее доступных окислителей для циклизации *o*-меркаптобензамидов **264** является фенилиодозо-бис(трифторацетат), который позволяет получить 1,2-бензотиазол-3(2H)-оны **265** с выходом 60-78% (Схема 112). [160]

**Схема 112.** Циклизация *o*-меркаптобензамидов **264** под действием фенилиодозо-бис(трифторацетата).



С использованием PhI(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в качестве окислителя реализована также внутримолекулярная циклизация α-карбамоил кетен-S,S-ацеталей **266** с образованием S-N связи, в результате чего были получены не аннелированные замещенные изотиазол-3-оны **267**. Для достижения хорошего выхода целевых продуктов необходимо дополнительное добавление трифторуксусной кислоты (Схема 113). [161]

**Схема 113.** Внутримолекулярная циклизация  $\alpha$ -карбамоил кетен-S,S-ацеталей **266** с образованием S-N связи.

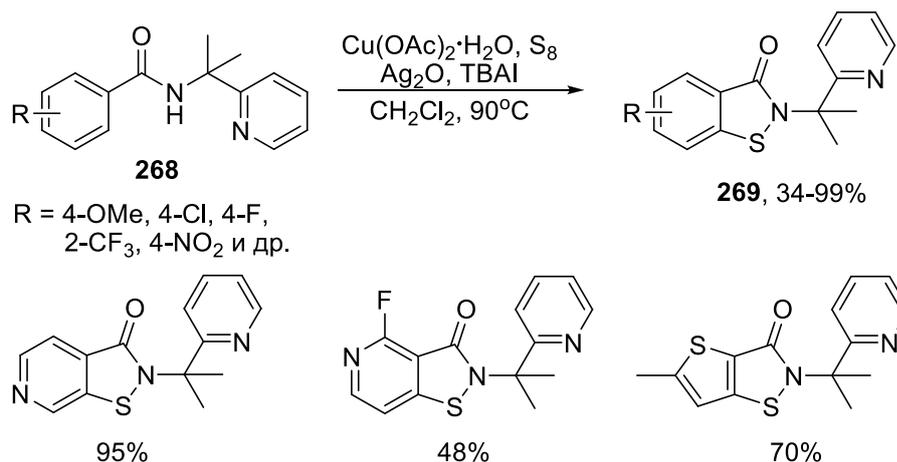


$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Bn}$

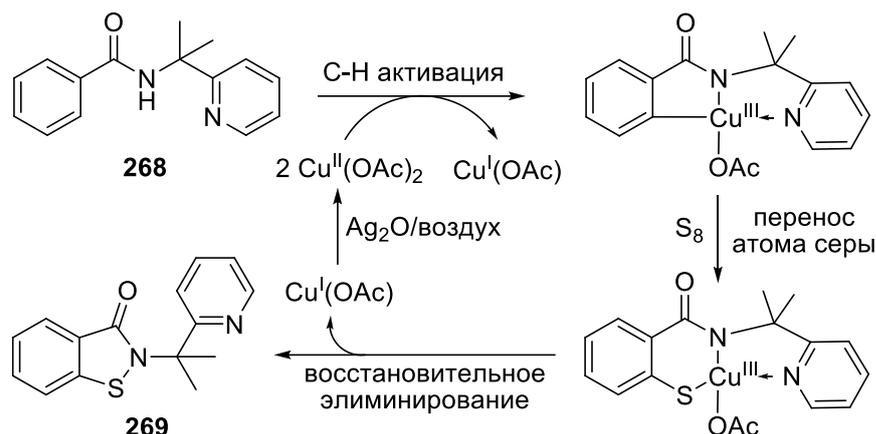
$\text{R}^2 = \text{H, 4-Me, 4-OMe, 4-Cl, 2-Cl, 2-Me, 2-OMe}$

Другая группа методов синтеза изотиазол-3-онов связана с циклизацией бензамидов в присутствии соединений меди. С применением ацетата меди (II) в качестве катализатора в атмосфере воздуха и элементарной серы в качестве источника атома серы удалось получить бензизотиазолоны **269** путем активации *o*-C-H связи бензамидов **268** (Схема 114). [162]

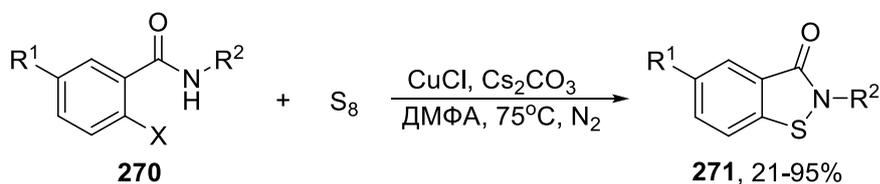
**Схема 114.** Синтез бензизотиазолонов **269** активацией *o*-C-H связи бензамидов **268**.



Для успешного протекания процесса необходима добавка TBAI, хотя, по мнению авторов, процесс протекает не как иодирование/циклизация, а через медь-катализируемую C-H активацию с последующим переносом атома серы с образованием Cu(III) интермедиата, из которого посредством восстановительного S-N элиминирования образуется конечный бензоизотиазол-3-он **269** и ацетат меди (I). Последний окисляется системой  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{O}_2$ , тем самым регенерируя Cu(II) (Схема 115).

Схема 115. Предполагаемый путь образования бензизотиазолонов **269**.

Циклизация *o*-галогенбензамидов **270** в бензоизотиазол-3-оны **271** была осуществлена с использованием галогенидов меди в качестве катализаторов. В присутствии хлорида меди из *o*-иодбензамидов **270** и элементарной серы целевые бензоизотиазол-3-оны **271** были получены с выходом от 63 до 95%, с бром- и хлор-замещенными бензамидами **270** выход конечных продуктов **271** составил 50-90% и 21-48% соответственно (Схема 116). [163]

Схема 116. Циклизация *o*-галогенбензамидов **270** в бензоизотиазол-3-оны **271** с использованием CuCl.

X = Cl, Br, I

R<sup>1</sup> = H, Br, OMe, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, NO<sub>2</sub>

R<sup>2</sup> = Bu, Bn, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, циклогексил и др.

В присутствии бромид меди (I) в сочетании с L-пролином циклизация *o*-галогенбензамидов **272** в бензоизотиазол-3-оны **273** протекает с выходом 30-83%. В данном процессе источником серы служил сероуглерод, кислород воздуха играл роль окислителя (Схема 117). [164]



Система CuI/O<sub>2</sub> также была использована для циклизации *N*-(2-меркаптофенил)-*N'*-(фенил)-мочевин в 1,2,4-бензотиадин-3(4H)-оны. [166] Описана также циклизация *o*-меркаптобензамидов **276** в бензоизотиазол-3-оны **277** под действием системы KBr/O<sub>2</sub> (Схема 120). [167]

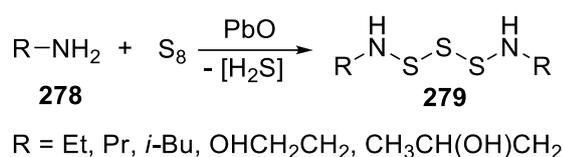
**Схема 120.** Циклизация *o*-меркаптобензамидов **276** в бензоизотиазол-3-оны **277** под действием системы KBr/O<sub>2</sub>.



### 1.8. Синтез структур, содержащих более двух гетероатомов подряд

В 20 веке активно велись исследования по способам получения эффективных вулканизаторов каучука путем активации элементарной серы различными органическими азотсодержащими соединениями. Было показано, что в результате взаимодействия первичных алкиламинов **278** с серой в присутствии акцепторов сероводорода образуются бисалкиламинотрисульфаны **279** (Схема 121). [168, 169]

**Схема 121.** Взаимодействие первичных аминов **278** с серой с образованием бисалкиламинотрисульфанов **279**.



В случае использования пиперидина единственными продуктами являются *N*-пиперидиногидросульфаны. Реакция протекает в среде бензола без использования катализатора. [170] Взаимодействие амидов металлов **280** с элементарной серой также приводит к образованию связи сера-азот (Схема 122). В зависимости от строения исходного амида **280**, растворителя и температуры образуются сульфаны различного строения **281** (Таблица 2). [171]

**Схема 122.** Взаимодействие амидов металлов **280** с элементарной серой.

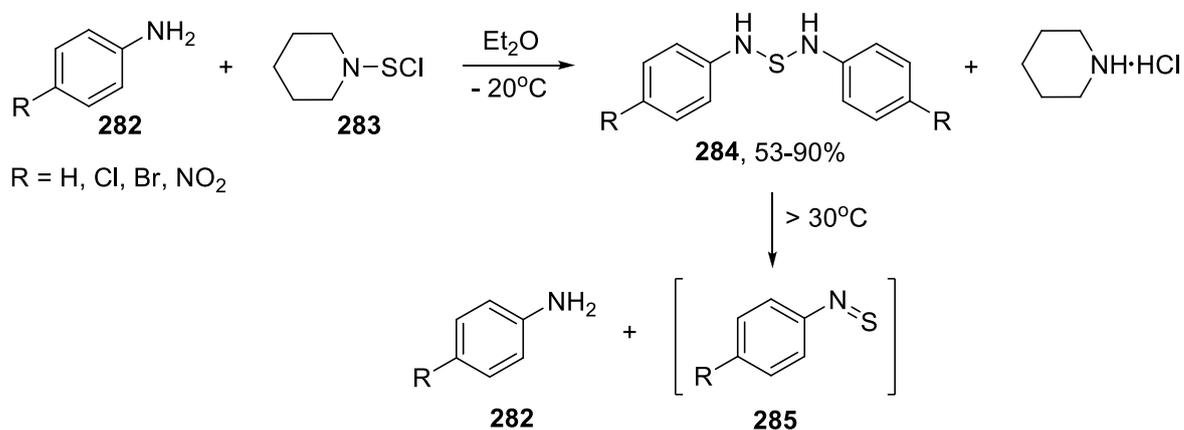


**Таблица 2.** Взаимодействие амидов металлов **280** с элементарной серой. с образованием сульфанов **281**.

№	Амид-анион	Металл	Растворитель	Температура, °С	n
1		Li	бензол	80	1, 2
2		Li	бензол	80	1
3		Na	бензол	80	2
4		Na	ТГФ	70	образование полисульфанов
5		К	бензол	80	1

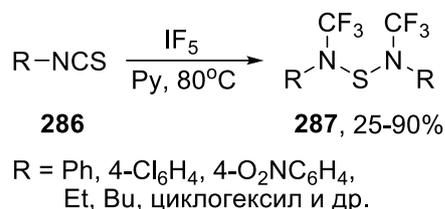
Диарил аминосульфаны **284** также могут быть получены с хорошим выходом из замещенных анилинов **282** и пиперидиносульфенхлорида **283**. Образующиеся сульфаны **284** при нагревании разлагаются на исходный анилин **282** и очень реакционноспособные арилсульфенилимины **285** (Схема 123).[172]

**Схема 123.** Синтез диарил аминосульфанов **284** из замещенных анилинов **282** и пиперидиносульфенхлорида **283**.



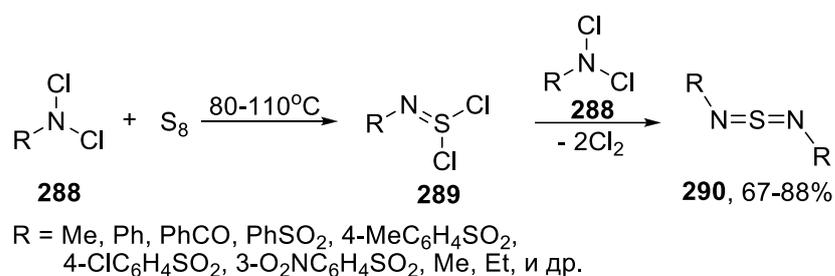
*N*-трифторметилзамещенные сульфаны **287** получены взаимодействием изотиоцианатов **286** с пентафторидом иода (Схема 124); в ряде случаев конечные продукты **287** были получены из изонитрилов, элементарной серы и пентафторида иода.[173]

**Схема 124.** Получение *N*-трифторметилзамещенных сульфанов **287** взаимодействием изотиоцианатов **286** с IF<sub>5</sub>.



Описан также ряд процессов внедрения элементарной серы по связи N-Cl. Так, *N*-хлорморфолин и *N*-хлорбисфенилсульфонилимид, реагируя с серой, образуют соответственно хлорангидрид морфолидосульфоксиловой кислоты и тетракис-(фенил-сульфонил)диамид сульфоксиловой кислоты.[174] При реакции серы с *N,N*-дихлорамино производными **288**, такими как *N,N*-дихлорамины, *N,N*-дихлорамиды карбоновых [175] и аренсульфокислот [176] и *N,N*-дихлоруретаны, [177] образуются иминотиониловы **289**, которые в большинстве случаев переходят в диимиды серы **290** (Схема 125).

**Схема 125.** Получение иминотионилов **289** и диимидов серы **290**.

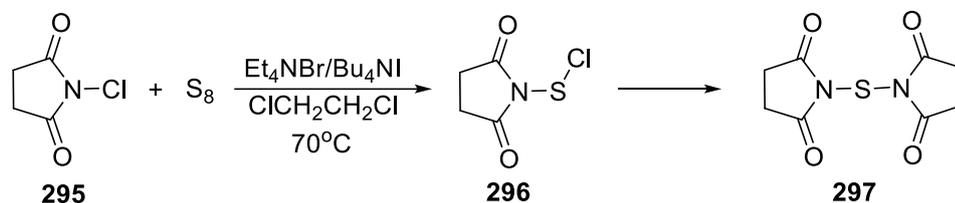


Аналогичные продукты **292** образуются в случае взаимодействия этиловых эфиров *N*-хлораминоугольной и *N*-хлораминобензойной кислоты **291** с элементарной серой (Схема 126). [174]



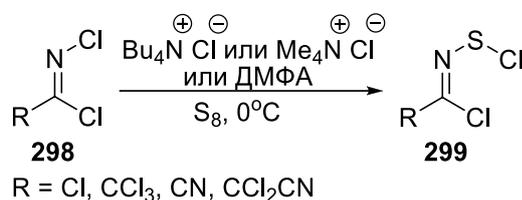
(Схема 129); аналогичные превращения претерпевает и 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин. В случае использования других *N*-галогенимидов единственными продуктами реакций являются соответствующие имидосульфиды.[179]

**Схема 129.** Взаимодействие *N*-хлорсукцинимида **295** с элементарной серой.



Реакция *N*-хлорформимидоилхлоридов **298** с серой в присутствии каталитических количеств хлорид-анионов приводит к получению *N*-(хлортио)формимидоил хлоридов **299** (Схема 130), которые в большинстве претерпевают дальнейшие превращения с образованием целого ряда различных соединений в зависимости от заместителя в исходном *N*-(хлортио)формимидоил хлориде **299**. [180]

**Схема 130.** Реакция *N*-хлорформимидоилхлоридов **298** с элементарной серой.



Наконец, следует упомянуть внедрение элементарной серы по связи N-N. Так, при кипячении сложных эфиров азидоуксусной кислоты **300** с серой в декалине получены *N*-замещенные циклические имиды серы **301** (Схема 131).[181]

**Схема 131.** Взаимодействие эфиров азидоуксусной кислоты **300** с элементарной серой.



## 1.9. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что в последние годы процессы окислительного S-N сочетания привлекают все больший интерес химиков-органиков. За

последние два десятилетия было получено и проанализировано значительное количество экспериментальных данных. По сравнению с другими типами окислительного сочетания, особенно процессами с углеродным компонентом, образование связи S-N изучено меньше, несмотря на то, что эти процессы открывают простой путь для получения разнообразных классов органических соединений.

Основным недостатком реакций окислительного S-N сочетания, ограничивающих их применение в органическом синтезе, являются строгие требования к исходным реагентам и окислительной системе. Окислитель должен обеспечивать эффективное образование связи, приводящее к желаемому продукту сочетания без переокисления исходных S- и N-компонентов.

Существует несколько направлений развития методов окислительного S-N сочетания. Первый - это расширение круга исходных реагентов и окислительных систем. Второе направление — это разработка процессов, которые не требуют токсичных химических веществ и / или жестких условий реакции. Наконец, тщательное изучение механизмов реакций S-N-сочетания поможет предсказать оптимальные условия для эффективного синтеза.

## **ГЛАВА 2. Химические и электрохимические методы образования C-S, S-N, S-S, S-O связей: синтез соединений с SO<sub>2</sub>-фрагментом (обсуждение результатов)**

### **2.1. Процессы окислительного C-S сочетания под действием солей металлов переменной валентности**

#### **2.1.1. Введение**

В последние десятилетия процессы кросс-сочетания стали одним из наиболее мощных инструментов для создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. [182-185] Возрастание интереса к методологии окислительного сочетания является логическим продолжением концепции кросс-сочетания. В этом случае не требуется предварительная функционализация исходных соединений, что делает такой подход более экологически и экономически привлекательным. [186-188] К тому же, использование таких превращений в современном органическом синтезе зачастую позволяет получать соединения недоступные другими методами.

Соли и комплексы металлов переменной валентности широко применяются в реакциях окислительного сочетания в роли окислителей или их предшественников. [189] Был разработан целый ряд процессов окислительного сочетания с образованием связей углерод-углерод [190-193] и углерод-гетероатом [194-200] с использованием соединений металлов переменной валентности.

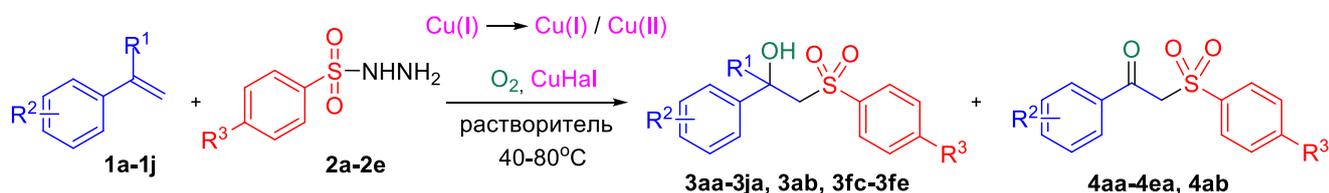
#### **2.1.2. Синтез β-гидроксисульфонов окисульфонилением стиролов сульфонил гидразидами в присутствии Cu(I).**

β-Гидроксисульфоны представляют интерес как структурные фрагменты веществ, обладающих противогрибковой [201] и противоопухолевой [202] активностью, они известны как интермедиаты в синтезе лактонов [203] и алкенов несимметричного строения. [204] Традиционно, β-гидроксисульфоны получают путем нуклеофильного присоединения сульфидатов к эпоксидам, [205-208] восстановлением β-кетосульфонов [209, 210] и гидроксигированием α, β-ненасыщенных сульфонов. [211] В настоящее время для получения β-гидроксисульфонового фрагмента найдены методы окисульфониления стиролов сочетанием O<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> и сульфидных кислот, [212] недостатком использования этих кислот является нестабильность при хранении на воздухе и склонность к разложению при нагревании, [213, 214] а также комбинацией сульфонил гидразидов, O<sub>2</sub> и солей железа (III); последним

методом получают структуры с  $\beta$ -гидроксисульфоновым фрагментом у неспособного к дальнейшему окислению третичного атома углерода. [196] Для проведения сульфонилирования применяются окислители различной природы, такие как  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , [215, 216] CAN, [217] NBS, [218]  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , [219, 220] пероксиды, [221, 222] окислительно-восстановительные системы  $\text{I}_2/\text{ТВНР}$  [223] и ТВАI/ТВНР. [224, 225] Перспективным окислителем является кислород, [226] окисление кислородом в большинстве случаев происходит с участием катализаторов или медиаторов, для этой цели широко применяются соли и комплексы металлов переменной валентности. [227, 228]

Нами был обнаружен процесс получения  $\beta$ -гидроксисульфонон путем окисульфонилирования стиролов сульфонил гидразидами под действием системы  $\text{O}_2/\text{Cu}(\text{I})$ , которая в ходе реакции трансформируется в систему  $\text{O}_2/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$  с низким содержанием в ней  $\text{Cu}(\text{II})$ , о чем свидетельствует отсутствие окраски реакционной массы, характерной для ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . В результате одновременно образуются  $\beta$ -гидроксисульфоны **3**, главные продукты, и побочные  $\beta$ -кетосульфоны **4** (Схема 1).

**Схема 1.** Окисульфонилирование стиролов **1a-1j** сульфонил гидразидами **2a-2e** (в обозначении продуктов **3** и **4** первый буквенный индекс соответствует фрагменту стирола **1**, а второй буквенный индекс фрагменту гидразида **2**).



**1a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **1b:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = o\text{-Me}$ ;  
**1c:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-}^i\text{Pr}$ ; **1d:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-}^t\text{Bu}$ ;  
**1e:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-Cl}$ ; **1f:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  
**1g:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-Cl}$ ; **1h:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-Br}$ ;  
**1i:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-NO}_2$ ; **1j:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-OMe}$

$\text{R}^3 = \text{2a (Me), 2b (I), 2c (Br), 2d (OMe), 2e (NO}_2\text{)}$

Подбор оптимальных условий окисульфонилирования стиролов проводили на примере получения 1-фенил-2-тозилэтанола **3aa** и 1-фенил-2-тозилэтанола **4aa** из стирола **1a** и сульфонил гидразида **2a**. Основными параметрами оптимизации являлись природа аниона соли  $\text{Cu}(\text{I})$ , источник кислорода (кислород воздуха или 98 % кислород) и характер растворителя (Таблица 1).

**Таблица 1.** Подбор оптимальных условий оксисульфонилирования на примере взаимодействия стирола **1a** с сульфонил гидразидом **2a**.<sup>a</sup>

№ опыта	Время (ч)	Соотношение моль Cu(I) / моль <b>2a</b>	Источник кислорода	Растворитель	Выход <b>3aa</b> , % <sup>b</sup>	Выход <b>4aa</b> , % <sup>b</sup>	Общий выход <b>3aa+4aa</b> , % <sup>b</sup>
1	7	CuBr (2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	28	14	42
2	7	CuCl (2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	25	15	40
3	7	CuI (2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	17	10	27
4 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	38 (61)	27	65
5 <sup>d</sup>	7 + 12	CuBr (2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	30	16	46
6 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (0.2)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	10	5	15
7 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (5)	воздух	MeCN–H <sub>2</sub> O	36	17	53
8 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (2)	воздух	MeCN	20	12	32
9 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (2)	воздух	ТГФ	28	13	41
10 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (2)	воздух	ТГФ–H <sub>2</sub> O	18	10	28
11 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (2)	O <sub>2</sub>	MeCN–H <sub>2</sub> O	55 (85)	36	<b>91</b>
12 <sup>c</sup>	7 + 12	CuBr (0.2)	O <sub>2</sub>	MeCN–H <sub>2</sub> O	15	8	23
13 <sup>c</sup>	7	CuBr (2)	O <sub>2</sub>	MeCN–H <sub>2</sub> O	43 (71)	35	78
14 <sup>d</sup>	7 + 12	CuBr (2)	O <sub>2</sub>	MeCN–H <sub>2</sub> O	50 (77)	30	80

<sup>a</sup> **Условия реакции:** к раствору стирола **1a** (300 мг, 2.88 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1), MeCN, ТГФ, ТГФ–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли соль Cu(I) (83-2066 мг, 0.58-14.4 ммоль, соотношение 0.2-5 ммоль соли / ммоль **1a**) и сульфонил гидразид **2a** (537 мг, 2.88 ммоль). Перемешивали 7 ч. при 40°C.

<sup>b</sup> Выход определяли по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве стандарта, выход на выделенный продукт после восстановления NaBH<sub>4</sub> приведен в скобках.

<sup>c</sup> 7 ч. при 40 °C, затем 12 ч. при 20-25 °C.

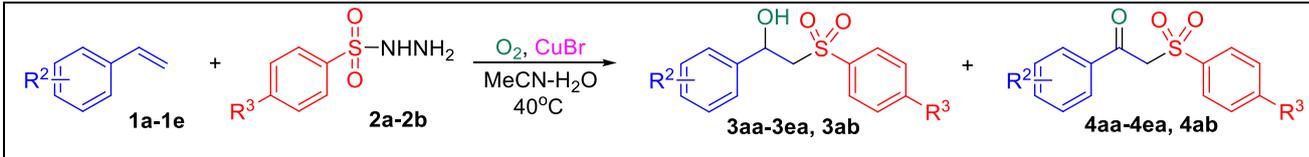
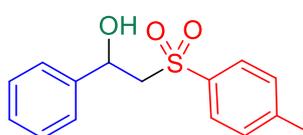
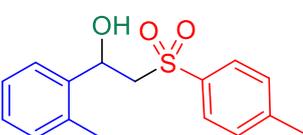
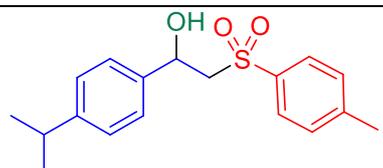
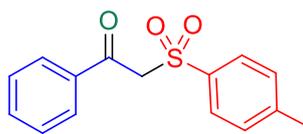
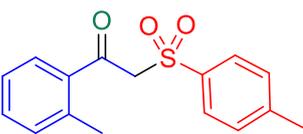
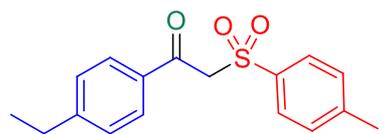
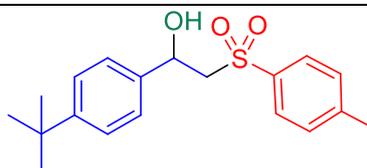
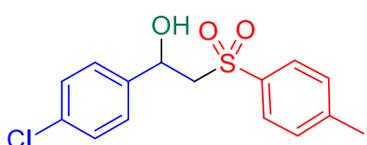
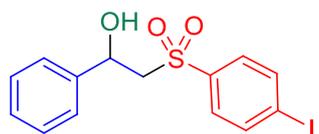
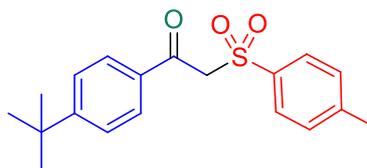
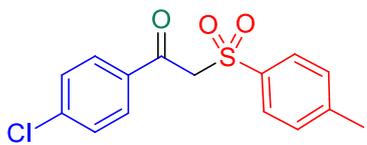
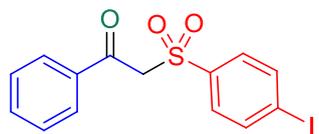
<sup>d</sup> 7 ч. при 80 °C, затем 12 ч. при 20-25 °C.

В опытах 1-3 было показано, что в ряду галогенидов меди (I), CuBr, CuCl и CuI, лучший результат для получения продуктов оксисульфонилирования и желаемого продукта **3aa** достигнут с использованием CuBr (опыт 1). В опыте 4 к 7 часам проведения реакции при 40°C

было добавлено 12 часов при комнатной температуре, это привело к росту выхода **3aa** до 38%. Повышение температуры в течение первых 7 часов до 80 °С (опыт 5) не увеличило выход **3aa**. На основании опытов 6-8 можно заключить, что оптимальное мольное соотношение **1a/2a/CuBr** составляет 1/1/2. Согласно опытам 4, 8-10 лучшим растворителем является MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1). Замена воздуха на кислород с концентрацией 98% позволила увеличить выход **3aa** до 55%, а общий выход продуктов оксисульфонилования до 91% (опыт 11). Модификация условий опыта 11 в опытах 12-14 с изменением количества CuBr, температуры и продолжительности реакции привела к снижению выхода продукта **3aa**; общий выход продуктов сульфонилования в этих случаях не превышал 80%.

В оптимальных условиях (Таблица 1, опыт 11) был осуществлен синтез ряда β-гидроксисульфонов **3aa-3ea**, **3ab** с выходом от 32 до 65% и β-кетосульфонов **4aa-4ae**, **4ab** с выходом от 18 до 33% (Таблица 2).

**Таблица 2.** Оксисульфонилование стиролов **1a-1e** сульфонил гидразидами **2a-2b**.<sup>a,b</sup>

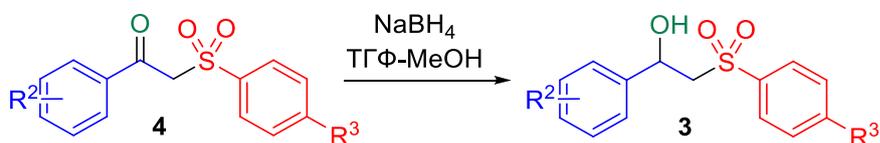
		
 <b>3aa</b> , 55% (79%)	 <b>3ba</b> , 37% (54%)	 <b>3ca</b> , 53% (72%)
 <b>4aa</b> , 36%	 <b>4ba</b> , 18%	 <b>4ca</b> , 23%
 <b>3da</b> , 65% (80%)	 <b>3ea</b> , 32% (50%)	 <b>3ab</b> , 40% (62%)
 <b>4da</b> , 33%	 <b>4ea</b> , 24%	 <b>4ab</b> , 25%

<sup>a</sup> **Условия реакции:** к раствору стирола **1a-1e** (300 мг, 1.87-2.88 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли CuBr (3.74-5.76 ммоль, 536-826 мг, соотношение 2 ммоль соли / ммоль **1a**) и сульфонил гидразид **2a-2b** (1.87-2.88 ммоль, 349-859 мг). Перемешивали в атмосфере кислорода в течение 7 ч при 40°C, затем 12 ч при комнатной температуре.

<sup>b</sup> Выход определяли по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии с использованием 1,4-динитробензола в качестве стандарта; в скобках указан выход на выделенный продукт после проведения восстановления с использованием NaBH<sub>4</sub>.

Во всех примерах, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом ядре, преимущественно получается гидроксисульфон; мольное соотношение гидроксисульфон **3**/кетосульфон **4** в большинстве случаев составило 2:1. Известно, что кетоны могут быть легко восстановлены в соответствующие спирты. [229-231] Для того чтобы получать только гидроксисульфоны **3**, было проведено отделение реакционной массы от CuBr, а затем восстановление кетосульфонов **4** с использованием NaBH<sub>4</sub> (Схема 2). В результате β-гидроксисульфоны **3** были получены с выходом 52-89% на две стадии (Таблица 2 и опыты 4, 11, 13, 14 в Таблице 1).

**Схема 2.** Восстановление β-кетосульфонов **4** до β-гидроксисульфонов **3** под действием NaBH<sub>4</sub>.



Обнаруженный процесс оксисульфонирования α-незамещенных стиролов был распространен на α-метилстиролы (Таблица 3). α-Метилстиролы **1f-1j**, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом кольце, успешно вступали в реакцию оксисульфонирования. В ряде случаев целевые β-гидроксисульфоны **3fa-3ja**, **3fc-3fe** получались с высоким выходом. Следует отметить, что в реакциях метансульфонил гидразида со стиролом **1a** и октена-1 и циклогексена с сульфонил гидразидом **2a** образование значительных количеств продуктов оксисульфонирования не наблюдалось.

**Таблица 3.** Окиссульфонирование  $\alpha$ -метилстиролов **1f-1j** сульфонил гидразидами **2a-2e** с образованием  $\beta$ -гидроксисульфонов **3fa-3ja**, **3fc-3fe**.<sup>a, b</sup>

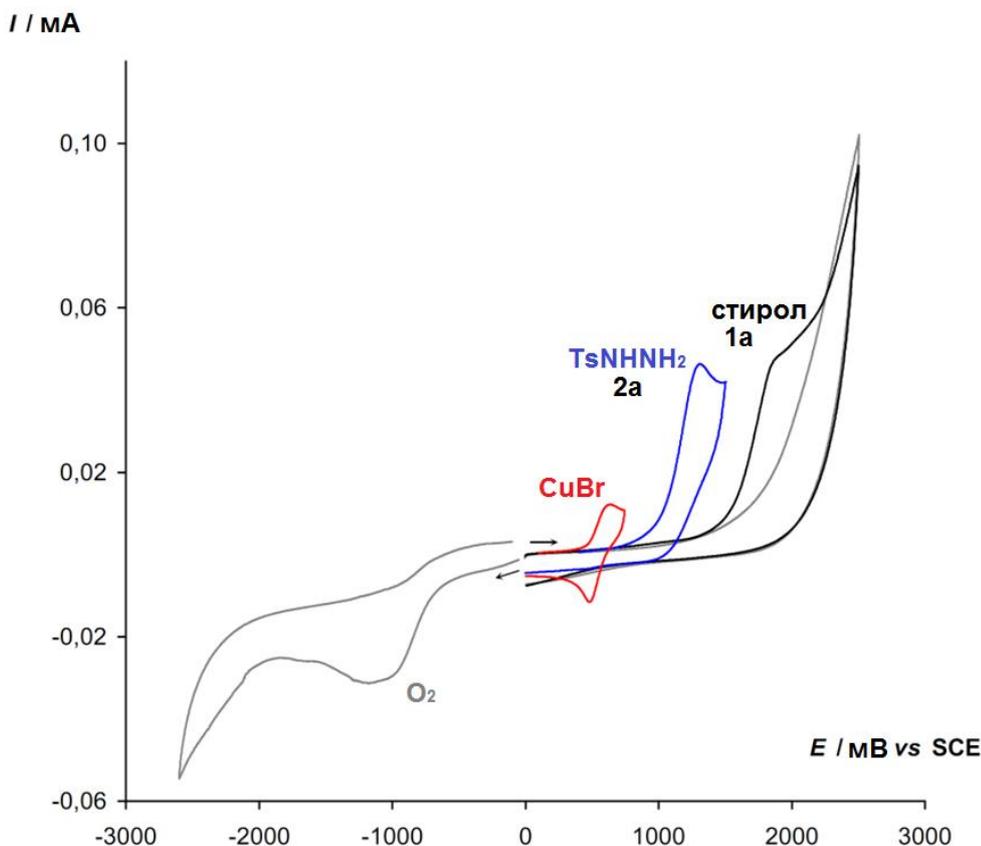
<p><b>3fa</b>, 92%</p>	<p><b>3ga</b>, 90%</p>	<p><b>3ha</b>, 93%</p>
<p><b>3ia</b>, 89%</p>	<p><b>3ja</b>, 90%</p>	<p><b>3fc</b>, 52%</p>
<p><b>3fd</b>, 85%</p>		<p><b>3fe</b>, 36%</p>

<sup>a</sup> **Условия реакции:** к раствору стирола **1f-1j** (300 мг, 1.52-2.54 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли CuBr (3.04-5.08 ммоль, 436-729 мг, соотношение 2 ммоль соли / ммоль **1**) и сульфонил гидразид **2a-2e** (1.52-2.54 ммоль, 283-637 мг). Перемешивали в атмосфере кислорода в течение 7 ч при 40°C, затем 12 ч при комнатной температуре.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

Для выяснения механизма реакции было предпринято исследование окислительно-восстановительных свойств кислорода, *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, стирола **1a** и Cu (I) с помощью циклической вольтамперометрии в растворе MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1) на рабочем электроде из стеклоуглерода. В роли фонового электролита выбран перхлорат тетрабутиламмония, т.к. в этих условиях он не может быть окислен. Полученные вольтамперные кривые представлены на Рис. 1.

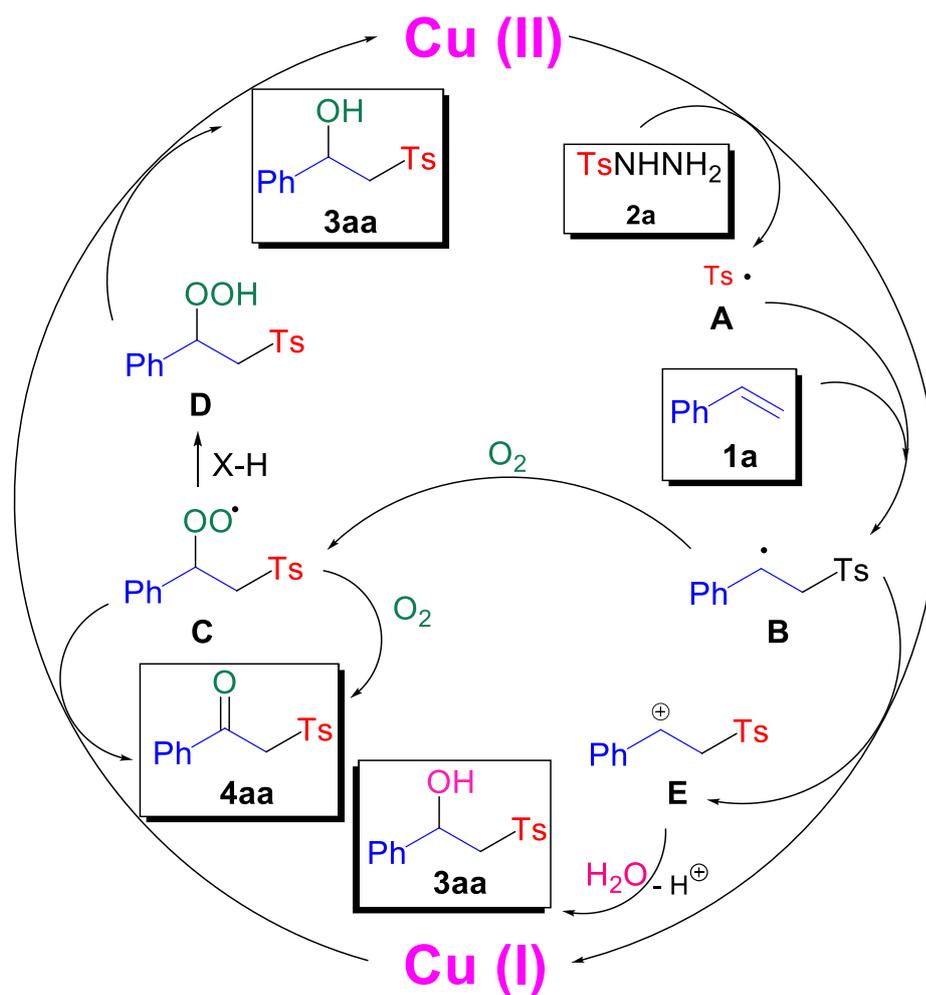
**Рисунок 1.** Вольтамперные кривые для 2.0 ммоль/л растворов CuBr, гидразида **2a**, стирола **1a**, а также аэрированного фонового раствора на рабочем электроде из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1 об.) при скорости наложения потенциала 100 мВ/с.



Свойства кислорода как окислителя проявляются в его способности восстанавливаться в относительно ранней области потенциалов, в частности, в данных условиях его восстановлению отвечает пик на вольтамперной кривой с потенциалом -1.10 В. Химически необратимое окисление стирола **1a** протекает в дальней области с максимумом при 1.90 В и переходит в разряд фона. Значительно легче протекает окисление *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, которому соответствует химически необратимый пик при потенциале 1.35 В. Окисление Cu (I) в Cu (II) происходит в области, промежуточной между восстановлением кислорода и окислением *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, чему отвечает хорошо химически и электрохимически обратимый пик с  $E^{1/2} = 0.55$  В. Следовательно, в условиях эксперимента пара Cu (I)/Cu (II) может выступать эффективным медиатором окисления *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** кислородом.

На основании проведенных экспериментов и литературных данных по известным реакциям, протекающим через стадии генерирования S-центрированных радикалов из сульфонил гидразидов, [232-235] предложен вероятный механизм процесса окисульфонилирования (Схема 3).

**Схема 3.** Предполагаемый путь реакции окислсульфонирования на примере взаимодействия стирола **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**.



Под действием кислорода ионы  $\text{Cu(I)}$  окисляются до  $\text{Cu(II)}$ , [236-240] что подтверждается многочисленными кинетическими исследованиями этого процесса. [241-244] Практически бесцветная окраска раствора в процессе реакции свидетельствует о низком содержании  $\text{Cu(II)}$ . Затем в результате последовательного окисления гидразида **2a** под действием  $\text{Cu(II)}$ , [196, 234] возможно, кислорода или пероксильного радикала **C**, генерируется S-центрированный сульфонил (тозил) радикал **A**, который реагирует со стиролом **1a** с образованием C-центрированного бензильного радикала **B**. [196] На следующей стадии радикал **B** перехватывается кислородом с образованием пероксильного радикала **C**. Затем он с участием X-H (NH и CH доноры водорода) превращается в гидропероксид **D**, [245] который восстанавливаясь, образует основной продукт **3aa**. [246-251] Гидроксипродукт **3aa** может также получаться в результате окисления C-центрированного бензильного радикала **B** ионами  $\text{Cu(II)}$  до соответствующего катиона с последующей гидратацией водой. [252-254] Кетопродукт **4aa** образуется в результате фрагментации частиц, генерирующихся при взаимодействии пероксильного радикала **C** с ионами  $\text{Cu(I)}$  [255] или кислородом. [256-258] Факт того, что при

использовании октена-1 и циклогексена в качестве стартовых реагентов не наблюдалось образования продуктов оксисульфонилирования, может быть объяснен низкой стабильностью С-центрированного алкил радикала, генерирующегося после присоединения тозил радикала А по двойной связи.

#### **Заключение:**

Предложен синтез  $\beta$ -гидроксисульфонов с выходом от 32 до 93% путем оксисульфонилирования стиролов сульфонил гидразидами. Побочными продуктами реакции в случае  $\alpha$ -незамещенных стиролов являются  $\beta$ -кетосульфоны. В реакциях с  $\alpha$ -метилстиролами с высоким выходом образуются  $\beta$ -гидроксисульфоны. С использованием циклической вольтамперометрии, синтетических экспериментальных и литературных данных высказано предположение о механизме реакции. Сочетание двух стартовых реагентов проходит под действием системы  $O_2/Cu(I)/Cu(II)$ . Главная находка работы заключается в использовании кислорода и восстановителя - соли меди (I), которая в процессе синтеза лишь в незначительном количестве окисляется до меди (II), что позволяет получать  $\beta$ -гидроксисульфоны в качестве основных продуктов.

#### **2.1.3. Сульфонилирование дикарбонильных соединений сульфинатами натрия под действием Fe(III)**

Среди органических сульфонов особое место занимают сульфонил карбонильные соединения. Так,  $\beta$ -кетосульфоны и  $\alpha$ -сульфонил  $\beta$ -дикарбонильные соединения обладают широким спектром биологической активности (противоинфекционной, [259] антимикробной, [260] антишистосомной [261]) и активно используются в полном синтезе природных соединений [262] и для получения различных гетероциклических соединений. [263, 264]

Традиционно для получения  $\alpha$ -сульфонил карбонильных соединений используют окисление  $\alpha$ -тио карбонильных соединений, [265-268] алкилирование сульфинатов с помощью  $\alpha$ -галоген [269] и  $\alpha$ -тозилокси [270, 271] карбонильных соединений, ацилирование алкил сульфонов. [272]  $\beta$ -Дикарбонил сульфоны получают С-ацилированием  $\alpha$ -сульфонил карбонильных соединений ацил галогенидами [273] или С-сульфонилированием  $\beta$ -дикарбонильных соединений сульфонил галогенидами. [260, 261] Окислительные методы образования связи углерод-сера для синтеза сульфонил карбонильных соединений в последние десятилетия становятся все более популярны. Так, был разработан ряд методов оксисульфонилирования алкенов и алкинов сульфидными кислотами и их солями [219, 274] и сульфонил гидразидами, [234, 275] были обнаружены реакции окислительного сульфонилирования оксимацетатов [215] и енолацетатов. [276-278] Для окислительного сульфонилирования непосредственно карбонильных соединений была использована система

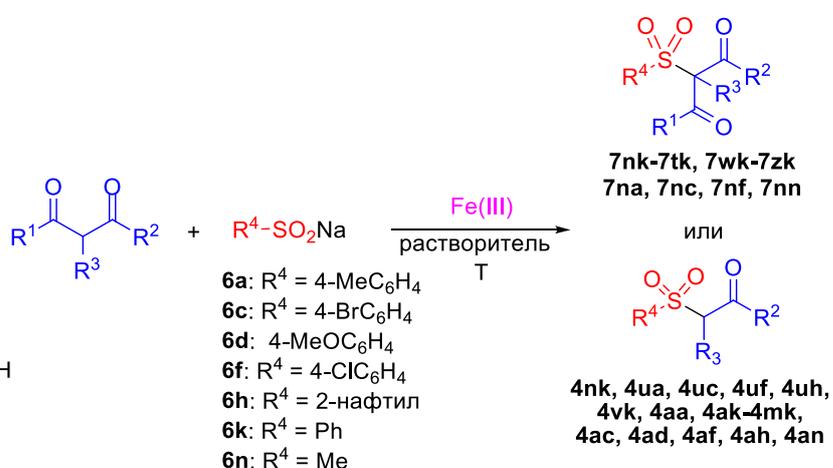
I<sub>2</sub>/ТВНР. [279] Позже удалось провести аналогичный *one-pot* процесс сульфонилирования под действием I<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с последующим деацилированием в присутствии сульфита натрия, в результате чего образуются α-сульфонил кетоны и эфиры. [280] Широкий ряд α-сульфонил кетонов из дикарбонильных соединений и сульфидов натрия был также получен под действием NBS [281] и системы I<sub>2</sub>/IBX. [282] Была продемонстрирована возможность электрохимического получения α-сульфонил кетонов, эфиров и амидов. [283]

В ходе исследований было показано, что селективность процесса сульфонилирования β-кетоефиров сульфидатами натрия под действием солей Fe(III) в качестве окислителя можно регулировать природой растворителя и температурой реакции. В результате селективно могут быть получены α-сульфонил β-кетоефиры **7nk-7tk**, **7wk-7zk**, **7na**, **7nc**, **7nf**, **7nn** или α-сульфонил эфиры **4nk**, **4ua**, **4uc**, **4uf**, **4uh**, **4vk**. Использование β-дикетонов **5a**, **5f-5m** в качестве стартовых реагентов приводит исключительно к α-сульфонил кетонам **4aa**, **4ak-4mk**, **4ac**, **4ad**, **4af**, **4ah**, **4an**. В процесс успешно вступают алифатические и ароматические дикарбонильные соединения и сульфидаты натрия как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями. Выход сульфонилированных продуктов достигает 92%.

Сульфонилирование дикарбонильных соединений **5a**, **5f-5z** сульфидатами натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** проводилось под действием солей Fe(III): нитрата, сульфата, перхлората, хлорида, в растворе MeCN-H<sub>2</sub>O, ацетон-H<sub>2</sub>O, EtOH-H<sub>2</sub>O, ТГФ-H<sub>2</sub>O, *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O (Схема 4).

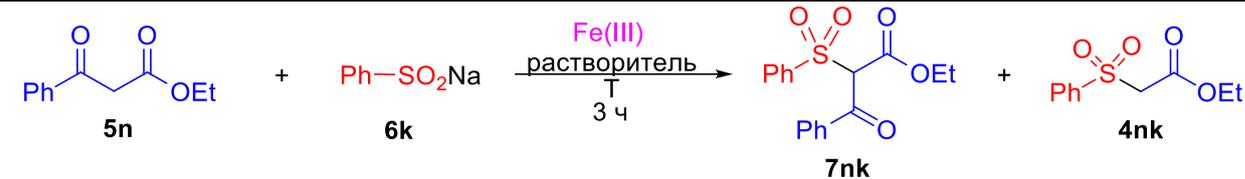
**Схема 4.** Сульфонилирование дикарбонильных соединений **5a**, **5f-5z** сульфидатами натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** под действием солей Fe(III) (в обозначении продуктов **7** и **4** первый буквенный индекс соответствует фрагменту дикарбонильного соединения **5**, а второй буквенный индекс фрагменту сульфидата **6**).

**5a:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = H  
**5f:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5g:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5h:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5i:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5j:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5k:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 2-нафтил, R<sup>3</sup> = H  
**5l:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H  
**5m:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H  
**5n:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5o:** R<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5p:** R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5q:** R<sup>1</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5r:** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5s:** R<sup>1</sup> = 2-нафтил, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5t:** R<sup>1</sup> = *n*-Pr, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5u:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H  
**5v:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = Me  
**5w:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
**5x:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = OPr, R<sup>3</sup> = H  
**5y:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = OBn, R<sup>3</sup> = H  
**5z:** R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>3</sup> = H



Для поиска оптимальных условий сульфонирования дикарбонильных соединений в качестве стартовых реагентов были выбрана этил-3-оксо-3-фенилпропаноат **5n** и бензолсульфинат натрия **6k**. Было изучено влияние аниона соли Fe(III) и ее количества, природы растворителя и температуры на выход продуктов сульфонирования **7nk** и **4nk** и их соотношение (Таблица 4).

**Таблица 4.** Оптимизация условий сульфонирования кетозэфира **5a** сульфидом натрия **6a**.<sup>a</sup>

						
№ опыта	Соль Fe(III) (экв)	T, °C	Растворитель	Конверсия <b>5n</b> , % <sup>b</sup>	Выход <b>7nk</b> , % <sup>b</sup>	Выход <b>4nk</b> , % <sup>b</sup>
1	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (2)	20	MeCN-H <sub>2</sub> O	80	67	следы
2	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (2)	20	MeCN-H <sub>2</sub> O	0	0	0
3	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	20	MeCN-H <sub>2</sub> O	95	69	следы
4	FeCl <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (2)	20	MeCN-H <sub>2</sub> O	45	15	0
5	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	40	MeCN-H <sub>2</sub> O	100	75	следы
6	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	60	MeCN-H <sub>2</sub> O	100	19	35
7	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	т.кип.	MeCN-H <sub>2</sub> O	100	17	43
8	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	40	Ацетон-H <sub>2</sub> O	72	69	следы
9	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	40	EtOH-H <sub>2</sub> O	92	56	18
10	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	40	ТГФ-H <sub>2</sub> O	96	78	следы
11	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2.5)	40	ТГФ-H <sub>2</sub> O	100	<b>94</b>	следы
12	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	т.кип.	EtOH-H <sub>2</sub> O	100	следы	57
13	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2)	т.кип.	<i>i</i> -PrOH-H <sub>2</sub> O	92	следы	68
14	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (2.5)	т.кип.	<i>i</i> -PrOH-H <sub>2</sub> O	100	следы	<b>78</b>

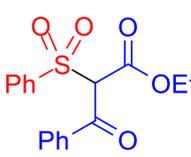
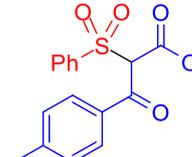
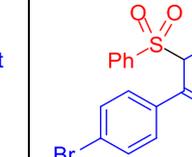
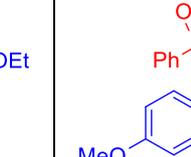
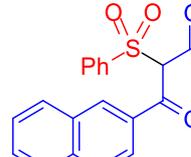
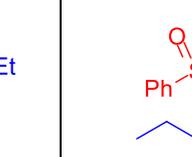
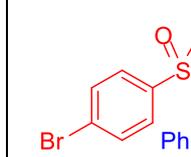
<sup>a</sup> **Условия реакции:** к раствору кетозэфира **5n** (300 мг, 1.56 ммоль) и сульфидата натрия **6k** (307 мг, 1.87 ммоль, 1.2 ммоль/ммоль **5n**) в 15 мл смеси органический растворитель-вода (2:1) при перемешивании добавляли соль Fe (III) (1.01-1.94 г, 3.12-3.90 ммоль, 2-2.5 ммоль/ммоль **5n**). Смесь перемешивали при 20-60 °C или кипятили в течение 3 часов.

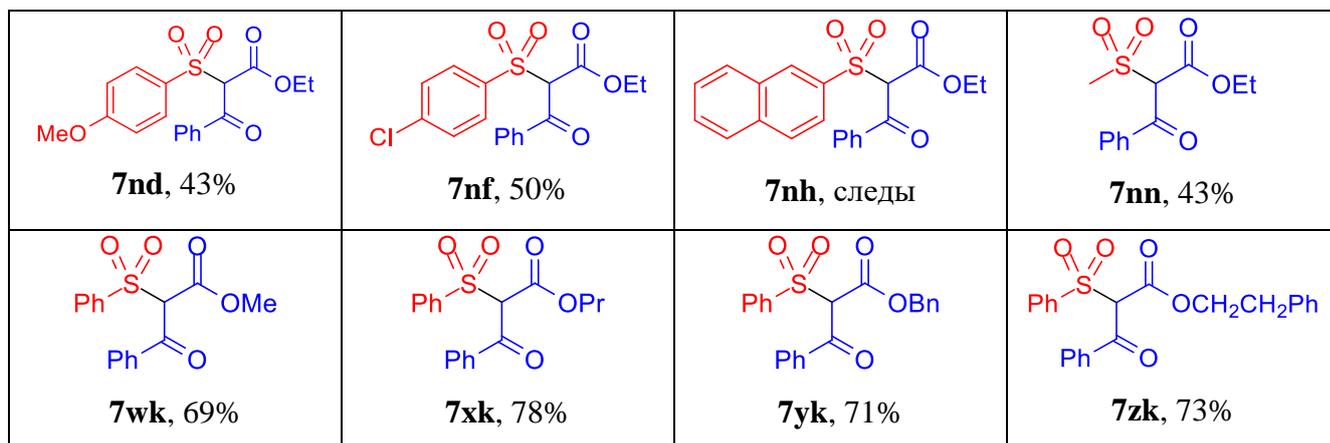
<sup>b</sup> Конверсия и выход были определены с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

Опыты 1-4 показали, что среди солей железа (III), таких как нитрат, сульфат, перхлорат и хлорид, лучший результат в сульфонилировании был достигнут с  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (опыт 3). Повышение температуры до  $40^\circ\text{C}$  (опыт 5) привело к увеличению выхода продукта сочетания **7nk**. Дальнейшее нагревание (опыты 6-7) привело к падению выхода **7nk**, но впервые наблюдалось образование продукта последовательного сульфонилирования-деацилирования **4nk**. Опыты 8-10 продемонстрировали, что система ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  в качестве растворителя (опыт 10) оптимальна для получения продукта **7nk**. Рост количества перхлората железа до 2,5 экв. (опыт 11) привел к увеличению выхода **7nk** до 94%. Опыты 7, 12-14 показали, что проведение процесса при кипячении приводит к значительному увеличению выхода **4nk**. Однако только при использовании системы  $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$  образование **4nk** наблюдалось даже при  $40^\circ\text{C}$  (опыт 9). Именно поэтому для поиска оптимальных условий для синтеза **4nk** реакцию проводили в смесях спирт- $\text{H}_2\text{O}$  (опыты 12-14). Наибольший выход **4nk** был достигнут при использовании 2.5 экв.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при кипячении в системе  $i\text{-PrOH}-\text{H}_2\text{O}$  (опыт 14).

В оптимальных условиях синтеза **7nk** (Таблица 4, опыт 11) был синтезирован широкий ряд  $\alpha$ -сульфонил кетозэфиров с выходом 43-89% (Таблица 5). Независимо от заместителей в ароматических кольцах кетозэфира **5** и сульфината **6** и в сложноэфирной группе **5**, целевые продукты **7** были синтезированы с хорошим выходом, за исключением продукта **7nh**, который был получен в следовом количестве. Метансульфинат натрия **6n** также успешно вступает в обнаруженный процесс: продукт сульфонилирования **7nn** был получен с выходом 43%.

**Таблица 5.** Сульфонилирование кетозэфиров **5n-5t**, **5w-5z** сульфинатами **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** под действием  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . <sup>a, b</sup>

$  \begin{array}{c}  \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OEt} + \text{R}^4-\text{SO}_2\text{Na} \xrightarrow[\text{ТГФ}-\text{H}_2\text{O}, 40^\circ\text{C}]{\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} \\  \text{5n-5t, 5w-5z} \qquad \qquad \qquad \text{6a, 6c, 6d, 6f, 6h, 6k, 6n} \qquad \qquad \qquad \text{R}^4-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{OEt} \\  \qquad \text{7nk-7tk, 7wk-7zk, 7na, 7nc, 7nd, 7nf, 7nh, 7nn}  \end{array}  $				
 <p><b>7nk</b>, 88%</p>	 <p><b>7ok</b>, 84%</p>	 <p><b>7pk</b>, 77%</p>	 <p><b>7qk</b>, 47%</p>	 <p><b>7rk</b>, 89%</p>
 <p><b>7sk</b>, 77%</p>	 <p><b>7tk</b>, 49%</p>	 <p><b>7na</b>, 62%</p>	 <p><b>7nc</b>, 53%</p>	

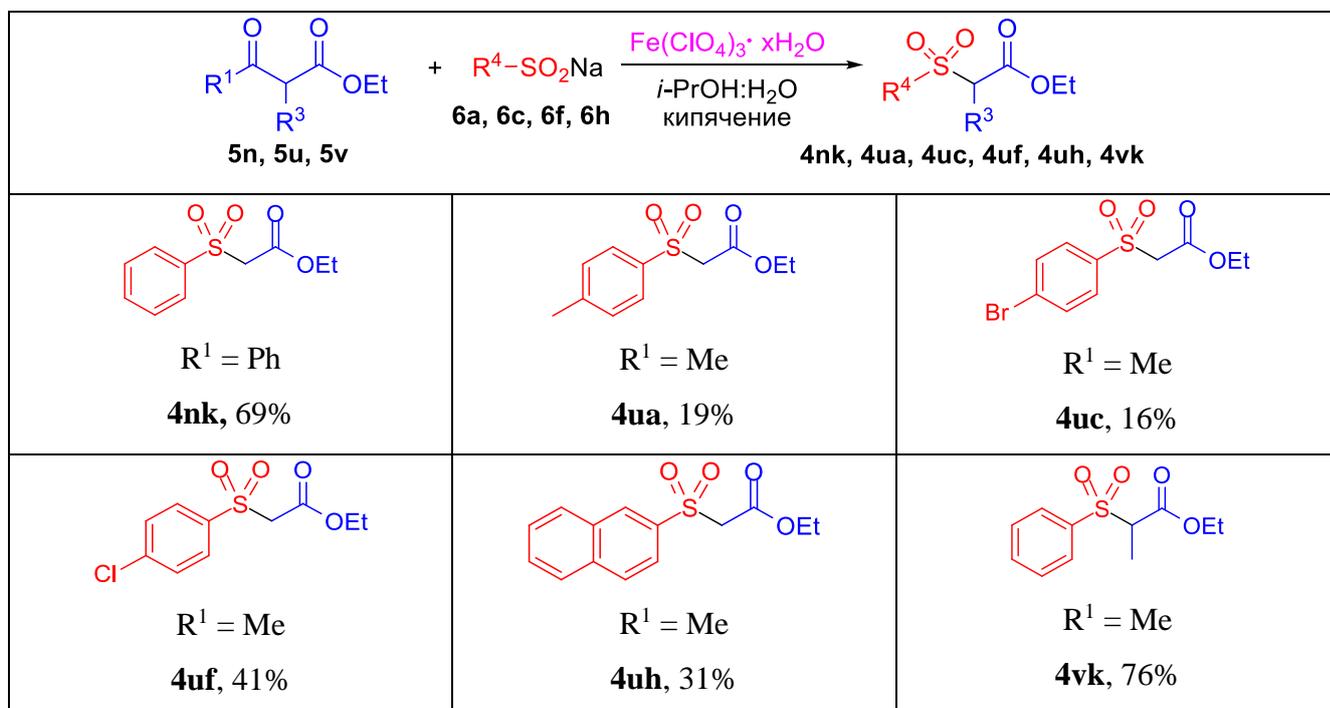


<sup>a</sup> Условия реакции: к раствору β-кетоефира **5n-5t**, **5w-5z** (300 мг, 1.11-1.90 ммоль) и сульфината натрия **6a, 6c, 6d, 6f, 6h, 6k, 6n** (191-455 мг, 1.33-2.26 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси ТГФ-Н<sub>2</sub>O (2:1), при перемешивании добавляли Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1.55-2.36 г, 3.12-4.74 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 3 часов.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

В оптимальных условиях синтеза **4nk** (Таблица 4, опыт 14) был получен ряд α-сульфонил эфиров **4nk, 4ua, 4uc, 4uf, 4uh, 4vk** — продуктов последовательного сульфонилирования-деацилирования с выходом 16-76% (Таблица 6).

**Таблица 6.** α-Сульфонил эфиры **4nk, 4ua, 4uc, 4uf, 4uh, 4vk**, полученные из β-кетоефиров **5n, 5u, 5v** и сульфинатов натрия **6a, 6c, 6f, 6h** под действием Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. <sup>a, b</sup>



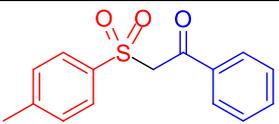
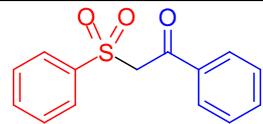
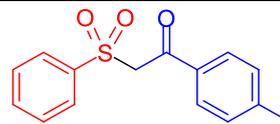
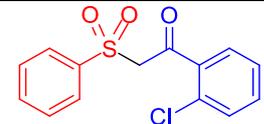
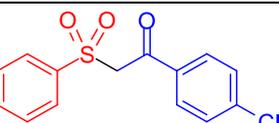
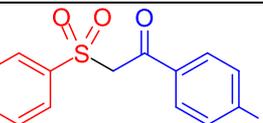
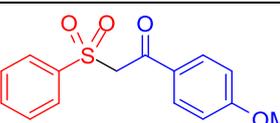
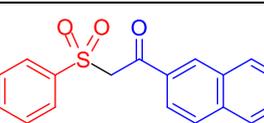
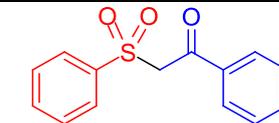
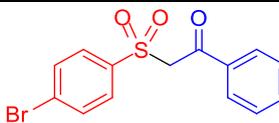
<sup>a</sup> Условия реакции: к раствору β-кетоефира **5n, 5u, 5v** (300 мг, 1.56-2.31 ммоль) и сульфината натрия **6a, 6c, 6f, 6h** (454-673 мг, 1.33-2.77 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси *i*-PrOH-Н<sub>2</sub>O (2:1), при

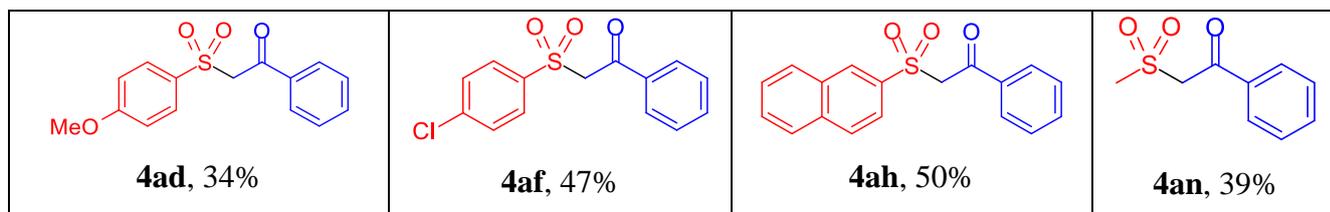
перемешивании добавляли  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.94-2.88 г, 3.90-5.78 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь кипятили в течение 3 часов.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

Разработанный процесс сульфонилирования был расширен на  $\beta$ -дикетоны **5a**, **5f-5m**. В этом случае единственными продуктами реакции были  $\alpha$ -сульфонил кетоны **4aa**, **4ak-4mk**, **4ac**, **4ad**, **4af**, **4ah**, **4an** — продукты последовательного сульфонилирования-деацилирования исходных  $\beta$ -дикетонов **5a**, **5f-5m**. Когда реакцию проводили в условиях синтеза  $\alpha$ -сульфонил кетоэфиров **7nk-7tk**, **7wk-7zk**, **7na**, **7nc**, **7nf**, **7nn** (Таблица 4, опыт 11) даже через 12 часов, конверсия исходных дикетонов **5a**, **5f-5m** была неполной. Проведение реакции между дикетонами **5a**, **5f-5m** и сульфинатами натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** в условиях синтеза  $\alpha$ -сульфонил эфира **4nk** (Таблица 4, опыт 14) привело к полной конверсии дикетонов **5a**, **5f-5m** за 3 часа с образованием  $\alpha$ -сульфонил кетонов **4aa**, **4ak-4mk**, **4ac**, **4ad**, **4af**, **4ah**, **4an** с выходом от 34 до 94% (Таблица 7). Продукты сульфонилирования **4** были получены в большинстве случаев с умеренным выходом, однако самые высокие выходы среди  $\alpha$ -сульфонил кетонов **4aa**, **4ak-4mk**, **4ac**, **4ad**, **4af**, **4ah**, **4an** были достигнуты в случае электронодонорных заместителей в кольце исходного дикетона **5**, а также в отсутствие заместителей в кольце сульфината **6**.

**Таблица 7.** Сульфонилирование дикетонов **5a**, **5f-5m** сульфинатами **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** под действием  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . <sup>a, b</sup>

$\text{R}^2\text{C(=O)CH}_2\text{C(=O)Me} + \text{R}^4\text{-SO}_2\text{Na} \xrightarrow[\text{кипячение}]{\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{ } i\text{-PrOH:H}_2\text{O}} \text{R}^4\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{C(=O)R}^2$			
<b>5a</b> , <b>5f-5m</b>		<b>6a</b> , <b>6c</b> , <b>6d</b> , <b>6f</b> , <b>6h</b> , <b>6k</b> , <b>6n</b>	
 <b>4aa</b> , 63%	 <b>4ak</b> , 63%	 <b>4fk</b> , 66%	 <b>4gk</b> , 46%
 <b>4hk</b> , 78%	 <b>4ik</b> , 58%	 <b>4jk</b> , 94%	 <b>4kk</b> , 43%
 <b>4lk</b> , 37%	 <b>4mk</b> , 41%	 <b>4ac</b> , 52%	



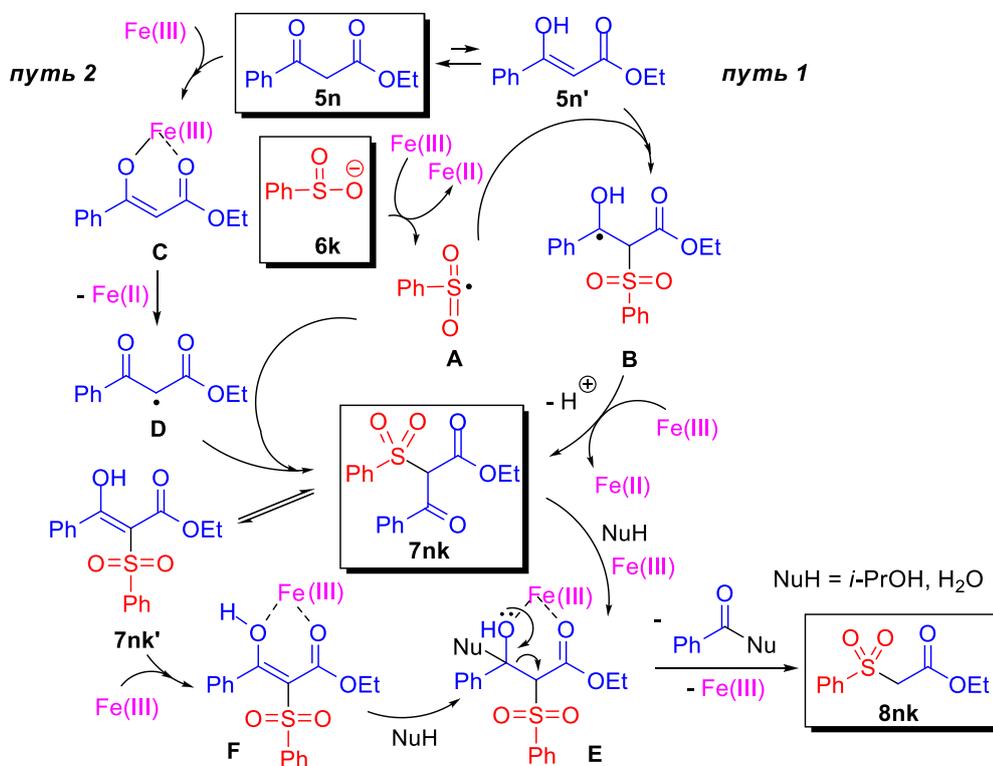
<sup>a</sup> **Условия реакции:** к раствору β-дикетона **5a**, **5f-5m** (300 мг, 1.24-3.00 ммоль) и сульфината натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** (227-539 мг, 1.49-3.60 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O (2:1), при перемешивании добавляли Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1.55-3.74 г, 3.11-7.50 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 3 часов.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

Таким образом, разработанный процесс применим как к β-кетоксидам, так и к β-дикетонам **5** в качестве C-реактивов и ароматическим и алифатическим сульфинатам натрия **6**. В некоторых случаях продукты сочетания были получены с высоким выходом.

Нами был предложен механизм реакции сульфонилирования дикарбонильных соединений сульфинатами натрия под действием солей Fe (III) (Схема 5).

**Схема 5.** Возможные пути сульфонилирования этил-3-оксо-3-фенилпропаноата **5n** бензол сульфинатом натрия **6k** под действием Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O.



Процесс запускается окислением сульфинат-аниона **6k** под действием Fe (III) в S-центрированный радикал **A**, [284] который затем вступает в реакцию с енольной формой

исходного дикарбонильного соединения **5n'**, что приводит к С-центрированному радикалу **B** (путь 1).[285-287] После этого из радикала **B** в результате окисления Fe (III) [253, 288] и депротонирования получается конечный продукт **7nk**, образование которого также возможно в результате рекомбинации S-центрированного радикала **A** и С-центрированного радикала **D**. Генерирование последнего происходит одноэлектронным окислением исходного дикарбонильного соединения **5n** Fe (III) (путь 2).[289, 290] Ключевым интермедиатом образования продукта **8nk** является **E**, который может генерироваться в результате нуклеофильной атаки *i*-PrOH или воды на **7nk**, или через предварительное хелатирование енольной формы **7nk'** Fe(III) как кислотой Льюиса,[291-293] что облегчает нуклеофильную атаку *i*-PrOH или воды. Наконец, элиминирование изопропилбензоата или бензойной кислоты соответственно [280, 282] приводит к продукту **8nk**. Более высокая кислотность и спиртов по сравнению с MeCN и ТГФ способствует более легкому образованию енольной формы **7nk**. Более сильные нуклеофильные свойства спиртов по сравнению с MeCN и ТГФ также могут быть одной из причин более высокого выхода продукта последовательного сульфонилирования-деацилирования **8nk** в смесях EtOH-H<sub>2</sub>O и *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O.

#### **Заключение:**

В результате проведенного исследования было обнаружено, что селективность окислительного сульфонилирования β-дикарбонильных соединений сульфинатами натрия под действием солей Fe (III) может регулироваться природой растворителя и температурой. Окислительное сульфонилирование β-кетозэфиров в ТГФ-H<sub>2</sub>O при 40 ° C или в *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O при кипячении с обратным холодильником приводит к образованию α-сульфонил-β-кетозэфиров или α-сульфониловых эфиров, соответственно. При использовании β-дикетонов наблюдается образование только α-сульфонил кетонов. Все сульфонилированные продукты были получены с выходом от умеренного до высокого. Предложенный механизм для разработанного процесса включает образование сульфонил радикала посредством одноэлектронного окисления исходного сульфината натрия Fe (III) и его дальнейшее взаимодействие с енольной формой или С-центрированным радикалом исходного дикарбонильного соединения. Нуклеофильная атака растворителя на α-сульфонил дикарбонильное соединение приводит к продуктам последовательного сульфонилирования-деацилирования. Рассмотренные путь реакции объясняют значительное влияние растворителя и температуры реакции на структуру продуктов.

## **2.2. Процессы электрохимического C-S и S-Het сочетания.**

### **2.2.1. Введение**

Среди окислителей, использующихся для процессов окислительного сочетания, таких как соли и комплексы переходных металлов, [215, 294] NBS, [218, 295] K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, [296]

пероксиды, [297] системы I<sub>2</sub>/ТВНР [29, 298] и ТВАI/ТВНР, [299, 300] электрический ток является одним из самых экологичных и доступных. [301-309] Именно поэтому окислительно-восстановительные процессы с органическими соединениями в настоящее время все чаще реализуются с использованием электрохимических методов. [46, 310-313] Реакции окислительного C-C,[314-316] C-N,[317-320] C-O,[321-323] C-S,[283, 324-330] C-P,[331-333] C-Hal,[334] S-N [38, 46, 335] сочетания были проведены электрохимически, и этот подход получает все большее распространение. [336-346]

Тем не менее, электрохимические реакции часто сопровождаются образованием целого ряда побочных продуктов. Во избежание образования некоторых из них электросинтез можно проводить в условиях постоянного потенциала, но в этом случае требуется специальное оборудование, и не может быть достигнута высокая плотность тока. Применение неразделенной электрохимической ячейки является более перспективным, т.к. может сделать синтез быстрее и эффективнее. Однако даже в этом случае органические электрохимические превращения крайне редко проводят при плотности тока  $> 30 \text{ mA/cm}^2$  из-за значительного количества побочных процессов. [347-351]

В ходе наших исследований нам удалось обнаружить целый ряд процессов электрохимического окислительного C-S и S-Het сочетания с использованием сульфонил гидразидов в качестве исходных соединений в условиях высоких и сверхвысоких плотностей тока. Многие процессы могут быть масштабированы для получения граммовых количеств продуктов сочетания. Выбор материалов электродов и растворителей был продиктован условием их инертности в условиях электролиза, к тому же, используемые растворители должны обладать высокой проводимостью. Галогенсодержащие соли широко применяются в качестве фоновых электролитов в органическом электросинтезе, поскольку они также могут выступать в качестве редокс медиаторов. [310] Температура реакции и значения плотности тока были выбраны таким образом, чтобы избежать слишком большого количества побочных процессов и в то же время позволяли проводить электросинтез достаточно быстро.

### **2.2.2. Электросинтез сульфамидов из сульфонил гидразидов и аминов**

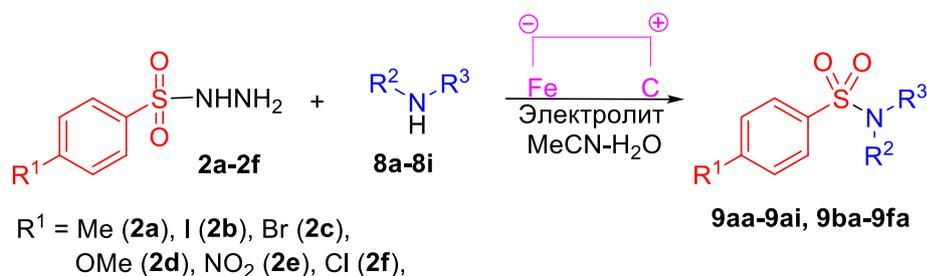
Сульфамиды занимают значительное место в современной органической [21] и медицинской химии. [352, 353] Сульфамидный фрагмент широко распространен в природных структурах и полезных биологически активных веществах.[354] Соединения этого класса обладают антибактериальной [355, 356], противораковой, [357, 358] противовирусной, [359] противосудорожной, [360] противовоспалительной [361] и ВИЧ антипротеазной активностью. [362] Сульфамидная группа используется в качестве защитной для аминов, что обусловлено возможностью ее легкого удаления. [363, 364] Таким образом, обширные области применения

этого класса соединений в течение последних десятилетий стимулируют разработку новых методов их синтеза.

Традиционно сульфамиды получают реакцией сульфонил хлоридов с аминами, [365-368] *N*-функционализацией *N*-незамещенных сульфамидов спиртами, [369-372] галогенидами, [373-375] арилбороновыми кислотами, [376, 377] а также катализируемым солями переходных металлов аминсульфонилированием углеводородов. [378, 379] Несмотря на успехи применения этих методов, большинство из них имеют ряд таких недостатков, как жесткие условия протекания процесса, невысокая реакционная способность исходных субстратов, сложная процедура очистки продуктов и использование солей переходных металлов, что затрудняет практическое применение этих методов для получения лекарственных средств. Нами впервые предложен электросинтез сульфамидов из арилсульфонил гидразидов и *n*-толуолсульфината натрия в сочетании с аминами.

Синтез сульфамидов **9** проводили с использованием арилсульфонил гидразидов **2a-2f** и аминов **8a-8i** электролизом в неподеленной электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного катода (Схема б).

**Схема б.** Электросинтез сульфамидов **9aa-9ai**, **9ba-9fa** из арилсульфонил гидразидов **2a-2f** и аминов **8a-8i** (в обозначении продуктов **9** первый буквенный индекс соответствует фрагменту гидразида **2**, а второй буквенный индекс фрагменту амина **8**).



**8a:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ; **8b:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_5$ ;

**8c:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOOEt}$ ;

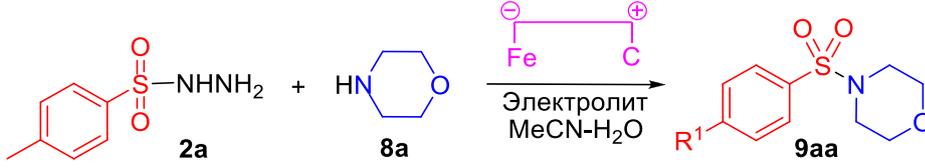
**8d:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4$ ; **8e:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_6$ ;

**8f:**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ; **8g:**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ ;

**8h:**  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Me}$ ; **8i:**  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Bn}$

Поиск оптимальных условий реакции проводили на примере синтеза 4-(*n*-толуолсульфонил)морфолина **9aa** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и морфолина **8a** (Таблица 8).

**Таблица 8.** Электросинтез 4-(*n*-толуолсульфонил)морфолина **9aa** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и морфолина **8a**.<sup>a</sup>

				
№ опыта	Мольное соотношение <b>2a:8a</b>	Электролит	Количество электричества, F/моль <b>2a</b>	Выход <b>9aa</b> , % <sup>b</sup>
1	1:2	KI	4	62
2	1:2	KI	5	85
3	1:3	KI	5	79
4	1:1.5	KI	5	85
5	1:1.5	NaI	5	92
6	1:1.5	NH <sub>4</sub> I	5	90
7	1:1.5	KBr	5	91
8	1:1.5	NaBr	5	93
9	1:1.5	NH <sub>4</sub> Br	5	<b>95</b>
10	1:1.5	NH <sub>4</sub> Cl	5	94

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору 300 мг (1.61 ммоль) *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли морфолин **8a** (1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль **8a** / ммоль **2a**) и фоновый электролит (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

В опытах 1-2 показано, что 5 F/моль **2a** электричества достаточно для достижения высокого выхода сульфида **9aa**. Оптимальным оказалось использование полуторакратного мольного избытка морфолина **8a** (опыты 3-4). Сульфамид **9aa** получается с высоким выходом в реакциях с применением широкого ряда фоновых электролитов: KI, NaI, NH<sub>4</sub>I, KBr, NaBr, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl (опыты 4-10), наилучшие результаты были достигнуты с использованием NH<sub>4</sub>Br и NH<sub>4</sub>Cl (опыты 9-10). Главным образом, в оптимизированных условиях опыта 9 (Таблица 8) был осуществлен синтез ряда соединений **9aa-9ai**, **9ba-9fa** с выходом от 56 до 98% (Таблица 9).

**Таблица 9.** Электросинтез сульфамидов **9aa-9ai**, **9ba-9fa** из сульфонил гидразидов **2a-2f** и аминов **8a-8i**.<sup>a, b</sup>

 <b>9aa</b> , 95%	 <b>9ab</b> , 93%	 <b>9ac</b> , 98%	 <b>9ad</b> , 94%
 <b>9ae</b> , 90%	 <b>9af</b> , 90%	 <b>9ag</b> , 63% <sup>c</sup>	 <b>9ah</b> , 90% <sup>d</sup>
 <b>9ai</b> , 56% <sup>d</sup>	 <b>9ba</b> , 92%	 <b>9ca</b> , 95%	
 <b>9da</b> , 91%	 <b>9ea</b> , 73%	 <b>9fa</b> , 76%	

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору гидразида **2a-2f** (300 мг, 1.01-1.61 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли амин **8a-8i** (132-518 мг, 1.52-4.83 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **8** / ммоль **2**) и NH<sub>4</sub>Br в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>.

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

<sup>c</sup> Электролит KBr.

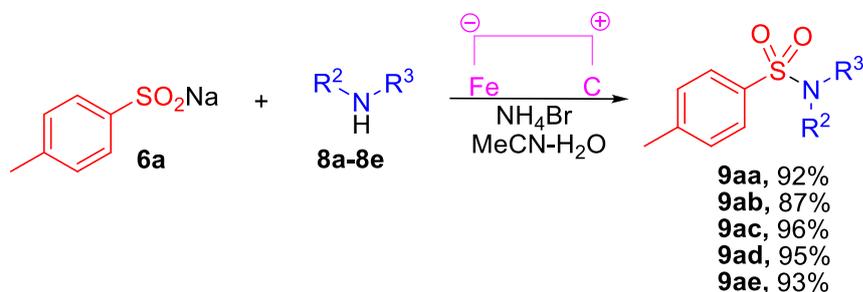
<sup>d</sup> Мольное соотношение **2:8** = 1:3.

В целом, вне зависимости от строения заместителя в ароматическом ядре сульфонил гидразида **2** и природы амина **8**, целевые соединения **9** получаются с высоким выходом. Для

успешного протекания реакции с участием первичных аминов **8h** и **8i** необходимо использовать большой избыток амина. В случае превращений с участием *n*-нитро- и *n*-хлорбензолсульфонил гидразидов **2e** и **2f** меньший выход обусловлен, вероятно, влиянием электроноакцепторных заместителей в кольце или побочным процессом восстановления нитро-группы в случае гидразида **9e**.

На следующем этапе электросинтез сульфамидов **11** был проведен с использованием *n*-толуолсульфината натрия **6a**. Оптимизация синтеза на примере получения 4-(*n*-толуолсульфонил)морфолина **9aa** из *n*-толуолсульфината натрия **6a** и морфолина **8a** показала, что при использовании 5 F/моль электричества в смеси растворителей MeCN-H<sub>2</sub>O и полуторакратном мольном избытке амина выход целевого сульфида **9aa** при условии использования электролита KI составил 52 %, NH<sub>4</sub>Cl – 74 %, NH<sub>4</sub>Br – 92%. В оптимизированных условиях с применением NH<sub>4</sub>Br в качестве фонового электролита из *n*-толуолсульфината натрия были получены сульфамиды **9aa-9ae** с высоким выходом (Схема 7). Таким образом, при электросинтезе с применением NH<sub>4</sub>Br и при высокой плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup> с использованием *n*-толуолсульфината натрия **6a** выход сульфамидов **9aa-9ae** находится в диапазоне 87-96%.

**Схема 7.** Электросинтез сульфамидов **9aa-9ae** из *n*-толуолсульфината натрия **6a** и аминов **8a-8e**.



Важно отметить, что в случае использования в качестве стартовых реагентов как арилсульфонил гидразидов **2**, так и *n*-толуолсульфината натрия **6a** сульфамиды **9aa-9ai**, **9ba-9fa** получают с высокой степенью чистоты и по данным ЯМР не загрязнены другими органическими продуктами. Аналитически чистые образцы, использованные для определения физико-химических характеристик и выхода на выделенный продукт, получали перекристаллизацией из этанола.

#### **Заключение:**

Разработан эффективный и селективный электрохимический метод синтеза арилсульфамидов из арилсульфонил гидразидов, *n*-толуолсульфината натрия и аминов в неподеленной электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного

катада. Соли KI, NaI, NH<sub>4</sub>I, KBr, NaBr, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl были применены в качестве фонового электролита и редокс катализатора, при этом достигается высокий выход арилсульфамидов 56-98%. Удобной экспериментальной характеристикой предложенного электросинтеза являются высокие плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>, что позволяет проводить синтез быстро и с использованием небольших по площади электродов 6-7 см<sup>2</sup>.

### 2.2.3 Электросинтез винил сульфонов из сульфонил гидразидов и алкенов

Винил сульфоны вызывают значительный интерес в области медицинской и органической химии. Фрагмент винил сульфона является ключевой структурной единицей в целом ряду антибактериальных, [380] антипротозойных, [381] анти-ВИЧ [382] и нейропротекторных средств. [383] Они также широко применяются в органическом синтезе в качестве акцепторов Михаэля [384, 385] и для получения природных соединений. [386, 387] Традиционно винилсульфоны получают путем окисления винил сульфидов, [267] реакцией Хорнера-Уодсворта-Эммонса между сульфонил. фосфонатами и карбонильными соединениями, [388] конденсацией сульфонилюксусных кислот с ароматическими альдегидами по Кневенагелю [389] и β-элиминированием галогенсульфонов [390] или селеносульфонов. [391] Принимая во внимание важность винил сульфонов, [392] разработка простых и эффективных методов их получения является актуальной задачей. В связи с этим в последние несколько лет прямое сульфонилирование алкенов [393-396] и алкинов [397-399] рассматривается как одна из наиболее эффективных и перспективных стратегий в синтезе винил сульфонов. Ранее с использованием электрического тока винил сульфоны были синтезированы из сульфидов натрия в качестве S-реагентов и стиролов [400] или коричной кислоты [401] в качестве C-реагентов.

В ходе исследования был разработан процесс электросинтеза винил сульфонов с выходом от умеренного до высокого из алкенов и сульфонил гидразидов с использованием графитового анода и железного катода, протекающий при высокой плотности тока, 60-270 мА/см<sup>2</sup>. В процесс успешно вступают соединения как с электроноакцепторными, так и к электронодонорными заместителями. Благодаря использованию сверхвысоких плотностей тока, электросинтез проходит быстро по сравнению с предыдущими электрохимическими подходами, что позволяет использовать нашу методологию как препаративную.

Электросинтез винил сульфонов **10aa-10fa**, **10ka-10ta**, **10ab-10af** из алкенов **1a-1f**, **1k-1t** и сульфонил гидразидов **2a-2f** проводился в MeCN–H<sub>2</sub>O и ТГФ–H<sub>2</sub>O с использованием KI, NH<sub>4</sub>I, KBr и NH<sub>4</sub>Br в качестве фоновых электролитов в неразделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме. (Схема 8).

**Схема 8.** Электросинтез винил сульфонов **10aa-10fa**, **10ka-10ta**, **10ab-10af** из алкенов **1a-1f**, **1k-1t** и сульфонил гидразидов **2a-2f** (в обозначении продуктов **10** первый буквенный индекс соответствует фрагменту алкена **1**, а второй буквенный индекс фрагменту гидразида **2**).

- 1a:**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1b:**  $R^1 = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1c:**  $R^1 = 4\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1d:**  $R^1 = 4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1e:**  $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1f:**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ;  
**1k:**  $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1l:**  $R^1 = 3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1m:**  $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1n:**  $R^1 = 3\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1o:**  $R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1p:**  $R^1 = 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1q:**  $R^1 = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1r:**  $R^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1s:**  $R^1 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1t:**  $R^1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $R^2 = \text{H}$ .



Поиск оптимальных условия электросинтеза винил сульфонов **10** выполнен на примере реакции стирола **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (Таблица 10).

**Таблица 10.** Оптимизация условий реакции получения винил сульфона **10aa** из стирола **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**.<sup>a</sup>

№ опыта	Мольное соотношение <b>1a:2a</b>	Электролит (ммоль/ммоль <b>2a</b> )	Растворитель	Количество электричества, Ф/моль <b>2a</b>	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Выход <b>10aa</b> , % <sup>b</sup>
1	1:1	KI (3)	MeCN-H <sub>2</sub> O	7	60	59
2	1.5:1	KI (3)	MeCN-H <sub>2</sub> O	7	60	66
3	3:1	KI (3)	MeCN-H <sub>2</sub> O	7	60	67
4	1.5:1	KI (3)	MeCN-H <sub>2</sub> O	4	60	51
5	1.5:1	KI (3)	MeCN-H <sub>2</sub> O	10	60	56
6	1.5:1	KI (3)	ТГФ-H <sub>2</sub> O	7	60	93
7	1.5:1	KI (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	<b>93</b>
8	1.5:1	KI (1)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	82
9	1.5:1	KI (0.5)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	60

10	1.5:1	NH <sub>4</sub> I (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	91
11	1.5:1	KBr (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	37
12	1.5:1	NH <sub>4</sub> Br (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	60	0
13	1.5:1	KI (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	150	90
14	1.5:1	KI (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	270	90
15 <sup>c</sup>	1.5:1	KI (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	270	84
16 <sup>d</sup>	1.5:1	KI (2)	ТГФ -H <sub>2</sub> O	7	270	90

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (300 мг, 1.61 ммоль) в 30 мл MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) или ТГФ-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли стирол **1a** (1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль **1a**/ммоль **2a**) и фоновый электролит (1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль/ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода (плотность тока = 60, 150 или 270 мА/см<sup>2</sup>).

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

<sup>c</sup> Процесс проводился с использованием платинового анода и железного катода.

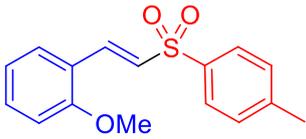
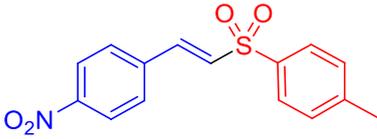
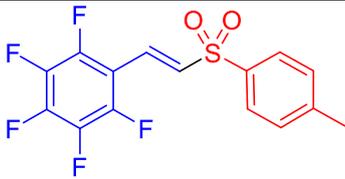
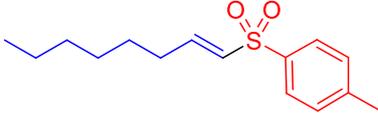
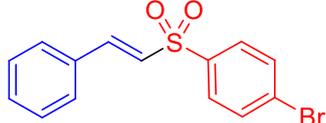
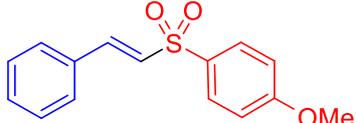
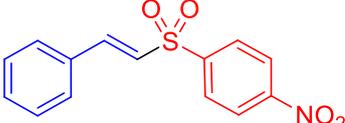
<sup>d</sup> Процесс проводился с использованием платиновых электродов.

Было исследовано влияние фонового электролита и его количества, мольного соотношения исходных реагентов, природы растворителя, количества пропущенного электрического тока и его плотности, а также материалов электродов на выход **10aa**. Реакция между **1a** и **2a** в мольном соотношении 1: 1 с использованием KI в качестве электролита, MeCN-H<sub>2</sub>O в качестве растворителя и 7 F / моль **2a** электрического тока дает винил сульфон **10aa** с выходом 59% (опыт 1). В опытах 2-3 было найдено, что наиболее предпочтительным является использование полутора кратного избытка стирола **1a** относительно гидразида **2a**. Уменьшение (опыт 4) или увеличение (опыт 5) пропущенного через реакцию смесь электрического тока не привело к увеличению выхода **10aa**. Было обнаружено, что растворитель оказывает значительное влияние на выход целевого продукта **10aa**. Замена MeCN-H<sub>2</sub>O на ТГФ-H<sub>2</sub>O увеличила выход **10aa** до 93% (опыт 6). Также было исследовано влияние количества фонового электролита (KI). При использовании 2 моль KI на моль гидразида **2a** (опыт 7) выход винил сульфона **10aa** не изменился. При использовании 1 или 0,5 моль KI на моль гидразида **2a** (опыты 8-9) выход **10aa** уменьшился. Было показано, что природа фонового электролита играет решающую роль в эффективности электросинтеза винил сульфона **10aa**. Среди фоновых электролитов KI оказался наиболее эффективным в растворе ТГФ-H<sub>2</sub>O (опыты 10-12). Как показано в опытах 13-14, электросинтез винил сульфона **10aa** может быть успешно проведен при сверхвысокой плотности тока. Это позволяет осуществить этот процесс быстро с

использованием электродов с малой площадью поверхности. Исследование влияния материалов электродов показало, что графитовые или Pt-аноды и Fe или Pt-катоды дают сравнимый выход **10aa** (опыты 15-16). Применение высоких плотностей тока (опыты 13-16) позволило получить около 0,4 г (1,6 ммоль) целевых винил сульфонов за 12 минут. Из результатов, описанных выше, мы пришли к выводу, что оптимальными условиями электро синтеза винил сульфонов **10** следует считать использование полуторакратного избытка стирола **1** относительно гидразида **2**, в качестве фонового электролита 2 ммоль KI на ммоль **2**, графитовой пластины в качестве анода и железной пластины в качестве катода; реакция протекает лучше всего в ТГФ-Н<sub>2</sub>O (опыт 7). Оптимизированные условия реакции были распространены на различные алкены **1** и сульфонил гидразиды **2** (Таблица 11).

**Таблица 11.** Электрохимическое сульфонирование алкенов **1a-1f**, **1k-1t** сульфонил гидразидами **2a-2f**.<sup>a,b</sup>

<p><b>10aa</b>, 93% (90%)</p>	<p><b>10ba</b>, 78% (71%)</p>	<p><b>10ca</b>, 95% (87%)</p>
<p><b>10da</b>, 79% (63%)</p>	<p><b>10ea</b>, 93% (87%)</p>	<p><b>10fa</b>, 32% (5%)<sup>c</sup></p>
<p><b>10ka</b>, 85% (93%)</p>	<p><b>10la</b>, 92% (61%)</p>	<p><b>10ma</b>, 61% (65%)</p>
<p><b>10na</b>, 90% (87%)</p>	<p><b>10oa</b>, 50% (43%)<sup>d</sup></p>	<p><b>10pa</b>, 55% (70%)</p>

 <p><b>10qa</b>, 73% (30%)</p>	 <p><b>10ra</b>, 53% (32%)</p>	 <p><b>10sa</b>, 44% (77%)</p>
 <p><b>10ta</b>, 25% (5%)</p>	 <p><b>10ab</b>, 85% (34%)</p>	 <p><b>10ac</b>, 79% (66%)</p>
 <p><b>10ad</b>, 89% (78%)</p>	 <p><b>10ae</b>, 18% (49%)</p>	 <p><b>10af</b>, 74% (77%)</p>

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору сульфонил гидразида **2a-2f** (300 мг, 1.01-1.61 ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) добавляли алкен **1a-1f**, **1k-1t** (1.52-2.42 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **1**/ммоль **2**) и KI (2.02-3.22 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль/ммоль **2**). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (плотность тока = 60 или 270 мА/см<sup>2</sup>).

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт. Первое значение — выход при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup>. Значение в скобках — выход при плотности тока 270 мА/см<sup>2</sup>.

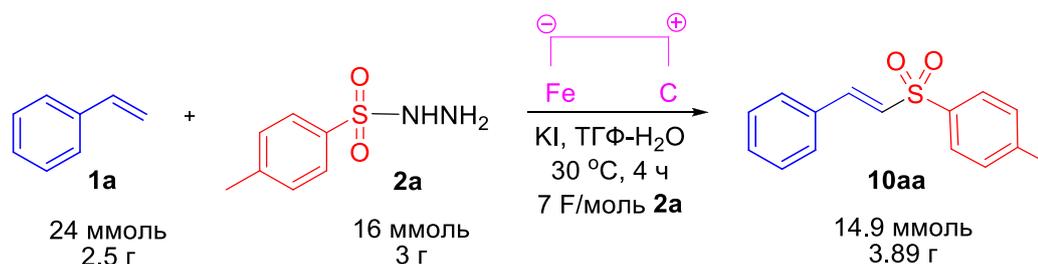
<sup>c</sup> 1-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (**3fa**) был выделен в качестве побочного продукта с выходом 37% (30%).

<sup>d</sup> 1-(4-Метоксифенил)-2-тозилэтанол (**3oa**) был выделен в качестве побочного продукта с выходом 41% (33%).

Когда использовали стиролы **1a-1f**, **1k-1s** с различными заместителями в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях, желаемые винил сульфоны **10aa-10fa**, **10ka-10sa** получали с выходом от умеренного до высокого. Использование  $\alpha$ -метилстирола **1f** и *n*-метоксистирола **1o** в этой реакции привело к образованию соответствующих  $\beta$ -гидрокисульфонов **3fa** и **3oa** в качестве побочных продуктов. Это наблюдение полезно для понимания пути процесса (см. ниже). Применяя эту методологию, сульфонил гидразиды также можно сочетать с алифатическими алкенами, такими как 1-октен **1t**, с получением целевого винилсульфона **10ta** с выходом 25%. Сульфонил гидразиды **2b-2d**, **2f**, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, давали целевые винил сульфоны **10ab-10ad**, **10af** с высоким выходом, в случае *n*-нитробензолсульфонил гидразида **2e** низкий выход продукта **10ae**, вероятно, обусловлен протеканием побочного процесса восстановления нитрогруппы на катоде.

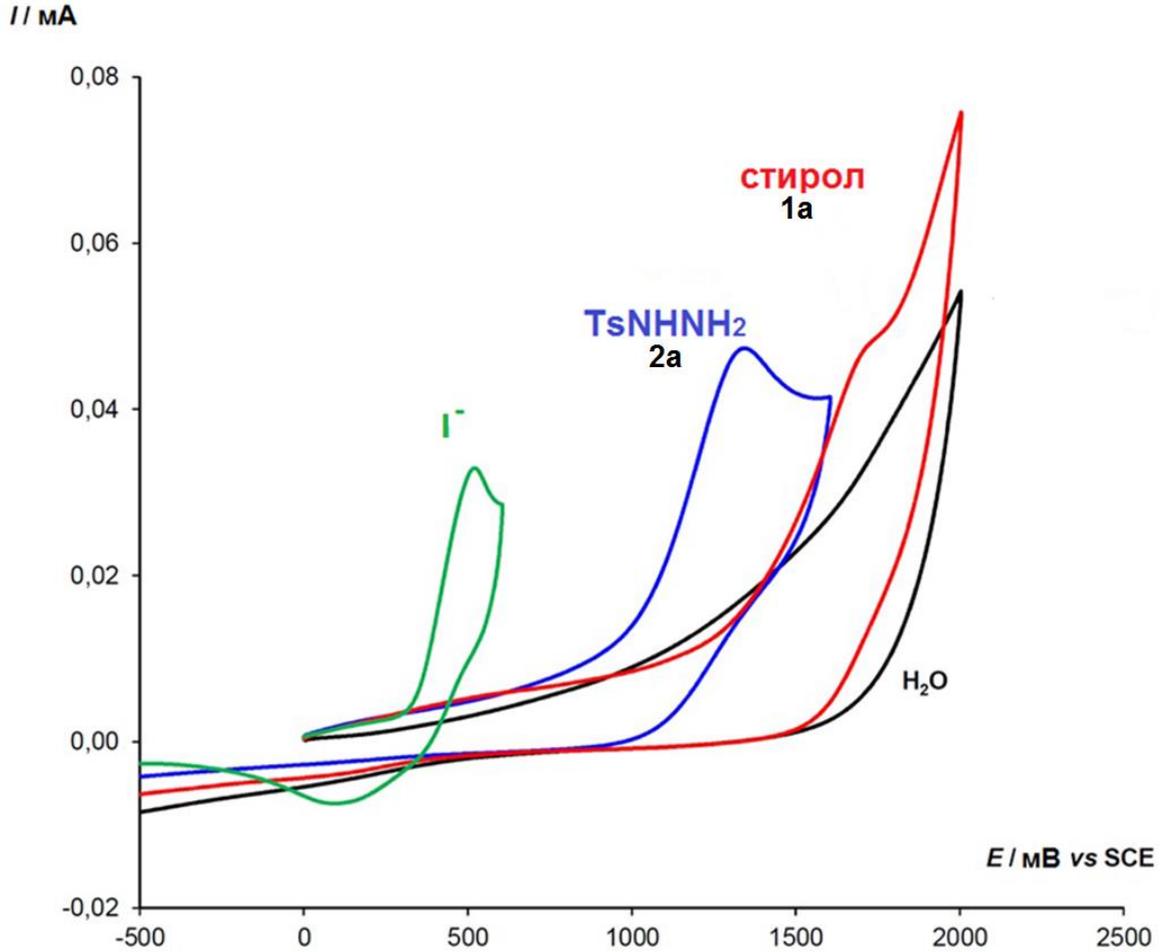
Все винил сульфоны также были синтезированы с плотностью тока  $270 \text{ mA} / \text{cm}^2$ . Как показано в таблице 11, выход большинства продуктов в этих условиях значительно не меняется. Чтобы продемонстрировать возможность использования этого метода в качестве препаративного, был проведен мультиграммовый эксперимент (Схема 9). В результате реакции 24 ммоль стирола **1a** и 16 ммоль гидразида **2a** в оптимизированных условиях (Таблица 10, опыт 7), продукт **10aa** был получен с выходом 93%.

**Схема 9.** Масштабирование синтеза винил сульфона **10aa** из стирола **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**.



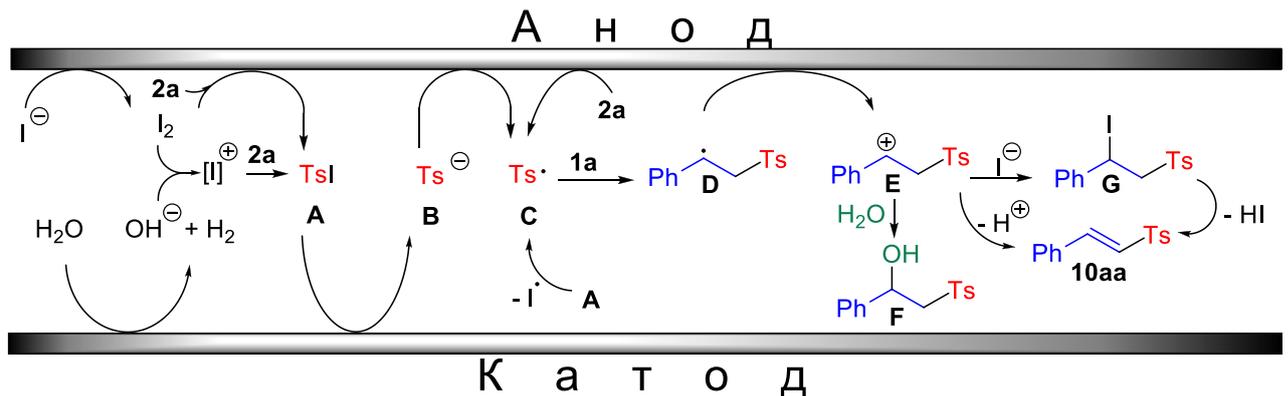
Для изучения механизма реакции были проведены дополнительные эксперименты с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) на рабочем электроде из стеклоуглерода. В качестве растворителя использовали MeCN или MeCN–H<sub>2</sub>O (1:1). В качестве фонового электролита был выбран перхлорат тетрабутиламмония, который не может быть окислен в таких экспериментальных условиях. Было проведено исследование окислительно-восстановительных свойств стирола **1a**, *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и KI в растворе MeCN–H<sub>2</sub>O (1:1). Полученные ЦВА кривые показаны на рис. 2. Стирол **1a** окисляется в дальнейшей области; соответствующий пик (+ 1,72 В) переходит в разряд фона (окисление воды, ~ +2,0 В vs SCE). Химически необратимый пик при + 1,36 В отвечает за окисление *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**. Окисление йодид анионов протекает значительно легче при +0,53 В. Таким образом, можно сделать вывод, что в экспериментальных условиях KI выступает как в качестве фонового электролита, так и в качестве редокс катализатора. Происходит окисление иодид анионов. Продукты окисления иодид анионов могут в дальнейшем участвовать в окислительном сульфонилировании стирола **1a** *n*-толуолсульфонил гидразидом **2a**.

**Рисунок 2.** ЦВА кривые 3.0 ммоль/л раствора *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, 5.0 ммоль/л растворов стирола **1a** и KI на рабочем электроде из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в  $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$  (1:1 об.) при скорости наложения потенциала 100 мВ/с.



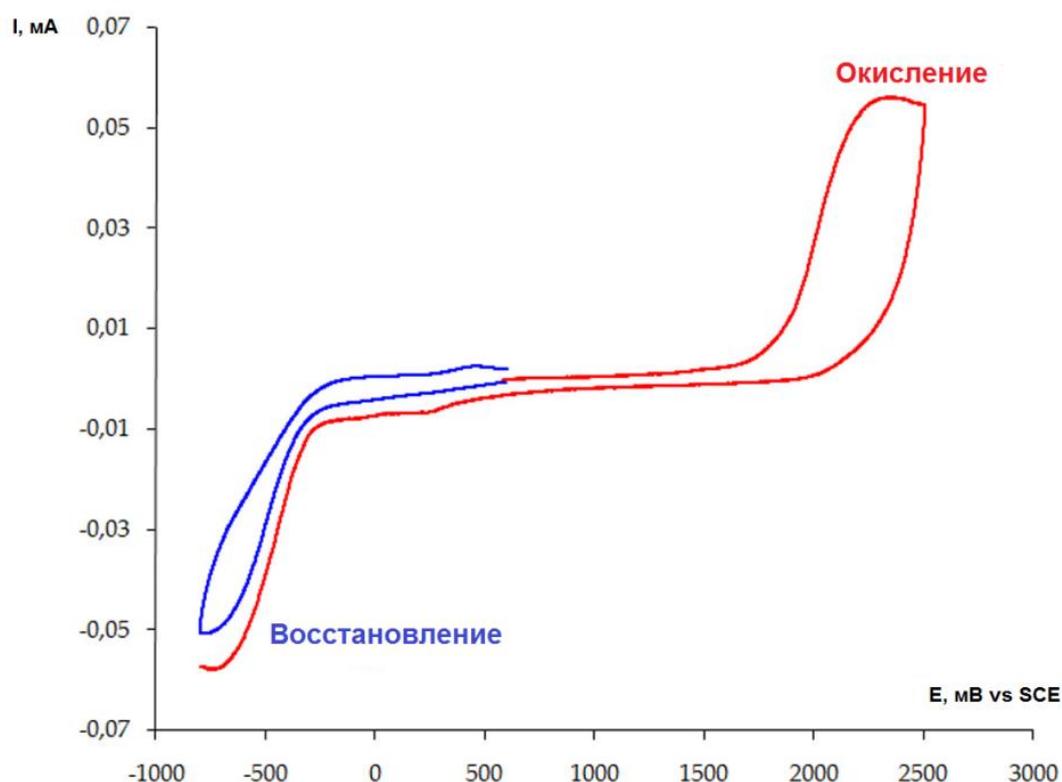
Мы полагаем (Схема 10), что на первом этапе электрохимического образования винил сульфонов **10** йодид-анион окисляется на аноде до молекулярного йода, [283, 402-406] который затем окисляет сульфонил гидразид **2a** до сульфонил иодида **A**. [400]

**Схема 10.** Возможный путь образования винил сульфона **10aa** из стирола **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**.



В процессе окисления иодид анионов и образования *n*-толуолсульфонил йодида **A** могут быть задействованы гипоиодиты, йодаты или периодаты. [407-409] В основном, они образуются в результате реакции между молекулярным иодом и гидроксид анионами, генерирующимися в результате катодного восстановления  $H_2O$ . [410-413] Образующийся *n*-толуолсульфонил иодид **A** восстанавливается на катоде и дает анион **B**. Это было подтверждено исследованием электрохимического поведения свежеприготовленного *n*-толуолсульфонил йодида **A** в MeCN (Рис. 3).

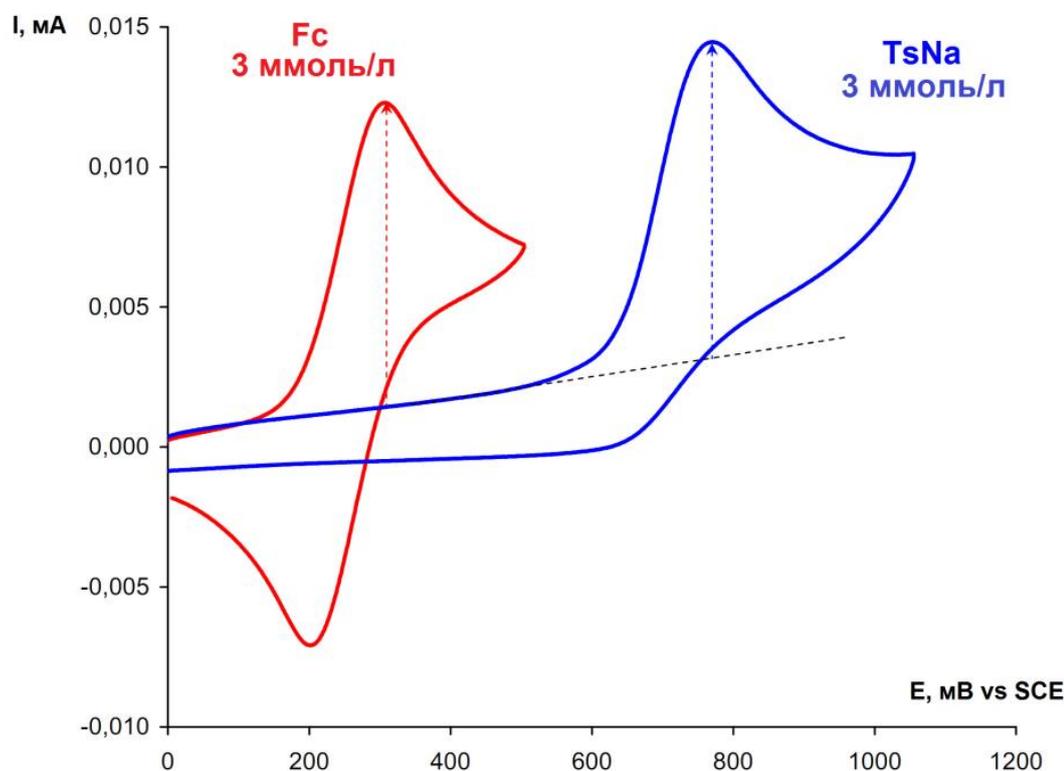
**Рисунок 3.** ЦВА кривая 5.0 ммоль/л раствора *n*-толуолсульфонил йодида **A** на рабочем электроде из стеклоглерода ( $d = 1.7$  мм) в 0.1 М  $Bu_4NClO_4$  в MeCN при скорости наложения потенциала 100 мВ/с.



Отсутствие пика на реверсной части кривой и значительное увеличение прямого пикового тока (Рис. 3) по сравнению с уровнем одного электрона (относительно ферроцена, Рис. 4) показывает, что восстановление **A** протекает химически необратимо по ECE механизму (перенос электрона-химическая реакция-перенос электрона) [414-416] в достаточно ранней области потенциалов (-0.75 V vs SCE). Ранее [417] электролиз *n*-толуолсульфонил хлорида в аналогичных условиях также приводил к образованию *n*-толуолсульфонил аниона в качестве основного продукта. После этого анион **B** окисляется до радикала **C**, что подтверждается

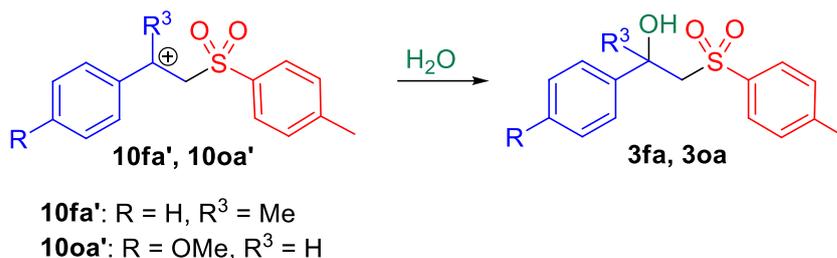
вольтамперометрическим исследованием *n*-толуолсульфината натрия в MeCN–H<sub>2</sub>O (1:1). Химически необратимый пик при +0,78 В vs SCE отвечает за окисление *n*-толуолсульфинат аниона **V** (Рис. 4). Величина пикового тока на этой кривой такая же, как величина пикового тока на кривой ферроцена при одинаковой скорости сканирования и концентрации. Отсюда можно сделать вывод, что в этом случае происходит одноэлектронное окисление.

**Рисунок 4.** ЦВА кривые 3.0 ммоль/л растворов *n*-толуолсульфината натрия **6a** (синий) и ферроцена (красный) на рабочем электроде из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в MeCN–H<sub>2</sub>O (1:1 об.) при скорости наложения потенциала 50 мВ/с.



Также возможно, что S-центрированный радикал **C** образуется непосредственно из *n*-толуолсульфонил иодида **A** или прямым анодным окислением сульфонил гидразида **2a**. [400] На следующем этапе **C** перехватывается стиролом **1a**. [196, 212, 217, 418, 419] В результате образуется S-центрированный бензил радикал **D**, который окисляется на аноде до бензильного катиона **E**. [253, 420] В результате элиминирования H<sup>+</sup> [421] или реакции с иодид анионом с последующим элиминированием HI [393, 394] из **E** образуется целевой винил сульфон **10aa**. Если бензил катион **E** является достаточно стабильным, то он может гидроксिलироваться водой с образованием β-гидроксисульфонов. Они были выделены в случае использования α-метилстирола **1f** и *n*-метоксистирила **1o** в качестве исходных реагентов (Схема 11).

**Схема 11** Образование  $\beta$ -гидроксисульфонов **3** в качестве побочных продуктов.



Невозможность образования винил сульфона **10** посредством дегидроксилирования соответствующего  $\beta$ -гидроксисульфона была подтверждена контрольным экспериментом (см. Экспериментальную часть), где в результате электролиза  $\beta$ -гидроксисульфона **3fa** в условиях реакции не наблюдалось образования винил сульфона **10fa**.

#### **Заключение:**

Таким образом, был продемонстрирован эффективный электрохимический подход к синтезу винил сульфонов из алкенов и сульфонил гидразидов с выходом от умеренного до высокого. Реакция протекает в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной графитовым анодом и железным катодом, с использованием KI в качестве редокс катализатора и фонового электролита. Широкий спектр исходных соединений с различными заместителями успешно вступают в этот процесс. Мультиграммовый эксперимент показал возможность использования этой методологии в качестве препаративного пути к винил сульфонам. На основе экспериментов с использованием ЦВА и литературных данных был предложен возможный путь протекания реакции.

#### **2.2.4. Электросинтез несимметричных тиосульфонов из сульфонил гидразидов и тиолов**

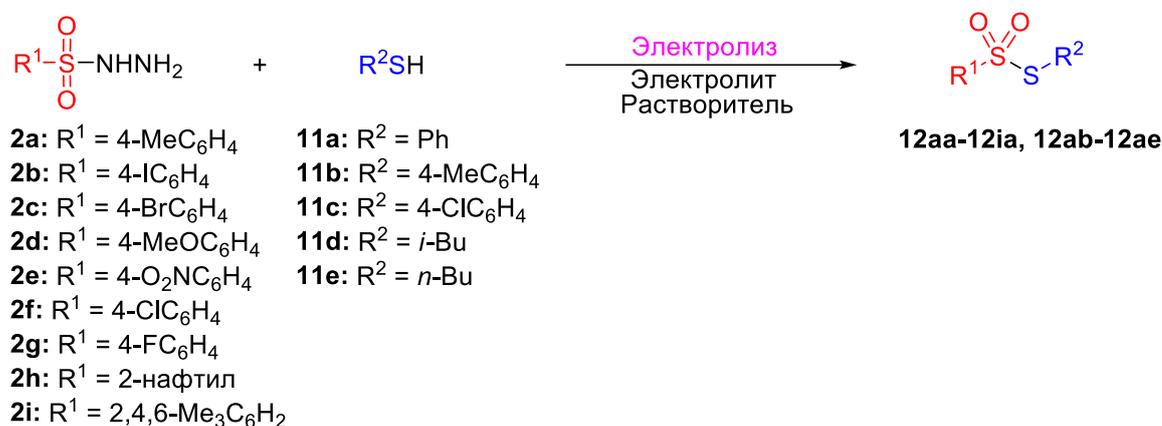
Тиосульфаты [422] известны с середины 19 века, [423] в настоящее время они активно используются в органическом синтезе как сульфонилирующие [57, 58, 424, 425] и тиолирующие [91, 426-431] агенты. Тиосульфаты также проявляют антибактериальную, [432] гербицидную, [433] фунгицидную [434] и инсектицидную [435] активности. Традиционно симметричные тиосульфаты синтезируют восстановлением сульфонил хлоридов, [436-439] а также окислением тиолов и дисульфидов. [440-444] Получение несимметричных тиосульфатов — намного более сложная задача. Низкая селективность реакции сульфонил хлоридов с тиолами, приводящей к несимметричным тиосульфатам, [445, 446] обусловлена быстрым образованием дисульфидов в результате нуклеофильного замещения сульфо-группы в тиосульфате на тиольную. В последнее время окислительные методы применяются все чаще для синтеза несимметричных тиосульфатов. [4, 447-452] Тиосульфаты были успешно синтезированы с помощью реакции сульфидатов натрия/сульфонил гидразидов с

тиолами/дисульфидами под действием I<sub>2</sub>, [453] H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [454] NBS, [455] FeCl<sub>3</sub>, [456] CuI/фенантролин/воздух, [457, 458] CuBr<sub>2</sub>/ТВНР [459] и NaI/ТВНР [460] или в результате диспропорционирования сульфидов натрия. [461]

Впервые был впервые осуществлен процесс электролиза тиосульфатов путем окислительного S-S сочетания сульфонил гидразидов и тиолов. Целевые тиосульфаты были получены с выходом от удовлетворительного до высокого. Процесс протекает быстро в неразделенной электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного катода. В реакцию успешно вступает широкий ряд сульфонил гидразидов и тиолов различной структуры.

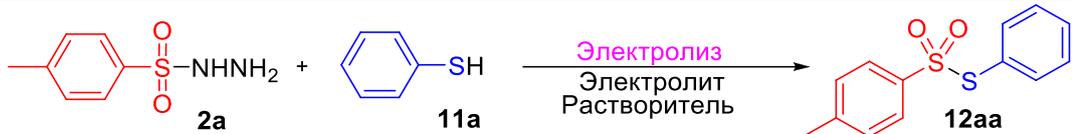
Электролиз тиосульфатов **12aa-12ia**, **12ab-12ae** из сульфонил гидразидов **2a-2i** и тиолов **11a-11e** проводился в растворе, ТГФ-Н<sub>2</sub>O, диоксан-Н<sub>2</sub>O, ТГФ-EtOH, EtOH или ДМСО, с использованием KI, NH<sub>4</sub>I, TBAI, NH<sub>4</sub>Br и NH<sub>4</sub>Cl в качестве фоновых электролитов в неподделенной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме (50 мА/см<sup>2</sup>), в качестве электродов были использованы графитовый анод и катод из нержавеющей стали (Схема 12).

**Схема 12.** Электролиз тиосульфатов **12aa-12ia**, **12ab-12ae** из сульфонил гидразидов **2a-2i** и тиолов **11a-11e** (в обозначении продуктов **12** первый буквенный индекс соответствует фрагменту сульфонил гидразида **2**, а второй буквенный индекс фрагменту тиола **11**).



На примере реакции между *n*-толуолсульфонил гидразидом **2a** и тиофенолом **11a** был проведен поиск оптимальных условий электролиза тиосульфата **12aa**. Было изучено влияние природы фонового электролита и его количества, мольного соотношения исходных соединений, количества пропущенного электричества и природы растворителя на выход **12aa** (Таблица 12).

**Таблица 12.** Оптимизация условий реакции получения тиосульфоната **12аа** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2а** и тиофенола **11а**.<sup>a</sup>

					
№ опыта	Мольное соотношение <b>2а:11а</b> (ммоль:ммоль)	Электролит (ммоль)	Растворитель	Пропущенное электричество (F/ммоль <b>2а</b> )	Выход <b>12аа</b> , % <sup>b</sup>
1	1:1	KI (3)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	17
2	1:1	NH <sub>4</sub> I (3)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	43
3	1:1	TBAI (3)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	следы
4	1:1	NH <sub>4</sub> Br (3)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	<10
5	1:1	NH <sub>4</sub> Cl (3)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	<10
6	1:1	NH <sub>4</sub> I (2)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	49
7	1:1	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	51
8	1:1	NH <sub>4</sub> I (0.5)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	34
9	1.5:1	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	57
10	2:1	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	62
11	3:1	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	67
12	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	<b>70</b>
13	1:3	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	68
14	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	10	65
15	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	15	40
16	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	4	24
17	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	диоксан-Н <sub>2</sub> O	5	47
18	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-EtOH	5	57
19	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	EtOH	5	22
20	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ДМСО	5	следы
21	1:2	LiClO <sub>4</sub> (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	14
22 <sup>c</sup>	1:2	NH <sub>4</sub> I (1)	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	5	68

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподделенной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2а** (1-3 ммоль, 186-558 мг) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1), диоксан-Н<sub>2</sub>O (1:1), ТГФ-EtOH (1:1), EtOH или ДМСО добавляли тиофенол **11а** (1-3 ммоль, мольное соотношение 0.33-3 ммоль

**11a**/ммоль **2a**) и фоновый электролит (0.5-3 ммоль, мольное соотношение 0.5-3 ммоль/ммоль **2a** или **11a** (по недостатку)). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (плотность тока = 50 мА/см<sup>2</sup>) с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали.

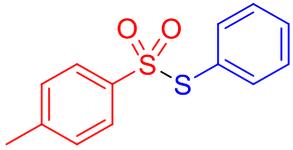
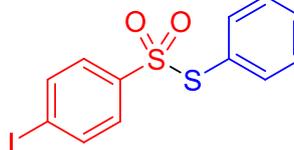
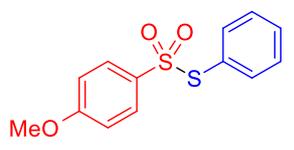
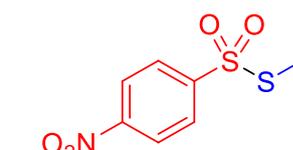
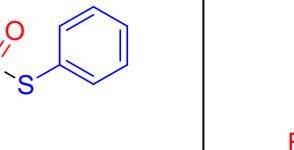
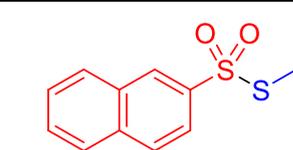
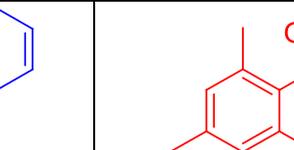
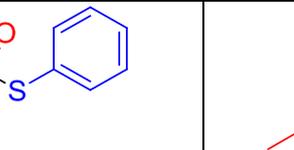
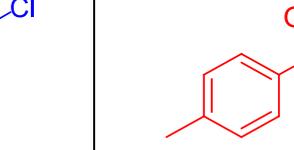
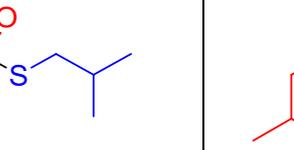
<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

<sup>c</sup> Опыт был проведен с использованием платиновых электродов.

В первых опытах электросинтез проводился в системе ТГФ-Н<sub>2</sub>О при мольном соотношении **2a**:**11a** равном 1:1 с использованием трехкратного избытка фонового электролита; пропускали 5 F/моль **2a** электричества. Было показано, что природа фонового электролита оказывает значительное влияние на эффективность образования тиосульфоната **12aa** (опыты 1-5). Использование TBAI, NH<sub>4</sub>Br и NH<sub>4</sub>Cl не привело к целевому продукту в значительном количестве. Только в случае применения KI и NH<sub>4</sub>I выход **12aa** составил 17% и 43% соответственно (опыты 1-2). Для дальнейшей оптимизации в качестве фонового электролита был выбран NH<sub>4</sub>I. Снижение количества используемого NH<sub>4</sub>I до 1 экв увеличило выход целевого тиосульфоната **12aa** до 51% (опыт 7). Ключевым фактором в достижении высокого выхода **12aa** оказалось мольное соотношение исходных соединений **2a** и **11a**. Проведение процесса с избытком одного из реагентов привело к значительному увеличению выхода **2aa** до 62-70% (опыты 10-13). Соотношение 2 моль **11a** на 1 моль **2a** оказалось наиболее подходящим, выход **12aa** составил 70% (опыт 12). Дальнейшее увеличение мольного соотношения **2a**:**11a** не привело к увеличению выхода целевого продукта. Увеличение количества пропущенного электричества до 10 F/моль **2a** не привело к увеличению выхода **12aa** (опыт 14). После пропускания 15 F / моль **2a** электричества **12aa** образовалось только с выходом 40% (опыт 15). Снижение пропущенного электричества до 4 F/моль **2a** привело к резкому падению выхода тиосульфоната до 24% (опыт 16). Замена системы ТГФ-Н<sub>2</sub>О на другие растворители (Н<sub>2</sub>О-диоксан, ТГФ-EtOH, EtOH, ДМСО) привела только к снижению выхода **12aa** (опыты 17-20). Проведение электросинтеза с использованием инертного электролита LiClO<sub>4</sub> привело к образованию **12aa** с выходом только 14% (опыт 21). Замена электродов на платиновые не оказала существенного влияния на выход **12aa** (опыт 22). Побочный процесс образования дифенилдисульфида не позволил нам достичь более высокого выхода целевого продукта сульфонилирования тиофенола. На основе полученных данных были определены оптимальные условия электросинтеза тиосульфонатов из сульфонил гидразидов и тиолов, а именно использование 1 моль NH<sub>4</sub>I и 2 моль тиофенола **11a** на моль гидразида **2a**. Реакция протекает лучше всего в ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) в качестве растворителя с 5 F / моль **2a** пропущенного электричества (Таблица 12, опыт 12).

В найденных оптимальных условиях (Таблица 12, опыт 12) был проведен синтез широкого ряда тиосульфатов **12** из сульфонил гидразидов **2** и тиолов **11** (Таблица 13). Различные сульфонил гидразиды **2** как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами в ароматическом кольце приводили к целевым тиосульфатам **12** с выходом от умеренного до высокого. Только в случае *m*-нитробензолсульфонил гидразида **2e** и мезитиленсульфонил гидразида **2i** соответствующие тиосульфаты **12ea** и **12ia** были получены с низким выходом. Эти факты могут быть объяснены восстановлением нитрогруппы на катоде и стерическим затруднением в случае производного мезитилена. Арилтиолы **11b**, **11c** и алкилтиолы **11d** и **11e** также успешно вступают в эту реакцию и дают тиосульфаты **12ab-12ae** с выходом от умеренного до высокого.

**Таблица 13.** Электросинтез тиосульфатов **12aa-12ia**, **12ab-12ae** из сульфонил гидразидов **2a-2i** и тиолов **11a-11e**.<sup>a, b</sup>

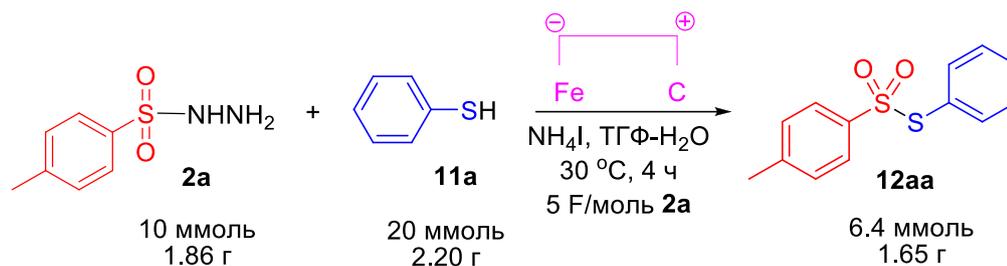
$  \begin{array}{c}  \text{R}^1\text{-SO}_2\text{-NHNH}_2 + \text{R}^2\text{SH} \\  \text{2a-2i} \qquad \qquad \text{11a-11e} \\  \xrightarrow[\text{30 }^\circ\text{C, 5 F/моль 2}]{\text{NH}_4\text{I, ТГФ-H}_2\text{O}} \\  \text{Fe} \quad \text{C} \\  \text{R}^1\text{-SO}_2\text{-S-R}^2 \\  \text{12aa-12ia,} \\  \text{12ab-12ae}  \end{array}  $			
 <b>12aa</b> , 70%	 <b>12ba</b> , 57%	 <b>12ca</b> , 66%	 <b>12da</b> , 61%
 <b>12ea</b> , 25%	 <b>12fa</b> , 46%	 <b>12ga</b> , 55%	
 <b>12ha</b> , 43%	 <b>12ia</b> , 30%	 <b>12ab</b> , 68%	
 <b>12ac</b> , 80%	 <b>12ad</b> , 35%	 <b>12ae</b> , 55%	

<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору гидразида **2a-2i** (1 ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) добавляли тиол **11a-11e** (2 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль **11**/ммоль **2**) и фоновый электролит NH<sub>4</sub>I (1 ммоль, мольное соотношение 1 ммоль/ммоль **2**). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали (плотность тока = 50 мА/см<sup>2</sup>).

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

Был проведен мультиграммовый электросинтез тиосульфоната **12aa**. В результате реакции между 10 ммоль *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и 20 ммоль тиофенола **11a** в оптимизированных условиях (Таблица 12, опыт 12) желаемый продукт **12aa** был получен с выходом 64% (Схема 13).

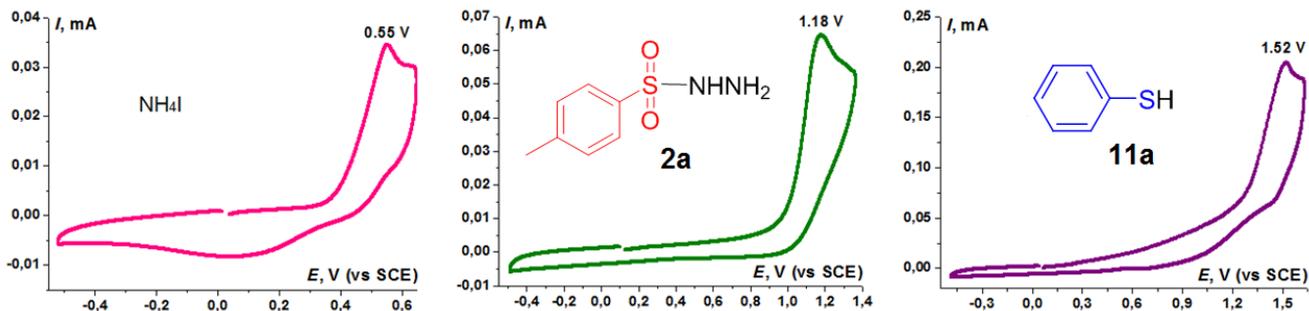
**Схема 13.** Масштабирование синтеза тиосульфоната **12aa** из сульфонил гидразида **2a** и тиофенола **11a**.



Для исследования механизма протекающего процесса были проведены эксперименты с использованием циклической вольтамперометрии. Их проводили на рабочем электроде из стеклоуглерода в растворе ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1 об.). В качестве фонового электролита был выбран перхлорат тетрабутиламмония, поскольку он не может быть окислен в этих условиях.

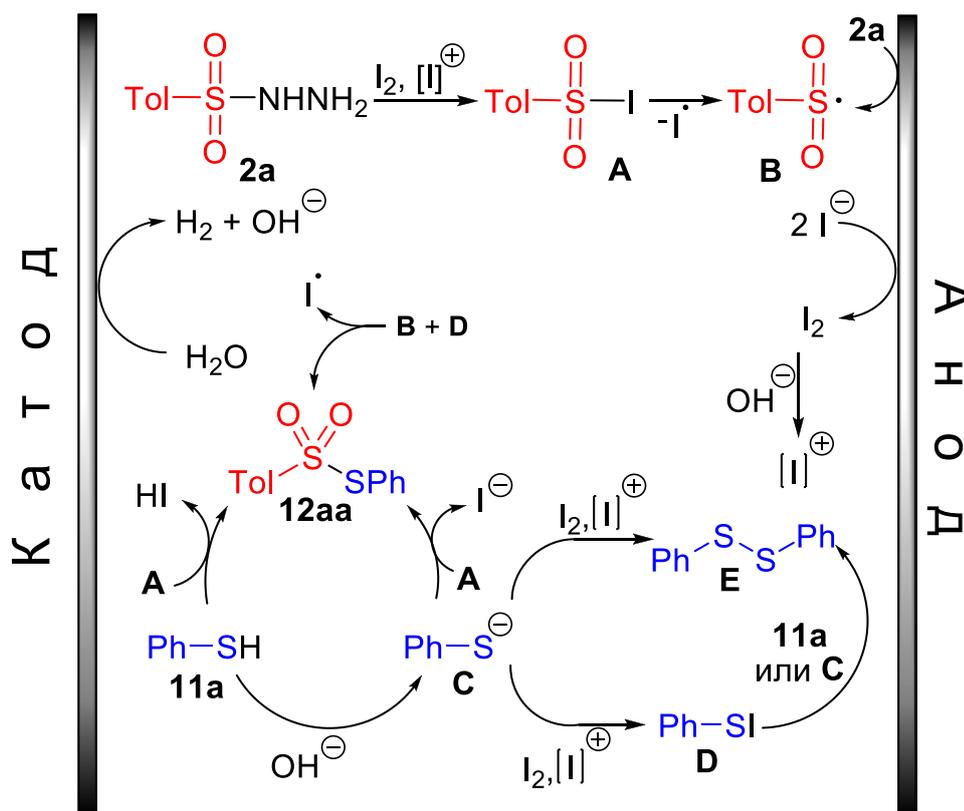
Было проведено исследование окислительно-восстановительных свойств *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, тиофенола **11** и NH<sub>4</sub>I в растворе ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1 об.). Полученные ЦВА-кривые показаны на рис. 5. Окисление иодид аниона происходит в наиболее ближней области при +0.55 В. Химически необратимое окисление *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** происходит при +1.18 В. Тиофенол **11a** окисляется при наибольшем значении потенциала (+1.52 В). По полученным данным можно сделать вывод, что в экспериментальных условиях NH<sub>4</sub>I служит как фоновым электролитом, так и редокс-катализатором.

**Рисунок 5.** ЦВА кривые для 3.0 ммоль/л растворов  $\text{NH}_4\text{I}$ , *n*-толуолсульфонил гидразида **2a**, тиофенола **11a** на рабочем электроде из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в ТГФ– $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 об.) при скорости наложения потенциала 100 мВ/с



На основании литературных и экспериментальных данных нами был предложен механизм обнаруженного процесса (Схема 14). На первой стадии реакции йодид-анион окисляется на аноде до молекулярного йода, [283, 402-406] который затем окисляет *n*-толуолсульфонил гидразид **2a**, что приводит к образованию *n*-толуолсульфонил иодида **A**. [400] Гипоиодиты, йодаты или периодаты также могут быть вовлечены в процессы анионного окисления иодида и образования *n*-толуолсульфонил иодида **A**. [407, 408] Они могут генерироваться в результате реакции между молекулярным йодом и гидроксид анионами, образующимися при катодном восстановлении  $\text{H}_2\text{O}$ . [410-413] Целевой тиосульфонат **12aa** может образовываться из **A** несколькими путями. Первый — нуклеофильная атака тиофенола **11a** на иодид **A** с элиминированием  $\text{HI}$ . Тиофенол **11a** также может быть депротонирован гидроксид анионами, образующимися на катоде, с образованием тиофенолят аниона **C**, который может взаимодействовать с сульфонил иодидом, приводя к желаемому продукту **12aa**. Тиофенолят анион **C** может быть окислен молекулярным йодом [303] или гипоиодитами, йодатами, периодатами, образуя сульфенил иодид **D**. [462] Его реакция с сульфенил радикалом **B**, генерируемым из нестабильного сульфенил иодида **A** или в результате прямого анодного окисления сульфенил гидразида **2a**, также приводит к тиосульфонату **12aa**. [463] Побочный продукт дифенилдисульфид **E** может образовываться в результате реакции тиофенола **11a** [464] или тиофенолят-аниона **C** с сульфенил иодидом **D**, [465] а также посредством окисления тиофенолят-аниона **C** молекулярным йодом, гипоиодитами, йодатами и периодатами с последующей рекомбинацией образующихся тиильных радикалов. Кроме того, тиильный радикал и тиофенолят-анион **C** могут образовываться в результате восстановительного расщепления S-S связи дифенилдисульфида **E**.

**Схема 14.** Возможные пути образования тиосульфата **12aa** из *n*-толуолсульфонил гидразид **2a** и тиофенола **11a**.



#### Закключение:

В результате работы мы продемонстрировали применение электрического тока для синтеза несимметричных тиосульфатов из сульфонил гидразидов и тиолов посредством окислительного образования S-S связи. Процесс проводится в неразделенной электрохимической ячейке, с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали.  $NH_4I$  применялся как в качестве фонового электролита, так и в роли редокс катализатора. Широкий ряд исходных веществ успешно вступает в эту реакцию. Возможный механизм реакции был предложен с использованием циклической вольтамперометрии.

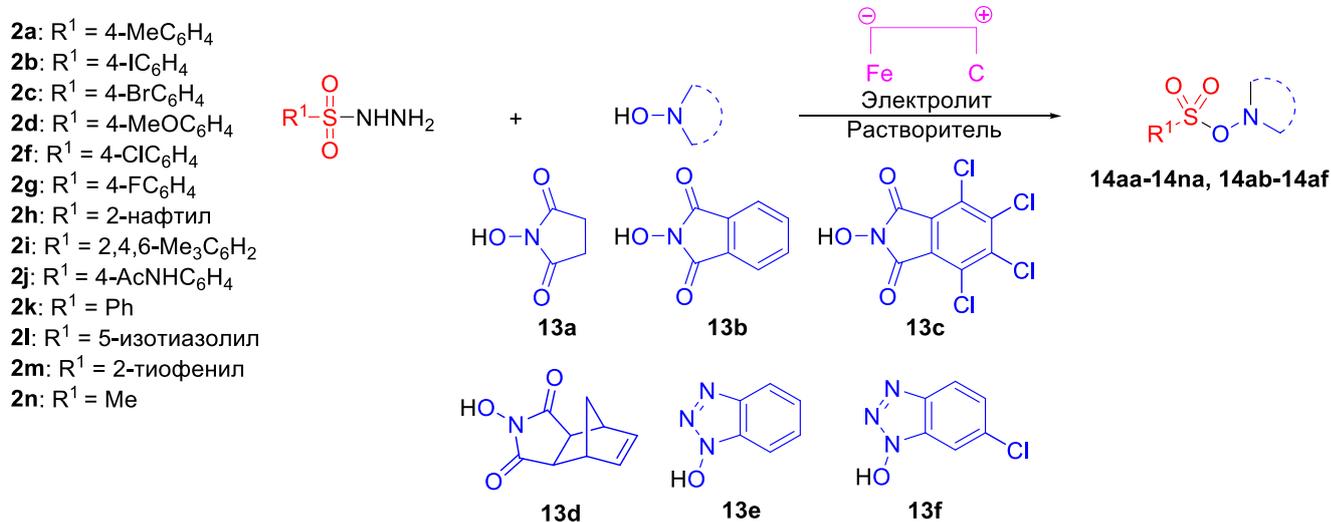
#### 2.2.5. Электросинтез сульфонов из сульфонил гидразидов и *N*-гидрокси соединений

Среди большого числа процессов окислительного сочетания процессы с участием S- и O-компонентов довольно мало изучены, что обусловлено их легким переокислением и фрагментацией. [466-468] К настоящему времени известно лишь несколько примеров окислительного S-O сочетания. [469, 470] Нами впервые был осуществлен электрохимически индуцированный процесс окислительного S-O сочетания. Сульфонил гидразиды и *N*-гидроксисоединения, такие как *N*-гидроксиимиды и *N*-гидроксибензотриазолы, использованы в качестве исходных реагентов. В результате образуются различные сульфонаты. Разработанная

стратегия представляет собой достаточно атом-экономичный подход: один реагент теряет два атома азота и три атома водорода, а другой реагент теряет только один атом водорода. Сульфонаты, аналогичные синтезированным структурам, известны как эффективные ингибиторы сериновой протеазы. [471-473] Они также применяются в органическом синтезе: [474-481] комбинация сульфонильных и *N*-гидрокси групп в одной молекуле позволяет активировать обе эти группы для получения сульфамидов, [482] ариламинов, [483] производных хинолидинона и мочевины. [484-486] Подобные структуры, содержащие карбоксилатный фрагмент вместо сульфонатного, широко используются в качестве предшественников алкильных радикалов при облучении видимым светом. [487-491]

Электросинтез сульфонатов **14aa-14na**, **14ab-14af** из сульфонил гидразидов **2a-2n** и *N*-гидрокси соединений **13a-13f** проводили в растворе, ТГФ-Н<sub>2</sub>O, MeCN-Н<sub>2</sub>O, ТГФ-MeOH и MeOH, с использованием NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl, KBr, NaBr и NH<sub>4</sub>Br/LiClO<sub>4</sub> в качестве фоновых электролитов (Схема 15).

**Схема 15.** Электросинтез сульфонатов **14aa-14na**, **14ab-14af** из сульфонил гидразидов **2a-2n** и *N*-гидрокси соединений **13a-13f** (в обозначении продуктов **14** первый буквенный индекс соответствует фрагменту сульфонил гидразида **2**, а второй буквенный индекс фрагменту *N*-гидрокси соединения **13**).



С формальной точки зрения, для окисления азотсодержащей части суфонил гидразидов, включая **2a**, требуется четыре электрона. В первых опытах (Таблица 14, опыты 1-5) было пропущено теоретически рассчитанное количество электричества.

**Таблица 14.** Оптимизация условий электросинтеза сульфоната **14аа** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2а** и *N*-гидрохисукцинимида **13а**.<sup>a</sup>

Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NNH2 (**2a**) + O=C1CC(=O)N(O)C1=O (**13a**)  $\xrightarrow[\text{Растворитель}]{\text{Электролит}}$  Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)O=C1CC(=O)N1=O (**14aa**)

№ опыта	Электролит (ммоль)	Количество электричества, F/моль <b>2a</b>	Температура, °C	Растворитель	Выход <b>14aa</b> , % <sup>b</sup>
1	NH <sub>4</sub> I (3)	4	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	45
2	NH <sub>4</sub> Br (3)	4	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	68
3	NH <sub>4</sub> Cl (3)	4	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	66
4	KBr (3)	4	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	31
5	NaBr (3)	4	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	26
6	NH <sub>4</sub> Br (3)	7	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	75
7	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	84
8	NH <sub>4</sub> Br (3)	15	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	78
9	NH <sub>4</sub> Br (2)	10	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	56
10	NH <sub>4</sub> Br (1)	10	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	60
11	NH <sub>4</sub> Br (0.2)+LiClO <sub>4</sub> (3)	10	25	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	18
12	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	25	MeCN-Н <sub>2</sub> O	70
13	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	25	ТГФ-MeOH	65
14	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	25	MeOH	57
15	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	40	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	<b>95</b>
16	NH <sub>4</sub> Br (3)	10	60	ТГФ-Н <sub>2</sub> O	62

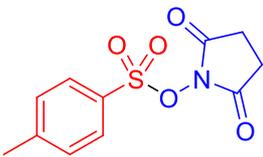
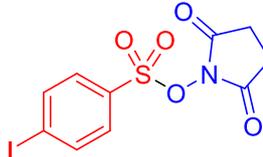
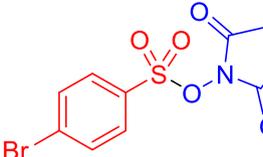
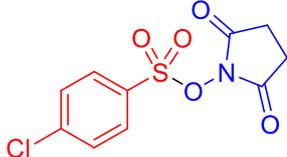
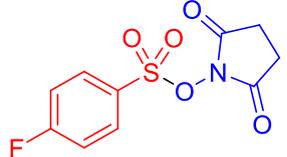
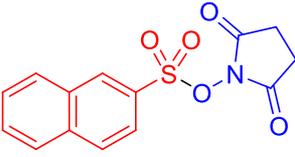
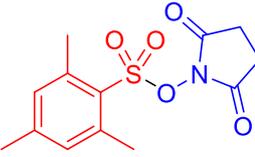
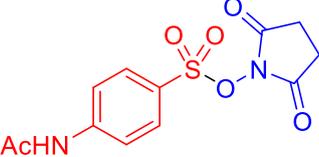
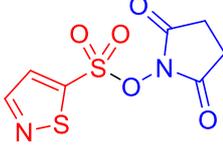
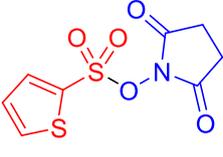
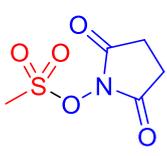
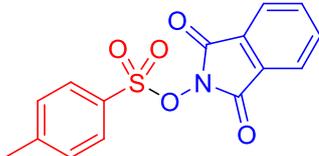
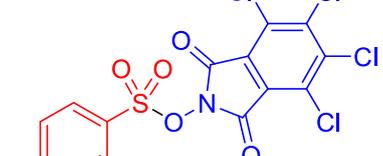
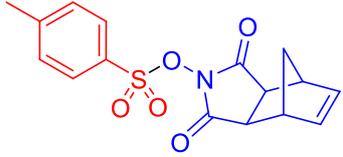
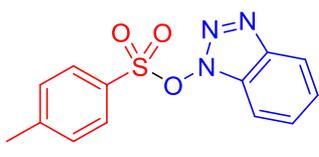
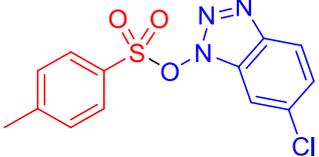
<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподделенной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2а** (1 ммоль, 186 мг) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1), MeCN-Н<sub>2</sub>O (1:1), ТГФ-MeOH (1:1) или MeOH добавляли *N*-гидрохисукцинимид **13а** (1 ммоль, 115 мг) и фоновый электролит (0.2-3 ммоль, 20-435 мг). Перемешивали при температуре 25-60°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (графитовый анод, катод из нержавеющей стали, плотность тока = 60 мА/см<sup>2</sup>).

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

Было показано, что природа фонового электролита играет важную роль в эффективности процесса S-O сочетания (Таблица 14, опыты 1-5). При использовании  $\text{NH}_4\text{Br}$  был достигнут наилучший результат: выход **14aa** составил 68% (опыт 2). После этого было исследовано влияние количества пропущенного электричества. Его увеличение до 7 F / моль привело к незначительному увеличению выхода **14aa** (опыт 6), пропускание 10 F / моль привело к целевому продукту **14aa** с выходом 84% (опыт 7). Дальнейший рост количества электричества не привел к существенным изменениям (опыт 8). Использование менее 3 эквивалентов  $\text{NH}_4\text{Br}$  или применение смеси  $\text{LiClO}_4 / \text{NH}_4\text{Br}$  вызывало снижение выхода продукта сочетания **14aa** (опыты 9-11). Как показано в опытах 12-14, проведение электросинтеза в растворителях, отличных от ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$ , не оказало существенного влияния на эффективность реакции. Повышение температуры процесса до 40 °C повысило выход продукта **14aa** до 95% (опыт 15), дальнейшее нагревание приводило к **14aa** с выходом только 62% (опыт 16). Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных было показано, что лучше всего реакция идет при 40 °C с 3 эквивалентами  $\text{NH}_4\text{Br}$  в качестве фонового электролита, 10 F/моль пропущенного электричества и ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  в качестве растворителя (Таблица 14, опыт 15).

Затем мы распространили оптимальные условия реакции на широкий ряд сульфонил гидразидов **2a-2n** и различных *N*-гидрокси соединений **13a-13f** (Таблица 15). Арилсульфонил гидразиды **2a-2k** вступали в реакцию окислительного S-O сочетания с *N*-гидрохисукцинимидом **13a**, образуя целевые сульфонаты **14aa-14ka** с выходом от умеренного до высокого, за исключением случаев **2b** и **2i**. Низкий выход продукта **14ba** может быть объяснен рядом побочных окислительных процессов с участием йода или его производных. [492-495] Предположительно, стерическое затруднение мезитилсульфонил гидразида **2i** было ключевым фактором низкой эффективности образования продукта **14ia**. Реакция *n*-нитрозамещенного бензолсульфонил гидразида **2e** приводила к неразделимой смеси, возможно, продуктов восстановления нитрогруппы. Гетарил замещенные сульфонил гидразиды **2l** и **2m** дают целевые продукты с умеренным выходом. Из метансульфонил гидразида **2n** продукт сочетания **14na** получен с высоким выходом, что демонстрирует применимость этой методологии и к алкильным субстратам. O-компонентом в обнаруженном процессе может служить не только *N*-гидрохисукцинимид **13a**: другие *N*-гидроксиимиды **13b-13d** и *N*-гидроксибензотриазолы **13e** и **13f** привели к образованию продуктов сочетания с умеренным выходом.

**Таблица 15.** Электросинтез сульфонов **14aa-14na**, **14ab-14af** из сульфонил гидразидов **2a-2n** и *N*-гидрокси соединений **13a-13f**.<sup>a, b</sup>

$  \begin{array}{c}  \text{R}^1-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NHNH}_2 \\  \mathbf{2a-2n}  \end{array}  + \text{HO-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}  \xrightarrow[\text{NH}_4\text{Br}]{\text{ТГФ-H}_2\text{O}, 40^\circ\text{C}}  \begin{array}{c}  \text{R}^1-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\  \mathbf{14aa-14na,} \\  \mathbf{14ab-14af}  \end{array}  $		
 <p><b>14aa</b>, 95%</p>	 <p><b>14ba</b>, 19%</p>	 <p><b>14ca</b>, 65%</p>
 <p><b>14da</b>, 67%</p>	 <p><b>14fa</b>, 75%</p>	 <p><b>14ga</b>, 73%</p>
 <p><b>14ha</b>, 87%</p>	 <p><b>14ia</b>, 17%</p>	 <p><b>14ja</b>, 45%</p>
 <p><b>14ka</b>, 62%</p>	 <p><b>14la</b>, 41%</p>	 <p><b>14ma</b>, 52%</p>
 <p><b>14na</b>, 67%</p>	 <p><b>14ab</b>, 53%</p>	 <p><b>14ac</b>, 38%</p>
 <p><b>14ad</b>, 55%</p>	 <p><b>14ae</b>, 25%</p>	 <p><b>14af</b>, 53%</p>

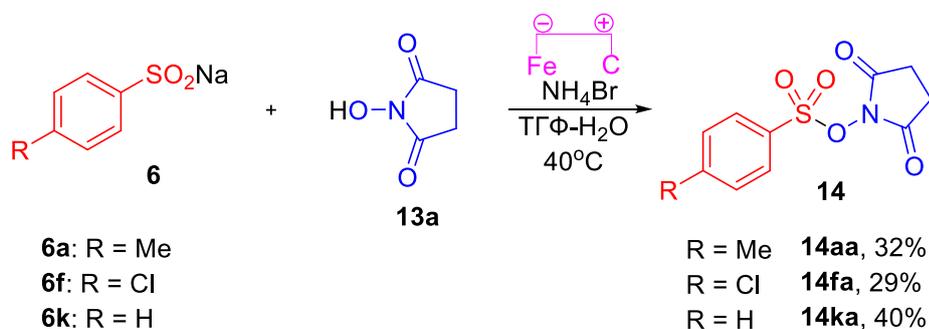
<sup>a</sup> **Условия реакции:** в неподеленной электрохимической ячейке к раствору сульфонил гидразида **2a-2n** (1 ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) добавляли *N*-гидрокси соединения **13a-13f** (1

ммоль) и  $\text{NH}_4\text{Br}$  (3 ммоль). Перемешивали при температуре  $40^\circ\text{C}$ , пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (графитовый анод, катод из нержавеющей стали, плотность тока =  $60 \text{ mA/cm}^2$ ).

<sup>b</sup> Выход на выделенный продукт.

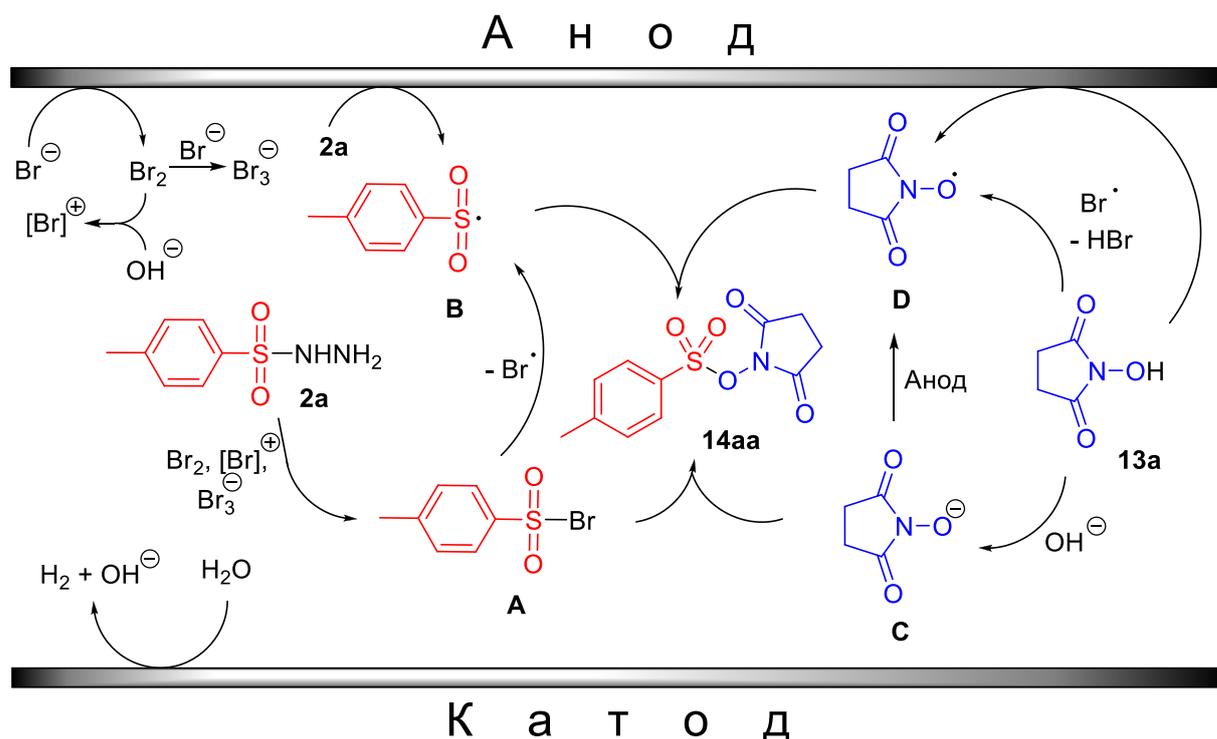
В оптимизированных условиях (Таблица 14, опыт 15) также были использованы сульфиды натрия **6a**, **6f**, **6k** в качестве S-реагентов. Их взаимодействие с *N*-гидроксисукцинимидом **13a** протекает менее эффективно, чем в случае сульфонил гидразидов **2**: целевые продукты сочетания **14aa**, **14fa**, **14ka** образуются с выходом 29-40%.

**Схема 16.** Электросинтез сульфатов **14aa**, **14fa**, **14ka** из сульфидов натрия **6a**, **6f**, **6k** и *N*-гидроксисукцинимида **13a** (выход определяли по ЯМР, 1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).



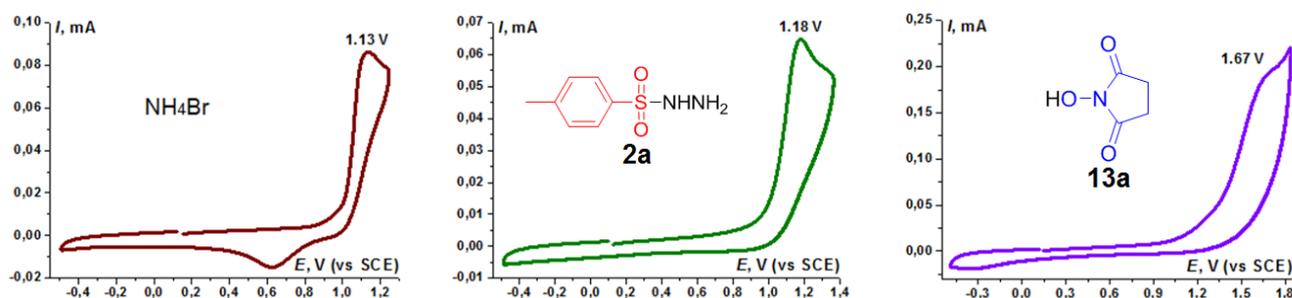
На основании нашего предыдущего опыта [46, 324] и литературных данных мы предложили два возможных пути этого процесса: ионный и радикальный (Схема 17). Было также проведено несколько дополнительных экспериментов, включая циклическую вольтамперометрию. ЦВА эксперименты были выполнены на рабочем электроде из стеклоуглерода в ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 об.) с использованием тетрабутиламмоний перхлората в качестве фонового электролита.

**Схема 17.** Возможные пути образования сульфоната **14aa** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и *N*-гидроксисукцинимида **13a**.



В обоих маршрутах начальная стадия процесса — анодное окисление бромид аниона, в результате чего образуется молекулярный бром. Данные ЦВА показали, что среди всех участников реакции бромид анион окисляется при самых ранних потенциалах (Рис. 6, + 1,13 В).

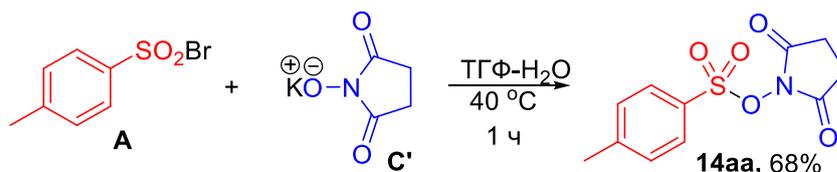
**Рисунок 6.** ЦВА кривые 3.0 ммоль/л растворов  $\text{NH}_4\text{Br}$ , *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и *N*-гидроксисукцинимида **13a** на рабочем электроде из стеклогуглерода ( $d = 2.9$  мм) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 об.) при скорости наложения потенциала 100 мВ/с.



Хорошо известно, [496] что молекулярный бром может окислять *n*-толуолсульфонил гидразид **2a** с образованием *n*-толуолсульфонил бромида **A**. В процессах окисления бромид аниона и образования *n*-толуолсульфонил бромида **A** также могут участвовать гипобромиты, броматы, перброматы ( $[\text{Br}]^+$ ) [497-499] или трибромид анион  $\text{Br}_3^-$ . [500-502] Гипобромиты,

броматы и перброматы, в основном, образуются в результате реакции между молекулярным бромом и гидроксид анионом, образующимся при катодном восстановлении  $\text{H}_2\text{O}$ . [503, 504] Трибромид анион может генерироваться в результате реакции молекулярного брома с бромид анионом. [505] Исходный *N*-гидроксисукцинимид **13a** может депротонироваться гидроксид анионом с образованием аниона **C**. Ионное взаимодействие между *n*-толуолсульфонил бромидом **A** в качестве электрофила и *N*-гидроксисукцинимид анионом **C** в качестве нуклеофила приводит к продукту сочетания **14aa**. Реакция между заранее приготовленным *n*-толуолсульфонил бромидом **A** и калиевой солью *N*-гидроксисукцинимида **C'** без участия электричества дает продукт сочетания **14aa** с выходом 68% в растворе ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  (Схема 18). Этот факт продемонстрировал возможность образования сульфоната **14aa** из промежуточных соединений **A** и **C** в условиях электрохимической реакции.

**Схема 18.** Синтез сульфоната **14aa** из индивидуально приготовленным *n*-толуолсульфонил бромида **A** и калиевой соли *N*-гидроксисукцинимида **C'** (контрольный эксперимент).



Что касается радикального пути, *n*-толуолсульфонил бромид **A** может разлагаться с образованием *n*-толуолсульфонил радикала **B** и бром радикала. [506] Радикал **B** также может генерироваться в результате прямого анодного окисления сульфонил гидразида **2a**. [507] Образование *N*-оксимидного радикала **D** может происходить по различным маршрутам. Первый из них представляет собой прямое анодное окисление *N*-гидроксисукцинимида **13a** (Рис. 6, +1,67 В) [289, 290] или *N*-оксисукцинимид аниона **C**. Второй — реакция между **13a** и бром радикалом или гипобромитами, броматами или перброматами. Рекомбинация *n*-толуолсульфонил радикала **B** и *N*-оксиимидного радикала **D** дает целевой продукт **14aa**.

#### Закключение:

В результате работы был разработан атом-эффективный электрохимически индуцированный процесс окислительного S-O сочетания, который позволяет избежать использования стехиометрических количеств химических окислителей. В качестве исходных реагентов были использованы сульфонил гидразиды и *N*-гидроксисоединения. Процесс проводят в условиях постоянного тока в экспериментально простой неразделенной электрохимической ячейке, снабженной графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали. Применение  $\text{NH}_4\text{Br}$  в качестве фонового электролита и редокс

катализатора позволяет селективно окислять исходные сульфонил гидразиды и *N*-гидроксисоединения, что приводит к образованию продуктов сочетания с выходом от умеренного до высокого. На основании результатов циклической вольтамперометрии и контрольного эксперимента, а также литературных данных были предложены возможные пути протекания процесса: молекулярный бром, образующийся при анодном окислении  $\text{NH}_4\text{Br}$ , или гипобромит, бромат, пербромат и трибромид анионы окисляют исходные реагенты с образованием реакционноспособных промежуточных соединений, которые сочетаются с образованием S-O связи.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Спектральные приборы.** Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах *Bruker AW-300* (300.13 МГц для  $^1\text{H}$ , 75.4 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) в растворителе  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-}d_6$ , химические сдвиги приведены в м.д. по шкале  $\delta$  относительно ТМС. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) получены с использованием ионизации распылением в электрическом поле (ESI), прибор *Bruker MicroTOF*, прибор *Bruker MaXis*. ИК-спектры регистрировали на спектрометре *Bruker ALPHA FT-ИК*.

**Хроматографические методы.** ТСХ-анализ проводили с использованием хроматографических пластинок *Silufol UV-254*. Для хроматографии применяли силикагель (0.060-0.200 мм, 60А, CAS 7631-86-9).

**Прочие приборы.** Температуры плавления определяли с использованием нагревательного столика Кофлера.

### 3.1. Экспериментальная часть к главе 2.1.2. Синтез $\beta$ -гидроксисульфонов оксисульфонилированием стиролов сульфонил гидразидами в присутствии $\text{Cu(I)}$ .

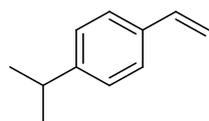
Винилбензол (стирол, **1a**), 1-метил-2-винилбензол (**1b**), 1-*трет*-бутил-4-винилбензол (**1d**), 1-хлор-4-винилбензол (**1e**), изопропенил-бензол (**1f**), *n*-толуолсульфонил гидразид (**2a**), 4-изо-пропилбензальдегид, 4-хлорацетофенон, 4-бромацетофенон, 4-нитроацетофенон, 4-метоксиацетофенон, 4-иодбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-нитробензолсульфонил хлорид, метилтрифенилфосфоний бромид, *t*-BuOK,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , перхлорат тетрабутиламмония, CuBr, MeCN, ТГФ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этил ацетат (ЭА), гидразин гидрат (64% масс. раствор гидразина в воде) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. 1-*изо*-Пропил-4-винилбензол (**1c**), 1-хлор-4-изопропенилбензол (**1g**), 1-бром-4-изопропенилбензол (**1h**), 1-нитро-4-изопропенилбензол (**1i**), 1-метокси-4-изопропенилбензол (**1j**) были синтезированы олефинированием по Виттигу согласно литературной методике.[508] 4-Иодбензолсульфонил гидразид (**2b**), 4-бромбензолсульфонил гидразид (**2c**), 4-метоксибензолсульфонил гидразид (**2d**), 4-нитробензолсульфонил гидразид (**2e**) были синтезированы из соответствующих сульфонил хлоридов по литературной методике.[509]

Эксперименты с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводились на компьютерном потенциостате IPC-Pro производства Esonix (погрешность сканирования 1.0%, настройка потенциала 0.25 мВ). Для опытов была использована пятигорлая стеклянная

коническая электрохимическая ячейка объемом 10 мл с водяной рубашкой для термостатирования. ЦВА-кривые регистрировали с использованием трехэлектродной схемы. Рабочий электрод представлял собой дисковый электрод из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм). Платиновый провод служил вспомогательным электродом. Насыщенный каломельный электрод (SCE) использовали в качестве электрода сравнения и связывали с раствором с помощью мостика с пористой керамической диафрагмой, заполненной фоновым электролитом. Испытуемые растворы термостатировали при  $25 \pm 0.5$  °С. В типичном случае использовали 5 мл раствора; концентрация деполяризатора составляла 2 ммоль/л. Рабочий электрод полировали перед записью каждой ЦВА-кривой.

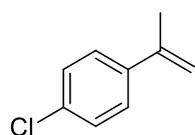
**Получение стиролов 1с, 1g-1j.** Согласно литературной методике, [508] к раствору метилтрифенилфосфоний бромида (14.3-19.1 г, 39.9-53.4 ммоль) в ТГФ (50 мл) добавляли *t*-BuOK (4.8-6.5 г, 43.1-57.7 ммоль) при интенсивном перемешивании в инертной атмосфере в течение 10 минут. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем добавляли соответствующее карбонильное соединение (4-изопропилбензальдегид, 4-хлорацетофенон, 4-бромацетофенон, 4-нитроацетофенон или 4-метоксиацетофенон, 3.0 г, 15.1-20.2 ммоль). Смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. После этого ее разбавляли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (180 мл), промывали водой ( $3 \times 15$  мл) и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Стиролы **1с, 1g-1j** выделяли хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 0 до 10 объемных процентов.

#### **1-изо-Пропил-4-винилбензол (1с).[510]**



4-изо-Пропилбензальдегид (3.0 г, 20.2 ммоль) привел к соответствующему стиролу в виде бесцветного масла (2.2 г, 15.2 ммоль, 75%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.24 (д,  $J = 6.9$  Гц, 6 H), 2.80-2.96 (м, 1 H), 5.17 (дд,  $J = 10.9, 1.1$  Гц, 1 H), 5.69 (дд,  $J = 17.6, 1.1$  Гц, 1 H), 6.68 (дд,  $J = 17.6, 10.9$  Гц, 1 H), 7.17 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.33 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 23.9, 33.9, 112.8, 126.2, 126.6, 135.2, 136.7, 148.6.

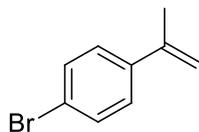
#### **1-Хлор-4-изо-пропенилбензол (1g).[511]**



4-Хлорацетофенон (3.0 г, 19.4 ммоль) привел к соответствующему стиролу в виде бесцветного масла (2.3 г, 15.1 ммоль, 78%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.13 (с, 3 H), 5.10 (с, 1 H), 5.36 (с, 1 H), 7.29

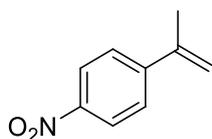
(д,  $J = 8.6$  Гц, 2 Н), 7.39 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.7, 112.9, 126.8, 128.3, 133.1, 139.6, 142.1.

#### 1-Бром-4-изо-пропенилбензол (1h). [512]



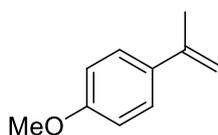
4-Бромацетофенон (3.0 г, 15.1 ммоль) привел к соответствующему стиролу в виде бесцветного масла (2.1 г, 10.6 ммоль, 70%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.13 (с, 3 Н), 5.11 (с, 1 Н), 5.36 (с, 1 Н), 7.33 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 Н), 7.45 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 113.0, 121.3, 127.1, 131.2, 140.1, 142.2.

#### 1-изо-Пропенил-4-нитробензол (1i). [513]



4-Нитроацетофенон (3.0 г, 18.2 ммоль) привел к соответствующему стиролу в виде желтого масла (1.9 г, 11.8 ммоль, 65%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.17 (с, 3 Н), 5.28 (с, 1 Н), 5.51 (с, 1 Н), 7.57 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 Н), 8.15 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 116.3, 123.5, 126.2, 141.5, 146.9, 147.6.

#### 1-изо-Пропенил-4-метоксибензол (1j). [514]



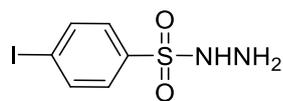
4-Метоксиацетофенон (3.0 г, 20.0 ммоль) привел к соответствующему стиролу в виде белого порошка (2.4 г, 16.0 ммоль, 80%). Т пл. = 30.5-31.0°C (лит. [514] Т пл. = 32.0-32.5°C).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.15 (с, 3 Н), 3.82 (с, 3 Н), 5.01 (с, 1 Н), 5.30 (с, 1 Н), 6.88 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.43 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.9, 55.2, 110.6, 113.5, 126.6, 133.7, 142.5, 159.1.

### Получение сульфонил гидразидов 2b-2e.

Согласно литературной методике, [509] раствор соответствующих арилсульфонил хлоридов (4-йодбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-нитробензолсульфонил хлорид, 5.0 г, 16.5-24.2 ммоль) в ТГФ (20 мл) охлаждали в ледяной бане до 5 °С. Гидразин гидрат (64% мас. раствор гидразина в воде, 2.1-3.0 г; 41.2-60.5 ммоль) медленно добавляли при перемешивании. Затем реакционную смесь перемешивали при 5 °С в течение 30 минут, разбавляли ЭА (20 мл), промывали водой (3 × 5 мл) и сушили над

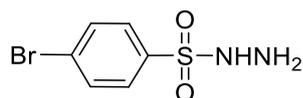
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса, получали чистые продукты **2b-2e**.

#### 4-Иодбензолсульфонил гидразид (**2b**). [515]



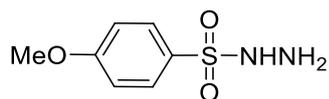
4-Иодбензолсульфонил хлорид (5.0 г, 16.5 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.3 г, 14.5 ммоль, 88%). Т пл. = 173.0-175.0°C (лит. [515] Т пл. = 162.0°C). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 4.16 (уш. с, 2 H), 7.56 (д, *J* = 8.4 Гц, 2 H), 7.98 (д, *J* = 8.9 Гц, 2 H), 8.46 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 100.7, 129.4, 137.8, 137.9. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S C: 24.17 %, H: 2.37 %, I: 42.57 %, N: 9.40 %, S: 10.76 %. Найдено C: 24.23 %, H: 2.45 %, I: 42.18 %, N: 9.21 %, S: 10.57 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: Вычислено для [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>IN<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> : 320.9171. Найдено: 320.9167. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3366, 3291, 1571, 1321, 1158, 1085, 1007, 933, 814, 737, 642, 556.

#### 4-Бромбензолсульфонил гидразид (**2c**). [516]



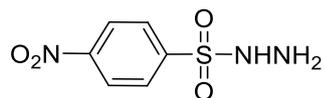
4-Бромбензолсульфонил хлорид (5.0 г, 19.6 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.5 г, 18.0 ммоль, 92%). Т пл. = 114.0-116.0°C (лит. [516] Т пл. = 113.0-114.0°C). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 4.20 (уш. с, 2 H), 7.73 (д, *J* = 8.6 Гц, 2 H), 7.80 (д, *J* = 8.6 Гц, 2 H), 8.50 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 126.5, 129.7, 132.0, 137.5.

#### 4-Метоксибензолсульфонил гидразид (**2d**). [517]



4-Метоксибензолсульфонил хлорид (5.0 г, 24.2 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.6 г, 23.0 ммоль, 95%). Т пл. = 107.0-109.0°C (лит. [517] Т пл. = 105.0-110.0°C). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 3.83 (с, 3 H), 3.92 (уш. с, 1 H), 7.12 (д, *J* = 8.8 Гц, 2 H), 7.74 (д, *J* = 8.8, 2 H), 8.21 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ: 55.7, 114.2, 129.5, 129.8, 162.4.

#### 4-Нитробензолсульфонил гидразид (**2e**). [517]



4-Нитробензолсульфонил хлорид (5.0 г, 22.6 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде желтого порошка (3.7 г, 16.9 ммоль, 75%). Т пл. = 150.0-152.0°C (лит. [517] Т пл. = 152.0-157.0°C). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>): δ 4.34 (уш. с, 2 H), 8.05 (д, *J* = 8.9 Гц, 2 H), 8.42 (д, *J* = 8.9 Гц, 2 H), 8.75 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>): δ 124.2, 129.2, 144.2, 149.7.

**Общая методика 1. Подбор оптимальных условий оксисульфонилования на примере взаимодействия стирола **1a** с сульфонил гидразидом **2a**. (Таблица 1).**

К раствору стирола **1a** (300 мг, 2.88 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1), MeCN, ТГФ, ТГФ–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли соль Cu(I) (83-2066 мг, 0.58-14.4 ммоль, соотношение 0.2-5 ммоль соли / ммоль **1a**) и *n*-толуолсульфонил гидразид **2a** (537 мг, 2.88 ммоль). Перемешивали на воздухе или в атмосфере кислорода в течение 7 ч при 40°C или 80°C, затем 12 ч при комнатной температуре.

**Обработка реакционной смеси, содержащей **3aa** и **4aa**.**

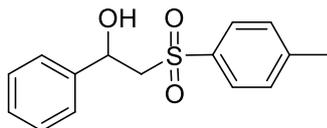
После этого растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли смесью растворителей ПЭ/CHCl<sub>3</sub>/ЭА в объемном соотношении 1/2/2 (50 мл) и затем отфильтровывали с использованием SiO<sub>2</sub> (d = 20 мм, h = 80 мм). Осадок промывали смесью растворителей ПЭ/CHCl<sub>3</sub>/ЭА объемном соотношении 1/2/2 (3 × 30 мл). Растворитель из объединенных органических фаз удаляли в вакууме водоструйного насоса. Выход **3aa** и **4aa** определяли с использованием <sup>1</sup>H ЯМР (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

**Общая методика 2. Синтез β-гидроксисульфонов **3aa-3ea**, **3ab** и β-кетосульфонов **4aa-4ae**, **4ab** (Таблица 2).**

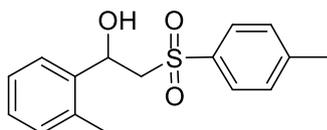
К раствору стирола **1a-1e** (300 мг, 1.87-2.88 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли CuBr (3.74-5.76 ммоль, 536-826 мг, соотношение 2 ммоль соли / ммоль **1**) и сульфонил гидразид **2a-2b** (1.87-2.88 ммоль, 349-859 мг). Перемешивали в атмосфере кислорода в течение 7 ч при 40°C, затем 12 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь обрабатывали, как описано выше (Общая методика 1). Выход **3aa-3ea**, **3ab** и **4aa-4ae**, **4ab** определяли с использованием <sup>1</sup>H ЯМР (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта). Продукты **3aa-3ea**, **3ab** и **4aa-4ae** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 40 объемных процентов.

**Общая методика 3. Синтез β-гидроксисульфонов **3aa-3ea**, **3ab** с использованием NaBH<sub>4</sub> (Таблица 2, значения выхода в скобках).**

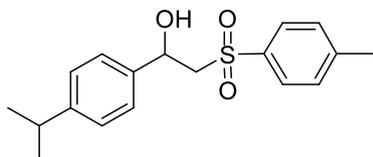
После реакции смесь обрабатывали, как описано выше (Общая методика 1). Затем остаток разбавляли ТГФ-МеОН (10 мл, 1:1) и при интенсивном перемешивании добавляли NaBH<sub>4</sub> (соотношение 3 ммоль/ммоль **4aa-4ae**, **4ab**). Смесь перемешивали в течение 3 часов при 0-5°C. Затем растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали водой (2×5 мл), рассолом (3×5 мл) и снова водой (2×5 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые продукты **3aa-3ea**, **3ab** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 40 объемных процентов.

**2-[(4-Метилфенил)сульфонил]-1-фенилэтанол (3аа).**[287]

Белый порошок, Т пл. = 68.5-70.0 °С. (лит. ).[287] Т пл. = 68.5–69.5 °С). Выход 85%.  $R_f = 0.26$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 H), 3.31 (дд,  $J = 14.3$ , 1.8 Гц, 1 H), 3.47 (дд,  $J = 10.0$ , 14.3 Гц, 1 H), 3.76 (д,  $J = 2.0$  Гц, 1 H), 5.23 (ддд,  $J = 10.3$ , 2.0, 1.8 Гц, 1H), 7.23-7.32 (м, 5H), 7.37 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.82 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 63.9, 68.4, 125.6, 127.9, 128.2, 128.6, 130.0, 136.1, 140.7, 145.1. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  С: 65.19 %, Н: 5.84 %, S: 11.60 %. Найдено С: 65.12 %, Н: 5.78 %, S: 11.66 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NaO}_3\text{S}]^+$  : 299.0718. Найдено: 299.0712. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3496, 1391, 1286, 1167, 1137, 1087, 1064, 1020, 998, 834, 818, 779, 747, 706, 640, 555, 537, 514, 500, 462.

**1-(2-Метилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанол (3ба).** [287]

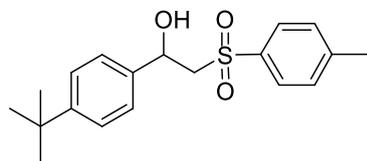
Белый порошок, Т пл. = 118.0-120.0 °С (лит. [287] Т пл. = 116.1–118.0 °С ). Выход 54%.  $R_f = 0.34$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.08 (с, 3 H), 2.46 (с, 3 H), 3.22 (дд,  $J = 14.5$ , 1.3 Гц, 1 H), 3.39 (дд,  $J = 14.5$ , 9.8 Гц, 1 H), 3.69 (с, 1 H), 5.42 (д,  $J = 9.8$  Гц, 1 H), 7.07 (дд,  $J = 7.2$ , 2.0 Гц, 1 H), 7.11 -7.24 (м, 2 H), 7.38 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.48 (дд,  $J = 7.2$ , 1.7 Гц, 1 H), 7.85 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 18.5, 21.6, 62.9, 65.0, 125.2, 126.5, 127.9, 128.0, 130.0, 130.5, 133.6, 136.0, 138.7, 145.2. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$  С: 66.18 %, Н: 6.25 %, S: 11.04 %. Найдено С: 66.15 %, Н: 6.21 %, S: 10.89 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaO}_3\text{S}]^+$  : 313.0874. Найдено: 313.0869. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3517, 1299, 1287, 1247, 1236, 1199, 1189, 1170, 1158, 1142, 1086, 1047, 857, 803, 758, 749, 721, 638, 564, 518, 506, 456.

**1-(4-изо-Пропилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанол (3са).**

Белый порошок, Т пл. = 92.5-95.0 °С. Выход 72%.  $R_f = 0.39$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 1.16 (д,  $J = 6.9$  Гц, 6 H), 2.39 (с, 3 H), 2.83 (м,  $J = 6.9$  Гц, 1 H), 3.50 (дд,  $J = 14.5$ , 3.7 Гц, 1 H), 3.67 (дд,  $J = 14.5$ , 8.5 Гц, 1 H), 4.96 (ддд,  $J = 8.5$ , 4.7, 3.7 Гц, 1 H), 5.52 (д,  $J = 4.7$  Гц, 1 H), 7.13 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.20 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.38 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.75 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 21.0, 23.9, 33.1, 63.0, 67.8, 126.0, 126.1, 127.8, 129.4, 137.6, 140.5, 143.7,

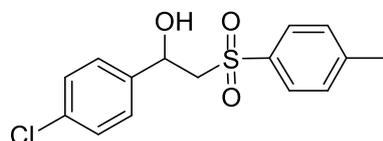
147.6. Вычислено для  $C_{18}H_{22}O_3S$  C: 67.89 %, H: 6.96 %, S: 10.07 %. Найдено C: 67.87 %, H: 7.01 %, S: 10.14 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : Вычислено для  $[C_{18}H_{22}NaO_3S]^+$  : 341.1187. Найдено: 341.1178. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3500, 2966, 1410, 1302, 1287, 1253, 1170, 1140, 1086, 1052, 1001, 862, 851, 822, 776, 734, 635, 597, 568, 547, 532, 509, 471, 449.

**1-(4-*tert*-Бутилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанол (3da).**



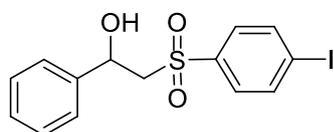
Белый порошок,  $T_{пл.}$  = 106.0-107.0 °C. Выход 89%.  $R_f$  = 0.40 (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 1.24 (с, 9 H), 2.39 (с, 3 H), 3.50 (дд,  $J$  = 14.6, 3.8 Гц, 1 H), 1H), 3.67 (дд,  $J$  = 14.6, 8.5 Гц, 1 H), 4.96 (ддд,  $J$  = 8.5, 4.7, 3.8 Гц, 1 H), 5.52 (д,  $J$  = 4.7 Гц, 1 H), 7.20 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2 H), 7.28 (д,  $J$  = 8.2 Гц, 2 H), 7.37 (д,  $J$  = 8.1 Гц, 2 H), 7.75 (д,  $J$  = 8.1 Гц, 2 H).  $^{13}C$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 21.0, 31.1, 34.1, 62.9, 67.7, 124.8, 125.8, 127.7, 129.4, 137.6, 140.0, 143.6, 149.8. Вычислено для  $C_{19}H_{24}O_3S$  C: 68.64 %, H: 7.28 %, S: 9.64 %. Найдено C: 68.57 %, H: 6.94 %, S: 9.51 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : Вычислено для  $[C_{19}H_{24}NaO_3S]^+$  : 313.0874. Найдено: 313.0869. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3521, 2962, 1303, 1289, 1242, 1174, 1140, 1113, 1087, 1057, 864, 844, 823, 773, 737, 636, 579, 543, 528, 506.

**1-(4-Хлорфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанол (3ea). [287]**



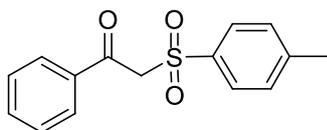
Белый порошок,  $T_{пл.}$  = 89.5-92.5 °C (лит. [287]  $T_{пл.}$  = 88.0–91.0 °C). Выход 52%.  $R_f$  = 0.28 (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.40 (с, 3 H), 3.55 (дд,  $J$  = 14.6, 4.0 Гц, 1 H), 3.67 (дд,  $J$  = 14.6, 8.2 Гц, 1 H), 4.97 (ддд,  $J$  = 8.2, 5.0, 4.0 Гц, 1 H), 5.70 (д,  $J$  = 5.0 Гц, 1 H), 7.32 (с, 4H), 7.39 (д,  $J$  = 8.1 Гц, 1 H), 7.75 (д,  $J$  = 8.1 Гц, 1 H).  $^{13}C$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 21.0, 62.6, 67.3, 127.8, 128.0, 128.1, 129.4, 131.9, 137.5, 141.9, 143.8. Вычислено для  $C_{15}H_{15}ClO_3S$  C: 57.97 %, H: 4.86 %, Cl: 11.41 %, S: 10.32 %. Найдено C: 57.95 %, H: 4.93 %, Cl: 11.34 %, S: 10.25 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : Вычислено для:  $[C_{15}H_{15}ClNaO_3S]^+$ : 333.0328. Найдено: 333.0323. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3485, 1311, 1300, 1287, 1160, 1145, 1138, 1087, 1076, 1064, 1013, 813, 714, 562, 511, 502.

**2-[(4-Иодфенил)сульфонил]-1-фенилэтанол (3ab).**



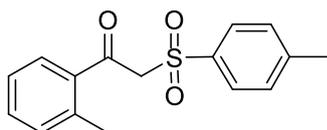
Белый порошок, Т пл. = 108.0-112.0 °С. Выход 62%.  $R_f = 0.32$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 3.55 (дд,  $J = 14.6, 3.3$  Гц, 1 Н), 3.76 (дд,  $J = 14.6, 9.2$  Гц, 1 Н), 5.00 (ддд,  $J = 9.2, 4.8, 3.3$  Гц, 1 Н), 5.62 (д,  $J = 4.8$  Гц, 1 Н), 7.19-7.34 (м, 5 Н), 7.65 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 7.99 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 62.6, 67.9, 101.9, 126.1, 127.4, 128.2, 129.5, 137.8, 140.3, 142.9. Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{IO}_3\text{S}$  С: 43.31 %, Н: 3.38 %, I: 32.69 %, S: 8.26 %. Найдено С: 43.28 %, Н: 3.31 %, I: 32.32 %, S: 8.09 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{INaO}_3\text{S}]^+$  : 410.9528. Найдено: 410.9522. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3464, 1384, 1303, 1270, 1135, 1083, 1061, 1003, 993, 817, 745, 701, 566, 549, 531.

### 2-[(4-Метилфенил)сульфонил]-1-фенилэтанон (4aa). [518]



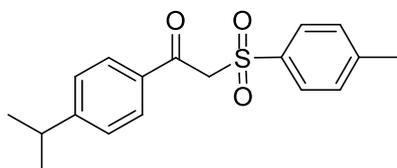
Белый порошок, Т пл. = 102.5-104.5 °С (лит. [518] Т пл. = 102.0–103.0 °С). Выход 36%.  $R_f = 0.73$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.43 (с, 3 Н), 4.73 (с, 2 Н), 7.32 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н), 7.46 (дд,  $J = 7.5, 7.3$  Гц, 2 Н), 7.61 (т,  $J = 7.5$  Гц, 1 Н), 7.77 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н), 7.94 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 63.5, 128.5, 128.7, 129.2, 129.7, 134.2, 135.7, 135.8, 145.2, 188.1. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  С: 65.67 %, Н: 5.14 %, S: 11.69 %. Найдено С: 65.57 %, Н: 5.34 %, S: 11.59 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NaO}_3\text{S}]^+$  : 297.0561. Найдено: 297.0556. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1680, 1596, 1320, 1271, 1150, 1087, 993, 750, 739, 686, 590, 535, 503.

### 1-(2-Метилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанон (4ba).[519]



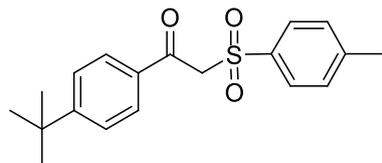
Белый порошок, Т пл. = 108-110 °С (лит. [519] Т пл. = 109-111 °С). Выход 18%.  $R_f = 0.37$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 6 Н), 4.70 (с, 2 Н), 7.23-7.31 (м, 2 Н), 7.31-7.36 (м, 2 Н), 7.39-7.46 (м, 1 Н), 7.71-7.79 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 21.6, 65.5, 125.8, 128.4, 129.7, 130.3, 132.2, 132.7, 135.7, 136.0, 139.9, 145.1, 190.5. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  С: 66.64 %, Н: 5.59 %, S: 11.12 %. Найдено С: 66.38 %, Н: 5.80 %, S: 11.29 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NaO}_3\text{S}]^+$  : 311.0718. Найдено: 311.0714. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2956, 2910, 1685, 1314, 1291, 1142, 1084, 978, 823, 761, 747, 556, 517.

### 1-(4-изо-Пропилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанон (4ca).



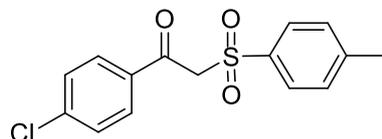
Белый порошок,  $T_{пл.} = 127.0-129.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Выход 23%.  $R_f = 0.43$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.26 (д,  $J = 7.0$  Гц, 6 H), 2.43 (с, 3 H), 2.97 (м,  $J = 7.0$  Гц, 1 H), 4.69 (с, 2 H), 7.32 (2д,  $J = 8.2, 8.4$  Гц, 4 H), 7.76 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.87 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 23.5, 34.3, 63.5, 126.9, 128.6, 129.6, 129.7, 133.7, 135.8, 145.2, 156.1, 187.6. Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$  C: 68.33 %, H: 6.37 %, S: 10.13 %. Найдено C: 67.86 %, H: 6.82 %, S: 9.70 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}_3\text{S}]^+$ : 339.1031. Найдено: 339.1025. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2953, 1686, 1311, 1290, 1183, 1142, 1084, 828, 549.

**1-(4-*трет*-Бутилфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанон (4da).**



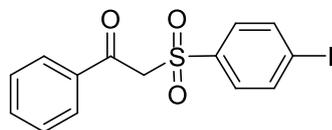
Белый порошок,  $T_{пл.} = 98.5-101.0 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Выход 31%.  $R_f = 0.49$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.34 (с, 9 H), 2.44 (с, 3 H), 4.69 (с, 2 H), 7.32 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2 H), 7.48 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.76 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2 H), 7.88 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.7, 31.0, 35.2, 63.6, 125.8, 128.6, 129.3, 129.8, 133.3, 135.9, 145.2, 158.3, 187.6. Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$  C: 69.06 %, H: 6.71 %, S: 9.70 %. Найдено C: 69.01 %, H: 6.65 %, S: 9.59 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}_3\text{S}]^+$ : 353.1187. Найдено: 353.1182. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1681, 1314, 1290, 1141, 1083, 828, 768, 590, 549, 516.

**1-(4-Хлорфенил)-2-[(4-метилфенил)сульфонил]этанон (4ea). [518]**



Белый порошок,  $T_{пл.} = 128.0-130.5 \text{ } ^\circ\text{C}$  (лит. [518]  $T_{пл.} = 137.0-138.0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Выход 24%.  $R_f = 0.46$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 H), 4.68 (с, 2 H), 7.34 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.45 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 H), 7.74 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.90 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.7, 63.7, 128.5, 129.2, 129.9, 130.7, 134.1, 135.6, 141.0, 145.5, 187.0. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{S}$  C: 58.35 %, H: 4.24 %, Cl: 11.48 %, S: 10.38 %. Найдено C: 58.37 %, H: 4.31 %, Cl: 10.98 %, S: 9.93 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClNaO}_3\text{S}]^+$ : 331.0172. Найдено: 331.0166. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1679, 1589, 1315, 1290, 1277, 1148, 1091, 1083, 1004, 784, 759, 724, 537, 507.

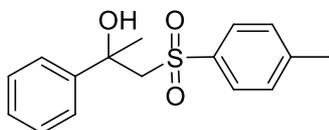
**2-[(4-Иодфенил)сульфонил]-1-фенилэтанон (4ab).**



Белый порошок,  $T_{пл.} = 125.0-127.0$  °С. Выход 25%.  $R_f = 0.38$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 4.73 (с, 2 H), 7.49 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2 H), 7.56-7.68 (м, 3H), 7.87-7.95 (м, 4H).  $^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 63.2, 102.5, 128.9, 129.2, 129.9, 134.5, 135.5, 138.3, 138.4, 187.8. Вычислено для  $C_{14}H_{11}IO_3S$  C: 43.54 %, H: 2.87 %, I: 32.86 %, S: 8.30 %. Найдено C: 43.58 %, H: 3.01 %, I: 32.65 %, S: 8.25 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : Вычислено для  $[C_{14}H_{11}INaO_3S]^+$  : 408.9371. Найдено: 408.9366. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1677, 1563, 1379, 1314, 1273, 1151, 1002, 756, 741, 727, 565, 516.

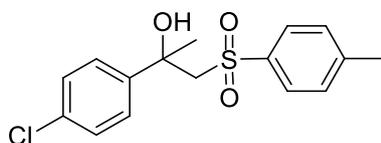
**Общая методика 4. Синтез  $\beta$ -гидроксисульфонов 3fa-3ja, 3fc-3fe (Таблица 3).** К раствору стирола **1f-1j** (300 мг, 1.52-2.54 ммоль) в 25 мл смеси MeCN–H<sub>2</sub>O (5:1) добавляли CuBr (3.04-5.08 ммоль, 436-729 мг, соотношение 2 ммоль соли / ммоль **1**) и сульфонил гидразид **2a-2e** (1.52-2.54 ммоль, 283-637 мг). Перемешивали в атмосфере кислорода в течение 7 ч при 40°C, затем 12 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь обрабатывали, как описано выше (Общая методика 1). Продукты **3fa-3ja**, **3fc-3fe** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 40 объемных процентов.

**1-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (3fa).** [520]



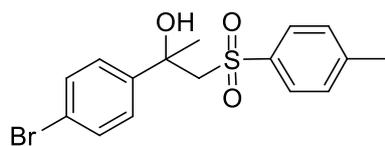
Белый порошок,  $T_{пл.} = 99.5-100.5$  °С (лит. [520]  $T_{пл.} = 103-104$  °С). Выход 92%.  $R_f = 0.64$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 1.71 (д,  $J = 1.1$  Гц, 3 H), 2.39 (с, 3 H), 3.61 (дд,  $J = 14.6$ , 1.1 Гц, 1 H), 3.72 (дд,  $J = 14.6$ , 1.1 Гц, 1 H), 4.66 (уш. с, 1 H), 7.14-7.24 (м, 5 H), 7.26-7.34 (м, 2 H), 7.49 (дд,  $J = 8.2$ , 1.0 Гц, 2 H).  $^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 30.7, 66.6, 73.0, 124.5, 127.0, 127.4, 128.1, 129.6, 137.3, 144.4. Вычислено для  $C_{16}H_{18}O_3S$  C: 66.18 %, H: 6.25 %, S: 11.04 %. Найдено C: 66.23 %, H: 6.06 %, S: 11.12 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : Вычислено для  $[C_{16}H_{18}NaO_3S]^+$  : 313.0874. Найдено: 313.0879. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3500, 2973, 1451, 1355, 1300, 1268, 1247, 1182, 1155, 1119, 1081, 1036, 1024, 1017, 947, 858, 813, 767, 707, 637, 570, 555, 532, 509, 477.

**2-(4-Хлорфенил)-1-[(4-метилфенил)сульфонил]пропан-2-ол (3ga).**



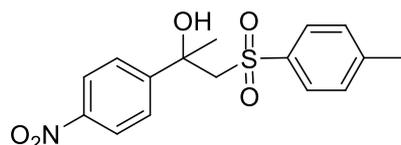
Белый порошок, Т пл. = 142-144 °С. Выход 90%.  $R_f = 0.68$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.62 (с, 3 H), 2.39 (с, 3 H), 3.55 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1 H), 3.69 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1H), 7.07 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H) 7.15 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 H) 7.15 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H), 7.41 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 30.9, 66.3, 72.7, 126.2, 127.5, 128.2, 129.7, 133.1, 137.0, 142.8, 144.7. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$  С: 59.16 %, Н: 5.28 %, Cl: 10.91 %, S: 9.87 %. Найдено С: 58.99 %, Н: 5.29 %, Cl: 11.04 %, S: 9.98 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClNaO}_3\text{S}]^+$ : 347.0485. Найдено: 347.0479. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3496, 1308, 1302, 1252, 1158, 1128, 1082, 1044, 849, 771, 645, 543, 522, 460.

**2-(4-Бромфенил)-1-[(4-метилфенил)сульфонил]пропан-2-ол (3ha).** [196]



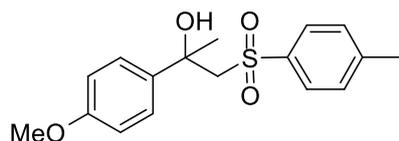
Светло-коричневый порошок, Т пл. = 160.5-163 °С (лит. [196] Т пл. = 164.0-166.0 °С). Выход 93%.  $R_f = 0.29$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 1.55 (с, 3 H), 2.37 (с, 3 H), 3.77 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1 H), 3.84 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1 H), 7.24-7.35 (м, 6 H), 7.52 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 21.0, 30.0, 66.0, 71.5, 119.8, 127.5, 127.6, 129.2, 130.3, 138.2, 143.4, 145.4. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$  С: 52.04 %, Н: 4.64 %, Br: 21.64 %, S: 8.68 %. Найдено С: 52.14 %, Н: 4.73 %, Br: 21.12 %, S: 8.47 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrNaO}_3\text{S}]^+$ : 390.9979. Найдено: 390.9974. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3489, 1251, 1158, 1127, 1081, 771, 639, 585, 540, 522, 486.

**1-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-(4-нитрофенил)пропан-2-ол (3ia).** [196]



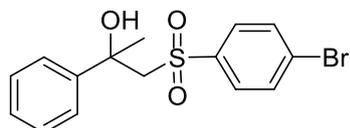
Белый порошок, Т пл. = 137.5-138.5 °С (лит. [196] Т пл. = 140.0-142.0 °С). Выход 89%.  $R_f = 0.40$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 1.57 (с, 3 H), 2.33 (с, 3 H), 3.84 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1 H), 4.01 (д,  $J = 14.8$  Гц, 1 H), 5.71 (с, 1 H), 7.25 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H), 7.51 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H), 7.64 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 8.02 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 21.0, 30.5, 65.7, 71.8, 122.6, 126.7, 127.7, 129.2, 138.1, 143.6, 146.1, 153.7. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$  С: 57.30 %, Н: 5.11 %, N: 4.18%, S: 9.56 %. Найдено С: 57.28 %, Н: 5.08 %, N: 4.16%, S: 9.48 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 358.0725. Найдено: 358.0713. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3480, 1520, 1349, 1310, 1301, 1291, 1268, 1147, 1121, 1084, 855, 815, 757, 537, 518.

**1-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-(4-метоксифенил)пропан-2-ол (3ja).** [196]



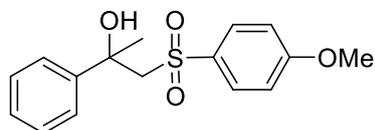
Белый порошок,  $T_{пл.} = 90-93\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [196]  $T_{пл.} = 94.5-95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 90%.  $R_f = 0.25$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.66 (с, 3 H), 2.37 (с, 3 H), 3.54 (д,  $J = 14.5$  Гц, 1 H), 3.67 (д,  $J = 14.5$  Hz 1 H), 3.74 (с, 3 H), 6.68 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.16 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H), 7.17 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.47 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 30.7, 55.2, 66.8, 72.8, 113.5, 125.8, 127.5, 129.6, 136.6, 137.4, 144.3, 158.7. Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$  С: 63.73 %, Н: 6.29 %, S: 10.01 %. Найдено С: 63.88 %, Н: 6.29 %, S: 10.01 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NaO}_4\text{S}]^+$  : 343.0980. Найдено: 343.0975. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3472, 1607, 1598, 1514, 1309, 1292, 1251, 1183, 1146, 1120, 1083, 1032, 832, 823, 810, 766, 676, 557, 536, 513.

### 1-[(4-Бромфенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (3fc). [196]

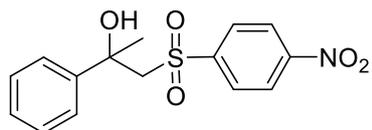


Желтый порошок,  $T_{пл.} = 153-156\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [196]  $T_{пл.} = 153.0-153.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 52%.  $R_f = 0.40$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 1.60 (с, 3 H), 3.86 (с, 2 H), 4.75 (уш. с, 1 H), 7.11-7.23 (м, 3 H), 7.33-7.39 (м, 2 H), 7.62 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 H), 7.70 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 29.9, 66.1, 71.7, 125.0, 126.4, 127.1, 127.6, 129.8, 131.7, 140.6, 146.5. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{S}$  С: 50.71 %, Н: 4.26 %, Br: 22.49 %, S: 9.03 %. Найдено С: 50.78 %, Н: 4.31 %, Br: 22.48 %, S: 9.02 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_3\text{S}]^+$ : 376.9823. Найдено: 376.9821. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3507, 1576, 1392, 1312, 1295, 1270, 1149, 1122, 1084, 1067, 1010, 942, 821, 775, 765, 714, 701, 579, 545, 528, 411.

### 1-[(4-Метоксифенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (3fd). [196]



Белый порошок,  $T_{пл.} = 87.5-89\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [196]  $T_{пл.} = 90.5-92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 85%.  $R_f = 0.45$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.68 (с, 3 H), 3.58 (д,  $J = 14.7$  Гц, 1 H), 3.70 (д,  $J = 14.7$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3 H), 6.81 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 7.11-7.24 (м, 3 H), 7.25-7.31 (м, 2 H), 7.50 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 30.8, 55.6, 66.7, 73.0, 114.2, 124.6, 127.1, 128.2, 129.7, 131.8, 144.5, 163.5. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$  С: 62.72 %, Н: 5.92 %, S: 10.47 %. Найдено С: 62.81 %, Н: 5.95 %, S: 10.46 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaO}_4\text{S}]^+$  : 329.0824. Найдено: 329.0813. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3501, 1594, 1497, 1307, 1295, 1261, 1249, 1151, 1117, 1079, 1026, 830, 758, 697, 570, 529, 480, 468.

**1-[(4-Нитрофенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (3fe).** [196]

Белый порошок, Т пл. = 177.5-179.5 °С (лит. [196] Т пл. = 187-190 °С). Выход 36%.  $R_f = 0.25$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 3:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 1.61 (с, 3 Н), 3.93-4.05 (м, 2 Н), 5.44 (с, 1 Н), 7.08-7.23 (м, 3 Н), 7.31-7.39 (м, 2 Н), 7.96 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н), 8.29 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 29.9, 65.8, 71.6, 123.7, 124.9, 126.4, 127.5, 129.4, 146.3, 146.6, 149.7. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}$  С: 56.06 %, Н: 4.70 %, N: 4.36%, S: 9.98 %. Найдено С: 56.04 %, Н: 4.85 %, N: 4.21%, S: 9.96 %. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 344.0569. Найдено: 344.0563. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3492, 1525, 1350, 1305, 1148, 1121, 1083, 849, 771, 742, 579, 525.

**3.2. Экспериментальная часть к главе 2.1.3. Сульфонирование****дикарбонильных соединений сульфинатами натрия под действием Fe(III)**

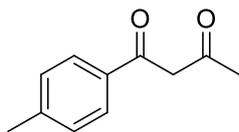
Петролейный эфир (ПЭ) (40/70), этил ацетат (ЭА), ТГФ, MeCN, ацетон, толуол, Et<sub>2</sub>O, EtOH, *i*-PrOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ледяная уксусная кислота, NaNH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 1,4-динитробензол, 1-фенилбутан-1,3-дион **5a**, пентандион-2,4 **5m**, этил 3-оксо-3-фенилпропаноат **5n**, этил 3-оксогексаноат **5t**, этилацетоацетат **5u**, 2-метилэтилацетоацетат **5v**, метил 3-оксо-3-фенилпропаноат **5w**, пропил 3-оксо-3-фенилпропаноат **5x**, бензил 3-оксо-3-фенилпропаноат **5y**, фенэтил 3-оксо-3-фенилпропаноат **5z**, бензолсульфинат натрия **6k**, диэтил карбонат, 4-метилацетофенон, 2-хлорацетофенон, 4-хлорацетофенон, 4-бромацетофенон, 4-метоксиацетофенон, 2-ацетилнафталин, 4-метилбензолсульфонил хлорид, 4-хлорбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-метоксбензолсульфонил хлорид, 2-нафталинсульфонил хлорид, метансульфонил хлорид были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки, если не указано иначе.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения **5f-5k**, **5o-5s** были получены конденсацией Кляйзена, 1-(3-нитрофенил)бутан-1,3-дион **5l** был получен нитрованием 1-фенилбутан-1,3-диола **5a**. Исходные сульфинаты натрия были получены восстановлением соответствующих сульфонил хлоридов.

**Получение  $\beta$ -дикетонов 5f-5k.**

К раствору NaNH (1.58 - 2.11 г, 66-88 ммоль, 3 экв) в сухом толуоле (10 мл) при перемешивании добавляли этилацетат (3.9 - 5.1 г, 44-58 ммоль, 2 экв). Затем реакционную смесь нагревали и при кипячении добавляли раствор соответствующего ацетофенона (3 г, 22-29 ммоль) в сухом

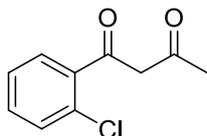
толуоле (10 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 20 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры и добавляли ледяную уксусную кислоту (5 мл), затем добавляли лед, пока не растворится осадок. Затем смесь разбавляли ЭА (50 мл), слои разделяли. Органический слой промывали водой (3×15мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууму водоструйного насоса. Целевые β-дикетоны **5f-5k** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА (30:1).

#### 1-(4-Метилфенил)бутан-1,3-дион, **5f**



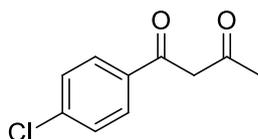
Желтый порошок, Т пл. = 27-29 °С. R<sub>f</sub> = 0.67 (ТСХ, ПЭ:ЭА = 10:1). Выход 59%. Енольная форма. <sup>1</sup>H ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 2.17 (с, 3 H), 2.40 (с, 3 H), 6.15 (с, 1 H), 7.23 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.77 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 16.22 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 21.5, 25.5, 96.2, 127.0, 129.3, 132.2, 143.0, 183.7, 192.9.

#### 1-(2-Хлорфенил)бутан-1,3-дион, **5g**



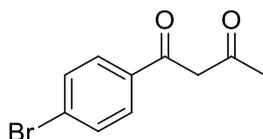
Желтое масло, R<sub>f</sub> = 0.71 (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 49%. Енольная форма. <sup>1</sup>H ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 2.17 (с, 3 H), 6.03 (с, 1 H), 7.29-7.43 (м, 3 H), 7.56 (дд, J = 2.2, 7.0 Гц, 1 H), 15.70 (уш. с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 25.4, 101.8, 126.8, 129.9, 130.6, 131.5, 131.6, 135.5, 184.6, 192.7.

#### 1-(4-Хлорфенил)бутан-1,3-дион, **5h**



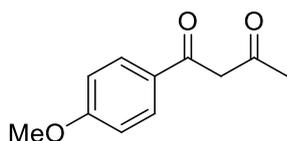
Желтый порошок, Т пл. = 66-68 °С. R<sub>f</sub> = 0.59 (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 56%. Енольная форма. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 2.16 (с, 3 H), 6.10 (с, 1 H), 7.37 (д, J = 8.7 Гц, 2 H), 7.77 (д, J = 8.7 Гц, 2 H), 16.07 (уш. с, 1H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 25.6, 96.5, 128.2, 128.8, 133.3, 138.4, 182.1, 193.6.

#### 1-(4-Бромфенил)бутан-1,3-дион, **5i**



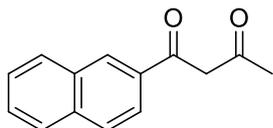
Желтый порошок, Т пл. = 89-91 °С. R<sub>f</sub> = 0.61 (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 62%. Енольная форма. <sup>1</sup>H ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 2.18 (с, 3 H), 6.12 (с, 1 H), 7.56 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.72 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 16.06 (с, 1H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 25.8, 96.6, 127.0, 128.5, 131.9, 133.8, 182.2, 193.8.

#### 1-(4-Метоксифенил)бутан-1,3-дион, **5j**



Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 49-51 °С.  $R_f = 0.43$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 61%. Енольная форма.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.15 (с, 3 Н), 3.84 (с, 3 Н), 6.09 (с, 1 Н), 6.91 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 Н), 7.84 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 Н), 16.30 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 25.2, 55.4, 95.7, 113.9, 127.5, 129.0, 163.0, 184.1, 191.5.

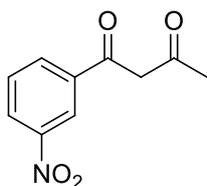
### 1-(2-Нафтил)бутан-1,3-дион, 5k



Желтый порошок, Т пл. = 52-54 °С.  $R_f = 0.53$  (ПЭ:ЭА = 5:1) Выход 57%. Енольная форма.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.23 (с, 3 Н), 6.31 (с, 1 Н), 7.50-7.59 (м, 2 Н), 7.84-7.94 (м, 4 Н), 8.43 (с, 1 Н), 16.24 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 25.8, 97.0, 123.0, 126.7, 127.7, 128.0, 128.1, 128.3, 129.2, 132.1, 132.7, 135.2, 183.1, 193.7.

**Получение 1-(3-нитрофенил)бутан-1,3-диона 5l.** Смесь азотной ( $\omega = 65\%$ , 1.4 мл) и серной ( $\omega = 98\%$ , 5 мл) кислот медленно прибавляли к раствору 1-фенилбутан-1,3-диона **5a** (3 г, 18.5 ммоль) в серной кислоте ( $\omega = 98\%$ , 20 мл). Реакционную смесь перемешивали при -11..-9 °С в течение 15 минут. Затем добавляли лед (100 г) и ЭА (50 мл), разделяли фазы. Органический слой промывали рассолом (2×15 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток перекристаллизовывали из смеси ПЭ-ЭтОН.

### 1-(3-Нитрофенил)бутан-1,3-дион, 5l



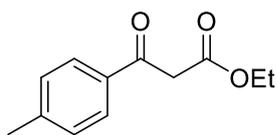
Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 101-103 °С.  $R_f = 0.37$  (ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 85%. Енольная форма.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 (с, 3 Н), 6.24 (с, 1 Н), 7.64 (т,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.19 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.35 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.67 (с, 1Н), 15.93 (уш. с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 25.9, 97.2, 121.9, 126.4, 129.8, 132.6, 136.7, 148.5, 180.4, 194.8.

### Получение $\beta$ -кетозэфиров 5o-5s.

К раствору  $\text{NaN}$  (1.58 - 2.11 г, 66-88 ммоль, 3 экв) в сухом толуоле (10 мл) при перемешивании добавляли диэтилкарбонат (5.28 - 6.9 г, 44-58 ммоль, 2 экв). Затем реакционную смесь нагревали и при кипячении добавляли раствор соответствующего ацетофенона (3 г, 22-29

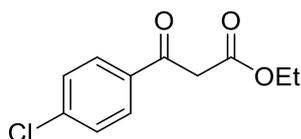
ммоль) в сухом толуоле (10 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 20 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры и добавляли ледяную уксусную кислоту (5 мл), затем добавляли лед, пока не растворится осадок. Затем смесь разбавляли ЭА (50 мл), слои разделяли. Органический слой промывали водой (3×15мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууму водоструйного насоса. Целевые β-кетозфиры **5o-5s** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА (30:1).

#### Этил-3-(4-метилфенил)-3-оксопропаноат, **5o**



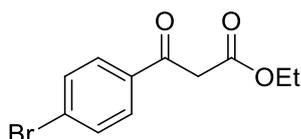
Желтое масло,  $R_f = 0.54$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 55%. Кетоформа. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.21 (t,  $J = 6.9$  Гц, 3 H), 2.37 (с, 3 H), 3.92 (с, 2 H), 4.17 (кв,  $J=7.3$  Гц, 2 H), 7.22 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.80 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 13.9, 21.5, 45.7, 61.2, 128.5, 129.3, 133.5, 144.5, 167.5, 191.9.

#### Этил-3-(4-хлорфенил)-3-оксопропаноат, **5p**



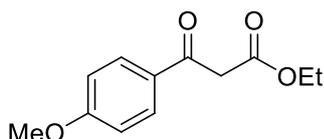
Красный порошок,  $T_{пл.} = 38-40$  °С,  $R_f = 0.59$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 52%. Кетоформа. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.23 (t,  $J = 6.9$  Гц, 3 H), 3.94 (с, 2 H), 4.19 (кв,  $J = 7.3$  Гц, 2 H), 7.43 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.86 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 14.0, 45.9, 61.5, 129.1, 129.9, 134.3, 140.3, 167.1, 191.2.

#### Этил-3-(4-бромфенил)-3-оксопропаноат, **5q**



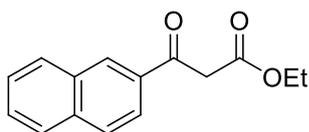
Желтое масло,  $R_f = 0.5$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 53%. Кетоформа. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.24 (t,  $J = 7.0$  Гц, 3 H), 3.94 (с, 2H), 4.19 (кв,  $J= 7.3$  Гц, 2 H), 7.60 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.79 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 14.1, 45.9, 61.6, 129.0, 130.0, 132.1, 134.8, 167.1, 191.5.

#### Этил-3-(4-метоксифенил)-3-оксопропаноат, **5r**



Оранжевое масло,  $R_f = 0.63$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 60%. Кетоформа. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.20 (t,  $J = 7.0$  Гц, 3 H), 3.81 (с, 3H), 3.89 (с, 2H), 4.15 (кв,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 6.88 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 7.87 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 13.9, 45.6, 55.4, 61.2, 113.8, 129.0, 130.7, 163.9, 167.6, 190.8.

#### Этил-3-(2-нафтил)-3-оксопропаноат, **5s**

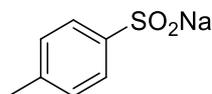


Оранжевое масло,  $R_f = 0.38$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 49%. Кетоформа.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.25 (t,  $J = 7.3$  Гц, 3 H), 4.10 (с, 2 H), 4.22(кв,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 7.50-7.62 (м, 2 H), 7.81-7.89 (м, 2 H), 7.94 (д,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 8.00 (дд,  $J = 2.2$  Гц, 8.8 Гц, 1 H), 8.43 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.0, 46.0, 61.4, 123.8, 126.9, 127.7, 128.6, 128.8, 129.6, 130.5, 132.4, 133.4, 135.8, 167.5, 192.3.

#### Получение сульфинатов натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6n**.

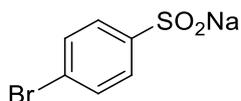
Раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (2.1-5.1 г, 12-29 ммоль, 1 экв) в  $\text{H}_2\text{O}$  (6 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут, затем порциями добавляли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.5 - 6.23 г, 25-62 ммоль, 2 экв). Смесь нагревали до 40 °С и порциями добавляли соответствующий сульфонил хлорид (3 г, 12-29 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 2 часов. Воду удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток разбавляли EtOH (50 мл), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 минут. Осадок отфильтровывали. Растворитель из фильтрата удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток сушили при пониженном давлении.

#### 4-Метилбензолсульфинат натрия, **6a**



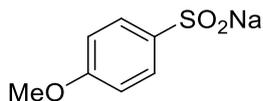
Белый порошок, Выход 74%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 2.39 (с, 3 H), 7.37 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.55 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 21.7, 124.7, 130.8, 142.4, 151.8.

#### 4-Бромбензолсульфинат натрия, **6c**



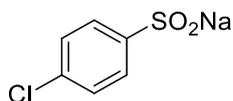
Белый порошок, Выход 68%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 7.53 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.68 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 125.3, 126.6, 133.2, 153.9.

#### 4-Метоксибензолсульфинат натрия, **6d**



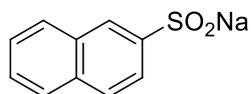
Белый порошок, Выход 62%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 3.85 (с, 3 H), 7.07 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.57 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 56.8, 115.6, 126.4, 147.3, 161.7.

#### 4-Хлорбензолсульфинат натрия, **6f**



Белый порошок, Выход 51%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 7.51 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2 H), 7.58 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР( $\text{D}_2\text{O}$ ): 126.3, 128.3, 130.2, 136.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}]^-$  : Вычислено для  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}_2\text{S}]^-$  : 174.9615. Найдено: 174.9623.

### 2-Нафталинсульфинат натрия, **6h**



Белый порошок, Выход 54%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 7.57-7.60 (м, 2 H), 7.74-7.76 (м, 1 H), 7.80-8.02 (м, 3 H), 8.08 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 121.3, 123.1, 124.8, 126.8, 128.2, 128.7, 129.1, 129.8, 130.4, 135.2.

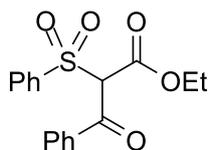
### Метансульфинат натрия, **6n**



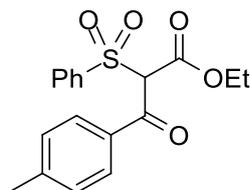
Белый порошок, Выход 49%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 2.34 (с, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 49.1.

**Общая методика оптимизации условий сульфонирования этил-3-оксо-3-фенилпропаноата **5n** бензолсульфинатом натрия **6k** (Таблица 4).** К раствору этил-3-оксо-3-фенилпропаноата **5n** (300 мг, 1.56 ммоль) и бензолсульфината натрия **6k** (307 мг, 1.87 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$  (2:1),  $\text{ацетон-H}_2\text{O}$  (2:1),  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$  (2:1),  $\text{TГФ-H}_2\text{O}$  (2:1),  $i\text{-PrOH-H}_2\text{O}$  (2:1) при перемешивании добавляли соль Fe (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (1.01-1.94 г, 3.12-3.90 ммоль, 2-2.5 экв). Смесь перемешивали при 20-60 °С или кипятили в течение 3 часов. Затем ее разбавляли смесью ЭА- $\text{Et}_2\text{O}$  (80 мл, 1:1), фазы разделяли. Органический слой промывали водой (3×20 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Значение конверсии **5a** и выход продуктов **7nk** и **4nk** определяли с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

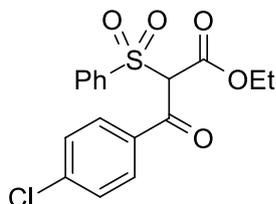
**Общая методика синтеза  $\alpha$ -сульфонил кетозэфиров **7nk-7tk**, **7wk-7z**, **7na**, **7nc**, **7nf**, **7nh**, **7nn** из  $\beta$ -кетозэфиров **5n-5t**, **5w-5z** и сульфидов натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** (Таблица 5).** К раствору  $\beta$ -кетозэфира **5n-5t**, **5w-5z** (300 мг, 1.11-1.90 ммоль) и сульфидов натрия **6a**, **6c**, **6d**, **6f**, **6h**, **6k**, **6n** ((191-455 мг, 1.33-2.26 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси  $\text{TГФ-H}_2\text{O}$  (2:1), при перемешивании добавляли  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.55-2.36 г, 3.12-4.74 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 3 часов. Затем ее разбавляли смесью ЭА- $\text{Et}_2\text{O}$  (80 мл, 1:1), фазы разделяли. Органический слой промывали водой (3×20 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые  $\alpha$ -сульфонил кетозэфиры **7nk-7tk**, **7wk-7z**, **7na**, **7nc**, **7nd**, **7nf**, **7nh**, **7nn** выделяли хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 35 объемных процентов.

**Этил-3-оксо-3-фенил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7пк. [279]**

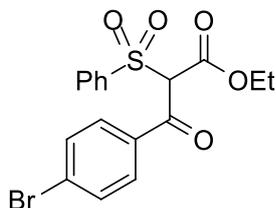
Светло-коричневый порошок,  $T_{пл.} = 68-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.52$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 88%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 H), 4.14-4.21 (м, 2 H), 6.01 (с, 1 H), 7.47-7.55 (м, 4 H), 7.60-7.69 (м, 2H) 7.94-7.98 (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 63.0, 75.4, 128.6, 128.9, 129.2, 130.4, 134.6, 135.5, 137.1, 161.5, 185.8.

**Этил-3-оксо-3-(4-метилфенил)-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7ок.**

Белый порошок,  $T_{пл.} = 105-107\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.55$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 84%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3 H), 2.42 (с, 3 H), 4.15-4.21 (м, 2 H), 5.98 (с, 1 H), 7.29 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.53 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 H), 7.67 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 7.87 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.94 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 21.8, 63.0, 75.3, 128.6, 129.5, 129.6, 130.5, 133.0, 134.5, 137.1, 145.9, 161.6, 185.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 369.0767. Найдено: 369.0766.

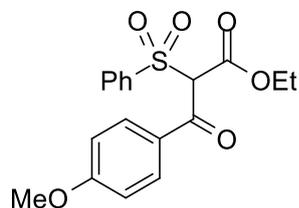
**Этил-3-оксо-3-(4-хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7рк.**

Светло-желтый порошок,  $T_{пл.} = 103-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.59$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 77%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 H), 4.14-4.20 (м, 2 H), 5.95 (с, 1 H), 7.45-7.56 (м, 4 H), 7.67 (т,  $J = 7.5$  Гц, 1 H), 7.91-7.95 (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 63.1, 75.4, 128.7, 129.3, 130.4, 130.7, 133.8, 134.7, 136.9, 141.3, 161.3, 184.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClNaO}_5\text{S}]^+$  : 389.0221. Найдено: 389.0218.

**Этил-3-оксо-3-(4-бромфенил)-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7кк. [279]**

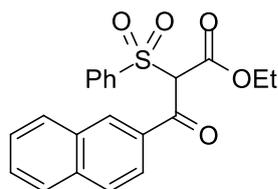
Коричневый порошок,  $T_{пл.} = 98-99\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.59$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 47%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 H), 4.14-4.20 (м, 2 H), 5.93 (с, 1 H), 7.51-7.59 (м, 2 H), 7.62-7.70 (м, 3 H), 7.84 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H), 7.93 (д,  $J = 7.6$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 63.1, 75.4, 128.7, 129.1, 130.4, 130.7, 132.3, 134.2, 134.7, 136.9, 161.3, 185.0.

**Этил-3-оксо-3-(4-метоксифенил)-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7rk. [279]**



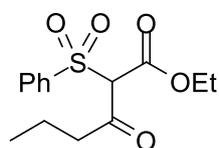
Светло-желтый порошок,  $T_{пл.} = 116-118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.47$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 89%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (т,  $J = 7.2$  Гц, 3 H), 3.87 (с, 3 H), 4.14-4.20 (м, 2 H), 5.95 (с, 1 H), 6.94 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.52 (дд,  $J = 7.4, 8.0$  Гц, 2 H), 7.65 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1 H), 7.93 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H), 7.96 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 55.6, 62.9, 75.2, 114.2, 128.4, 128.5, 130.4, 131.9, 134.4, 137.1, 161.7, 164.8, 183.9.

**Этил-3-оксо-3-(2-нафтил)-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7sk. [279]**



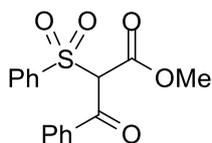
Светло-коричневый порошок,  $T_{пл.} = 94-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.57$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 77%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.18 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 H), 4.24-4.17 (м, 2 H), 6.18 (с, 1 H), 7.51-7.69 (м, 5 H), 7.87-7.92 (м, 2 H), 7.98 (м, 4 H), 8.52 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 63.0, 75.5, 124.0, 127.2, 127.8, 128.6, 128.9, 129.5, 130.0, 130.5, 132.0, 132.2, 132.8, 134.6, 136.1, 137.1, 161.6, 185.6.

**Этил-3-оксо-2-(фенилсульфонил)гексаноат, 7tk.**



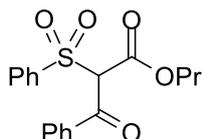
Бесцветное масло.  $R_f = 0.65$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 49%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 0.82 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3 H), 1.05 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 H), 1.42-1.54 (м, 2 H), 2.70 (т,  $J = 7.1$  Гц, 2 H), 4.03-4.10 (м, 2 H), 6.12 (с, 1 H), 7.66 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2 H), 7.78 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 7.90 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 13.1, 13.5, 16.1, 45.0, 62.2, 77.6, 129.1, 134.6, 137.8, 161.5, 196.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 321.0767. Найдено: 321.0761.

**Метил 3-оксо-3-фенил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7wk.**



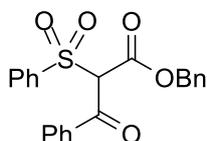
Белый порошок, Т пл. = 100-102 °С.  $R_f = 0.45$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 69%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.70 (с, 3H), 6.05 (с, 1H), 7.46-7.55 (м, 4H), 7.60-7.68 (м, 2H), 7.94-7.95 (м, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 53.5, 75.0, 128.6, 128.9, 129.2, 130.4, 134.6, 135.4, 137.0, 162.0, 185.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 341.0454. Найдено: 341.0456.

**Пропил 3-оксо-3-фенил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7хк.**



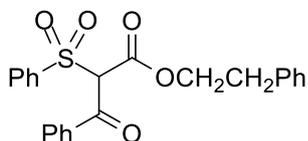
Белый порошок, Т пл. = 47-49 °С.  $R_f = 0.70$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 78%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.78 (т,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 1.48-1.60 (м, 2H), 4.00-4.13 (м, 2H), 6.02 (с, 1H), 7.45-7.55 (м, 4H), 7.60-7.68 (м, 2H), 7.95 (д,  $J = 8.1$  Гц, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.0, 21.5, 68.5, 75.3, 128.6, 128.9, 129.2, 130.4, 134.5, 135.5, 137.1, 161.5, 185.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 369.0767. Найдено: 369.0763.

**Бензил 3-оксо-3-фенил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7ук.**



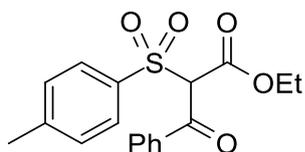
Белый порошок, Т пл. = 91-93 °С.  $R_f = 0.54$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 71%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.14-5.23 (м, 2H), 6.07 (с, 1H), 7.25-7.34 (м, 5H), 7.49-7.51 (м, 4H), 7.63-7.65 (м, 2H), 7.89-7.98 (м, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 68.5, 75.4, 128.5, 128.6, 128.6, 128.6, 128.9, 129.2, 130.4, 134.1, 134.5, 134.5, 135.4, 136.9, 161.4, 185.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 417.0767. Найдено: 417.0775.

**Фенэтил 3-оксо-3-фенил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 7зк.**



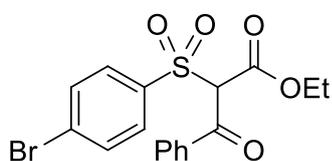
Белый порошок, Т пл. = 66-68 °С.  $R_f = 0.57$  (PE:EA = 2:1). Выход 73%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.82-2.86 (м, 2H), 4.30-4.35 (м, 2H), 5.99 (с, 1H), 7.06-7.08 (м, 2H), 7.20-7.25 (м, 3H), 7.48-7.54 (м, 4H), 7.61-7.66 (м, 2H), 7.91-7.93 (м, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 34.5, 67.2, 75.2, 126.7, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.2, 130.5, 134.5, 134.6, 135.5, 136.7, 137.0, 161.4, 185.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NaO}_5\text{S}]^+$  : 431.0924. Найдено: 431.0912.

**Этил-3-оксо-3-фенил-2-((4-метилфенил)сульфонил)пропаноат, 7па.**



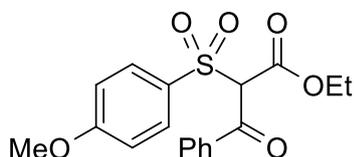
Белый порошок, Т пл. = 104-106 °С,  $R_f = 0.64$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 62%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (т,  $J = 7.0$  Гц, 3 Н), 2.43 (с, 3 Н), 4.12-4.21 (м, 2 Н), 5.99 (с, 1 Н), 7.31 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.49 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.63 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.81 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.97 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 21.7, 62.9, 75.4, 128.9, 129.3, 130.5, 134.0, 134.5, 135.6, 145.8, 161.6, 185.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{SNa}]^+$  : 369.0767. Найдено: 369.0761.

**Этил-3-оксо-3-фенил-2-((4-бромфенил)сульфонил)пропаноат, 7nc.**



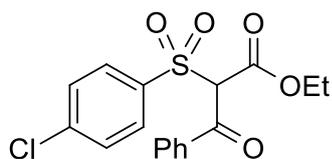
Белый порошок, Т пл. = 74-76 °С,  $R_f = 0.39$  (ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 53%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 Н), 4.13-4.24 (м, 2 Н), 6.03 (с, 1 Н), 7.48-7.53 (м, 2 Н), 7.63-7.72 (м, 3 Н), 7.81 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.97 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 63.1, 75.2, 129.0, 129.3, 130.2, 131.8, 132.1, 134.7, 135.3, 135.9, 161.4, 185.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_5\text{SNa}]^+$  : 432.9716. Найдено: 432.9704.

**Этил-3-оксо-3-фенил-2-((4-метоксифенил)сульфонил)пропаноат, 7nd.**



Белый порошок, Т пл. = 105-106 °С.  $R_f = 0.49$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 43%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (т,  $J = 7.0$  Гц, 3 Н), 3.85 (с, 3 Н), 4.14-4.21 (м, 2 Н), 5.99 (с, 1 Н), 6.96 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.48 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.62 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.85 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.97 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 55.6, 62.9, 75.2, 113.8, 128.2, 128.9, 129.2, 132.8, 134.4, 135.6, 161.7, 164.5, 186.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{SNa}]^+$ : 385.0716. Найдено: 385.0716.

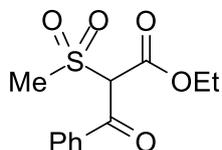
**Этил-3-оксо-3-фенил-2-((4-хлорфенил)сульфонил)пропаноат, 7nf.**



Белый порошок, Т пл. = 87-89 °С.  $R_f = 0.64$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 50%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.18 (т,  $J = 7.0$  Гц, 3 Н), 4.16-4.24 (м, 2 Н), 6.02 (с, 1 Н), 7.49-7.54 (м, 4 Н), 7.65 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.89 (д,

$J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.97 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 63.1, 75.3, 128.9, 129.0, 129.3, 132.2, 134.7, 135.3, 135.4, 141.6, 161.4, 185.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClNaO}_5\text{S}]^+$ : 389.0221. Найдено: 389.0217.

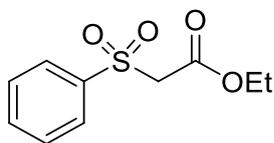
**Этил-3-оксо-3-фенил-2-(метилсульфонил)пропаноат, 7nn.** [279]



Белый порошок, Т пл. = 75-76 °С.  $R_f = 0.65$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 43%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.25 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 Н), 3.35 (с, 3 Н), 4.24-4.30 (м, 2 Н), 5.81 (с, 1 Н), 7.52 (дд,  $J = 7.3, 8.0$  Гц, 2 Н), 7.66 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 8.01 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75.48 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 13.8, 40.0, 63.4, 73.6, 129.0, 129.4, 134.9, 135.1, 161.7, 186.5.

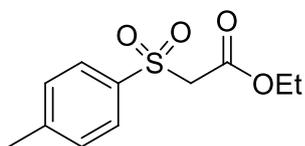
**Общая методика синтеза  $\alpha$ -сульфонил эфиров 4nk, 4ua, 4uc, 4uf, 4uh, 4vk из  $\beta$ -кетоефиров 5n, 5u, 5v и сульфидов натрия 6a, 6c, 6f, 6h (Таблица 6).** К раствору  $\beta$ -кетоефира 5n, 5u, 5v (300 мг, 1.56-2.31 ммоль) и сульфидата натрия 6a, 6c, 6f, 6h (454-673 мг, 1.33-2.77 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси *i*-PrOH- $\text{H}_2\text{O}$  (2:1), при перемешивании добавляли  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.94-2.88 г, 3.90-5.78 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь кипятили в течение 3 часов. Затем ее разбавляли смесью ЭА- $\text{Et}_2\text{O}$  (80 мл, 1:1), фазы разделяли. Органический слой промывали водой (3×20 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые  $\alpha$ -сульфонил эфиры 4nk, 4ua, 4uc, 4uf, 4uh, 4vk выделяли хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 35 объемных процентов.

**Этил-2-(фенилсульфонил)ацетат, 4nk.** [521]



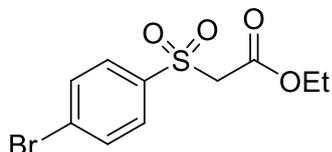
Желтое масло,  $R_f = 0.56$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 69%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (т,  $J = 7.2$  Гц, 3 Н), 4.10 (с, 2 Н), 4.10-4.16 (м, 2 Н), 7.57 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.68 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.94 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 61.0, 62.4, 128.5, 129.2, 134.2, 138.7, 162.3.

**Этил-2-(4-метилфенилсульфонил)ацетат, 4ua.** [522]



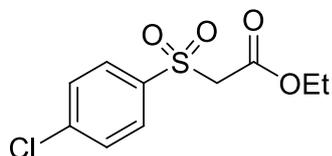
Желтое масло,  $R_f = 0.59$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 19%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 Н), 2.42 (с, 3 Н), 4.06 (с, 2 Н), 4.06-4.14 (м, 2 Н), 7.33 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.78 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 21.6, 61.0, 62.2, 128.4, 129.7, 135.7, 145.3, 162.4.

**Этил-2-(4-бромфенилсульфонил)ацетат, 4uc.** [523]



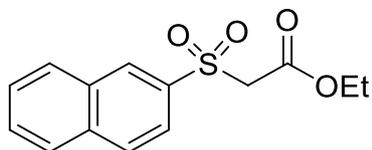
Желтое масло,  $R_f = 0.79$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 16%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3 Н), 4.09 (с, 2 Н), 4.09-4.16 (м, 2 Н), 7.69 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.78 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 60.8, 62.4, 129.7, 130.1, 132.4, 137.6, 162.2.

**Этил-2-(4-хлорфенилсульфонил)ацетат, 4uf.** [524]



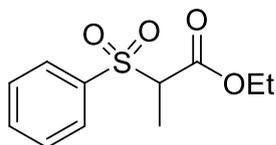
Бесцветное масло,  $R_f = 0.72$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 41%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3 Н), 4.10 (с, 2 Н), 4.10-4.17 (м, 2 Н), 7.53 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н), 7.87 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 60.8, 62.5, 129.5, 130.1, 137.1, 141.1, 162.2.

**Этил-2-(нафт-2-илсульфонил)ацетат, 4uh.** [521]



Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 69-71$  °С.  $R_f = 0.62$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 31%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.11 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3 Н), 4.10 (кв,  $J = 7.1$  Гц, 2 Н), 4.18 (с, 2 Н), 7.59-7.69 (м, 2 Н), 7.88-8.01 (м, 4 Н), 8.51 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 61.0, 62.3, 122.8, 127.7, 127.9, 129.4, 129.4, 129.5, 130.5, 131.9, 135.4, 135.5, 162.3.

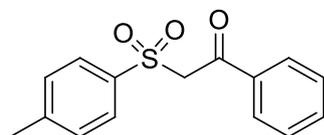
**Этил-2-(фенилсульфонил)пропаноат, 4vk.** [525]



Бесцветное масло,  $R_f = 0.66$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 76%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.14 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3 Н), 1.55 (д,  $J = 7.3$  Гц, 3 Н), 3.99-4.13 (м, 3 Н), 7.56 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н), 7.67 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.87 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.7, 13.8, 62.2, 65.4, 129.0, 129.3, 134.2, 137.0, 166.2.

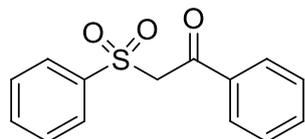
**Общая методика для синтеза  $\alpha$ -сульфонил кетонов 4aa, 4ak-4mk, 4ac, 4ad, 4af, 4ah, 4an (Таблица 7).** К раствору  $\beta$ -дикетона **5a, 5f-5m** (300 мг, 1.24-3.00 ммоль) и сульфината натрия **6a, 6c, 6d, 6f, 6h, 6k, 6n** (227-539 мг, 1.49-3.60 ммоль, 1.2 экв) в 15 мл смеси *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O (2:1), при перемешивании добавляли Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1.55-3.74 г, 3.11-7.50 ммоль, 2.5 экв). Реакционную смесь перемешивали кипятили в течение 3 часов. Затем ее разбавляли смесью ЭА-Et<sub>2</sub>O (80 мл, 1:1), фазы разделяли. Органический слой промывали водой (3×20 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые  $\alpha$ -сульфонил кетоны **4aa, 4ak-4mk, 4ac, 4ad, 4af, 4ah, 4an** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 35 объемных процентов.

**2-((4-Метилфенил)сульфонил)-1-фенилэтанон, 4aa.** [521]



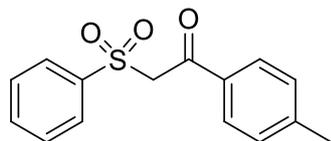
Оранжевый порошок, Т пл. = 120-121 °С. R<sub>f</sub> = 0.57 (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 63%. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 2.42 (с, 3 H), 4.70 (с, 2 H), 7.30 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.45 (дд, J = 7.3, 8.1 Гц, 2 H), 7.59 (т, J = 7.3 Гц, 1 H), 7.74 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.92 (д, J = 8.1 Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 21.6, 63.5, 128.5, 128.8, 129.2, 129.8, 134.2, 135.8, 135.8, 145.3, 188.1.

**1-Фенил-2-(фенилсульфонил)этанон, 4ak.** [526]



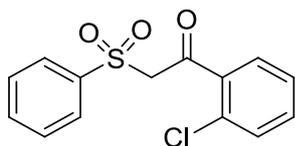
Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 84-86 °С. R<sub>f</sub> = 0.47 (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 63%. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 4.73 (с, 2 H), 7.43-7.67 (м, 6 H), 7.87-7.93 (м, 4 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 63.4, 128.5, 128.8, 129.2, 129.2, 134.2, 134.3, 135.7, 138.7, 187.9.

**1-(4-Метилфенил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4fk.** [527]



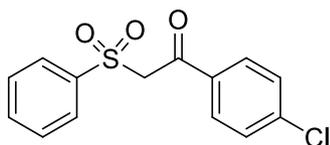
Светло-желтый порошок, Т пл. = 120-122 °С. R<sub>f</sub> = 0.55 (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 66%. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 2.41 (с, 3 H), 4.70 (с, 2 H), 7.26 (д, J = 7.8 Гц, 2 H), 7.53 (дд, J = 7.3, 8.1 Гц, 2 H), 7.65 (т, J = 7.3 Гц, 1 H), 7.82 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.88 (д, J = 7.8 Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 21.8, 63.4, 128.6, 129.1, 129.4, 129.5, 133.3, 134.2, 138.8, 145.6, 187.4.

**1-(2-Хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4gk.** [528]



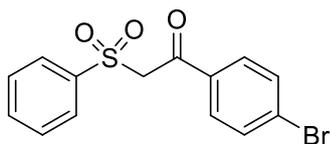
Белый порошок, Т пл. = 137-139 °С.  $R_f = 0.53$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 46%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.69 (с, 2 Н), 7.52-7.69 (м, 5 Н), 7.80 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 Н), 7.86 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.6, 128.5, 129.3, 129.7, 130.0, 130.8, 132.2, 134.4, 134.4, 138.5, 187.0.

**1-(4-Хлорфенил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4hk. [529]**



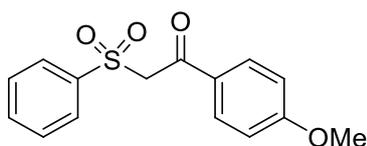
Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 119-121 °С.  $R_f = 0.63$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 78%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.70 (с, 2 Н), 7.43 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.54 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.66 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.85-7.89 (м, 4 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.5, 128.5, 129.2, 129.2, 130.7, 134.0, 134.3, 138.5, 141.1, 186.8.

**1-(4-Бромфенил)-2-( фенилсульфонил)этанон, 4ik. [530]**



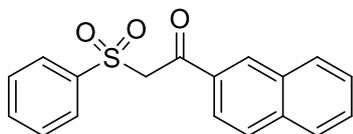
Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 136-138 °С.  $R_f = 0.60$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 58%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.69 (с, 2 Н), 7.52-7.69 (м, 5 Н), 7.79 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.86 (д,  $J = 7.4$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.5, 128.5, 129.3, 130.0, 130.7, 132.2, 134.3, 134.4, 138.5, 187.0.

**1-(4-Метоксифенил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4jk. [531]**



Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 109-111 °С.  $R_f = 0.37$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 94%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.86 (с, 3 Н), 4.67 (с, 2 Н), 6.92 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.52 (дд,  $J = 7.3, 8.0$  Гц, 2 Н), 7.64 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.87 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 Н), 7.90 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.6, 63.4, 114.0, 128.5, 128.8, 129.1, 131.8, 134.1, 138.7, 164.5, 186.1.

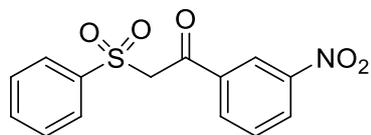
**1-(2-Нафтил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4kk. [532]**



Белый порошок, Т пл. = 144-146 °С.  $R_f = 0.52$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 43%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.86 (с, 2 Н), 7.53-7.66 (м, 5 Н), 7.85-7.96 (м, 6 Н), 8.46 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75.48 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):

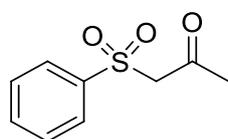
63.5, 123.8, 127.1, 127.7, 128.5, 128.8, 129.1, 129.3, 129.9, 132.1, 132.2, 133.0, 134.2, 135.9, 138.7, 187.8.

**1-(3-Нитрофенил)-2-(фенилсульфонил)этанон, 4лк.** [533]



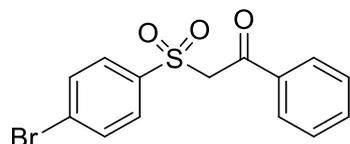
Желтый порошок, Т пл. = 121-123 °С.  $R_f = 0.35$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 37%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.79 (с, 2 Н), 7.53-7.58 (м, 2 Н), 7.65-7.73 (м, 2 Н), 7.87 (д,  $J = 7.6$  Гц, 2 Н), 8.30 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.44 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.71 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.6, 124.0, 128.4, 128.4, 129.4, 130.2, 134.5, 134.8, 136.8, 138.3, 148.4, 186.2.

**1-(Фенилсульфонил)пропан-2он, 4мк.** [534]



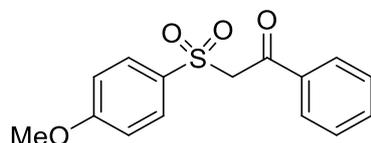
Белый порошок, Т пл. = 52-53 °С.  $R_f = 0.39$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 41%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.40 (с, 3 Н), 4.14 (с, 2 Н), 7.57 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.86 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.89 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.5, 67.7, 128.2, 129.4, 134.3, 138.6, 195.8.

**2-((4-Бромфенил)сульфонил)-1-фенилэтанон, 4ас.** [535]



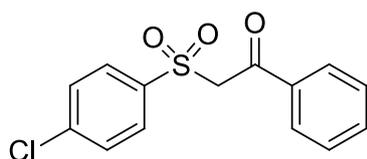
Светло-желтый порошок, Т пл. = 121-123 °С.  $R_f = 0.68$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 52%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.73 (с, 2 Н), 7.47 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 Н), 7.62-7.68 (м, 3 Н), 7.74 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 Н), 7.91 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75.48 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 63.2, 128.9, 129.2, 129.6, 130.1, 132.4, 134.4, 135.5, 137.6, 187.8.

**2-((4-Метоксифенил)сульфонил)-1-фенилэтанон, 4ад.** [535]



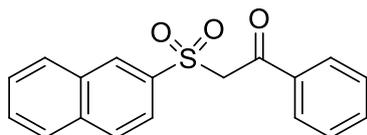
Белый порошок, Т пл. = 105-106 °С.  $R_f = 0.43$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 34%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.85 (с, 3 Н), 4.70 (с, 2 Н), 6.96 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.46 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н), 7.60 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.78 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.92 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 55.6, 63.7, 114.3, 128.8, 129.2, 130.2, 130.8, 134.2, 135.8, 164.1, 188.2.

**2-((4-Хлорфенил)сульфонил)-1-фенилэтанон, 4аф.** [282]



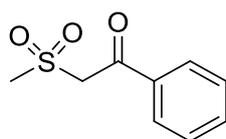
Светло-оранжевый порошок, Т пл. = 129-131 °С.  $R_f = 0.43$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 47%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.73 (с, 2 H), 7.45-7.51 (м, 4 H), 7.62 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1 H), 7.81 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2 H), 7.92 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.3, 128.9, 129.2, 129.5, 130.1, 134.5, 135.5, 137.1, 141.0, 187.9.

#### 2-(2-Нафтилсульфонил)-1-фенилэтанон, 4ah. [536]



Белый порошок, Т пл. = 131-132 °С.  $R_f = 0.55$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 50%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.81 (с, 2 H), 7.41-7.47 (м, 2 H), 7.55-7.69 (м, 3 H), 7.85-7.99 (м, 6 H), 8.45 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 63.6, 122.9, 127.7, 128.0, 128.8, 129.3, 129.5, 129.6, 130.6, 132.0, 134.3, 135.5, 135.7, 135.8, 188.0.

#### 2-(2-Метилсульфонил)-1-фенилэтанон, 4an. [537]

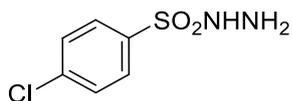


Белый порошок, Т пл. = 97-99 °С.  $R_f = 0.31$  (ПЭ:ЭА = 2:1). Выход 39%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.13 (с, 3 H), 4.60 (с, 2 H), 7.50 (дд,  $J = 7.3, 8.1$  Гц, 2 H), 7.64 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 7.98 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 41.8, 61.2, 129.0, 129.2, 134.6, 135.6, 189.2.

### 3.3. Экспериментальная часть к главе 2.2.2. Электросинтез сульфамидов из сульфонил гидразидов и аминов

*n*-Толуолсульфонил гидразид **2a**, амины **8a-8i**, *n*-толуолсульфинат натрия **6a**, 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-иодбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-хлорбензолсульфонил хлорид, 4-нитробензолсульфонил хлорид,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KI,  $\text{NH}_4\text{I}$ , KBr, NaBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , MeCN, EtOH, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этил ацетат (ЭА), гидразин гидрат (64% масс. раствор гидразина в воде) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Общая методика синтеза сульфонил гидразидов **2b-2e** и их аналитические характеристики приведены в экспериментальной части к главе 2.1.2. Сульфонил гидразид **2f** был получен с использованием метода, описанного в экспериментальной части к главе 2.1.2. [509]

#### 4-Хлорбензолсульфонил гидразид, 2f [538]



4-Хлорбензолсульфонил хлорид (5.0 г, 23.7 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.4 г, 21.3 ммоль, 90%). Т пл. = 112.0-114.0°C (лит. [538] Т пл. = 112.0-114.0°C).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 4.13 (уш. с, 2 H), 7.65 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.79 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 8.47 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 129.2, 129.6, 137.2, 137.5.

**Общая методика оптимизации условий электросинтеза сульфида 9aa из *n*-толуолсульфонил гидразида 2a и морфолина 8a (Таблица 8).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (300 мг, 1.61 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли морфолин **8a** (140-421 мг, 1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль **8a** / ммоль **2a**) и KI, NH<sub>4</sub>I, KBr, NaBr, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>. После пропускания 5 F/моль **2a** электричества растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали рассолом (2×8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Получали продукт **9aa**, не требующий дальнейшей очистки.

**Общая методика электросинтеза сульфамидов 9aa-9af, 9ba-9fa из сульфонил гидразидов 2a-2f и аминов 8a-8f (Таблица 9).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору гидразида **2a-2f** (300 мг, 1.01-1.61 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли амин **8a-8f** (132-380 мг, 1.52-2.42 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **8** / ммоль **2**) и NH<sub>4</sub>Br в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>. После пропускания 5 F/моль **2** электричества растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали рассолом (2×8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток при необходимости перекристаллизовывали из EtOH.

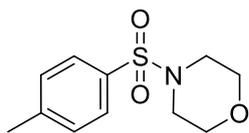
**Методика электросинтеза сульфида 9ag из *n*-толуолсульфонил гидразида 2a и диэтиламина 8g (Таблица 9).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (300 мг, 1.61 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли

диэтиламин **8g** (177 мг, 2.42 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **8g** / ммоль **2a**) и KBr в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>. После пропускания 5 F/моль **2a** электричества растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали рассолом (2×8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток при необходимости перекристаллизовывали из EtOH.

**Общая методика электросинтеза сульфамидов 9ah-9ai из сульфонил гидразида 2a и аминов 8h-8i (Таблица 9).** В неподделенной электрохимической ячейке к раствору гидразида **2a** (300 мг, 1.61 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли амин **8h-8i** (150-518 мг, 4.83 ммоль, мольное соотношение 3 ммоль **8** / ммоль **2a**) и NH<sub>4</sub>Br в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>. После пропускания 5 F/моль **2a** электричества растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали рассолом (2×8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток при необходимости перекристаллизовывали из EtOH.

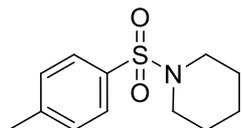
**Общая методика электросинтеза сульфамидов 9aa-9ae из бензолсульфината натрия 6a и аминов 8a-8e (Схема 7).** В неподделенной электрохимической ячейке к раствору сульфината **6a** (300 мг, 1.83 ммоль) в 30 мл смеси MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли амин **8a-8e** (195-431 мг, 2.74 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **8** / ммоль **6a**) и NH<sub>4</sub>Br в качестве фонового электролита (мольное соотношение 0.5 ммоль / ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода, плотность тока = 40 мА/см<sup>2</sup>. После пропускания 5 F/моль **6a** электричества растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали рассолом (2×8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток при необходимости перекристаллизовывали из EtOH.

**4-(*n*-Метилбензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, 9aa [539]**



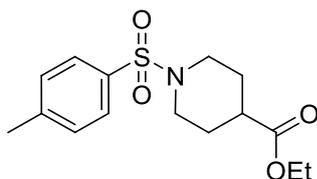
Белый порошок, Т пл. 144.5-146°C.  $R_f = 0.35$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 95%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.42 (с, 3 H), 2.94-2.97 (м, 4 H), 3.69-3.72 (м, 4 H), 7.32 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.61 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 45.9, 66.0, 127.8, 129.7, 132.1, 143.9.  $m/z$  241 ( $\text{M}^+$ , 48%), 198 (14), 155 (31), 106 (11), 91 (48), 86 (100), 65 (28), 56 (66), 42 (11), 29 (18), 28 (33).

#### 1-(*n*-Метилбензолсульфонил)-пиперидин, 9ab [540]



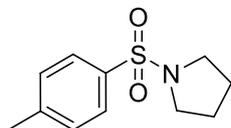
Белый порошок, Т пл. 95-96°C.  $R_f = 0.54$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 93%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.34-1.40 (м, 2 H), 1.57-1.65 (м, 4 H), 2.40 (с, 3 H), 2.94 (т,  $J = 5.2$  Гц, 4 H), 7.29 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.61 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 23.5, 25.1, 46.9, 127.6, 129.5, 133.3, 143.2.  $m/z$  240 (17%), 239 ( $\text{M}^+$ , 100), 238 (67), 155 (31), 91 (52), 84 (81), 83 (31), 65 (15), 55 (12), 42 (18).

#### Этил-1-(*n*-метилбензолсульфонил)пиперидин-4-карбоксилат, 9ac



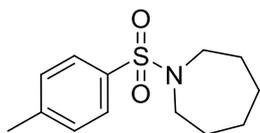
Белый порошок, Т пл. 101.5-102.5°C.  $R_f = 0.42$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 98%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.19 (т,  $J = 5.2$  Гц, 3 H), 1.72-1.85 (м, 2 H), 1.91-1.97 (м, 2 H), 2.17-2.25 (м, 1 H), 2.41-2.48 (м, 5 H), 3.58-3.62 (м, 2 H), 4.08 (кв,  $J = 5.2$  Гц, 2 H), 7.30 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.61 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 14.1, 21.5, 27.4, 40.0, 45.4, 60.6, 127.6, 129.6, 133.1, 143.5, 173.8.  $m/z$  156 (100%,  $\text{M}-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ), 91 (26,  $\text{M}-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCOOEt}$ ), 82 (50), 29 (10).

#### 1-(*n*-Метилбензолсульфонил)-пирролидин, 9ad [541]



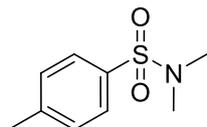
Белый порошок, Т пл. 115-116°C.  $R_f = 0.48$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 94%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.70-1.74 (м, 4 H), 2.40 (с, 3 H), 3.18-3.23 (м, 4 H), 7.29 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.69 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 25.1, 47.8, 127.5, 129.6, 133.9, 143.2.  $m/z$  225 ( $\text{M}^+$ , 60%), 224 (24), 155 (11), 92 (32), 91 (92), 89 (14), 70 (100), 65 (15), 43 (11), 42 (46), 41 (18), 28 (16).

#### 1-(*n*-Метилбензолсульфонил)-азепан, 9ae [542]



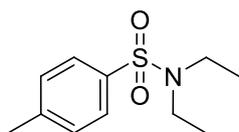
Белый порошок, Т пл. 70-72°C.  $R_f = 0.57$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 90%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.59-1.72 (м, 8 H), 2.42 (с, 3 H), 3.24-3.28 (м, 4 H), 7.29 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.68 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 26.8, 29.0, 48.1, 126.8, 129.5, 136.5, 142.8.  $m/z$  253 ( $\text{M}^+$ , 47%), 155 (17), 98 (100), 92 (12), 91 (74), 69 (17), 68 (14), 65 (24), 55 (10), 44 (17), 42 (51), 41 (26).

***N,N*,4-триметилбензолсульфамид, 9af [543]**



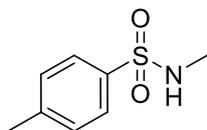
Белый порошок, Т пл. 76-77°C.  $R_f = 0.42$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 90%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.41 (с, 3 H), 2.66 (с, 6 H), 7.31 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.63 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 37.9, 127.7, 129.5, 132.3, 143.4.  $m/z$  199 ( $\text{M}^+$ , 55%), 155 (21), 92 (24), 91 (100), 65 (24), 44 (48), 43 (10), 42 (33), 39 (15).

***N,N*-диэтил-4-метилбензолсульфамид, 9ag [368]**



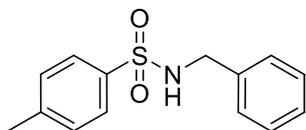
Белый порошок, Т пл. 52.5-53.5°C.  $R_f = 0.61$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 63%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.13 (т,  $J = 7.3$  Гц, 6 H), 2.43 (с, 3 H), 3.23 (к,  $J = 7.3$  Гц, 4 H), 7.29 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.70 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 14.1, 21.4, 42.0, 127.0, 129.5, 137.4, 142.8.  $m/z$  227 ( $\text{M}^+$ , 25%), 212 (100), 155 (84), 91 (96), 65 (24), 56 (12), 44 (10), 42 (16), 29 (16).

***N*,4-диметилбензолсульфамид, 9ah [34]**



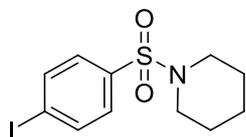
Белый порошок, Т пл. 70.5-72°C.  $R_f = 0.26$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 90%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.41 (с, 3 H), 2.61 (д,  $J = 5.1$  Гц, 4 H), 4.68 (уш.с, 1 H), 7.30 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 H), 7.73 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 29.2, 127.2, 129.7, 135.7, 143.4.  $m/z$  185 ( $\text{M}^+$ , 39%), 155 (23), 121 (22), 92 (21), 91 (100), 65 (28), 39 (22), 30 (16).

***N*-бензил-4-метилбензолсульфамид, 9ai [544]**



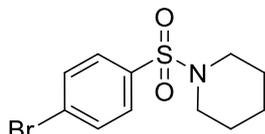
Белый порошок, Т пл. 105.5-107°C.  $R_f = 0.44$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 56%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 H), 4.14 (с, 2 H), 4.86 (уш.с, 1 H), 7.20-7.33 (м, 7 H), 7.77 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 47.2, 124.9, 127.2, 127.8, 128.6, 129.7, 136.3, 136.8, 143.5.  $m/z$  106 (100), 91 (43), 77 (12), 65 (12).

**4-(*n*-Иодбензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, 9ba**



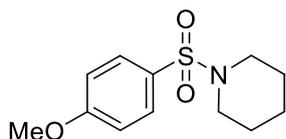
Белый порошок, Т пл. 150.5-152°C.  $R_f = 0.40$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 92%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.97 (т,  $J = 4.4$  Гц, 4 H), 3.72 (т,  $J = 4.4$  Гц, 4 H), 7.44 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.89 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 45.9, 66.0, 100.6, 129.1, 134.8, 138.4.  $m/z$  353 ( $\text{M}^+$ , 54%), 310 (12), 267 (18), 203 (26), 86 (100), 76 (33), 56 (74), 50 (15), 42 (15), 29 (12).

**4-(*n*-Бромбензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, 9ca [539]**



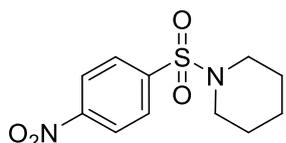
Белый порошок, Т пл. 148.5-151°C.  $R_f = 0.42$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 95%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.98 (т,  $J = 4.8$  Гц, 4 H), 3.72 (т,  $J = 4.8$  Гц, 4 H), 7.59 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.68 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 45.9, 66.0, 128.2, 129.2, 132.4, 134.2.  $m/z$  307 ( $\text{M}^+$ , 25%), 305 (25), 264 (10), 262 (10), 221 (17), 219 (17), 157 (29), 155 (32), 86 (93), 76 (21).

**4-(*n*-Метоксибензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, 9da [539]**



Белый порошок, Т пл. 105-108°C.  $R_f = 0.19$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 91%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.95 (т,  $J = 4.8$  Гц, 4 H), 3.71 (т,  $J = 4.4$  Гц, 4 H), 3.86 (с, 3 H), 6.98 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.66 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 45.9, 55.6, 66.0, 114.2, 126.6, 129.9, 163.2.  $m/z$  257 ( $\text{M}^+$ , 100%), 171 (50), 122 (14), 107 (15), 92 (14), 86 (89), 77 (16), 56 (62), 28 (22).

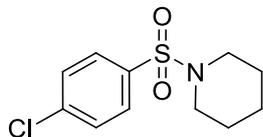
**4-(*n*-Нитробензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, 9ea [43]**



Желтый порошок, Т пл. 160-161°C.  $R_f = 0.26$  (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 73%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.04 (т,  $J = 4.5$  Гц, 4H), 3.74 (т,  $J = 4.4$  Гц, 4H), 7.93 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 8.39 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 45.8, 66.0, 124.4, 128.9, 141.3, 150.3.  $m/z$  273 (15%), 272 ( $\text{M}^+$ , 100), 241 (22), 229 (76), 186 (23), 122 (13), 86 (74), 76 (17), 56 (67), 30 (10).

#### 4-(*n*-Хлорбензолсульфонил)-тетрагидрооксазин-1,4, **9fa** [539]

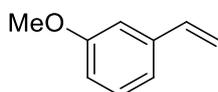


Белый порошок, Т пл. 145-146°C.  $R_f$  = 0.36 (ТСХ, ПЭ:ЭА = 5:1). Выход 76%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.96-2.98 (м, 4 Н), 3.71-3.73 (м, 4 Н), 7.51 (д,  $J$  = 8.8 Гц, 2 Н), 7.67 (д,  $J$  = 8.8 Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 45.8, 66.0, 129.1, 129.4, 133.6, 139.6.  $m/z$  261 ( $\text{M}^+$ , 26%), 218 (11), 175 (21), 113 (12), 111 (40), 86 (92), 75 (28), 56 (100), 50 (10), 42 (22), 30 (16), 29 (26), 28 (40), 27 (12).

### 3.4. Экспериментальная часть к главе 2.2.3. Электросинтез винил сульфонов из сульфонил гидразидов и алкенов

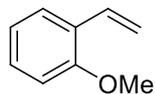
Винилбензол (стирол, **1a**), 1-метил-2-винилбензол **1b**, 1-*трет*-бутил-4-винилбензол **1d**, 1-хлор-4-винилбензол **1e**, изопропенилбензол **1f**, 1-метил-4-винилбензол **1k**, 1-метил-3-винилбензол **1l**, 1-фтор-4-винилбензол **1m**, 1-бром-3-винилбензол **1n**, 1-метокси-4-винилбензол **1o**, 1,2,3,4,5-фтор-6-винилбензол **1s**, октен-1 **1t**, *n*-толуолсульфонил гидразид **2a**, 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-иодбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-хлорбензолсульфонил хлорид, 4-нитробензолсульфонил хлорид, 4-*изо*-пропилбензальдегид, 3-метоксибензальдегид, 2-метоксибензальдегид, 4-нитробензальдегид, перхлорат тетрабутиламмония, метилтрифенилфосфоний бромид, *t*-BuOK, DBU, KI,  $\text{NH}_4\text{I}$ , KBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , MeCN, ТГФ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этил ацетат (ЭА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Общая методика синтеза сульфонил гидразидов **2b-2f** описана в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразидов **2b-2e** представлены в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразида **2f** представлены в экспериментальной части к главе 2.2.2. Синтез 1-*изо*-пропил-4-винилбензола **1c** описан в экспериментальной части к главе 2.1.2. Винилбензолы **1p** и **1q** были получены с использованием метода, описанного в экспериментальной части к главе 2.1.2. [508]

#### 1-Метокси-3-винилбензол, **1p**. [545]



3-Метоксибензальдегид (3.0 г, 22.0 ммоль) привел к соответствующему стиrolу в виде бесцветного масла (2.0 г, 14.7 ммоль, 67%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.86 (с, 3 H), 5.29 (дд,  $J = 11.0$ , 0.7 Гц, 1 H), 5.79 (дд,  $J = 17.6$ , 0.7 Гц, 1 H), 6.74 (дд,  $J = 17.6$ , 11.0 Гц, 1 H), 6.86 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.00 (с, 1 H), 7.05 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 7.29 (т,  $J = 8.1$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 55.2, 111.5, 113.4, 114.1, 118.9, 129.5, 136.8, 139.0, 159.8.

#### 1-Метокси-2-винилбензол, **1q**. [546]

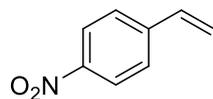


2-Метоксибензальдегид (3.0 г, 22.0 ммоль) привел к соответствующему стиrolу в виде бесцветного масла (1.9 г, 14.3 ммоль, 65%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.88 (с, 3 H), 5.33 (дд,  $J = 11.0$ , 1.5 Гц, 1 H), 5.80 (дд,  $J = 17.6$ , 1.5 Гц, 1 H), 6.91 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 H), 6.99 (т,  $J = 7.5$  Гц, 1 H), 7.14 (дд,  $J = 17.6$ , 11.0 Гц, 1 H), 7.26-7.32 (м, 1 H), 7.54 (дд,  $J = 7.5$ , 1.5 Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 55.4, 110.8, 114.3, 120.6, 126.4, 126.7, 128.8, 131.6, 156.7.

#### Получение стиrolа **1r**.

Согласно литературной методике [547] к раствору метилтрифенилфосфоний бромида (26.8 г, 75 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (250 мл) добавляли DBU (12.44 мл, 83 ммоль). Бесцветный раствор кипятили в течение 30 минут. Затем добавляли раствор 4-нитробензальдегида (5.67 г, 37.5 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 5 часов. Затем охлаждали до комнатной температуры, промывали водой ( $3 \times 100$  мл), сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали через  $\text{SiO}_2$  ( $h = 5$  см), осадок промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4 \times 20$  мл). Растворитель из объединенного органического слоя удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток перегоняли при пониженном давлении (72-74 °С, 0.1-0.2 торр), получали желтое масло.

#### 1-Нитро-4-винилбензол, **1r**. [548]



4-Нитробензальдегид (5.67 г, 37.5 ммоль) привел к соответствующему стиrolу в виде желтого масла (2.8 г, 18.8 ммоль, 50%).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 5.47 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1 H), 5.90 (д,  $J = 17.6$  Гц, 1 H), 6.75 (дд,  $J = 17.6$ , 11.0 Гц, 1 H), 7.50 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1 H), 8.14 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 118.5, 123.8, 126.7, 134.9, 143.8, 147.1.

**Общая методика 1. Оптимизация условий реакции получения винил сульфона **10aa** из стиrolа **1a** и *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (Таблица 10):** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (300 мг, 1.61 ммоль) в

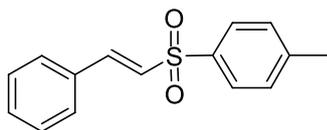
30 мл MeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) или ТГФ-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли стирол **1a** (1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль **1a**/ммоль **2a**) и фоновый электролит KI, NH<sub>4</sub>I, KBr, NH<sub>4</sub>Br (1.61-4.83 ммоль, мольное соотношение 1-3 ммоль/ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового или платинового анода и железного или платинового катода (плотность тока = 60, 150 или 270 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 30 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл), рассолом (2 × 8 мл) и водой (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой продукт **10aa** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 50 объемных процентов.

**Общая методика 2. Синтез винил сульфонов 10aa-10fa, 10ka-10ta, 10ab-10af, полученных из алкенов 1a-1f, 1k-1t и сульфонил гидразидов 2a-2f (Таблица 11).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору сульфонил гидразида **2a-2f** (300 мг, 1.01-1.61 ммоль) в 30 мл ТГФ-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли алкен **1a-1f, 1k-1t** (1.52-2.42 ммоль, мольное соотношение 1.5 ммоль **1**/ммоль **2**) и KI (2.02-3.22 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль/ммоль **2**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода (плотность тока = 60 или 270 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 30 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл), рассолом (2 × 8 мл) и водой (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые продукты **10aa-10fa, 10ka-10ta, 10ab-10af** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 50 объемных процентов. Выход продуктов при проведении реакции при плотности тока 270 мА/см<sup>2</sup> указан в скобках.

**Методика мультиграммового синтеза винил сульфона 10aa из стирола 1a и сульфонил гидразида 2a (Схема 9).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (3 г, 16.1 ммоль) в 40 мл ТГФ-H<sub>2</sub>O (1:1) добавляли стирол **1a** (2,5 г, 24 ммоль) и фоновый электролит KI (5.35 г, 32.2 ммоль). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток 4 часа в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода (I = 750 мА, плотность тока = 75 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 40 мл). Растворитель из объединенных

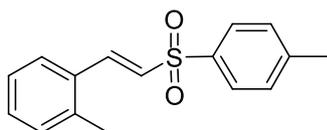
органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (100 мл) и промывали насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (15 мл), рассолом ( $2 \times 15$  мл) и водой ( $2 \times 15$  мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой продукт **10aa** выделяли перекристаллизацией из EtOH. Выход продукта составил 93% (14.9 ммоль, 3.89 г).

**(E)-1-Метил-4-(стирилсульфонил)бензол (10aa).** [549]



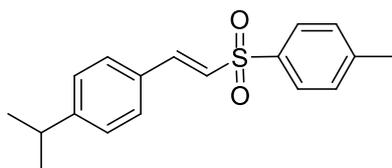
Светло-желтый порошок, Т пл. = 117.0-117.8 °С (лит. [549]) Т пл. = 117-118 °С ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -гексан)). Выход 93% (90%).  $R_f = 0.44$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.41 (с, 3 H), 6.84 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.31-7.47 (м, 7 H), 7.64 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.81 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 127.5, 127.6, 128.4, 129.0, 129.9, 131.0, 132.4, 137.6, 141.9, 144.3.

**(E)-1-Метил-2-(2-тозилвинил)бензол (10ba).** [550]



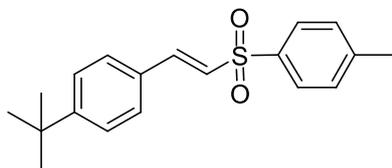
Желтый порошок, Т пл. = 81.5-82.7 °С (лит. [550]) Т пл. = 70-71 °С). Выход 78% (71%).  $R_f = 0.47$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.42 (с, 3 H), 2.43 (с, 3 H), 6.76 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.16-7.42 (м, 6 H), 7.82 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.92 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 19.7, 21.5, 126.4, 126.8, 127.6, 128.5, 129.9, 130.8, 130.9, 131.3, 137.7, 138.0, 139.5, 144.3.

**(E)-1-Изопропил-4-(2-тозилвинил)бензол (10ca).** [551]



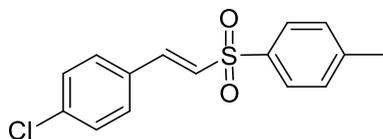
Белый порошок, Т пл. = 110.0-111.5 °С (лит. [551]) Т пл. = 135-136 °С). Выход 95% (87%).  $R_f = 0.53$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.23 (д,  $J = 7.3$  Гц, 6 H), 2.42 (с, 3 H), 2.86-2.95 (м, 1 H), 6.80 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.23 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.32 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.40 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.63 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.81 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 23.6, 34.0, 126.5, 127.1, 127.6, 128.6, 129.9, 130.0, 138.0, 142.0, 144.2, 152.5.

**(E)-1-трет-Бутил-4-(2-тозилвинил)бензол (10da).** [398]



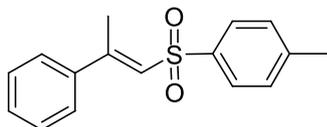
Белый порошок,  $T_{пл.} = 107.5-109.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [398])  $T_{пл.} = 125-127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 79% (63%).  $R_f = 0.53$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.29 (с, 9 H), 2.41 (с, 3 H), 6.79 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.31 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.40 (м, 4 H), 7.63 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.80 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 31.0, 34.9, 126.0, 126.5, 127.6, 128.4, 129.6, 129.9, 137.9, 141.9, 144.2, 154.8.

**(E)-1-Хлор-4-(2-тозилвинил)бензол (10ea).** [398]



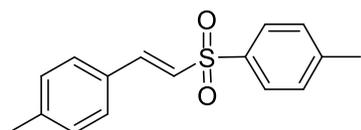
Белый порошок,  $T_{пл.} = 146.5-147.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [398])  $T_{пл.} = 149-151\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 93% (87%).  $R_f = 0.47$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.42 (с, 3 H), 6.81 (д,  $J = 15.2$  Гц, 1 H), 7.32 (м, 6 H), 7.58 (д,  $J = 15.2$  Гц, 1 H), 7.80 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 127.7, 128.2, 129.3, 129.6, 130.0, 130.9, 137.0, 137.4, 140.4, 144.5.

**(E)-1-Метил-4-(2-фенилпроп-1-енилсульфонил) бензол (10fa).** [552]



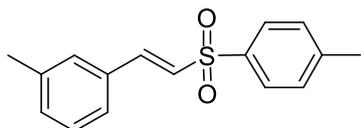
Белый порошок,  $T_{пл.} = 86.0-88.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [552])  $T_{пл.} = 96.5-97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (гексан-ЭА)). Выход 29% (5%).  $R_f = 0.40$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.43 (с, 3 H), 2.51 (с, 3 H), 6.58 (с, 1 H), 7.23-7.35 (м, 7 H), 7.83-7.85 (м, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 17.1, 21.6, 126.3, 127.3, 127.8, 128.7, 129.8, 129.8, 139.3, 140.2, 144.1, 152.9.

**(E)-1-Метил-4-(4-метилстирилсульфонил)бензол (10ка).** [398]



Белый порошок,  $T_{пл.} = 147.5-148.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [398])  $T_{пл.} = 152-154\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 85% (93%).  $R_f = 0.45$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.35 (с, 3 H), 2.41 (с, 3 H), 6.78 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.16 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 H), 7.33 (т,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.60 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.80 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 21.5, 126.3, 127.6, 128.5, 129.6, 129.7, 129.9, 137.9, 141.6, 141.9, 144.2.

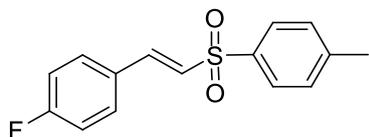
**(E)-1-Метил-3-(2-тозилвинил)бензол (10la).** [285]



Желтый порошок,  $T_{пл.} = 91.2-92.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (лит. [285])  $T_{пл.} = 82-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выход 92% (61%).  $R_f = 0.50$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.37 (с, 3 H), 2.45 (с, 3 H), 6.86 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.23-7.30 (м, 4 H), 7.36 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.65 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.85 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР

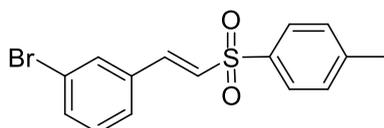
(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 21.2, 21.6, 125.7, 127.3, 127.6, 128.9, 129.0, 129.9, 131.9, 132.4, 137.8, 138.8, 142.1, 144.3.

**(E)-1-Фтор-4-(2-тозилвинил)бензол (10ma).** [553]



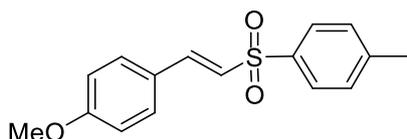
Коричневый порошок,  $T_{пл.} = 87.8-88.9$  °C (лит. [553])  $T_{пл.} = 90-91$  °C). Выход 61% (65%).  $R_f = 0.42$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.42 (с, 3 H), 6.77 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.06 (т,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.32 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H), 7.43-7.48 (м, 2 H), 7.60 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.81 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 21.6, 116.2 (д,  $^2J_{C-F} = 22.6$  Hz), 116.4, 127.4, 127.7, 128.8 (д,  $^4J_{C-F} = 3.3$  Hz), 130.0, 130.5 (д,  $^3J_{C-F} = 9$  Hz), 137.6, 140.6, 144.4, 164.2 (д,  $^1J_{C-F} = 253.6$  Hz). <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : -108.75.

**(E)-1-Бром-3-(2-тозилвинил)бензол (10па).** [551]



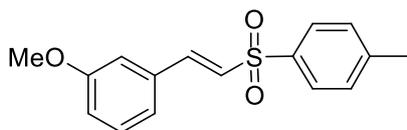
Белый порошок,  $T_{пл.} = 88.0-89.5$  °C (лит. [551])  $T_{пл.} = 99$  °C). Выход 90% (87%).  $R_f = 0.42$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.43 (с, 3 H), 6.84 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.22-7.27 (м, 1 H), 7.33-7.39 (м, 3 H), 7.50-7.60 (м, 3 H), 7.81 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 21.6, 123.1, 127.2, 127.8, 129.3, 130.0, 130.5, 131.0, 133.8, 134.5, 137.4, 140.0, 144.6.

**(E)-1-Метокси-4-(2-тозилвинил)бензол (10оа).** [553]



Светло-коричневый порошок,  $T_{пл.} = 83.0-84.0$  °C (лит. [553])  $T_{пл.} = 96-97$  °C). Выход 50% (43%).  $R_f = 0.21$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.41 (с, 3 H), 3.81 (с, 3 H), 6.68 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 6.87 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.31 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2 H), 7.40 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.58 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.80 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 21.5, 55.4, 114.4, 124.8, 125.0, 127.5, 129.8, 130.2, 138.2, 141.7, 144.0, 161.9.

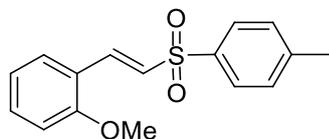
**(E)-1-Метокси-3-(2-тозилвинил)бензол (10ра).** [550]



Желтый порошок,  $T_{пл.} = 52.5-54.5$  °C. Выход 55% (70%).  $R_f = 0.23$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.44 (с, 3 H), 3.81 (с, 3 H), 6.85 (д,  $J = 15.1$  Гц, 1 H), 6.94-6.98 (м, 2 H), 7.07 (д,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 7.28 (д,  $J = 7.3$  Гц, 1 H), 7.34 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 H), 7.62 (д,  $J = 15.1$  Гц, 1 H), 7.83 (д,  $J = 8.2$

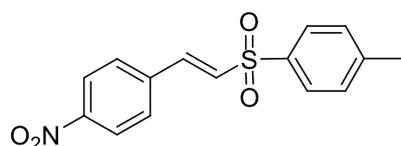
Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 55.3, 113.3, 117.0, 121.1, 127.7, 127.9, 130.0, 130.0, 133.7, 137.7, 141.8, 144.4, 160.0.

**(E)-1-Метокси-2-(2-тозилвинил)бензол (10qa).** [554]



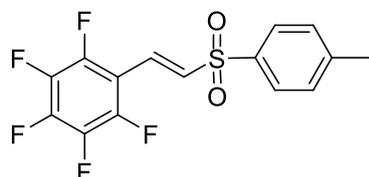
Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 79-81\text{ }^\circ\text{C}$  (лит. [554])  $T_{\text{пл.}} = 81-82\text{ }^\circ\text{C}$ ). Выход 73% (30%).  $R_f = 0.17$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.41 (с, 3 Н), 3.86 (с, 3 Н), 6.89-6.96 (м, 2 Н), 7.04 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 Н), 7.30-7.40 (м, 4 Н), 7.80-7.88 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 55.5, 111.2, 120.7, 121.3, 127.6, 128.2, 129.8, 130.7, 132.3, 138.0, 138.2, 144.0, 158.8.

**(E)-1-Нитро-4-(2-тозилвинил)бензол (10га).** [397]



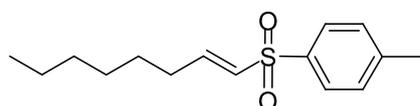
Желтый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 172-174\text{ }^\circ\text{C}$  (лит. [397])  $T_{\text{пл.}} = 167-168\text{ }^\circ\text{C}$ ). Выход 53% (32%).  $R_f = 0.13$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.44 (с, 3 Н), 6.99 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 Н), 7.36 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н), 7.61-7.70 (м, 3 Н), 7.82 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 8.22 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 124.2, 127.9, 129.1, 130.1, 132.0, 136.8, 138.5, 138.6, 145.0, 148.9.

**(E)-1,2,3,4,5-Пентафтор-6-(2-тозилвинил)бензол (10sa).**



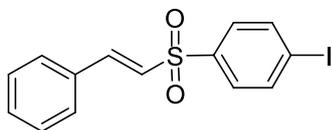
Светло-коричневый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 123.0-124.7\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 44% (77%).  $R_f = 0.63$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.44 (с, 3 Н), 7.19 (д,  $J = 15.8$  Гц, 1 Н), 7.36 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.63 (д,  $J = 15.8$  Гц, 1 Н), 7.80 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4 (с), 108.0 (дт,  $^2J_{\text{C-F}} = 13.3$  Гц,  $^3J_{\text{C-F}} = 4.4$  Гц), 125.0 (м), 127.8 (с), 130.00 (с), 135.5 (тм,  $^3J_{\text{C-F}} = 8.5$  Гц), 136.3 (с), 137.6 (дм,  $^1J_{\text{C-F}} = 250.2$  Гц), 142.1 (дм,  $^1J_{\text{C-F}} = 246.2$  Гц), 145.0 (с), 145.5 (дм,  $^1J_{\text{C-F}} = 259.3$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -161.94 (тм,  $J = 21.1$  Гц, 2F), -150.22 (т,  $J = 20.1$  Гц, F), -139.34 (д,  $J = 16.9$  Гц, 2F). Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$  С: 51.73%, Н: 2.60%, S: 9.21%. Найдено С: 51.64%, Н: 2.44%, S: 9.08%. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_5\text{NaO}_2\text{S}]^+$ : 371.0141. Найдено: 371.0136.

**(E)-1-Метил-4-(2-(октилсульфонил)винил)бензол (10ta).** [555]



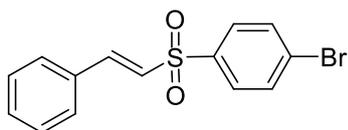
Бесцветное масло. Выход 25% (5%).  $R_f = 0.40$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.79-0.81 (м, 3 H), 1.15-1.30 (м, 6 H), 1.38-1.40 (м, 2 H), 2.11-2.19 (м, 2 H), 2.37 (с, 1 H), 6.26 (д,  $J = 14.6$  Гц, 1 H), 6.86-6.96 (м, 1 H) 7.27 (д,  $J = 7.5$  Гц, 2 H), 7.70 (д,  $J = 7.5$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 13.7, 21.3, 22.2, 27.3, 28.4, 31.2, 127.3, 129.6, 130.4, 137.6, 143.9, 146.4.

**(E)-1-Иод-4-(стирилсульфонил)бензол (10ab).**



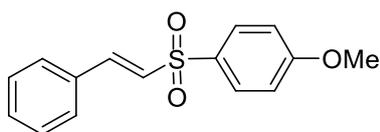
Светло-желтый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 120.0-121.5$  °С. Выход 85% (34%).  $R_f = 0.53$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.81 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.37-7.40 (м, 5 H), 7.62-7.69 (м, 3 H), 7.88 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 101.2, 126.7, 128.6, 129.0, 129.1, 131.4, 132.1, 138.6, 140.4, 143.1. Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IO}_2\text{S}$  С: 45.42%, Н: 2.99%, I: 34.28%, S: 8.66%. Найдено С: 45.48%, Н: 2.91%, I: 34.59%, S: 8.33%. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : Вычислено для  $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{INaO}_2\text{S}]^+$ : 392.9422. Найдено: 392.9417.

**(E)-1-Бром-4-(стирилсульфонил)бензол (10ac).** [399]



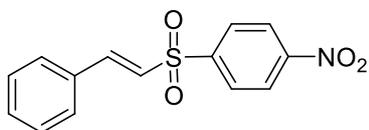
Светло-коричневый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 95.7-96.5$  °С (лит. [399]  $T_{\text{пл.}} = 98-100$  °С). Выход 79% (66%).  $R_f = 0.52$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.82 (д,  $J = 15.5$  Гц, 1 H), 7.36-7.48 (м, 5 H), 7.65-7.70 (м, 3 H), 7.79 (д,  $J = 9.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 126.7, 128.6, 129.1, 129.2, 131.4, 132.1, 132.6, 139.7, 143.1.

**(E)-1-Метокси-4-(стирилсульфонил)бензол (10ad).** [549]



Светло-желтый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 77.5-79.0$  °С (лит. [549]  $T_{\text{пл.}} = 75-76$  °С ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -гексан)). Выход 89% (78%).  $R_f = 0.26$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.84 (с, 3 H), 6.83 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 6.98 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.36-7.46 (м, 5 H), 7.60 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.85 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 55.6, 114.5, 127.8, 128.4, 128.9, 129.8, 130.9, 132.0, 132.4, 141.3, 163.5.

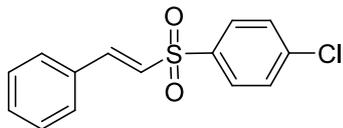
**(E)-1-Нитро-4-(стирилсульфонил)бензол (10ae).** [398]



Оранжевый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 145.0-147.0$  °С (лит. [398]  $T_{\text{пл.}} = 152-154$  °С). Выход 18% (49%).  $R_f = 0.33$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.85 (д,  $J = 15.4$  Гц, 1 H), 7.40-7.51 (м, 5 H), 7.75

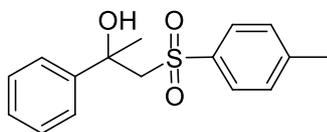
(д,  $J = 15.4$  Гц, 1 Н), 8.13 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 8.36 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 124.5, 125.7, 128.8, 129.0, 129.2, 131.8, 131.8, 144.9, 146.6, 150.5.

**(E)-1-Хлор-4-(стирилсульфонил)бензол (10af).** [549]



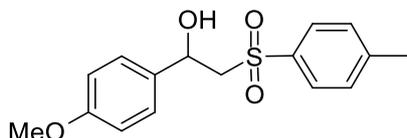
Светло-желтый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 79.0\text{--}81.0$  °С (лит. [549])  $T_{\text{пл.}} = 78\text{--}80$  °С ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –гексан)). Выход 74% (77%).  $R_f = 0.50$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.83 (д,  $J = 15.3$  Гц, 1 Н), 7.38–7.52 (м, 7 Н), 7.67 (д,  $J = 15.3$  Гц, 1 Н), 7.87 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 126.8, 128.6, 129.1, 129.6, 131.4, 132.1, 139.2, 140.0, 143.0.

**1-[(4-Метилфенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ол (3fa).** [520]



Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 99.5\text{--}100.5$  °С (лит. [520])  $T_{\text{пл.}} = 103\text{--}104$  °С ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Выход 37% (30%).  $R_f = 0.64$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.71 (д,  $J = 1.1$  Гц, 3 Н), 2.39 (с, 3 Н), 3.61 (дд,  $J = 14.6, 1.1$  Гц, 1 Н), 3.72 (дд,  $J = 14.6, 1.1$  Гц, 1 Н), 4.66 (уш. с, 1 Н), 7.14–7.24 (м, 5 Н), 7.26–7.34 (м, 2 Н), 7.49 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.5, 30.7, 66.6, 73.0, 124.5, 127.0, 127.4, 128.1, 129.6, 137.3, 144.4.

**1-(4-Метоксифенил)-2-тозилэтанол (3oa).** [287]



Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 65\text{--}67$  °С. Выход 41% (33%).  $R_f = 0.59$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 Н), 3.28 (дд,  $J = 14.0, 1.5$  Гц, 1 Н), 3.46 (дд,  $J = 14.0, 10.1$  Гц, 1 Н), 3.75 (с, 3 Н), 5.17 (дд,  $J = 10.1, 1.5$  Гц, 1 Н), 6.82 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.18 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.36 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.81 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 55.2, 63.9, 68.1, 114.0, 126.9, 128.0, 130.0, 132.8, 136.2, 145.1, 159.5.

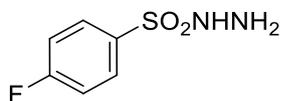
**Синтез промежуточного *n*-толуолсульфонил иодида А (Схема 10):** Согласно литературной методике, [556] иод (1.27 г, 5 ммоль) растворяли в  $\text{EtOH}$  (20 мл). В это же время *n*-толуолсульфинат натрия **6a** (0.89 г, 5 ммоль) растворяли в воде (50 мл). Затем два раствора смешивали. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, образующийся желтый осадок *n*-толуолсульфонил иодида **А** отфильтровывали и перекристаллизовывали из  $\text{CCl}_4$ .

**Контрольный эксперимент.** Попытка превращения 1-[(4-метилфенил)сульфонил]-2-фенилпропан-2-ола **3fa** в (E)-1-метил-4-(2-фенилпроп-1-енилсульфонил)бензол **10fa**. В неподделенной электрохимической ячейке к раствору β-гидроксисульфона **3fa** (200 мг, 0.69 ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1) добавляли KI (1.38 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль/ммоль **3fa**). Перемешивали при температуре 25-30 °С, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и железного катода (плотность тока = 60 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 30 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл), рассолом (2 × 8 мл) и водой (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Согласно <sup>1</sup>H ЯМР анализу, было выделено 190 мг исходного β-гидроксисульфона **3fa** (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

### 3.5. Экспериментальная часть к главе 2.2.4. Электросинтез несимметричных тиосульфонов из сульфонил гидразидов и тиолов

*n*-Толуолсульфонил гидразид (**2a**), тиофенол (**11a**), 4-метилбензолтиофенол (**11b**), 4-хлорбензолтиофенол (**11c**), 2-метилпропан-1-тиол (**11d**), бутан-1-тиол (**11e**), 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-фторбензолсульфонил хлорид, 4-хлорбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-иодбензолсульфонил хлорид, 4-нитробензолсульфонил хлорид, нафталин-2-сульфонил хлорид, 2,4,6-триметилбензолсульфонил хлорид, перхлорат тетрабутиламмония, KI, NH<sub>4</sub>I, TBAI, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ТГФ, диоксан, EtOH, ДМСО, петролейный эфир (ПЭ, 40/70), этил ацетат (ЭА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Общая методика синтеза сульфонил гидразидов **2b-2f** описан в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразидов **2b-2e** представлены в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразида **2f** представлены в экспериментальной части к главе 2.2.2. Сульфонил гидразиды **2g-2i** были получены с использованием метода, описанного в экспериментальной части к главе 2.1.2. [509]

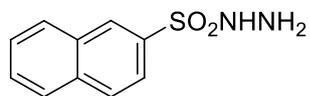
#### 4-Фторбензолсульфонил гидразид, **2g** [557]



4-Фторбензолсульфонил хлорид (5.0 г, 25.7 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.3 г, 22.6 ммоль, 88%). Т пл. = 88.0-90.0°C (лит. [557] Т пл. = 88.0-

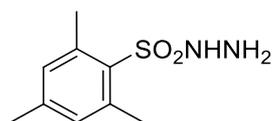
89.0°C).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 4.12 (уш. с, 2 H), 7.39-7.45 (м, 2 H), 7.83-7.88 (м, 2 H), 8.41 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 116.1 (д,  $J = 23.1$  Гц), 130.7 (д,  $J = 10.0$  Гц), 134.6 (д,  $J = 2.9$  Гц), 166.0 (д,  $J = 251.0$  Гц)

#### Нафталин-2-сульфонил гидразид, **2h** [558]



Нафталин-2-сульфонил хлорид (5.0 г, 22.1 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.6 г, 20.7 ммоль, 94%). Т пл. = 135.5-136.5°C (лит. [558] Т пл. = 134.0-136.0°C).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 4.24 (уш. с, 2 H), 7.62-7.72 (м, 2 H), 7.82-7.91 (м, 1 H), 8.03 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1 H), 8.0-8.16 (м, 2 H), 8.46 (с, 1 H), 8.51 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 123.0, 127.4, 127.8, 128.7, 128.9, 129.0, 129.2, 131.7, 134.3, 135.2.

#### 2,4,6-Триметилбензолсульфонил гидразид, **2i** [559]



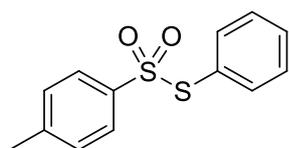
2,4,6-Триметилбензолсульфонил хлорид (5.0 г, 22.9 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (4.0 г, 18.7 ммоль, 82%). Т пл. = 114.0-116.0°C (лит. [559] Т пл. = 115.0-116.0°C).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.25 (с, 3 H), 2.56 (с, 6 H), 3.94 (уш. с, 2 H), 7.00 (с, 2 H), 8.11 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 20.4, 22.7, 131.4, 132.4, 139.6, 141.6.

**Общая методика 1. Оптимизация условий реакции получения тиосульфоната **12aa** из *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** и тиофенола **11a** (Таблица 12).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (1-3 ммоль, 186-558 мг) в 30 мл ТГФ- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), диоксан- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), ТГФ- $\text{EtOH}$  (1:1),  $\text{EtOH}$  или ДМСО добавляли тиофенол **11a** (1-3 ммоль, мольное соотношение 0.33-3 ммоль **11a**/ммоль **2a**) и фоновый электролит  $\text{KI}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{TBAI}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiClO}_4$  (0.5-3 ммоль, мольное соотношение 0.5-3 ммоль/ммоль **2a** или **11a** (по недостатку)). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали (плотность тока = 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Затем электроды промывали  $\text{EtOH}$  (2  $\times$  30 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (8 мл), рассолом (2  $\times$  8 мл) и водой (2  $\times$  8 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой продукт **12aa** выделяли хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 20 объемных процентов.

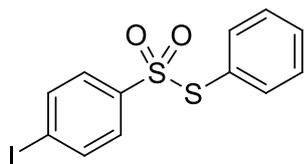
**Общая методика 2. Электросинтез тиосульфатов 12aa-12ia, 12ab-12ae из сульфонил гидразидов 2a-2i и тиолов 11a-11e (Таблица 13).** В неподделенной электрохимической ячейке к раствору гидразида **2a-2i** (1 ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1) добавляли тиол **11a-11e** (2 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль **11**/ммоль **2**) и фоновый электролит NH<sub>4</sub>I (1 ммоль, мольное соотношение 1 ммоль/ммоль **2**). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали (плотность тока = 50 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 30 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (50 мл) и промывали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл), рассолом (2 × 8 мл) и водой (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые продукты **12aa-12ia, 12ab-12ae** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 20 объемных процентов.

**Мультиграммовый синтез тиосульфата 12aa из сульфонил гидразида 2a и тиофенола 11a (Схема 13).** В неподделенной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (10 ммоль) в 150 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>O (1:1) добавляли тиофенол **11a** (20 ммоль, мольное соотношение 2 ммоль **11a**/ммоль **2a**) и фоновый электролит NH<sub>4</sub>I (10 ммоль, мольное соотношение 1 ммоль/ммоль **2a**). Перемешивали при температуре 30°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме с использованием графитового анода и катода из нержавеющей стали (плотность тока = 50 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали EtOH (2 × 50 мл). Растворитель из объединенных органических слоев удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток разбавляли ЭА (250 мл) и промывали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 мл), рассолом (2 × 30 мл) и водой (2 × 30 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой продукт **12aa** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 20 объемных процентов. Выход составил 64% (6.4 ммоль, 1.96 г).

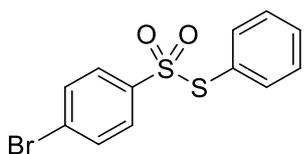
**S-Фенил-4-метилбензолсульфонотиоат (12aa).[459]**



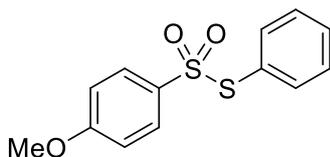
Белый порошок, Т пл. = 70.5-72.5°C. Выход 70%. R<sub>f</sub> = 0.24 (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ: 2.40 (с, 3 H), 7.19 (д, J = 8.1 Гц, 2 H), 7.30-7.37 (м, 4 H), 7.42-7.48 (м, 3 H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ: 21.6, 127.5, 128.0, 128.8, 129.3, 131.2, 136.5, 140.3, 144.7.

**S-Фенил-4-иодбензолсульфонотиоат (12ba).**

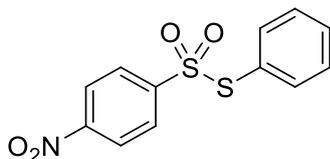
Белый порошок, Т пл. = 77.5-79.0°C. Выход 57%.  $R_f = 0.21$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.26 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 7.36-7.42 (м, 4 H), 7.49-7.55 (м, 1 H), 7.79 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 101.5, 127.5, 128.7, 129.6, 131.6, 136.5, 138.0, 142.7.

**S-Фенил-4-бромбензолсульфонотиоат (12ca).** [459]

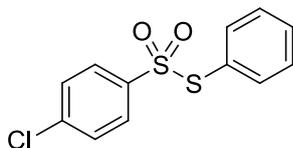
Белый порошок, Т пл. = 67.0-68.0°C. Выход 66%.  $R_f = 0.25$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.32-7.40 (м, 6 H), 7.46-7.50 (м, 1 H), 7.54 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 127.5, 128.8, 128.9, 129.6, 131.6, 132.1, 136.5, 142.0.

**S-Фенил-4-метоксибензолсульфонотиоат (12da).** [459]

Белый порошок, Т пл. = 48.8-50.8°C. Выход 61%.  $R_f = 0.38$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.84 (с, 3 H), 6.83 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 7.29-7.36 (м, 4 H), 7.42-7.48 (м, 3 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 55.7, 113.8, 128.1, 129.3, 129.8, 131.2, 134.8, 136.5, 163.6.

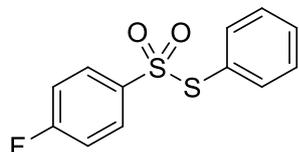
**S-Фенил-4-нитробензолсульфонотиоат (12ea).** [459]

Желтый порошок, Т пл. = 137.0-139.0°C. Выход 25%.  $R_f = 0.27$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.34-7.43 (м, 4 H), 7.49-7.57 (м, 1 H), 7.71 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 8.25 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 124.1, 127.5, 128.7, 129.8, 132.0, 136.5, 147.9, 150.4.

**S-Фенил-4-хлорбензолсульфонотиоат (12fa).** [459]

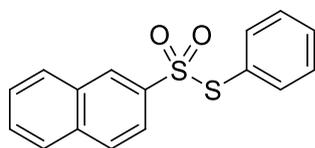
Белый порошок, Т пл. = 77.5-79.5°C. Выход 46%.  $R_f = 0.38$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.32-7.38 (м, 6 Н), 7.46-7.51 (м, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 127.5, 128.9, 129.0, 129.6, 131.6, 136.5, 140.2, 141.4.

**S-Фенил-4-фторбензолсульфониоат (12ga).** [459]



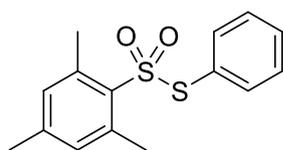
Белый порошок, Т пл. = 75.0-77.0°C. Выход 55%.  $R_f = 0.33$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.07 (т,  $J = 8.4$  Гц, 2 Н), 7.31-7.36 (м, 4 Н), 7.45-7.50 (м, 1 Н), 7.53-7.58 (м, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 116.0 (д,  $J = 22.6$  Гц), 127.7, 129.5, 130.4 (д,  $J = 10.0$  Гц), 131.5, 136.5, 139.0 (д,  $J = 3.3$  Гц), 165.5 (д,  $J = 256.6$  Гц).

**S-Фенил-нафталин-2-сульфониоат (12ha).** [459]



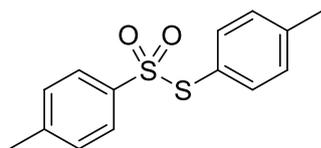
Белый порошок, Т пл. = 61.0-62.5°C. Выход 43%.  $R_f = 0.21$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.28-7.37 (м, 4 Н), 7.47 (т,  $J = 6.9$  Гц, 1 Н), 7.61 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1 Н), 7.67-7.71 (м, 2 Н), 7.82 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 Н), 7.93 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 7.98 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 122.3, 127.7, 127.9, 128.0, 129.2, 129.4, 129.4, 129.4, 131.4, 131.5, 135.1, 136.6, 139.6.

**S-Фенил-2,4,6-триметилбензолсульфониоат (12ia).**



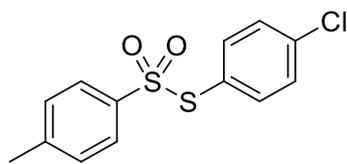
Белый порошок, Т пл. = 72.5-74.5°C. Выход 30%.  $R_f = 0.78$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.29 (с, 3 Н), 2.31 (с, 6 Н), 6.85 (с, 2 Н), 7.29-7.33 (м, 4 Н), 7.42-7.47 (м, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.0, 22.6, 127.9, 129.2, 131.2, 131.7, 137.0, 140.1, 143.6.

**S-n-Толил-4-метилбензолсульфониоат (12ab).** [459]



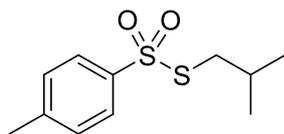
Белый порошок, Т пл. = 70.5-72.5°C. Выход 68%.  $R_f = 0.62$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.36 (с, 3 Н), 2.44 (с, 3 Н), 7.15 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.24 (т,  $J = 8.1$  Гц, 4 Н), 7.47 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.4, 21.6, 124.5, 127.5, 129.3, 130.2, 136.4, 140.4, 142.0, 144.6.

**S-(4-Хлорфенил)-4-метилбензолсульфониоат (12ac).** [459]



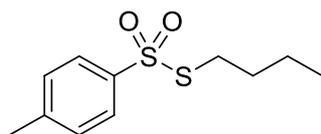
Белый порошок, Т пл. = 80.5-82.5°C. Выход 80%.  $R_f = 0.22$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 Н), 7.24-7.32 (м, 6 Н), 7.48 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 126.5, 127.6, 129.5, 129.6, 137.7, 138.1, 140.2, 145.0.

***S*-изо-Бутил-4-метилбензолсульфонотиоат (12ad).**



Бесцветное масло. Выход 35%.  $R_f = 0.46$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.89 (д,  $J = 6.6$  Гц, 6 Н), 1.77-1.91 (м, 1 Н), 2.43 (с, 3 Н), 2.85 (д,  $J = 6.7$  Гц, 2 Н), 7.31 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.78 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.6, 21.6, 28.1, 44.3, 126.9, 129.7, 142.1, 144.5.

***S*-Бутил-4-метилбензолсульфонотиоат (12ae).** [458]



Бесцветное масло. Выход 55%.  $R_f = 0.46$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.83 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3Н), 1.25-1.37 (м, 2 Н), 1.51-1.61 (м, 2 Н), 2.43 (с, 3 Н), 2.96 (т,  $J = 7.3$  Гц, 2 Н), 7.32 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н), 7.79 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 13.3, 21.6, 30.6, 35.6, 127.0, 129.8, 142.0, 144.6.

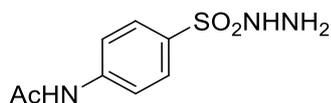
### 3.6. Экспериментальная часть к главе 2.2.5. Электросинтез сульфонов из сульфонил гидразидов и *N*-гидрокси соединений

*n*-Толуолсульфонил гидразид (**2a**), бензолсульфонил гидразид (**2k**), метансульфонил гидразид (**2n**), *N*-гидроксисукцинимид (**13a**), 2-гидроксиизоиндолин-1,3-дион (**13b**), 4,5,6,7-тетрахлор-2-гидроксиизоиндолин-1,3-дион (**13c**), 2-гидрокси-3а,4,7,7а-тетрагидро-1*H*-4,7-метаноизоиндол-1,3-дион (**13d**), 1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ол (**13e**), 7-хлор-1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ол (**13f**), *n*-толуолсульфинат натрия (**6a**), бензолсульфинат натрия (**6k**), 4-метоксибензолсульфонил хлорид, 4-фторбензолсульфонил хлорид, 4-хлорбензолсульфонил хлорид, 4-бромбензолсульфонил хлорид, 4-иодбензолсульфонил хлорид, 4-ацетамидобензолсульфонил хлорид, нафталин-2-сульфонил хлорид, 2,4,6-триметилбензолсульфонил хлорид, изотиазол-5-сульфонил хлорид, тиофен-2-сульфонил хлорид, перхлорат тетрабутиламмония,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KOH}$ , ТГФ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , петролейный

эфир (ПЭ, 40/70), этил ацетат (ЕА) были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

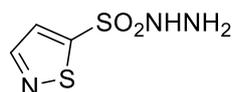
Общая методика синтез сульфонил гидразидов **2b-2i** описана в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразидов **2b-2d** представлены в экспериментальной части к главе 2.1.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразида **2f** представлены в экспериментальной части к главе 2.2.2. Аналитические характеристики сульфонил гидразидов **2g-2i** представлены в экспериментальной части к главе 2.2.4. Сульфонил гидразиды **2j**, **2l**, **2m** были получены с использованием метода, описанного в экспериментальной части к главе 2.1.2. [509] *n*-Хлорбензолсульфинат **6f** натрия был получен с использованием метода, описанного в экспериментальной части к главе 2.1.3.

#### 4-Ацетамидобензолсульфонил гидразид, **2j**



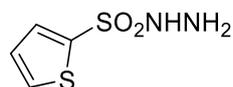
4-Ацетамидобензолсульфонил хлорид (5.0 г, 21.4 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде белого порошка (3.8 г, 16.7 ммоль, 79%). Т пл. = 181.5-183.5°C. <sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 2.06 (с, 3 H), 3.60 (уш. с, 2 H), 7.66-7.73 (м, 4 H), 7.96 (с, 1 H), 10.01 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 24.1, 118.5, 128.8, 131.6, 143.0, 169.0.

#### Изотиазол-5-сульфонил гидразид, **2l**



Изотиазол-5-сульфонил хлорид (5.0 г, 27.2 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде бесцветного масла (4.5 г, 25.3 ммоль, 93%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 4.44 (уш. с, 2 H), 7.78 (с, 1 H), 8.67 (с, 1 H), 8.95 (уш. с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 126.8, 158.1, 162.2.

#### Тиофен-2-сульфонил гидразид, **2m**



Тиофен-2-сульфонил хлорид (5.0 г, 27.4 ммоль) привел к соответствующему гидразиду в виде желтого масла (4.7 г, 26.3 ммоль, 96%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 4.23 (уш. с, 2 H), 7.19 (дд, *J* = 3.7, 5.1 Гц, 1 H), 7.58 (д, *J* = 3.7 Гц, 1 H), 7.95 (д, *J* = 5.1 Гц, 1 H), 8.49 (с, 1 H). <sup>13</sup>C ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ: 127.6, 132.6, 133.1, 138.5.

**Общая методика 1. Оптимизация условий электросинтеза сульфоната 14аа из *n*-толуолсульфонил гидразида 2а и *N*-гидроксиукцинимиды 13а (Таблица 14): В**

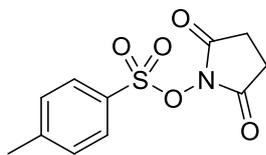
неподеленной электрохимической ячейке к раствору *n*-толуолсульфонил гидразида **2a** (1 ммоль, 186 мг) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1), MeCN-Н<sub>2</sub>О (1:1), ТГФ-МеОН (1:1) или МеОН добавляли *N*-гидроксисукцинимид **13a** (1 ммоль, 115 мг) и фоновый электролит NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl, KBr, NaBr (0.2-3 ммоль, 20-435 мг). Перемешивали при температуре 25-60°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (графитовый анод, катод из нержавеющей стали, плотность тока = 60 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали ЭА (10 мл), после чего реакцию смесь разбавляли этим ЭА, органический и водный слой разделяли. Водный слой экстрагировали ЭА (3 × 10 мл). Объединенный органический слой промывали рассолом (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой продукт **14aa** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 75 объемных процентов.

**Общая методика 2. Синтез сульфонов 14aa-14na, 14ab-14af из сульфонил гидразидов 2a-2n и *N*-гидрокси соединений 13a-13f (Таблица 15).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору сульфонил гидразида **2a-2n** (1ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) добавляли *N*-гидрокси соединение **13a-13f** (1 ммоль) и NH<sub>4</sub>Br (3 ммоль). Перемешивали при температуре 40°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (графитовый анод, катод из нержавеющей стали, плотность тока = 60 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали ЭА (10 мл), после чего реакцию смесь разбавляли этим ЭА, органический и водный слой разделяли. Водный слой экстрагировали ЭА (3 × 10 мл). Объединенный органический слой промывали рассолом (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые продукты **14aa-14na, 14ab-14af** выделяли хроматографией на SiO<sub>2</sub> с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 10 до 75 объемных процентов.

**Общая методика 3. Электросинтез сульфонов 14aa, 14fa, 14ka из сульфидов натрия 6a, 6f, 6k и *N*-гидроксисукцинимид 13a (Схема 16).** В неподеленной электрохимической ячейке к раствору сульфидата натрия **6a, 6f, 6k** (1ммоль) в 30 мл ТГФ-Н<sub>2</sub>О (1:1) добавляли *N*-гидроксисукцинимид **13a** (1 ммоль) и NH<sub>4</sub>Br (3 ммоль). Перемешивали при температуре 40°C, пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме (графитовый анод, катод из нержавеющей стали, плотность тока = 60 мА/см<sup>2</sup>). Затем электроды промывали ЭА (10 мл), после чего реакцию смесь разбавляли этим ЭА, органический и водный слой разделяли. Водный слой экстрагировали ЭА (3 × 10 мл). Объединенный органический слой промывали рассолом (2 × 8 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме

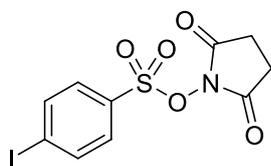
водоструйного насоса. Выход целевых продуктов **14aa**, **14fa**, **14ka** определяли с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

**2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-метилбензолсульфонат (14aa).**[473]



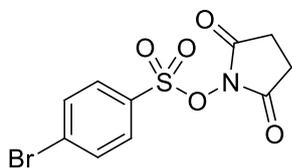
Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 143-144\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 95%.  $R_f = 0.49$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.45 (с, 3 H), 2.78 (с, 4 H), 7.37 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 H), 7.89 ( $J = 8.1$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.8, 25.3, 129.3, 130.0, 131.0, 147.0, 168.6.

**2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-иодбензолсульфонат (14ba).**



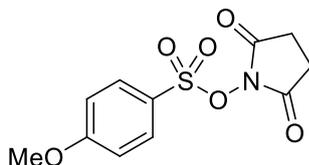
Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 209-210\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 19%.  $R_f = 0.56$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 2.70 (с, 4 H), 7.75 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2 H), 8.09 ( $J = 7.3$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 25.4, 105.6, 130.3, 132.9, 138.8, 169.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{INNaO}_5\text{S}]^+$ : 403.9060. Найдено: 403.9054.

**2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-бромбензолсульфонат (14ca).**



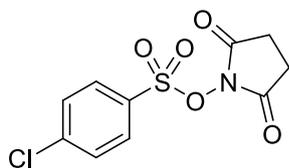
Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 197-198\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 65%.  $R_f = 0.56$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 2.70 (с, 4 H), 7.90-7.97 (м, 4 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 25.4, 130.5, 130.9, 132.6, 133.0, 169.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNNaO}_5\text{S}]^+$ : 357.9178. Найдено: 357.9187.

**2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-метоксибензолсульфонат (14da).**



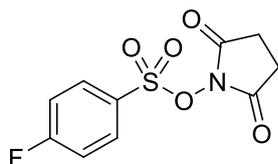
Белый порошок,  $T_{\text{пл.}} = 172-173\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 67%.  $R_f = 0.25$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 2.70 (с, 4 H), 3.89 (с, 3 H), 7.18 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2 H), 7.94 ( $J = 8.9$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 25.4, 56.1, 115.1, 124.1, 131.7, 165.0, 169.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NNaO}_6\text{S}]^+$ : 308.0199. Найдено: 308.0204.

**2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-хлорбензолсульфонат (14fa).**



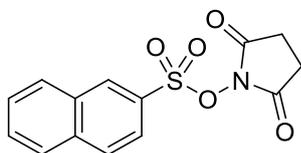
Белый порошок, Т пл. = 171-172 °С. Выход 75%.  $R_f = 0.56$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.70 (с, 4 Н), 7.77 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 Н), 8.04 ( $J = 8.8$  Гц, 2Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 25.5, 130.1, 131.0, 132.2, 141.2, 169.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNNaO}_5\text{S}]^+$ : 311.9704. Найдено: 311.9713.

#### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-фторбензолсульфонат (14ga).



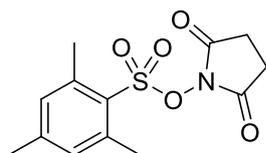
Белый порошок, Т пл. = 113-114 °С. Выход 73%.  $R_f = 0.55$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.69 (с, 4 Н), 7.51-7.57 (м, 2 Н), 8.10-8.14 (м, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 25.4, 117.3 (д,  $^2J = 11.6$  Hz), 129.5 (д,  $^4J = 1.1$  Hz), 132.7 (д,  $^3J = 5.5$  Hz), 166.3 (д,  $^1J = 128.3$  Hz), 169.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FNNaO}_5\text{S}]^+$ : 295.9999. Найдено: 296.0005.

#### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-нафталин-2-сульфонат (14ha).



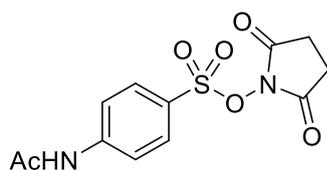
Белый порошок, Т пл. = 164-165 °С. Выход 87%.  $R_f = 0.46$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.69 (с, 4 Н), 7.73 (дд,  $J = 8.1, 7.2$  Гц, 1 Н), 7.81 (дд,  $J = 8.0, 7.2$  Гц, 1 Н), 7.97 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1 Н), 8.12 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1 Н), 8.22 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1 Н), 8.25 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1 Н), 8.79 (с, 1 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 25.4, 122.9, 128.0, 128.1, 129.8, 129.9, 130.3, 130.4, 131.5, 131.6, 135.6, 169.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 328.0250. Найдено: 328.0249.

#### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-2,4,6-триметилбензолсульфонат (14ia).[560]



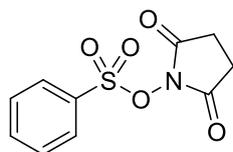
Белый порошок, Т пл. = 147-148 °С. Выход 17%.  $R_f = 0.56$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.32 (с, 3 Н), 2.65 (с, 6 Н), 2.76 (с, 4 Н), 7.00 (с, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.2, 22.9, 26.3, 129.9, 131.9, 141.1, 145.1, 168.6.

#### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-ацетамидобензолсульфонат (14ja).



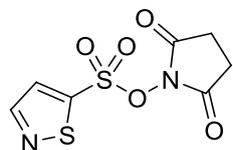
Белый порошок, Т пл. = 232-232.5 °С. Выход 45%.  $R_f = 0.24$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:5).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.11 (с, 3 H), 2.68 (с, 4 H), 7.84 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 7.92 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2 H), 10.54 (с, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 24.2, 25.4, 118.6, 125.7, 130.7, 145.8, 169.4, 169.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $M+H^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}]^+$ : 335.0308. Найдено: 335.0308.

### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-бензолсульфонат (14ka) [561]



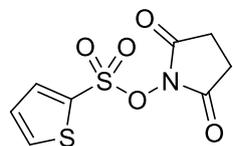
Белый порошок, Т пл. = 96-98 °С. Выход 62%.  $R_f = 0.59$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.79 (с, 4 H), 7.59 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2 H), 7.74 (т,  $J = 7.7$  Гц, 1 H), 8.04 (д,  $J = 7.7$  Гц, 2 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 25.4, 129.3, 129.4, 134.2, 135.5, 168.4.

### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-изотиазол-5-сульфонат (14la)



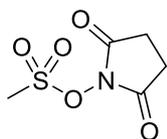
Желтый порошок, Т пл. = 83-85 °С. Выход 41%.  $R_f = 0.34$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.74 (с, 4 H), 8.36 (д,  $J = 2.0$  Гц, 1 H), 8.86 (д,  $J = 2.0$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 25.5, 132.0, 155.5, 159.5, 169.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $M+Na^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}_2]^+$ : 284.9610. Найдено: 284.9613.

### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-тиофен-2-сульфонат (14ma)



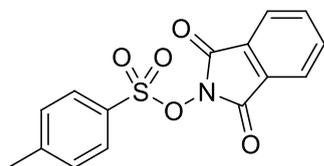
Желтый порошок, Т пл. = 109-111 °С. Выход 52%.  $R_f = 0.19$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.80 (с, 4 H), 7.19-7.22 (м, 1 H), 7.86 (д,  $J = 4.4$  Гц, 1 H), 7.90 (д,  $J = 2.9$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 25.4, 128.2, 132.7, 137.1, 137.6, 168.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $M+Na^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{NNaO}_5\text{S}_2]^+$ : 283.9658. Найдено: 283.9654.

### 2,5-Диоксопирролидин-1-ил-метансульфонат (14na). [562]



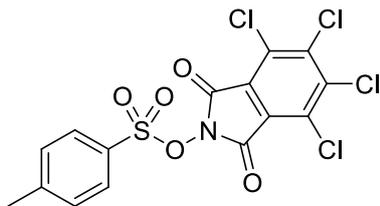
Белый порошок, Т пл. = 151-153 °С. Выход 67%.  $R_f = 0.27$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:5).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.76 (с, 4 Н), 3.55 (с, 3 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 25.5, 29.5, 170.2.

**1,3-Диоксоиндолин-2-ил-4-метилбензолсульфонат (14ab).**



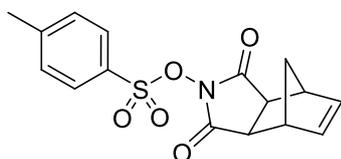
Белый порошок, Т пл. = 161-162 °С. Выход 53%.  $R_f = 0.73$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.48 (с, 3 Н), 7.39 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.78-7.86 (м, 4 Н), 7.93 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.9, 124.2, 128.4, 129.5, 130.0, 130.7, 135.1, 147.0, 161.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 340.0250. Найдено: 340.0246.

**4,5,6,7-Тетрахлор-2-[[4-метилфенил]сульфонил]окси-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион (14ac)**



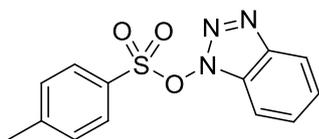
Желтый порошок, Т пл. = 203.5-205 °С. Выход 38%.  $R_f = 0.48$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 5:1).  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.46 (с, 3 Н), 7.52 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.95 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 21.3, 125.5, 128.8, 129.3, 129.5, 130.4, 139.2, 147.4, 157.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{15}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 475.8691. Найдено: 475.8688.

**2-[[4-Метилфенил]сульфонил]оксис-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-1,3-дион (14ad)**



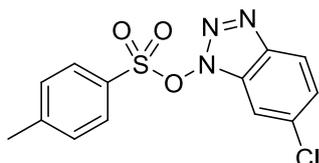
Белый порошок, Т пл. = 128.5-130.5 °С. Выход 55%.  $R_f = 0.32$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.47 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1 Н), 1.74 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1 Н), 2.45 (с, 3 Н), 3.22-3.26 (м, 2 Н), 3.40-3.42 (м, 2 Н), 6.13-6.14 (м, 2 Н), 7.36 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н), 7.86 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.8, 42.8, 44.9, 51.1, 129.3, 129.9, 131.2, 134.8, 146.8, 169.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NNaO}_5\text{S}]^+$ : 356.0563. Найдено: 356.0558.

**1H-Бензо[d][1,2,3]триазол-1-ил 4-метилбензолсульфонат (14ae).**



Белый порошок, Т пл. = 108-110 °С. Выход 25%.  $R_f = 0.72$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 2:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.42 (с, 3 H), 7.33-7.40 (м, 3 H), 7.49-7.57 (м, 2 H), 7.72 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2 H), 7.94 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.7, 109.2, 120.0, 125.1, 128.5, 128.8, 129.1, 129.6, 130.3, 142.7, 147.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}]^+$ : 290.0594. Найдено: 290.0599.

#### 6-Хлор-1H-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ил 4-метилбензолсульфонат (14af).



Белый порошок, Т пл. = 159-161 °С. Выход 53%.  $R_f = 0.24$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 1:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.49 (с, 3 H), 7.37 (дд,  $J = 8.8, 1.8$  Гц, 1 H), 7.39 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 7.55 (д,  $J = 1.8$  Гц, 1 H), 7.76 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2 H), 7.90 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1 H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 22.0, 109.3, 121.2, 126.6, 128.9, 129.3, 129.8, 130.6, 136.0, 141.4, 148.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{NaO}_3\text{S}]^+$ : 346.0024. Найдено: 346.0017.

#### Контрольный эксперимент (Схема 18)

**1. Синтез *n*-толуолсульфонил бромид А.** *n*-Толуолсульфонилгидразид **2a** (2 ммоль, 372 мг) растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (10 мл) и охлаждали до 0 °С. При этой температуре при интенсивном перемешивании добавляли молекулярный бром (5 мл), растворенный в  $\text{CHCl}_3$  (5 мл) до прекращения обесцвечивания реакционной смеси. Затем добавляли 3 мл 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для нейтрализации оставшегося брома. Реакционную смесь промывали водой (3 × 5 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевой *n*-толуолсульфонил бромид **A** выделяли хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента ПЭ-ЭА с увеличением доли последнего от 0 до 15 объемных процентов. Выход 55%, Т пл. = 95-97 °С.  $R_f = 0.78$  (ТСХ, ПЭ:ЭА, 10:1).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2.48 (с, 3H), 7.38 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 7.87 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 21.8, 126.5, 130.1, 144.6, 146.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI)  $m/z$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) Вычислено для  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{BrO}_2\text{S}]^+$ : 234.9428. Найдено: 234.9423.

**2. Синтез калиевой соли *N*-гидроксисукцинимид С'.** Гидроксид калия (3.5 ммоль) добавляли к раствору *N*-гидроксисукцинимид **13a** (3.5 ммоль) в EtOH (10 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 5 минут, кристаллы целевой соли выпадали из раствора.

Реакционную смесь фильтровали при пониженном давлении, осадок промывали EtOH (3×5 мл) и сушили. Выход 78%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ : 2.65 (с, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ : 26.2, 179.9.

**3. Синтез сульфоната 14aa из *n*-толуолсульфонил бромида А и калиевой соли *N*-гидроксисукцинимиды С'.** Раствор калиевой соли *N*-гидроксисукцинимиды С' (1 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$  (1 мл) добавляли к раствору *n*-толуолсульфонил бромида А (1 ммоль) в ТГФ (5 мл). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 40 °С в течение 1 часа. Затем смесь экстрагировали ЭА (3×5 мл). Объединенные органические слои сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Выход целевого продукта **14aa** определяли с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан ряд методов химического и электрохимического сочетания с образованием связей углерод-сера, сера-азот, сера-сера и сера-кислород и синтез соединений с SO<sub>2</sub>-фрагментом на их основе.

2. Разработанный процесс окисульфонилирования стиролов сульфонил гидразидами под действием системы O<sub>2</sub>/Cu(I) позволяет получать β-гидроксисульфоны в качестве основных продуктов. Их дальнейшее окисление в β-кетосульфоны удается значительно подавить, поддерживая низкую концентрацию Cu(II) в ходе реакции.

3. Селективность процесса сульфонилирования β-кетозэфиров сульфинатами натрия под действием солей Fe(III) в качестве окислителя можно регулировать природой растворителя и температурой реакции. В результате селективно могут быть получены α-сульфонил β-кетозэфиры или α-сульфонил эфиры. Использование β-дикетонных в качестве стартовых C-реагентов приводит к образованию исключительно α-сульфонил кетонных.

4. Процессы электрохимического C-S и S-гетероатом сочетания сульфонил гидразидов в качестве стартовых S-реагентов с

- N-реагентами (аминными) с образованием сульфамидов;
- C-реагентами (алкенами) с образованием винил сульфонов;
- S-реагентами (тиолами) с образованием тиосульфонов;
- O-реагентами (N-гидрокси соединениями) с образованием сульфонов

успешно протекают в неподеленной электрохимической ячейке с использованием галогенидов металлов и аммония в качестве фоновых электролитов и редокс катализаторов.

5. Эффективность обнаруженных электрохимических превращений не зависит от материалов используемых электродов. Реакции могут быть проведены в условиях высокой и сверхвысокой плотности тока, что позволяет применять их в препаративном синтезе целевых соединений в граммовых количествах.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Me	Метил
Et	Этил
Pr	Пропил
i-Pr	<i>изо</i> -Пропил
Bu	Бутил
i-Bu	<i>изо</i> -Бутил
s-Bu	<i>втор</i> -Бутил
t-Bu	<i>трет</i> -Бутил
Ph	Фенил
Ar	Арил
Bn	Бензил
Bz	Бензил
Cy	Циклогексил
Boc	<i>трет</i> -Бутоксикарбонил
Tf	Трифторметансульфонат
Hal	Галоген
Ac	Ацетил
Nf	Нонафторбутансульфонат
ПЭ	Петролейный эфир
ЭА	Этил ацетат
ДМФА	Диметилформаид
ДМАА	Диметилацетамид
ДМСО	Диметилсульфоксид
ТГФ	Тетрагидрофуран
ДХЭ	Дихлорэтан
PEG	Полиэтиленгликоль
TFA	Трифторуксусная кислот
TCCA	Трихлоризоциануровая кислота
TBAI	Тетрабутиламмоний иодид
TBAB	Тетрабутиламмоний бромид
TEAB	Тетраэтиламмоний бромид
CuTC	Тиофен-2-карбоксилат меди (I)

DMDACH	транс- <i>N,N'</i> -диметил-1,2-диаминоциклогексан
DIPEA	Диизопропилэтиламин
bpy	Бипиридин
DABCO	1,4-Диазобисцикло[2.2.2]октан
TMEDA	Тетраметилэтилендиамин
TBD	1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен
Phen	Фенантролин
Pc	Фталоцианин
DMAP	<i>N,N</i> -Диметиламинопиридин
Pу	Пиридин
NBS	<i>N</i> -бромсукцинимид
NCS	<i>N</i> -хлорсукцинимид
NIS	<i>N</i> -иодсукцинимид
DCDMH	1,3-Дихлор-5,5-диметилгидантоин
DABSO	DABCO-бис(диоксид серы)
XantPhos	4,5-Бис(дифенилфосфин)-9,9-диметилксантен
X-Phos	2-Дициклогексилфосфин-2',4',6'-триизопропилбифенил
TBHP	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид
<i>m</i> -CPBA	<i>мета</i> -Хлорпербензойная кислота
IBX	Иодоксибензойная кислота
CAN	Церий (IV) аммоний нитрат
Oxone	Пероксомonosульфат калия 2KHSO <sub>5</sub> •KHSO <sub>4</sub> •K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DDQ	2,3-Дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон
TEMPO	2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
BHT	2,6-дитретбутил-4-метилфенол
MOF	Металл-органические каркасные структуры
реагент Togni	3,3-Диметил-1-(трифторметил)-1,2-бензиодоксол
реагент Лавессона	2,4-Бис(4-метоксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид
Nu	Нуклеофил
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
SCE	Насыщенный каломельный электрод
ТСХ	Тонкослойная хроматография
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ESI	Ионизация электроспреем

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kotha S., Lahiri K., Kashinath D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis // *Tetrahedron*. – 2002. – Т. 58, № 48. – С. 9633-9695.
2. Nicolaou K. C., Bulger P. G., Sarlah D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Т. 44, № 29. – С. 4442-4489.
3. Chen X., Engle K. M., Wang D. H., Yu J. Q. Palladium(II)-catalyzed C-H activation/C-C cross-coupling reactions: versatility and practicality // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Т. 48, № 28. – С. 5094-5115.
4. *Oxidative Cross-Coupling Reactions, First Edition.* / Lei A., Shi W., Liu C., Liu W., Zhang H., He C. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
5. Yeung C. S., Dong V. M. Catalytic dehydrogenative cross-coupling: forming carbon-carbon bonds by oxidizing two carbon-hydrogen bonds // *Chemical Reviews* – 2011. – Т. 111, № 3. – С. 1215-1292.
6. Nair V., Balagopal L., Rajan R., Mathew J. Recent advances in synthetic transformations mediated by cerium(IV) ammonium nitrate // *Accounts of Chemical Research*. – 2004. – Т. 37, № 1. – С. 21-30.
7. Gualandi A., Mengozzi L., Cozzi P. G. Iron-Promoted Radical Reactions: Current Status and Perspectives // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Т. 6, № 9. – С. 1160-1179.
8. Tang X., Wu W., Zeng W., Jiang H. Copper-Catalyzed Oxidative Carbon-Carbon and/or Carbon-Heteroatom Bond Formation with O<sub>2</sub> or Internal Oxidants // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – Т. 51, № 5. – С. 1092-1105.
9. Wang J., Liu C., Yuan J., Lei A. Fe-Catalysed oxidative C–H/N–H coupling between aldehydes and simple amides // *Chemical Communications*. – 2014. – Т. 50, № 36. – С. 4736-4739.
10. Wang Y., Wang W., Tang R., Liu Z., Tao W., Fang Z. Iron(III)-catalyzed radical alpha,beta-aminophosphinoylation of styrenes with diphenylphosphine oxides and anilines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2018. – Т. 16, № 42. – С. 7782-7786.
11. Yan M., Kawamata Y., Baran P. S. Synthetic Organic electrochemistry: calling all engineers // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Т. 57, № 16. – С. 4149-4155.
12. Sauermann N., Meyer T. H., Qiu Y., Ackermann L. Electrocatalytic C–H activation // *ACS Catalysis*. – 2018. – Т. 8, № 8. – С. 7086-7103.
13. Viani F., Rossi B., Panzeri W., Merlini L., Martorana A. M., Polissi A., Galante Y. M. Synthesis and anti-bacterial activity of a library of 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one (BIT) derivatives amenable of crosslinking to polysaccharides // *Tetrahedron*. – 2017. – Т. 73, № 13. – С. 1745-1761.
14. Abdelgawad M. A., Labib M. B., Ali W. A. M., Kamel G., Azouz A. A., El-Nahass E. S. Design, synthesis, analgesic, anti-inflammatory activity of novel pyrazolones possessing aminosulfonyl

pharmacophore as inhibitors of COX-2/5-LOX enzymes: Histopathological and docking studies // *Bioorganic Chemistry*. – 2018. – T. 78. – C. 103-114.

15. Gnam C., Jeanguenat A., Dutton A. C., Grimm C., Kloer D. P., Crossthwaite A. J. Novel diamide insecticides: sulfoximines, sulfonimidamides and other new sulfonimidoyl derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2012. – T. 22, № 11. – C. 3800-3806.

16. Scozzafava A., Owa T., Mastrolorenzo A., Supuran C. T. Anticancer and antiviral sulfonamides // *Current Medicinal Chemistry*. – 2003. – T. 10, № 11. – C. 925-953.

17. Supuran C. T. Diuretics: from classical carbonic anhydrase inhibitors to novel applications of the sulfonamides // *Current Pharmaceutical Design*. – 2008. – T. 14, № 7. – C. 641-648.

18. Gising J., Belfrage A. K., Alogheli H., Ehrenberg A., Akerblom E., Svensson R., Artursson P., Karlen A., Danielson U. H., Larhed M., Sandstrom A. Achiral pyrazinone-based inhibitors of the hepatitis C virus NS3 protease and drug-resistant variants with elongated substituents directed toward the S2 pocket // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – T. 57, № 5. – C. 1790-1801.

19. Gu Y. H., Tian S. K. N-Alkylsulfonamides as useful carbon electrophiles // *Synlett*. – 2013. – T. 24, № 10. – C. 1170-1185.

20. Shainyan B. A., Tolstikova L. L. Trifluoromethanesulfonamides and related compounds // *Chemical Reviews*. – 2013. – T. 113, № 1. – C. 699-733.

21. Wilden J. D. The sulfonamide motif as a synthetic tool // *Journal of Chemical Research*. – 2010. – T. 34, № 10. – C. 541-548.

22. Yang H., Carter R. G. Proline sulfonamide-based organocatalysis: better late than never // *Synlett*. – 2010. – T. 2010, № 19. – C. 2827-2838.

23. Aziz J., Messaoudi S., Alami M., Hamze A. Sulfinates derivatives: dual and versatile partners in organic synthesis // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2014. – T. 12, № 48. – C. 9743-9759.

24. Buathongjan C., Beukeaw D., Yotphan S. Iodine-catalyzed oxidative amination of sodium sulfinates: a convenient approach to the synthesis of sulfonamides under mild conditions // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 2015, № 7. – C. 1575-1582.

25. Wei W., Liu C., Yang D., Wen J., You J., Wang H. Metal-Free Direct construction of sulfonamides *via* iodine-mediated coupling reaction of sodium sulfinates and amines at room temperature // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2015. – T. 357, № 5. – C. 987-992.

26. Yang K., Ke M. L., Lin Y. G., Song Q. L. Sulfonamide formation from sodium sulfinates and amines or ammonia under metal-free conditions at ambient temperature // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 3. – C. 1395-1399.

27. Pan X., Gao J., Liu J., Lai J., Jiang H., Yuan G. Synthesis of sulfonamides *via* I<sub>2</sub>-mediated reaction of sodium sulfinates with amines in an aqueous medium at room temperature // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 3. – C. 1400-1403.

28. Wu S. X., Zhang Y. K., Shi H. W., Yan J. Iodine-catalyzed *N*-sulfonylation of benzotriazoles with sodium sulfinates under mild conditions // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – T. 27, № 9. – C. 1519-1522.
29. Lai J., Chang L., Yuan G. I<sub>2</sub>/TBHP mediated C-N and C-H bond cleavage of tertiary amines toward selective synthesis of sulfonamides and beta-arylsulfonyl enamines: the solvent effect on reaction // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 13. – C. 3194-3197.
30. Zhao J. W., Xu J. X., Chen J. X., Wang X. Q., He M. H. Metal-free oxidative coupling of amines with sodium sulfinates: a mild access to sulfonamides // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4, № 110. – C. 64698-64701.
31. Wu S. X., Zhang Y. K., Zhu M., Yan J. *One-pot* synthesis of sulfonamides from sodium sulfinates and amines *via* sulfonyl bromides // *Synlett*. – 2016. – T. 27, № 19. – C. 2699-2704.
32. Wu S. X., Zhang Y. K., Yan J. Convenient sulfonylation of benzotriazoles with the *in situ*-generated sulfonyl bromides // *Synthetic Communications*. – 2016. – T. 46, № 17. – C. 1432-1437.
33. Fu L. L., Bao X. D., Li S. S., Wang L. T., Liu Z. G., Chen W. Z., Xia Q. Q., Liang G. Synthesis of sulfonamides from azoles and sodium sulfinates at ambient temperature // *Tetrahedron*. – 2017. – T. 73, № 17. – C. 2504-2511.
34. Tang X., Huang L., Qi C., Wu X., Wu W., Jiang H. Copper-catalyzed sulfonamides formation from sodium sulfinates and amines // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 54. – C. 6102-6104.
35. Zhang W., Xie J., Rao B., Luo M. Iron-catalyzed *N*-arylsulfonamide formation through directly using nitroarenes as nitrogen sources // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 7. – C. 3504-3511.
36. *Organic Electrochemistry, Fifth Edition: Revised and Expanded.* / Hammerich O., Speiser B. – Boca Raton, USA: CRC Press, 2016. – 1716 c.
37. Beiginejad H., Nematollahi D. Electrochemical synthesis of sulfonamide derivatives based on the oxidation of 2,5-diethoxy-4-morpholinoaniline in the presence of arylsulfinic acids // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 79, № 13. – C. 6326-6329.
38. Jiang Y. Y., Wang Q. Q., Liang S., Hu L. M., Little R. D., Zeng C. C. Electrochemical oxidative amination of sodium sulfinates: synthesis of sulfonamides mediated by NH<sub>4</sub>I as a redox catalyst // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 11. – C. 4713-4719.
39. Zhang C., Chen Y. B., Yuan G. Q. Electrosynthesis of arylsulfonamides from amines and sodium sulfinates using H<sub>2</sub>O-NaI as the electrolyte solution at room temperature // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 34, № 12. – C. 1277-1282.
40. Rahimi A., Habibi D., Rostami A., Zolfigol M. A., Mallakpour S. Laccase-catalyzed, aerobic oxidative coupling of 4-substituted urazoles with sodium arylsulfinates: green and mild procedure for

- the synthesis of arylsulfonyl triazolidinediones // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – T. 59, № 4. – C. 383-387.
41. Shavnaya A., Coffey S. B., Hesp K. D., Ross S. C., Tsai A. S. Reaction of alkyl halides with rongalite: *one-pot* and telescoped syntheses of aliphatic sulfonamides, sulfonyl fluorides, and unsymmetrical sulfones // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 22. – C. 5848-5851.
42. Yang F. L., Tian S. K. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – T. 58, № 6. – C. 487-504.
43. Yotphan S., Sumunee L., Beukeaw D., Buathongjan C., Reutrakul V. Iodine-catalyzed expeditious synthesis of sulfonamides from sulfonyl hydrazides and amines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 2. – C. 590-597.
44. Parumala S. K. R., Peddinti R. K. Metal-free synthesis of sulfonamides *via* iodine-catalyzed oxidative coupling of sulfonyl hydrazides and amines // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – T. 57, № 11. – C. 1232-1235.
45. Yu H., Zhang Y. H.  $\text{NH}_4\text{I}$ -Catalyzed synthesis of sulfonamides from arylsulfonylhydrazides and amines // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 34, № 4. – C. 359-362.
46. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Pirgach D. A., Syroeshkin M. A., Glinushkin A. P., Nikishin G. I. Electrochemical synthesis of sulfonamides from arenesulfonohydrazides or sodium *p*-methylbenzenesulfinate and amines // *Mendeleev Communications*. – 2016. – T. 26, № 6. – C. 538-539.
47. Sheykhan M., Khani S., Abbasnia M., Shaabanzadeh S., Joafshan M. An approach to C-N activation: coupling of arenesulfonyl hydrazides and arenesulfonyl chlorides with *tert*-amines *via* a metal-, oxidant- and halogen-free anodic oxidation // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 24. – C. 5940-5948.
48. Ji J., Liu Z., Liu P., Sun P. Synthesis of sulfonamides *via* copper-catalyzed oxidative C-N bond cleavage of tertiary amines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 29. – C. 7018-7023.
49. Cai Y. G., Zhang R. H., Sun D. L., Xu S., Zhou Q. G. Eosin Y-sensitized photocatalytic reaction of tertiary aliphatic amines with arenesulfonyl chlorides under visible-light irradiation // *Synlett*. – 2017. – T. 28, № 13. – C. 1630-1635.
50. Feng J. B., Wu X. F. A general iodine-mediated synthesis of primary sulfonamides from thiols and aqueous ammonia // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 29. – C. 6951-6954.
51. Zhu M., Wei W., Yang D., Cui H., Wang L., Meng G., Wang H. Metal-free  $\text{I}_2\text{O}_5$ -mediated direct construction of sulfonamides from thiols and amines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – T. 15, № 22. – C. 4789-4793.

52. Ho D. K. H., Chan L., Hooper A., Brennan P. E. A general and mild two-step procedure for the synthesis of aryl and heteroaryl sulfonamides from the corresponding iodides // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – T. 52, № 7. – C. 820-823.
53. Reza Massah A., Sayadi S., Ebrahimi S. A green, mild and efficient *one-pot* method for the synthesis of sulfonamides from thiols and disulfides in water // *RSC Advances*. – 2012. – T. 2, № 16. – C. 6606-6616.
54. Bahrami K., Khodaei M. M., Soheilzad M. Direct conversion of thiols to sulfonyl chlorides and sulfonamides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – T. 74, № 24. – C. 9287-9291.
55. Maleki B., Hemmati S., Tayebee R., Salemi S., Farokhzad Y., Baghayeri M., Zonoz F. M., Akbarzadeh E., Moradi R., Entezari A., Abdi M. R., Ashrafi S. S., Taimazi F., Hashemi M. *One-pot* synthesis of sulfonamides and sulfonyl azides from thiols using chloramine-T // *Helvetica Chimica Acta*. – 2013. – T. 96, № 11. – C. 2147-2151.
56. Yang Z., Xu W., Wu Q., Xu J. Aminoxidation of arenethiols to *N*-chloro-*N*-sulfonyl sulfinamides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 7. – C. 3051-3057.
57. Shyam P. K., Jang H. Y. Synthesis of sulfones and sulfonamides *via* sulfinate anions: revisiting the utility of thiosulfonates // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 3. – C. 1761-1767.
58. Shyam P. K., Son S., Jang H. Y. Copper-catalyzed sulfonylation of alkenes and amines by using thiosulfonates as a sulfonylating agent // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 2017, № 34. – C. 5025-5031.
59. Taniguchi N. Copper-Catalyzed Formation of sulfur-nitrogen bonds by dehydrocoupling of thiols with amines // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – T. 2010, № 14. – C. 2670-2673.
60. Huang X., Wang J., Ni Z., Wang S., Pan Y. Copper-mediated S-N formation *via* an oxygen-activated radical process: a new synthesis method for sulfonamides // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 35. – C. 4582-4584.
61. Wei L., Deng J.-C., Zhuo B.-L., Xu L., Tang R.-Y. Cu(OAc)<sub>2</sub>/I<sub>2</sub>-mediated direct sulfonylation of benzo[d]imidazoles with disulfides // *ChemistrySelect*. – 2016. – T. 1, № 19. – C. 6293-6296.
62. Bahrami K., Khodaei M. M., Soheilzad M. Direct conversion of thiols and disulfides into sulfonamides // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – T. 51, № 37. – C. 4843-4846.
63. Zhou B., Yang X., Xu J. Synthesis of sulfonylhydrazine-1,2-dicarboxylates from thiols and dialkyl azodicarboxylates // *Synthesis*. – 2017. – T. 49, № 07. – C. 1632-1640.
64. Wen J. W., Wei W., Yang D. S., Fan Y. F., Fu L. L., Wang H. Metal-free direct hydrosulfonylation of azodicarboxylates with sulfinic acids leading to sulfonylhydrazine derivatives // *Synthetic Communications*. – 2015. – T. 45, № 13. – C. 1574-1584.
65. Chan W. Y., Berthelette C. A mild, efficient method for the synthesis of aromatic and aliphatic sulfonamides // *Tetrahedron Letters*. – 2002. – T. 43, № 25. – C. 4537-4540.

66. Zhou B., Xu J. Tertiary amine-catalyzed and direct synthesis of alpha-chloroalkanesulfonylhydrazines from azodicarboxylates and sulfonyl chlorides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 21. – C. 4918-4926.
67. Xu N., Zhang Y., Chen W., Li P., Wang L. Photoinduced *N*-methylation and *N*-sulfonylation of azobenzenes with DMSO under mild reaction conditions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – T. 360, № 6. – C. 1199-1208.
68. Nguyen B., Emmett E. J., Willis M. C. Palladium-catalyzed aminosulfonylation of aryl halides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 46. – C. 16372-16373.
69. Emmett E. J., Richards-Taylor C. S., Nguyen B., Garcia-Rubia A., Hayter B. R., Willis M. C. Palladium-catalysed aminosulfonylation of aryl-, alkenyl- and heteroaryl halides: scope of the three-component synthesis of *N*-aminosulfonamides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2012. – T. 10, № 20. – C. 4007-4014.
70. An Y., Xia H., Wu J. A palladium-catalyzed coupling reaction of aryl nonaflates, sulfur dioxide, and hydrazines // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 5. – C. 1665-1669.
71. Ye S., Wu J. A palladium-catalyzed three-component coupling of arylboronic acids, sulfur dioxide and hydrazines // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 62. – C. 7753-7755.
72. Wang X., Xue L., Wang Z. A copper-catalyzed three-component reaction of triethoxysilanes, sulfur dioxide, and hydrazines // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 15. – C. 4056-4058.
73. Ye S. Q., Wang H. H., Xiao Q., Ding Q. P., Wu J. Aminosulfonylation of arenes, sulfur dioxide, and hydrazines cocatalyzed by gold(III) chloride and palladium acetate // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2014. – T. 356, № 14-15. – C. 3225-3230.
74. Zheng D., An Y., Li Z., Wu J. Metal-free aminosulfonylation of aryldiazonium tetrafluoroborates with DABCO(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and hydrazines // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 9. – C. 2451-2454.
75. Zheng D., Li Y., An Y., Wu J. Aminosulfonylation of aromatic amines, sulfur dioxide and hydrazines // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 64. – C. 8886-8888.
76. An Y., Zheng D., Wu J. Synthesis of 1-(2,3-dihydrobenzofuran-3-yl)-methanesulfonylhydrazides through insertion of sulfur dioxide // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 79. – C. 11746-11748.
77. Li Y. W., Zheng D. Q., Li Z. H., Wu J. Generation of *N*-aminosulfonamides *via* a photo-induced fixation of sulfur dioxide into aryl/alkyl halides // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2016. – T. 3, № 5. – C. 574-578.
78. Zhou K. D., Xia H. G., Wu J. Generation of (2-oxoindolin-3-yl) methanesulfonylhydrazides *via* a photo-induced reaction of *N*-(2-iodoaryl) acrylamide, DABSO, and hydrazine // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2016. – T. 3, № 7. – C. 865-869.

79. Liu N. W., Liang S., Manolikakes G. Visible-light photoredox-catalyzed aminosulfonylation of diaryliodonium salts with sulfur dioxide and hydrazines // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2017. – T. 359, № 8. – C. 1308-1319.
80. Li Y. W., Xiang Y. C., Li Z. M., Wu J. Direct vicinal difunctionalization of alkynes through trifluoromethylation and aminosulfonylation *via* insertion of sulfur dioxide under catalyst-free conditions // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2016. – T. 3, № 11. – C. 1493-1497.
81. Tsai A. S., Curto J. M., Rocke B. N., Dechert-Schmitt A. M., Ingle G. K., Mascitti V. One-step synthesis of sulfonamides from *N*-tosylhydrazones // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 3. – C. 508-511.
82. Du B. N., Wang Y., Sha W. X., Qian P., Mei H. B., Han J. L., Pan Y. Copper-catalyzed selective aerobic oxidative cascade reaction of hydrazines, DABSO, and amines for the direct synthesis of sulfonamides // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 6, № 2. – C. 153-156.
83. Zhu H., Shen Y., Deng Q., Huang C., Tu T. *One-pot* bimetallic Pd/Cu-catalyzed synthesis of sulfonamides from boronic acids, DABSO and *O*-benzoyl hydroxylamines // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2017. – T. 12, № 6. – C. 706-712.
84. Zhu H. B., Shen Y. J., Deng Q. Y., Le Z. G., Tu T. Ligand-free Pd/Cu-Catalyzed aminosulfonylation of aryl iodides for direct sulfonamide syntheses // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 6, № 11. – C. 1542-1545.
85. Zhang F., Zheng D., Lai L., Cheng J., Sun J., Wu J. Synthesis of aromatic sulfonamides through a copper-catalyzed coupling of aryldiazonium tetrafluoroborates, DABCO·(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, and *N*-chloroamines // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 4. – C. 1167-1170.
86. Li Y., Mao R., Wu J. *N*-radical initiated aminosulfonylation of unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H bond through insertion of sulfur dioxide // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 17. – C. 4472-4475.
87. Ye S., Wu J. A palladium-catalyzed reaction of aryl halides, potassium metabisulfite, and hydrazines // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 80. – C. 10037-10039.
88. Wang Y., Du B. N., Sha W. X., Mei H. B., Han J. L., Pan Y. Transition-metal-free oxidative reaction of hydrazines and potassium metabisulfite for preparation of sulfonohydrazides // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2017. – T. 4, № 7. – C. 1313-1317.
89. Konishi H., Tanaka H., Manabe K. Pd-catalyzed selective synthesis of cyclic sulfonamides and sulfenamides using K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a sulfur dioxide surrogate // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 7. – C. 1578-1581.
90. Taniguchi N. Copper-catalyzed synthesis of sulfenamides utilizing diaryl disulfides with alkyl amines // *Synlett*. – 2007. – T. 2007, № 12. – C. 1917-1920.
91. Taniguchi N. Unsymmetrical disulfide and sulfenamide synthesis *via* reactions of thiosulfonates with thiols or amines // *Tetrahedron*. – 2017. – T. 73, № 15. – C. 2030-2035.

92. Lee C., Lim Y. N., Jang H.-Y. Copper-catalyzed synthesis of *N*-formyl/acylsulfenamides and -thiosulfenamides // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 2015, № 27. – C. 5934-5938.
93. Yang L. T., Li S. D., Dou Y. C., Zhen S., Li H., Zhang P. K., Yuan B. X., Yang G. Y. TEMPO-catalyzed aerobic oxidative coupling of thiols for metal-free formation of S-N/S-S Bonds // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 6, № 3. – C. 265-268.
94. Dou Y. C., Huang X., Wang H., Yang L. T., Li H., Yuan B. X., Yang G. Y. Reusable cobalt-phthalocyanine in water: efficient catalytic aerobic oxidative coupling of thiols to construct S-N/S-S bonds // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 11. – C. 2491-2495.
95. Mahato K., Arora N., Ray Bagdi P., Gattu R., Ghosh S. S., Khan A. T. An oxidative cross-coupling reaction of 4-hydroxydithiocoumarin and amines/thiols using a combination of I<sub>2</sub> and TBHP: access to lead molecules for biomedical applications // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 12. – C. 1513-1516.
96. Taniguchi N. Copper-Catalyzed Oxidative Synthesis of Sulfinamides Using Thiols or Disulfides with Amines // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 2016, № 12. – C. 2157-2162.
97. Dai Q., Zhang J. Direct Synthesis of sulfinamides by the copper-catalyzed electrophilic amidation of sulfenate anions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – T. 360, № 6. – C. 1123-1127.
98. Wei J., Sun Z. *tert*-Butyl sulfoxide as a starting point for the synthesis of sulfinyl containing compounds // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 21. – C. 5396-5399.
99. Coantic S., Mouysset D., Mignani S., Tabart M., Stella L. The use of *N*-sulfenylimines in the  $\beta$ -lactam synthon method: Staudinger reaction, oxidation of the cycloadducts and ring opening of  $\beta$ -lactams // *Tetrahedron*. – 2007. – T. 63, № 15. – C. 3205-3216.
100. Coantic S., Mouysset D., Mignani S., Tabart M., Stella L. Stereoselective synthesis of trans-disubstituted- $\beta$ -lactams from *N*-phenylsulfenylimines // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – T. 48, № 24. – C. 4301-4303.
101. Foster J. C., Powell C. R., Radzinski S. C., Matson J. B. *S*-aroylthiooximes: a facile route to hydrogen sulfide releasing compounds with structure-dependent release kinetics // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 6. – C. 1558-1561.
102. A. Davis F., Chen B.-C. Asymmetric synthesis of amino acids using sulfinimines (thiooxime S-oxides) // *Chemical Society Reviews*. – 1998. – T. 27, № 1. – C. 13-18.
103. Davis F. A. Adventures in sulfur-nitrogen chemistry // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – T. 71, № 24. – C. 8993-9003.
104. Davis F. A., Slegeir W. A. R., Kaminski J. M. Sulphenimines: a new synthesis and barriers of stereomutation // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1972. – № 11. – C. 634-635.

105. Davis F. A., Slegier W. A. R., Evans S., Schwartz A., Goff D. L., Palmer R. Chemistry of the sulfur-nitrogen bond. VI. Convenient one-step synthesis of sulfenimines (*S*-aryl thiooximes) // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1973. – T. 38, № 16. – C. 2809-2813.
106. Lee C., Wang X., Jang H. Y. Copper-catalyzed oxidative N-S bond formation for the synthesis of *N*-sulfenylimines // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 5. – C. 1130-1133.
107. Long W., Qiu W. G., Li C. Q., Song L. Y., Bai G. M., Zhang G. Z., He H. Direct synthesis of *N*-sulfenylimines through oxidative coupling of amines with disulfides/thiols over copper based metal-organic frameworks // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6, № 47. – C. 40945-40952.
108. Barman P., Bhattacharjee S. K., Bhattacharjee T. *One-pot* oxidation of alanine and its ethyl ester with a mild oxidant 4'-methylazobenzene-2-sulfonyl bromide // *Synthetic Communications*. – 2011. – T. 41, № 19. – C. 2870-2875.
109. Kale A., Chennapuram M., Bingi C., Nanubolu J. B., Atmakur K. One pot oxidative N-S bond formation to access 2-sulfenylimine chromenes // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 2. – C. 582-589.
110. Bentley H. R., McDermott E. E., Pace J., Whitehead J. K., Moran T. Toxic Factor from 'Agenized' Proteins: Methionine as the Essential Reactant // *Nature*. – 1950. – T. 165, № 4187. – C. 150-151.
111. Whitehead J. K., Bentley H. R. 287. Preparation and properties of some aliphatic sulphoximines // *J. Chem. Soc.* – 1952. – C. 1572-1574.
112. Walworth B. L. Method for the control of undesirable plant growth // Патент США № 3,295,949 – 1967.
113. O'Dwyer P. J., Hamilton T. C., LaCreta F. P., Gallo J. M., Kilpatrick D., Halbherr T., Brennan J., Bookman M. A., Hoffman J., Young R. C., Comis R. L., Ozols R. F. Phase I trial of buthionine sulfoximine in combination with melphalan in patients with cancer // *Journal of Clinical Oncology*. – 1996. – T. 14, № 1. – C. 249-256.
114. Mueller E., Nickl J., Narr B., Roch J., Haarmann W., Weisenberger J. M. Sulfoximine, deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Arzneimittel // Патент ФРГ 3,129,444. – 1983.
115. Johnson C. R., Haake M., Schroeck C. W. Chemistry of sulfoxides and related compounds. XXVI. Preparation and synthetic applications of (dimethylamino)phenyloxosulfonium methylide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – T. 92, № 22. – C. 6594-6598.
116. Johnson C. R., Kirchhoff R. A., Corkins H. G. Chemistry of sulfoxides and related compounds. XLIX. Synthesis of optically active sulfoximines from optically active sulfoxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1974. – T. 39, № 16. – C. 2458-2459.
117. Heintzelman R. W., Bailey R. B., Swern D. Sulfoximines. 2. New method for the preparation of *N*-arylsulfoximines // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1976. – T. 41, № 12. – C. 2207-2209.

118. Kim M.-G., White J. D. Olefins from thermal decomposition of *N*-sulfoximino-2-oxazolidones. A novel synthesis of bicyclo[3.3.1]non-1-ene // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – T. 99, № 4. – C. 1172-1180.
119. Siu T., Yudin A. K. Electrochemical imination of sulfoxides using *N*-aminophthalimide // *Organic Letters*. – 2002. – T. 4, № 11. – C. 1839-1842.
120. Zenzola M., Doran R., Degennaro L., Luisi R., Bull J. A. Transfer of electrophilic NH using convenient sources of ammonia: direct synthesis of NH sulfoximines from sulfoxides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55, № 25. – C. 7203-7207.
121. Tota A., Zenzola M., Chawner S. J., John-Campbell S. S., Carlucci C., Romanazzi G., Degennaro L., Bull J. A., Luisi R. Synthesis of NH-sulfoximines from sulfides by chemoselective *one-pot N*- and *O*-transfers // *Chemical Communications*. – 2017. – T. 53, № 2. – C. 348-351.
122. Izzo F., Schafer M., Stockman R., Lucking U. A New, Practical *One-pot* synthesis of unprotected sulfonimidamides by transfer of electrophilic NH to sulfinamides // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – T. 23, № 60. – C. 15189-15193.
123. Xie Y. T., Zhou B. Y., Zhou S., Zhou S., Wei W., Liu J. B., Zhan Y. Z., Cheng D. D., Chen M. G., Li Y. X., Wang B. L., Xue X. S., Li Z. M. Sulfinamine-promoted fast *O*-transfer: one-step synthesis of sulfoximine from sulfide // *Chemistryselect*. – 2017. – T. 2, № 4. – C. 1620-1624.
124. Degennaro L., Tota A., De Angelis S., Andresini M., Cardellicchio C., Capozzi M. A., Romanazzi G., Luisi R. A Convenient, Mild, and green synthesis of NH-sulfoximines in flow reactors // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 2017, № 44. – C. 6486-6490.
125. Cho G. Y., Bolm C. Metal-free imination of sulfoxides and sulfides // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – T. 46, № 46. – C. 8007-8008.
126. Yu H., Li Z., Bolm C. Iron(II)-catalyzed direct synthesis of NH sulfoximines from sulfoxides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 1. – C. 324-327.
127. Dannenberg C. A., Fritze L., Krauskopf F., Bolm C. Access to *N*-cyanosulfoximines by transition metal-free iminations of sulfoxides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – T. 15, № 5. – C. 1086-1090.
128. Yang L., Feng J., Qiao M., Zeng Q. L. Synthesis of *N*-sulfenyl-sulfoximines and -sulfenamides through a metal-free N-H/S-H dehydrocoupling reaction // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 5, № 1. – C. 24-28.
129. Peng Y., Lin Y., Nie R. F., Zheng Y., Liu Y. Z., Guo L., Wu Y. A *One-pot* cascade reaction by combining NH-sulfoximines with thiophenols under mild conditions // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 2018, № 6. – C. 844-850.
130. Zhu H., Yu J. T., Cheng J. Copper-catalyzed *N*-thioetherification of sulfoximines using disulfides // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52, № 80. – C. 11908-11911.

131. Bohnen C., Bolm C. *N*-Trifluoromethylthiolated sulfoximines // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 12. – C. 3011-3013.
132. Wen J., Cheng H., Dong S., Bolm C. Copper-catalyzed S-C/S-N Bond interconversions // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – T. 22, № 16. – C. 5547-5550.
133. Shukla G., Srivastava A., Singh M. S. Metal- and catalyst-free, formal [4 + 1] annulation *via* tandem C=O/C=S functionalization: *one-pot* access to 3,5-disubstituted/annulated isothiazoles // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 10. – C. 2451-2454.
134. Anand D., Patel O. P., Maurya R. K., Kant R., Yadav P. P. Substrate controlled synthesis of benzisoxazole and benzisothiazole derivatives *via* PhI(OAc)<sub>2</sub>-mediated oxidation followed by intramolecular oxidative O-N/S-N bond formation // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 24. – C. 12410-12419.
135. Xie H., Li G. Z., Zhang F., Xiao F. H., Deng G. J. Efficient synthesis of 1,2-benzisothiazoles from *o*-haloarylamidines and elemental sulfur *via* N-S/C-S bond formation under transition-metal-free conditions // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 4. – C. 827-831.
136. Takikawa Y., Shimada K., Sato K., Sato S., Takizawa S. Convenient preparations of 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles by oxidative dimerization of thioamides // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1985. – T. 58, № 3. – C. 995-999.
137. Hu N. X., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. Mild and selective oxidations with polystyrene-bound diaryl selenoxide // *Chemistry Letters*. – 1985. – T. 14, № 5. – C. 603-606.
138. Cronyn M. W., Nakagawa T. W. The reaction of nitrous acid with thiobenzamides // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – T. 74, № 14. – C. 3693-3693.
139. El-Wassimy M. T. M., Jørgensen K. A., Lawesson S. O. The reaction of *t*-butyl hypochlorite with thiocarbonyl compound - a convenient method for the transformation // *Tetrahedron*. – 1983. – T. 39, № 10. – C. 1729-1734.
140. Patil P. C., Bhalerao D. S., Dangate P. S., Akamanchi K. G. IBX/TEAB-mediated oxidative dimerization of thioamides: synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – T. 50, № 42. – C. 5820-5822.
141. Karade N., Thorat P., Bhong B. 2,4,6-Tris[(4-dichloriodo)phenoxy]-1,3,5-triazine as a new recyclable hypervalent iodine(iii) reagent for chlorination and oxidation reactions // *Synlett*. – 2013. – T. 24, № 16. – C. 2061-2066.
142. Zhao J. W., Xu J. X., Guo X. Z. Green synthesis of 1,2,4-thiadiazoles from thioamides in water using molecular oxygen as an oxidant // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – T. 25, № 11. – C. 1499-1502.

143. Vanajatha G., Reddy V. P. High yielding protocol for oxidative dimerization of primary thioamides: a strategy toward 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – T. 57, № 22. – C. 2356-2359.
144. Yoshimura A., Todora A. D., Kastern B. J., Koski S. R., Zhdankin V. V. Synthesis of 1,2,4-thiadiazoles by oxidative dimerization of carbothioamides by using oxone // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 2014, № 24. – C. 5149-5152.
145. Xu Y. L., Chen J. X., Gao W. X., Jin H. L., Ding J. C., Wu H. Y. Solvent-free synthesis of 3,5-di(hetero)aryl-1,2,4-thiadiazoles by grinding of thioamides under oxidative conditions // *Journal of Chemical Research*. – 2010. – T. 34, № 3. – C. 151-153.
146. Cheng D. P., Luo R. W., Zheng W., Yan J. Z. Highly efficient oxidative dimerization of thioamides to 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles mediated by DDQ // *Synthetic Communications*. – 2012. – T. 42, № 13. – C. 2007-2013.
147. Chauhan S., Chaudhary P., Singh A. K., Verma P., Srivastava V., Kandasamy J. *tert*-Butyl nitrite induced radical dimerization of primary thioamides and selenoamides at room temperature // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – T. 59, № 3. – C. 272-276.
148. Zali-Boeini H., Shokrolahi A., Zali A., Ghani K. Highly efficient synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles using pentylpyridinium tribromide as a solvent/reagent ionic liquid // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2012. – T. 33, № 2. – C. 165-170.
149. Putta V. P. R. K., Gujjarappa R., Vodnala N., Gupta R., Pujar P. P., Malakar C. C. The facile and efficient organocatalytic platform for accessing 1,2,4-selenadiazoles and thiadiazoles under aerobic conditions // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – T. 59, № 10. – C. 904-908.
150. Kim H. Y., Kwak S. H., Lee G. H., Gong Y. D. Copper-catalyzed synthesis of 3-substituted-5-amino-1,2,4-thiadiazoles *via* intramolecular N-S bond formation // *Tetrahedron*. – 2014. – T. 70, № 45. – C. 8737-8743.
151. Mariappan A., Rajaguru K., Merukan Chola N., Muthusubramanian S., Bhuvanesh N. Hypervalent iodine(iii) mediated synthesis of 3-substituted 5-amino-1,2,4-thiadiazoles through intramolecular oxidative S-N bond formation // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 15. – C. 6573-6579.
152. Wang B., Meng Y., Zhou Y., Ren L., Wu J., Yu W., Chang J. Synthesis of 5-amino and 3,5-diamino substituted 1,2,4-thiadiazoles by I<sub>2</sub>-mediated oxidative N-S bond formation // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 11. – C. 5898-5903.
153. Tumula N., Jatangi N., Palakodety R. K., Balasubramanian S., Nakka M. I<sub>2</sub>-catalyzed oxidative N-S bond formation: metal-free regiospecific synthesis of *N*-fused and 3,4-disubstituted 5-imino-1,2,4-thiadiazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 10. – C. 5310-5316.

154. Xie H., Cai J., Wang Z., Huang H., Deng G. J. A three-component approach to 3,5-diaryl-1,2,4-thiadiazoles under transition-metal-free conditions // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 9. – C. 2196-2199.
155. Wang Z. L., Xie H., Xiao F. H., Guo Y. J., Huang H. W., Deng G. J. Palladium-catalyzed 3-aryl-5-acyl-1,2,4-thiadiazole formation from ketones, amidines, and sulfur powder // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 2017, № 12. – C. 1604-1607.
156. Zhou Z., Liu M. C., Sun S., Yao E., Liu S. Q., Wu Z. W., Yu J. T., Jiang Y., Cheng J. Multicomponent reactions (MCRs) of arylmethyl bromides, arylamidines and elemental sulfur toward unsymmetric 3,5-diaryl 1,2,4-thiadiazoles // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – T. 58, № 26. – C. 2571-2573.
157. Chai L., Xu Y., Ding T., Fang X., Zhang W., Wang Y., Lu M., Xu H., Yang X. *One-pot* synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles from nitriles and thioamides *via* I<sub>2</sub>-mediated oxidative formation of an N-S bond // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – T. 15, № 39. – C. 8410-8417.
158. Chen J., Jiang Y., Yu J. T., Cheng J. TBAI-catalyzed reaction between *N*-tosylhydrazones and sulfur: a procedure toward 1,2,3-thiadiazole // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 1. – C. 271-275.
159. Fan W., Li Q., Li Y., Sun H., Jiang B., Li G. I<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-enabled N-S bond formation to access functionalized 1,2,3-thiadiazoles // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 6. – C. 1258-1261.
160. Correa A., Tellitu I., Dominguez E., SanMartin R. Novel alternative for the N-S bond formation and its application to the synthesis of benzisothiazol-3-ones // *Organic Letters*. – 2006. – T. 8, № 21. – C. 4811-4813.
161. Dong D., Huang J., Lu Y., Qiu B., Liang Y., Li N. *One-pot* synthesis of substituted isothiazol-3(2*H*)-ones: intramolecular annulation of  $\alpha$ -carbamoyl ketene-S,S-acetals *via* PIFA-mediated N-S bond formation // *Synthesis*. – 2007. – T. 2007, № 18. – C. 2791-2796.
162. Chen F. J., Liao G., Li X., Wu J., Shi B. F. Cu(II)-mediated C-S/N-S bond formation *via* C-H activation: access to benzoisothiazolones using elemental sulfur // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 21. – C. 5644-5647.
163. Paul R., Punniyamurthy T. Copper-catalysed *one-pot* synthesis of *N*-substituted benzo[d]isothiazol-3(2*H*)-ones *via* C-S/N-S bond formation // *RSC Advances*. – 2012. – T. 2, № 18. – C. 7057-7060.
164. Li T., Yang L., Ni K., Shi Z., Li F., Chen D. An efficient approach to construct benzisothiazol-3(2*H*)-ones *via* copper-catalyzed consecutive reaction of 2-halobenzamides and carbon disulfide // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – T. 14, № 26. – C. 6297-6303.

165. Wang Z., Kuninobu Y., Kanai M. Copper-catalyzed intramolecular N-S bond formation by oxidative dehydrogenative cyclization // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Т. 78, № 14. – С. 7337-7342.
166. Doğan Ş. D. Copper-catalyzed N H/S H functionalization: A strategy for the synthesis of benzothiadiazine derivatives // *Tetrahedron*. – 2017. – Т. 73, № 16. – С. 2217-2224.
167. Yu T. Q., Hou Y. S., Jiang Y., Xu W. X., Shi T., Wu X., Zhang J. C., He D., Wang Z. Potassium bromide catalyzed N-S bond formation *via* oxidative dehydrogenation // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – Т. 58, № 22. – С. 2084-2087.
168. Levi T. G. Sulle reazioni delle amine primarie coi cloruri di zolfo e con zolfo e PbO a temperatura ambiente // *Gazzetta Chimica Italiana*. – 1931. – Т. 61. – С. 294-300.
169. von Antropoff A., Friedrichsen J. Verfahren zur Herstellung von Polysulfidloesungen organischer Basen // Патент Германского рейха № 731504. – 1943.
170. Каталитическая переработка углеводородного сырья. / Султанов А. С., Сафайев А. С., Кадыров А., Соловьева М. Г. – Москва: ЦНИИТЕ Нефтехим, 1968.
171. Longi P., Montagna R., Mazzocchi R. Organic syntheses by means of substituted metalloamides // *Chimica e l'Industria (Milan, Italy)*. – 1965. – Т. 47, № 5. – С. 480-484.
172. Tavs P. *N*-Thioaniline, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=S, as intermediate in the decomposition of *N,N*-thidoaniline // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1966. – Т. 5, № 12. – С. 1048-1049.
173. Stevens T. E. Preparation and some reactions of thiobis-*N*-(trifluoromethyl)amines // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – Т. 26, № 9. – С. 3451-3457.
174. Левченко Е. С., Дорохова Е. М. Реакции элементарной серы с *N*-галогидсоединениями // *Журнал Органической Химии*. – 1969. – Т. 5, № 8. – С. 1516.
175. Боровикова Г. С., Левченко Е. С., Боровик Е. И. Взаимодействие *N*-галогенамидов сульфо- и карбоновых кислот с серой и двухлористой серой // *Журнал Органической Химии*. – 1979. – Т. 15, № 12. – С. 2485-2490.
176. Левченко Е. С., Кирсанов А. В. Бисарилсульфонилиминодвуокиси серы // *Журнал Общей Химии*. – 1962. – Т. 32. – С. 2256-2262.
177. Левченко Е. С., Баллон Ю. Г., Кирсанов А. В. Бискарбалкоксииминодвуокиси серы // *Журнал Органической Химии*. – 1967. – Т. 3, № 11. – С. 2068-2073.
178. Боровикова Г. С., Левченко Е. С., Дорохова Е. М. Взаимодействие серы, одно- и двухлористой серы с *N*-галогенамидами карбоновых кислот // *Журнал Органической Химии*. – 1979. – Т. 15, № 3. – С. 479-485.
179. Боровикова Г. С., Левченко Е. С., Каминская Е. И. Реакция *N*-галогенимидов с серой. Диимидосульфиды // *Журнал Органической Химии*. – 1986. – Т. 22, № 1. – С. 100-106.

180. Geever J., Trompen W. P. Reactions of *N*-chloro formimidoyl chlorides with sulfur // *Tetrahedron Letters*. – 1974. – T. 15, № 18. – C. 1687-1690.
181. Feher F., Kulus H. Ueber eine direkte Darstellung *N*-substituierter cyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen aus Schwefel und Azidoameisensaureestern // *Zeitschrift für Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*. – 1971. – T. 26, № 10. – C. 1071-1072.
182. Beletskaya I. P., Ananikov V. P. Transition-metal-catalyzed C-S, C-Se, and C-Te bond formation *via* cross-coupling and atom-economic addition reactions // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111, № 3. – C. 1596-1636.
183. Leone A. K., Mueller E. A., McNeil A. J. The history of palladium-catalyzed cross-couplings should inspire the future of catalyst-transfer polymerization // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 45. – C. 15126-15139.
184. Feng Z., Xiao Y. L., Zhang X. Transition-metal (Cu, Pd, Ni)-catalyzed difluoroalkylation *via* cross-coupling with difluoroalkyl halides // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – T. 51, № 9. – C. 2264-2278.
185. Devendar P., Qu R. Y., Kang W. M., He B., Yang G. F. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions: a powerful tool for the synthesis of agrochemicals // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2018. – T. 66, № 34. – C. 8914-8934.
186. Zhang C., Tang C., Jiao N. Recent advances in copper-catalyzed dehydrogenative functionalization *via* a single electron transfer (SET) process // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – T. 41, № 9. – C. 3464-3484.
187. Samanta R., Matcha K., Antonchick A. P. Metal-free oxidative carbon-heteroatom bond formation through C-H bond functionalization // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 2013, № 26. – C. 5769-5804.
188. Krylov I. B., Vil V. A., Terent'ev A. O. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C-O bond formation // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 11. – C. 92-146.
189. Yang X.-H., Song R.-J., Xie Y.-X., Li J.-H. Iron catalyzed oxidative coupling, addition, and functionalization // *ChemCatChem*. – 2016. – T. 8, № 15. – C. 2429-2445.
190. Dong J., Wu Q., You J. Stoichiometric copper or silver salt-mediated oxidative C-H/C-H cross-coupling reactions // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 13. – C. 1591-1599.
191. Guerrero I., San Segundo M., Correa A. Iron-catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H functionalization of *N,N*-dimethylanilines with isocyanides // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 13. – C. 1627-1630.
192. Gopalaiah K., Chandrudu S., Devi A. Iron-catalyzed oxidative coupling of benzylamines and indoles: novel approach for synthesis of bis(indolyl)methanes // *Synthesis*. – 2015. – T. 47, № 12. – C. 1766-1774.

193. Yu J. B., Zhang Y., Jiang Z. J., Su W. K. Mechanically induced Fe(III) catalysis at room temperature: solvent-free cross-dehydrogenative coupling of 3-benzylic indoles with methylenes/indoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 22. – C. 11514-11520.
194. Taniguchi T., Idota A., Yokoyama S. i., Ishibashi H. Synthesis of  $\beta$ -hydroxyphosphonates by iron-catalyzed oxidative addition of phosphonyl radicals to alkenes // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – T. 52, № 37. – C. 4768-4770.
195. Saidulu G., Kumar R. A., Reddy K. R. Iron-catalyzed C–N bond formation *via* oxidative Csp<sup>3</sup>–H bond functionalization adjacent to nitrogen in amides and anilines: Synthesis of *N*-alkyl and *N*-benzyl azoles // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 28. – C. 4200-4203.
196. Taniguchi T., Idota A., Ishibashi H. Iron-catalyzed sulfonyl radical formations from sulfonylhydrazides and oxidative addition to alkenes // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2011. – T. 9, № 9. – C. 3151-3153.
197. Li X., Shi X., Fang M., Xu X. Iron halide-mediated regio- and stereoselective halosulfonylation of terminal alkynes with sulfonylhydrazides: synthesis of (E)-beta-chloro and bromo vinylsulfones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 78, № 18. – C. 9499-9504.
198. Shi L., Wang H., Yang H., Fu H. Iron-catalyzed arylsulfonylation of activated alkenes // *Synlett*. – 2015. – T. 26, № 05. – C. 688-694.
199. Xu X., Sun J., Lin Y., Cheng J., Li P., Jiang X., Bai R., Xie Y. Iron-nitrate-catalyzed oxidative esterification of aldehydes and alcohols with *N*-hydroxyphthalimide: efficient synthesis of *N*-hydroxyimide esters // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 2017, № 47. – C. 7160-7166.
200. Krylov I. B., Paveliev S. A., Shelimov B. N., Lokshin B. V., Garbuzova I. A., Tafeenko V. A., Chernyshev V. V., Budnikov A. S., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of *N*-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetylinoxyl radical into the practice of organic synthesis // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2017. – T. 4, № 10. – C. 1947-1957.
201. Eto H., Kaneko Y., Takeda S., Tokizawa M., Sato S., Yoshida K., Namiki S., Ogawa M., Maebashi K., Ishida K., Matsumoto M., Asaoka T. New antifungal 1,2,4-triazoles with difluoro(substituted sulfonyl)methyl moiety // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. – 2001. – T. 49, № 2. – C. 173-182.
202. Furr B. J. A. "Casodex"(ICI 176,334) - a new, pure, peripherally-selective anti-androgen: preclinical studies // *Hormone Research*. – 1989. – T. 32, № 1. – C. 69-76.
203. Sato T., Okumura Y., Itai J., Fujisawa T. (S)- $\beta$ ,w-Dihydroxyalkyl phenyl sulfones. Synthesis by bakers' yeast reduction and use as precursors of optically active lactones // *Chemistry Letters*. – 1988. – T. 17, № 9. – C. 1537-1540.

204. Julia M., Paris J.-M. Syntheses a l'aide de sulfones  $\nu(+)$ - methode de synthese generale de doubles liaisons // *Tetrahedron Letters*. – 1973. – T. 14, № 49. – C. 4833-4836.
205. Suryakiran N., Srikanth Reddy T., Venkateswarlu Y. Efficient synthesis of  $\beta$ -hydroxy-sulfones *via* opening of epoxides with sodium sulfinates in ionic liquid [TPA][Pro] // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2007. – T. 28, № 5. – C. 513-518.
206. Maiti A. K., Bhattacharyya P. Polyethylene glycol (PEG) 4000 catalysed regioselective nucleophilic ring opening of oxiranes - A new and convenient synthesis of  $\beta$ -hydroxy sulfone and  $\beta$ -hydroxy sulfide // *Tetrahedron*. – 1994. – T. 50, № 35. – C. 10483-10490.
207. Berrisford D. J., Lovell P. A., Suliman N. R., Whiting A. Latent reactive groups unveiled through equilibrium dynamics and exemplified in crosslinking during film formation from aqueous polymer colloids // *Chemical Communications*. – 2005. – № 47. – C. 5904-5906.
208. Narayana Murthy S., Madhav B., Prakash Reddy V., Rama Rao K., Nageswar Y. V. D. An approach toward the synthesis of  $\beta$ -hydroxy sulfones on water // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – T. 50, № 35. – C. 5009-5011.
209. Bernabeu M. C., Bonete P., Caturla F., Chinchilla R., Nájera C. Asymmetric synthesis of  $\beta$ -hydroxy sulfones by reduction of chiral  $\beta$ -keto sulfones // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1996. – T. 7, № 9. – C. 2475-2478.
210. Bertus P., Phansavath P., Ratovelomanana-Vidal V., Genêt J. P., Touati A. R., Homri T., Hassine B. B. General synthesis of chiral  $\beta$ -hydroxy sulfones *via* enantioselective ruthenium-catalyzed hydrogenation // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – T. 40, № 16. – C. 3175-3178.
211. Moure A. L., Arrayas R. G., Carretero J. C. Catalytic asymmetric conjugate boration of  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulfones // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 23. – C. 6701-6703.
212. Lu Q., Zhang J., Wei F., Qi Y., Wang H., Liu Z., Lei A. Aerobic oxysulfonylation of alkenes leading to secondary and tertiary  $\beta$ -hydroxysulfones // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 28. – C. 7156-7159.
213. Autenrieth W. Notiz uber Benzol- und Aethylsulfinasäure // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1890. – T. 259. – C. 362-364.
214. Truce W. E., Murphy A. M. The preparation of sulfinic acids // *Chemical Reviews*. – 1951. – T. 48, № 1. – C. 69-124.
215. Tang X., Huang L., Xu Y., Yang J., Wu W., Jiang H. Copper-catalyzed coupling of oxime acetates with sodium sulfinates: an efficient synthesis of sulfone derivatives // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 16. – C. 4205-4208.
216. Wei W., Li J., Yang D., Wen J., Jiao Y., You J., Wang H. Copper-catalyzed highly selective direct hydrosulfonylation of alkynes with arylsulfinic acids leading to vinyl sulfones // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2014. – T. 12, № 12. – C. 1861-1864.

217. Nair V., Augustine A., George T. G., Nair L. G. An efficient *one-pot* synthesis of vinyl sulphones *via* CAN mediated reaction of aryl sulphinates and alkenes // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – T. 42, № 38. – C. 6763-6765.
218. Gao Y., Wu W., Huang Y., Huang K., Jiang H. NBS-promoted halosulfonylation of terminal alkynes: highly regio- and stereoselective synthesis of (E)- $\beta$ -halo vinylsulfones // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2014. – T. 1, № 4. – C. 361-364.
219. Chawla R., Singh A. K., Yadav L. D. S.  $K_2S_2O_8$ -Mediated aerobic oxysulfonylation of olefins into  $\beta$ -keto sulfones in aqueous media // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 2014, № 10. – C. 2032-2036.
220. Wei W., Wen J., Yang D., Du J., You J., Wang H. Catalyst-free direct arylsulfonylation of *N*-arylacrylamides with sulfinic acids: a convenient and efficient route to sulfonated oxindoles // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16, № 6. – C. 2988-2991.
221. Guo S. R., He W. M., Xiang J. N., Yuan Y. Q. Palladium-catalyzed thiolation of alkanes and ethers with arylsulfonyl hydrazides // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 62. – C. 8578-8581.
222. Zhang L., Chen S., Gao Y., Zhang P., Wu Y., Tang G., Zhao Y. *tert*-Butyl hydroperoxide mediated cascade synthesis of 3-arylsulfonylquinolines // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 6. – C. 1286-1289.
223. Xiao F., Chen H., Xie H., Chen S., Yang L., Deng G. J. Iodine-catalyzed regioselective 2-sulfonylation of indoles with sodium sulfinates // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 1. – C. 50-53.
224. Qiu J. K., Hao W. J., Wang D. C., Wei P., Sun J., Jiang B., Tu S. J. Selective sulfonylation and diazotization of indoles // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 94. – C. 14782-14785.
225. Wei W., Wen J., Yang D., Guo M., Wang Y., You J., Wang H. Direct and metal-free arylsulfonylation of alkynes with sulfonylhydrazides for the construction of 3-sulfonated coumarins // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 4. – C. 768-771.
226. Gligorich K. M., Sigman M. S. Recent advancements and challenges of palladium(II)-catalyzed oxidation reactions with molecular oxygen as the sole oxidant // *Chemical Communications*. – 2009. – № 26. – C. 3854-3867.
227. Shi Z., Zhang C., Tang C., Jiao N. Recent advances in transition-metal catalyzed reactions using molecular oxygen as the oxidant // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – T. 41, № 8. – C. 3381-3430.
228. Campbell A. N., Stahl S. S. Overcoming the "oxidant problem": strategies to use O<sub>2</sub> as the oxidant in organometallic C-H oxidation reactions catalyzed by Pd (and Cu) // *Accounts of Chemical Research*. – 2012. – T. 45, № 6. – C. 851-863.
229. Anderson L. C., MacNaughton N. W. The mechanism of the catalytic reduction of some carbonyl compounds // *Journal of the American Chemical Society*. – 1942. – T. 64, № 6. – C. 1456-1459.

230. Barnes R., Graham J., Taylor M. Reduction of carbonyl compounds with pyridine borane // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1958. – T. 23, № 10. – C. 1561-1562.
231. Chakraborty S., Bhattacharya P., Dai H., Guan H. Nickel and iron pincer complexes as catalysts for the reduction of carbonyl compounds // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – T. 48, № 7. – C. 1995-2003.
232. Taniguchi T., Sugiura Y., Zaimoku H., Ishibashi H. Iron-catalyzed oxidative addition of alkoxy carbonyl radicals to alkenes with carbazates and air // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49, № 52. – C. 10154-10157.
233. Li X., Xu X., Zhou C. Tetrabutylammonium iodide catalyzed allylic sulfonylation of alpha-methyl styrene derivatives with sulfonylhydrazides // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 100. – C. 12240-12242.
234. Wei W., Liu C., Yang D., Wen J., You J., Suo Y., Wang H. Copper-catalyzed direct oxysulfonylation of alkenes with dioxygen and sulfonylhydrazides leading to beta-ketosulfones // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 87. – C. 10239-10241.
235. Wen J., Wei W., Xue S., Yang D., Lou Y., Gao C., Wang H. Metal-free oxidative spirocyclization of alkynes with sulfonylhydrazides leading to 3-sulfonated azaspiro[4,5]trienones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 10. – C. 4966-4972.
236. Sharma V. K., Millero F. J. Oxidation of copper( I) in seawater // *Environmental Science & Technology*. – 1988. – T. 22, № 7. – C. 768-771.
237. Voelker B. M., Sedlak D. L., Zafiriou O. C. Chemistry of superoxide radical in seawater: reactions with organic Cu complexes // *Environmental Science & Technology*. – 2000. – T. 34, № 6. – C. 1036-1042.
238. González-Dávila M., Santana-Casiano J. M., González A. G., Pérez N., Millero F. J. Oxidation of copper(I) in seawater at nanomolar levels // *Marine Chemistry*. – 2009. – T. 115, № 1-2. – C. 118-124.
239. Yuan X., Pham A. N., Xing G., Rose A. L., Waite T. D. Effects of pH, chloride, and bicarbonate on Cu(I) oxidation kinetics at circumneutral pH // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – T. 46, № 3. – C. 1527-1535.
240. Zhou P., Zhang J., Zhang Y., Liu Y., Liang J., Liu B., Zhang W. Generation of hydrogen peroxide and hydroxyl radical resulting from oxygen-dependent oxidation of L-ascorbic acid *via* copper redox-catalyzed reactions // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6, № 45. – C. 38541-38547.
241. Filson G. W., Walton J. H. The autoxidation of stannous and cuprous chlorides by air // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1931. – T. 36, № 2. – C. 740-749.
242. Henry P. M. Oxidation of cuprous chloride by oxygen in glacial acetic acid // *Inorganic Chemistry*. – 1966. – T. 5, № 4. – C. 688-689.

243. Jhaveri A. S., Sharma M. M. Kinetics of absorption of oxygen in aqueous solutions of cuprous chloride // *Chemical Engineering Science*, – 1967. – T. 22. – C. 1-6.
244. Gray R. D. The kinetics of oxidation of copper (I) by molecular oxygen in perchloric acid-acetonitrile solutions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1969. – T. 91, № 1. – C. 56-62.
245. Taniguchi T., Zaimoku H., Ishibashi H. A mild oxidative aryl radical addition into alkenes by aerobic oxidation of arylhydrazines // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – T. 17, № 15. – C. 4307-4312.
246. Kharasch M., Fono A. Communications - A Modification of Free Radical Reactions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1958. – T. 23, № 2. – C. 324.
247. Kharasch M. S., Fono A. New metal salt-induced homolytic reactions. II. modification of free radical reactions by copper salts // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – T. 24, № 5. – C. 606-614.
248. Kharasch M. S., Sosnovsky G., Yang N. C. Reactions of *t*-butyl peresters. I. The reaction of peresters with olefins // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – T. 81, № 21. – C. 5819-5824.
249. Sosnovsky G., Yang N. C. Reactions of *t*-butyl peresters. II. The reactions of peresters with compounds containing activated hydrogens // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1960. – T. 25, № 6. – C. 899-903.
250. Kochi J. K. The copper salt catalyzed peroxide reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1961. – T. 83, № 14. – C. 3162-3163.
251. Kochi J. K. The decomposition of peroxides catalyzed by copper compounds and the oxidation of alkyl radicals by cupric salts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – T. 85, № 13. – C. 1958-1968.
252. Oh S. H., Malpani Y. R., Ha N., Jung Y. S., Han S. B. Vicinal difunctionalization of alkenes: chlorotrifluoromethylation with  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  by photoredox catalysis // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 5. – C. 1310-1313.
253. Sun K., Lv Y., Zhu Z., Jiang Y., Qi J., Wu H., Zhang Z., Zhang G., Wang X. A convenient access to  $\beta$ -iodo sulfone by the iodine-mediated iodosulfonylation of alkenes // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 63. – C. 50701-50704.
254. Zhou S. F., Li D. P., Liu K., Zou J. P., Asekun O. T. Direct radical acetoxyphosphorylation of styrenes mediated by manganese(III) // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 2. – C. 1214-1220.
255. Lucas H. R., Li L., Sarjeant A. A., Vance M. A., Solomon E. I., Karlin K. D. Toluene and ethylbenzene aliphatic C-H bond oxidations initiated by a dicopper(II)- $\mu$ -1,2-peroxo complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 9. – C. 3230-3245.

256. Lim S., Ji M., Wang X., Lee C., Jang H.-Y. Copper-catalyzed cross-coupling of thiols, alcohols, and oxygen for the synthesis of esters // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 2015, № 3. – C. 591-595.
257. Catir M., Kilic H., Nardello-Rataj V., Aubry J. M., Kazaz C. Singlet oxygen generation from [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene and hydrogen peroxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – T. 74, № 12. – C. 4560-4564.
258. Nakano M., Takayama K., Shimizu Y., Tsuji Y., Inaba H., Migita T. Spectroscopic evidence for the generation of singlet oxygen in self-reaction of sec-peroxy radicals // *Journal of the American Chemical Society*. – 1976. – T. 98, № 7. – C. 1974-1975.
259. Curti C., Laget M., Carle A. O., Gellis A., Vanelle P. Rapid synthesis of sulfone derivatives as potential anti-infectious agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2007. – T. 42, № 6. – C. 880-884.
260. Joshi Y. C., Saingar S., Kavita K., Joshi P., Kumar R. Silica sulfuric acid as a mild and efficient reagent for the synthesis of 1,4-diazepine and 1,5-benzodiazepine derivatives // *Journal of the Korean Chemical Society*. – 2011. – T. 55, № 4. – C. 638-643.
261. Eweas A. F., Allam G., Abuelsaad A. S., AH A. L., Maghrabi I. A. Design, synthesis, anti-schistosomal activity and molecular docking of novel 8-hydroxyquinoline-5-sufonyl 1,4-diazepine derivatives // *Bioorganic Chemistry*. – 2013. – T. 46. – C. 17-25.
262. Yang H., Carter R. G., Zakharov L. N. Enantioselective total synthesis of lycopodine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 29. – C. 9238-9239.
263. Markitanov Y. M., Timoshenko V. M., Shermolovich Y. G.  $\beta$ -Keto sulfones: preparation and application in organic synthesis // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2013. – T. 35, № 2. – C. 188-236.
264. Saraiva M. T., Costa G. P., Seus N., Schumacher R. F., Perin G., Paixao M. W., Luque R., Alves D. Room-temperature organocatalytic cycloaddition of azides with beta-keto sulfones: toward sulfonyl-1,2,3-triazoles // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 24. – C. 6206-6209.
265. Fan A.-L., Cao S., Zhang Z. A new approach for the synthesis of some 1,4-benzoxathiin 4,4-dioxide derivatives // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1997. – T. 34, № 6. – C. 1657-1660.
266. Zweifel T., Nielsen M., Overgaard J., Jacobsen C. B., Jørgensen K. A. Practical Synthesis of  $\beta$ -carbonyl phenyltetrazolesulfones and investigations of their reactivities in organocatalysis // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 2011, № 1. – C. 47-52.
267. Trost B. M., Curran D. P. Chemoselective oxidation of sulfides to sulfones with potassium hydrogen persulfate // *Tetrahedron Letters*. – 1981. – T. 22, № 14. – C. 1287-1290.
268. Vennstra G. E., Zwaneburg B. An improved synthesis of sulfones using tetrabutyl-ammonium sulfinates // *Synthesis*. – 1975. – T. 1975, № 08. – C. 519-520.

269. Wildeman J., Van Leusen A. M. Convenient alternative synthesis of sulfones in aprotic medium using phase-transfer catalysis // *Synthesis*. – 1979. – T. 1979, № 09. – C. 733-734.
270. Xie Y.-Y., Chen Z.-C. Hypervalent Iodine in Synthesis. 66. *One-pot* preparation of  $\beta$ -keto sulfones by reaction of ketones, [hydroxy(tosyloxy) iodo] benzene, and sodium sulfinates // *Synthetic Communications*. – 2001. – T. 31, № 20. – C. 3145-3149.
271. Kumar D., Sundaree S., Rao V. S., Varma R. S. A facile *one-pot* synthesis of  $\beta$ -keto sulfones from ketones under solvent-free conditions // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – T. 47, № 25. – C. 4197-4199.
272. Katritzky A. R., Abdel-Fattah A. A., Wang M. Efficient conversion of sulfones into beta-keto sulfones by *N*-acylbenzotriazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – T. 68, № 4. – C. 1443-1446.
273. Vega J. A., Alajarín R., Vaquero J. J., Alvarez-Builla J. Synthesis and reactivity of *N*-alkyl-2-oxoalkanesulfonamides // *Tetrahedron*. – 1998. – T. 54, № 14. – C. 3589-3606.
274. Singh A. K., Chawla R., Yadav L. D. S. Aerobic oxysulfonylation of alkynes in aqueous media: highly selective access to  $\beta$ -keto sulfones // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – T. 55, № 17. – C. 2845-2848.
275. Liu C., Ding L., Guo G., Liu W. Oxysulfonylation of alkenes with sulfonyl hydrazides under transition-metal-free conditions // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 2016, № 5. – C. 910-912.
276. Yadav V. K., Srivastava V. P., Yadav L. D. S. Molecular iodine mediated oxidative coupling of enol acetates with sodium sulfinates leading to  $\beta$ -keto sulfones // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – T. 57, № 21. – C. 2236-2238.
277. Tang Y., Fan Y., Gao H., Li X., Xu X. Synthesis of  $\beta$ -keto-sulfones *via* metal-free TBAI/TBHP mediated oxidative cross-coupling of vinyl acetates with sulfonylhydrazides // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 41. – C. 5616-5618.
278. Yadav L., Yadav V., Srivastava V. Iron-catalyzed oxidative sulfonylation of enol acetates: an environmentally benign approach to  $\beta$ -keto sulfones // *Synlett*. – 2015. – T. 27, № 03. – C. 427-431.
279. Gao W.-C., Zhao J.-J., Chang H.-H., Li X., Liu Q., Wei W.-L. Iodine-catalysed  $sp^3$  C–H sulfonylation to form  $\beta$ -dicarbonyl sulfones with sodium sulfinates // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4, № 90. – C. 49329-49332.
280. Gao W.-C., Zhao J.-J., Hu F., Chang H.-H., Li X., Wei W.-L.  $I_2$ -mediated sulfonylation and  $Na_2SO_3$ -mediated deacylation: a general protocol for the synthesis of  $\beta$ -keto sulfones and  $\beta$ -dicarbonyl sulfones // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 32. – C. 25222-25228.
281. Han F., Su B., Song P., Wang Y., Jia L., Xun S., Hu M., Zou L. *N*-bromosuccinimide mediated decarboxylative sulfonylation of  $\beta$ -keto acids with sodium sulfinates toward  $\beta$ -keto sulfones:

- Evaluation of human carboxylesterase 1 activity // *Tetrahedron*. – 2018. – T. 74, № 40. – C. 5908-5913.
282. Katrun P., Songsichan T., Soorukram D., Pohmakotr M., Reutrakul V., Kuhakarn C. *o*-Iodoxybenzoic Acid (IBX)–iodine mediated *one-pot* deacylative sulfonylation of 1,3-dicarbonyl compounds: a synthesis of  $\beta$ -carbonyl sulfones // *Synthesis*. – 2016. – T. 49, № 05. – C. 1109-1121.
283. Pan X.-J., Gao J., Yuan G.-Q. An efficient electrochemical synthesis of  $\beta$ -keto sulfones from sulfinates and 1,3-dicarbonyl compounds // *Tetrahedron*. – 2015. – T. 71, № 34. – C. 5525-5530.
284. Zeng K., Chen L., Chen Y., Liu Y. P., Zhou Y. B., Au C. T., Yin S. F. Iron(III) chloride-mediated regio- and stereoselective chlorosulfonylation of alkynes and alkenes with sodium sulfinates // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2017. – T. 359, № 5. – C. 841-847.
285. Zhang N., Yang D., Wei W., Yuan L., Cao Y., Wang H. Metal-free iodine-mediated synthesis of vinyl sulfones at room temperature using water as solvent // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 46. – C. 37013-37017.
286. Nair V., Augustine A., Suja T. D. CAN-mediated reaction of aryl sulfinates with alkenes and alkynes: synthesis of vinyl sulfones,  $\beta$ -iodovinyl sulfones and acetylenic sulfones // *Synthesis*. – 2002. – T. 2002, № 15. – C. 2259-2265.
287. Taniguchi N. Aerobic nickel-catalyzed hydroxysulfonylation of alkenes using sodium sulfinates // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 15. – C. 7797-802.
288. Xiong Y., Sun Y., Zhang G. Copper-catalyzed synthesis of beta-azido sulfonates or fluorinated alkanes: divergent reactivity of sodium sulfinates // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 19. – C. 6250-6254.
289. Terent'ev A. O., Krylov I. B., Timofeev V. P., Starikova Z. A., Merkulova V. M., Ilovaisky A. I., Nikishin G. I. Oxidative C-O cross-coupling of 1,3-dicarbonyl compounds and their heteroanalogues with *N*-substituted hydroxamic acids and *N*-hydroxyimides // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2013. – T. 355, № 11-12. – C. 2375-2390.
290. Krylov I. B., Terent'ev A. O., Timofeev V. P., Shelimov B. N., Novikov R. A., Merkulova V. M., Nikishin G. I. Iminoxyl radical-based strategy for intermolecular C-O bond formation: cross-dehydrogenative coupling of 1,3-dicarbonyl compounds with oximes // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2014. – T. 356, № 10. – C. 2266-2280.
291. Wang S., Yu Y., Chen X., Zhu H., Du P., Liu G., Lou L., Li H., Wang W. FeCl<sub>3</sub>-catalyzed selective acylation of amines with 1,3-diketones *via* C–C bond cleavage // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 23. – C. 3093-3096.
292. Shen G., Zhou H., Sui Y., Liu Q., Zou K. FeCl<sub>3</sub>-catalyzed tandem condensation/intramolecular nucleophilic addition/C–C bond cleavage: a concise synthesis of 2-substitued quinazolinones from 2-

- aminobenzamides and 1,3-diketones in aqueous media // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – T. 57, № 5. – C. 587-590.
293. Wu Q., Li Y., Wang C., Zhang J., Huang M., Kim J. K., Wu Y. 1,4-Refunctionalization of  $\beta$ -diketones to  $\gamma$ -keto nitriles *via* C–C single bond cleavage // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 5, № 16. – C. 2496-2500.
294. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Pirgach D. A., Demchuk D. V., Syroeshkin M. A., Nikishin G. I. Copper(i)-mediated synthesis of  $\beta$ -hydroxysulfones from styrenes and sulfonylhydrazides: an electrochemical mechanistic study // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6, № 96. – C. 93476-93485.
295. Wei W., Liu X., Yang D., Dong R., Cui Y., Yuan F., Wang H. Direct difunctionalization of alkenes with sulfinic acids and NBS leading to  $\beta$ -bromo sulfones // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 14. – C. 1808-1811.
296. Keshari T., Kapoor R., Yadav L. D. S. Silver-catalyzed denitrative sulfonylation of  $\beta$ -nitrostyrenes: a convenient approach to (E)-vinyl sulfones // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 2016, № 15. – C. 2695-2699.
297. Xue Q., Mao Z., Shi Y., Mao H., Cheng Y., Zhu C. Metal-free, *one-pot* highly selective synthesis of (E)-vinyl sulfones and sulfoxides *via* addition–oxidation of thiols with alkynes // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – T. 53, № 14. – C. 1851-1854.
298. Li X., Xu X., Shi X.  $I_2$ /TBHP-mediated reaction of sulfonylhydrazides with alkynes: synthesis of (E)- $\beta$ -iodovinyl sulfones // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – T. 54, № 24. – C. 3071-3074.
299. Yang Z., Hao W. J., Wang S. L., Zhang J. P., Jiang B., Li G., Tu S. J. Synthesis of Allenyl Sulfones *via* a TBHP/TBAI-mediated reaction of propargyl alcohols with sulfonyl hydrazides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 18. – C. 9224-9230.
300. Fan W., Su J., Shi D., Feng B. An efficient *one-pot*, three-component synthesis of vinyl sulfones *via* iodide-catalyzed radical alkenylation // *Tetrahedron*. – 2015. – T. 71, № 38. – C. 6740-6743.
301. Jiang Y., Xu K., Zeng C. Use of electrochemistry in the synthesis of heterocyclic structures // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118, № 9. – C. 4485-4540.
302. Mohle S., Zirbes M., Rodrigo E., Gieshoff T., Wiebe A., Waldvogel S. R. Modern electrochemical aspects for the synthesis of value-added organic products // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 21. – C. 6018-6041.
303. Liu K., Song C., Lei A. Recent advances in iodine mediated electrochemical oxidative cross-coupling // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2018. – T. 16, № 14. – C. 2375-2387.
304. Pletcher D., Green R. A., Brown R. C. D. Flow electrolysis cells for the synthetic organic chemistry laboratory // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118, № 9. – C. 4573-4591.
305. Wiebe A., Gieshoff T., Mohle S., Rodrigo E., Zirbes M., Waldvogel S. R. Electrifying organic synthesis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 20. – C. 5594-5619.

306. Cardoso D. S. P., Šljukić B., Santos D. M. F., Sequeira C. A. C. Organic Electrosynthesis: from laboratorial practice to industrial applications // *Organic Process Research & Development*. – 2017. – T. 21, № 9. – C. 1213-1226.
307. Yan M., Kawamata Y., Baran P. S. Synthetic organic electrochemical methods since 2000: on the verge of a renaissance // *Chemical Reviews*. – 2017. – T. 117, № 21. – C. 13230-13319.
308. Francke R., Little R. D. Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43, № 8. – C. 2492-521.
309. Karkas M. D. Electrochemical strategies for C-H functionalization and C-N bond formation // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – T. 47, № 15. – C. 5786-5865.
310. Ogibin Y. N., Elinson M. N., Nikishin G. I. Mediator oxidation systems in organic electrosynthesis // *Russian Chemical Reviews*. – 2009. – T. 78, № 2. – C. 89-140.
311. Schäfer H. J. Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry // *Comptes Rendus Chimie*. – 2011. – T. 14, № 7-8. – C. 745-765.
312. Chen J., Yan W. Q., Lam C. M., Zeng C. C., Hu L. M., Little R. D. Electrocatalytic aziridination of alkenes mediated by n-Bu<sub>4</sub>NI: a radical pathway // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 4. – C. 986-989.
313. Liang S., Zeng C. C., Tian H. Y., Sun B. G., Luo X. G., Ren F. Z. Electrochemically oxidative alpha-C-H functionalization of ketones: a cascade synthesis of alpha-amino ketones mediated by NH<sub>4</sub>I // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 23. – C. 11565-11573.
314. Du K. S., Huang J. M. Electrochemical synthesis of bisindolylmethanes from indoles and ethers // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 10. – C. 2911-2915.
315. Wu Z. J., Li S. R., Long H., Xu H. C. Electrochemical dehydrogenative cyclization of 1,3-dicarbonyl compounds // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 36. – C. 4601-4604.
316. Huang P., Wang P., Wang S., Tang S., Lei A. Electrochemical oxidative [4 + 2] annulation of tertiary anilines and alkenes for the synthesis of tetrahydroquinolines // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 21. – C. 4870-4874.
317. Li J., Huang W., Chen J., He L., Cheng X., Li G. Electrochemical Aziridination by Alkene Activation Using a Sulfamate as the Nitrogen Source // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 20. – C. 5695-5698.
318. Ye Z., Ding M., Wu Y., Li Y., Hua W., Zhang F. Electrochemical synthesis of 1,2,4-triazole-fused heterocycles // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 8. – C. 1732-1737.
319. Long H., Song J., Xu H.-C. Electrochemical synthesis of 7-membered carbocycles through cascade 5-exo-trig/7-endo-trig radical cyclization // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – T. 5, № 21. – C. 3129-3132.

320. Yang N., Yuan G. A multicomponent electrosynthesis of 1,5-disubstituted and 1-aryl 1,2,4-triazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 19. – C. 11963-11969.
321. Tao X. Z., Dai J. J., Zhou J., Xu J., Xu H. J. Electrochemical C-O bond formation: facile access to aromatic lactones // *Chemistry- A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 27. – C. 6932-6935.
322. Wang H., Zhang J., Tan J., Xin L., Li Y., Zhang S., Xu K. Electrosynthesis of trisubstituted 2-oxazolines *via* dehydrogenative cyclization of beta-amino arylketones // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 9. – C. 2505-2508.
323. Zhang L., Zhang Z., Zhang J., Li K., Mo F. Oxidant-free oxidation of C-H bonds by cathodic hydrogen evolution: a phosphonic Kolbe oxidation/cyclization process // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 17. – C. 3916-3920.
324. Terent'ev A. O., Mulina O. M., Pirgach D. A., Ilovaisky A. I., Syroeshkin M. A., Kapustina N. I., Nikishin G. I. Electrosynthesis of vinyl sulfones from alkenes and sulfonyl hydrazides mediated by KI: an electrochemical mechanistic study // *Tetrahedron*. – 2017. – T. 73, № 49. – C. 6871-6879.
325. Liang S., Zeng C.-C., Tian H.-Y., Sun B.-G., Luo X.-G., Ren F.-z. Redox active sodium iodide/recyclable heterogeneous solid acid: an efficient dual catalytic system for electrochemically oxidative  $\alpha$ -C-H thiocyanation and sulfenylation of ketones // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – T. 360, № 7. – C. 1444-1452.
326. Wang H.-B., Huang J.-M. Decarboxylative coupling of  $\alpha$ -keto acids with ortho-phenylenediamines promoted by an electrochemical method in aqueous media // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2016. – T. 358, № 12. – C. 1975-1981.
327. Jiang Y.-Y., Liang S., Zeng C.-C., Hu L.-M., Sun B.-G. Electrochemically initiated formation of sulfonyl radicals: synthesis of oxindoles *via* difunctionalization of acrylamides mediated by bromide ion // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 23. – C. 6311-6319.
328. Kang L.-S., Luo M.-H., Lam C. M., Hu L.-M., Little R. D., Zeng C.-C. Electrochemical C-H functionalization and subsequent C-S and C-N bond formation: paired electrosynthesis of 3-amino-2-thiocyanato- $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl derivatives mediated by bromide ions // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 13. – C. 3767-3774.
329. Wang P., Tang S., Huang P., Lei A. Electrocatalytic Oxidant-Free Dehydrogenative C-H/S-H Cross-Coupling // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56, № 11. – C. 3009-3013.
330. Feng M.-L., Xi L.-Y., Chen S.-Y., Yu X.-Q. Electrooxidative metal-free dehydrogenative  $\alpha$ -sulfenylation of 1*H*-indole with sodium sulfinates // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 2017, № 19. – C. 2746-2750.
331. Strekalova S. O., Khrizanforov M. N., Gryaznova T. V., Khrizanforova V. V., Budnikova Y. H. Electrochemical phosphorylation of coumarins catalyzed by transition metal complexes (Ni—Mn, Co—Mn) // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – T. 65, № 5. – C. 1295-1298.

332. Khrizanforova V. V., Kholin K. V., Khrizanforov M. N., Kadirov M. K., Budnikova Y. H. Electrooxidative CH/PH functionalization as a novel way to synthesize benzo[b]phosphole oxides mediated by catalytic amounts of silver acetate // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, № 2. – C. 930-935.
333. Budnikova Y. H., Dudkina Y. B. Progress of electrochemical C(sp<sup>2</sup>)-H phosphonation // *Phosphorus Sulfur Silicon and the Related Elements*. – 2019. – DOI: 10.1080/10426507.2018.1540480.
334. Rafiee M., Wang F., Hruszkewycz D. P., Stahl S. S. *N*-Hydroxyphthalimide-mediated electrochemical iodination of methylarenes and comparison to electron-transfer-initiated C-H functionalization // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 1. – C. 22-25.
335. Sheykhan M., Khani S., Abbasnia M., Shaabanzadeh S., Joafshan M. An approach to C–N activation: coupling of arenesulfonyl hydrazides and arenesulfonyl chlorides with *tert*-amines via a metal-, oxidant- and halogen-free anodic oxidation // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 24. – C. 5940-5948.
336. Siu J. C., Sauer G. S., Saha A., Macey R. L., Fu N., Chauvire T., Lancaster K. M., Lin S. electrochemical azidooxygenation of alkenes mediated by a TEMPO-N<sub>3</sub> charge-transfer complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 39. – C. 12511-12520.
337. Luo X., Ma X., Lebreux F., Marko I. E., Lam K. Electrochemical methoxymethylation of alcohols - a new, green and safe approach for the preparation of MOM ethers and other acetals // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 71. – C. 9969-9972.
338. Wang Y., Deng L., Mei H., Du B., Han J., Pan Y. Electrochemical oxidative radical oxysulfuration of styrene derivatives with thiols and nucleophilic oxygen sources // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 15. – C. 3444-3449.
339. Sharafi-Kolkeshvandi M., Nematollahi D., Pouladi F., Patoghi P. Electrochemical synthesis of some 2-aminobenzofuran-3-carbonitrile and 2-aminobenzofuran-3-carboxylate derivatives: product diversity by changing the applied current density // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, № 18. – C. 14876-14882.
340. Zhang X., Wang C., Jiang H., Sun L. A low-cost electrochemical thio- and selenocyanation strategy for electron-rich arenes under catalyst- and oxidant-free conditions // *RSC Advances*. – 2018. – T. 8, № 39. – C. 22042-22045.
341. Zhang X., Wang C., Jiang H., Sun L. Convenient synthesis of selenyl-indoles via iodide ion-catalyzed electrochemical C-H selenation // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 63. – C. 8781-8784.

342. Momeni S., Nematollahi D. Electrosynthesis of new quinone sulfonimide derivatives using a conventional batch and a new electrolyte-free flow cell // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 17. – C. 4036-4042.
343. Qian P., Yan Z., Zhou Z., Hu K., Wang J., Li Z., Zha Z., Wang Z. Electrocatalytic intermolecular C(sp<sup>3</sup>)-H/N-H coupling of methyl *N*-heteroaromatics with amines and amino acids: access to imidazo-fused *N*-heterocycles // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 20. – C. 6359-6363.
344. Ma X., Dewez D. F., Du L., Luo X., Marko I. E., Lam K. Synthesis of diketones, ketoesters, and tetraketones by electrochemical oxidative decarboxylation of malonic acid derivatives: application to the synthesis of cis-jasmone // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 19. – C. 12044-12055.
345. Mo Z.-Y., Swaroop T. R., Tong W., Zhang Y.-Z., Tang H.-T., Pan Y.-M., Sun H.-B., Chen Z.-F. Electrochemical sulfonylation of thiols with sulfonyl hydrazides: a metal- and oxidant-free protocol for the synthesis of thiosulfonates // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 19. – C. 4428-4432.
346. Ye Z., Wang F., Lib Y., Zhang F. Electrochemical synthesis of tetrazoles *via* metal- and oxidant-free [3 + 2] cycloaddition of azides with hydrazones // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 23. – C. 5271-5275.
347. Shchepochkin A. V., Chupakhin O. N., Charushin V. N., Petrosyan V. A. Direct nucleophilic functionalization of C(sp<sup>2</sup>)-H-bonds in arenes and hetarenes by electrochemical methods // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – T. 82, № 8. – C. 747-771.
348. Elinson M. N., Dorofeeva E. O., Vereshchagin A. N., Nikishin G. I. Electrochemical synthesis of cyclopropanes // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – T. 84, № 5. – C. 485-497.
349. Paddon C. A., Atobe M., Fuchigami T., He P., Watts P., Haswell S. J., Pritchard G. J., Bull S. D., Marken F. Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactor electrosyntheses // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – T. 36, № 6. – C. 617-634.
350. Nematollahi D., Habibi D., Rahmati M., Rafiee M. A facile electrochemical method for synthesis of new benzofuran derivatives // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – T. 69, № 7. – C. 2637-2640.
351. Mikhaylov D. Y., Budnikova Y. H. Fluoroalkylation of organic compounds // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – T. 82, № 9. – C. 835-864.
352. Scozzafava A., Owa T., Mastrolorenzo A., Supuran C. T. Anticancer and antiviral sulfonamides // *Current Medicinal Chemistry*. – 2003. – T. 10, № 11. – C. 925-953.
353. Supuran C. T., Casini A., Scozzafava A. Protease inhibitors of the sulfonamide type: anticancer, antiinflammatory, and antiviral agents // *Medicinal Research Reviews*. – 2003. – T. 23, № 5. – C. 535-558.

354. Roell D., Baniahmad A. The natural compounds atraric acid and *N*-butylbenzene-sulfonamide as antagonists of the human androgen receptor and inhibitors of prostate cancer cell growth // *Molecular and Cellular Endocrinology*. – 2011. – T. 332, № 1-2. – C. 1-8.
355. Ma M., Cheng Y., Xu Z., Xu P., Qu H., Fang Y., Xu T., Wen L. Evaluation of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers as drug carriers of anti-bacterial drugs using sulfamethoxazole (SMZ) as a model drug // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2007. – T. 42, № 1. – C. 93-98.
356. Chohan Z. H., Youssoufi M. H., Jarrahpour A., Ben Hadda T. Identification of antibacterial and antifungal pharmacophore sites for potent bacteria and fungi inhibition: indolenyl sulfonamide derivatives // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2010. – T. 45, № 3. – C. 1189-1199.
357. Reddy N. S., Mallireddigari M. R., Cosenza S., Gumireddy K., Bell S. C., Reddy E. P., Reddy M. V. Synthesis of new coumarin 3-(*N*-aryl) sulfonamides and their anticancer activity // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2004. – T. 14, № 15. – C. 4093-4097.
358. Natarajan A., Guo Y., Harbinski F., Fan Y.-H., Han Chen, Luus L., Diercks J., Aktas H., Chorev M., Halperin J. A. Novel arylsulfoanilide-oxindole hybrid as an anticancer agent that inhibits translation initiation // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2004. – T. 47, № 21. – C. 4979-4982.
359. Supuran C. T., Innocenti A., Mastrolorenzo A., Scozzafava A. Antiviral sulfonamide derivatives // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. – 2004. – T. 4, № 2. – C. 189-200.
360. Siddiqui N., Pandeya S. N., Khan S. A., Stables J., Rana A., Alam M., Arshad M. F., Bhat M. A. Synthesis and anticonvulsant activity of sulfonamide derivatives-hydrophobic domain // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2007. – T. 17, № 1. – C. 255-259.
361. McCormack P. L. Celecoxib: a review of its use for symptomatic relief in the treatment of osteoarthritis, rheumatoid arthritis and ankylosing spondylitis // *Drugs*. – 2011. – T. 71, № 18. – C. 2457-2489.
362. Stranix B. R., Lavallee J. F., Sevigny G., Yelle J., Perron V., LeBerre N., Herbart D., Wu J. J. Lysine sulfonamides as novel HIV-protease inhibitors: nepsilon-acyl aromatic alpha-amino acids // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2006. – T. 16, № 13. – C. 3459-3462.
363. Yuan W., Fearon K., Gelb M. H. Synthesis of sulfur-substituted phospholipid analogs as mechanistic probes of phospholipase-A2 catalysis // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – T. 54, № 4. – C. 906-910.
364. Chandrasekhar S., Mohapatra S. Neighbouring group assisted sulfonamide cleavage of Sharpless aminols under acetonation conditions // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – T. 39, № 7. – C. 695-698.
365. Lakrout S., K'Tir H., Amira A., Berredjem M., Aouf N.-E. A simple and eco-sustainable method for the sulfonylation of amines under microwave-assisted solvent-free conditions // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4, № 31. – C. 16027-16032.

366. Gioiello A., Rosatelli E., Teofrasti M., Filipponi P., Pellicciari R. Building a sulfonamide library by eco-friendly flow synthesis // *ACS Combinatorial Science*. – 2013. – T. 15, № 5. – C. 235-239.
367. Sridhar R., Srinivas B., Kumar V. P., Narender M., Rao K. R.  $\beta$ -Cyclodextrin-catalyzed monosulfonylation of amines and amino acids in water // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2007. – T. 349, № 11-12. – C. 1873-1876.
368. Harmata M., Zheng P., Huang C., Gomes M. G., Ying W., Rayanil K. O., Balan G., Calkins N. L. Expedient synthesis of sulfinamides from sulfonyl chlorides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72, № 2. – C. 683-685.
369. Shi F., Man Kin Tse, Zhou S., Pohl M.-M., Radnik J., Hubner S., Jahnisch K., Bruckner A., Beller M. Green and efficient synthesis of sulfonamides catalyzed by nano-Ru/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 5. – C. 1775-1779.
370. Zhu M., Fujita K., Yamaguchi R. Simple and versatile catalytic system for *N*-alkylation of sulfonamides with various alcohols // *Organic Letters*. – 2010. – T. 12, № 6. – C. 1336-1339.
371. Cui X., Shi F., Zhang Y., Deng Y. Fe(II)-catalyzed *N*-alkylation of sulfonamides with benzylic alcohols // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – T. 51, № 15. – C. 2048-2051.
372. Watson A. J., Maxwell A. C., Williams J. M. Borrowing hydrogen methodology for amine synthesis under solvent-free microwave conditions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 76, № 7. – C. 2328-2331.
373. Yin J., Buchwald S. L. Palladium-catalyzed intermolecular coupling of aryl halides and amides // *Organic Letters*. – 2000. – T. 2, № 8. – C. 1101-1104.
374. Yin J., Buchwald S. L. Pd-catalyzed intermolecular amidation of aryl halides: the discovery that Xantphos can be trans-chelating in a palladium complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – T. 124, № 21. – C. 6043-6048.
375. He H., Wu Y.-J. Copper-catalyzed *N*-arylation of sulfonamides with aryl bromides and iodides using microwave heating // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – T. 44, № 16. – C. 3385-3386.
376. Lam P. Y. S., Vincent G., Clark C. G., Deudon S., Jadhav P. K. Copper-catalyzed general C-N and C-O bond cross-coupling with arylboronic acid // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – T. 42, № 20. – C. 3415-3418.
377. Kantam M. L., Neelima B., Reddy C. V., Neeraja V. *N*-Arylation of imidazoles, imides, amines, amides and sulfonamides with boronic acids using a recyclable Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O/[bmim][BF<sub>4</sub>] system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – T. 249, № 1-2. – C. 201-206.
378. Kalita B., Lamar A. A., Nicholas K. M. Hydrous zinc halide-catalyzed aminosulfonation of hydrocarbons // *Chemical Communications*. – 2008. – № 36. – C. 4291-4293.

379. Powell D. A., Fan H. Copper-catalyzed amination of primary benzylic C-H bonds with primary and secondary sulfonamides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – T. 75, № 8. – C. 2726-2729.
380. Frankel B. A., Bentley M., Kruger R. G., McCafferty D. G. Vinyl Sulfones: inhibitors of SrtA, a transpeptidase required for cell wall protein anchoring and virulence in *Staphylococcus aureus* // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126. – C. 3404-3405.
381. Dunny E., Doherty W., Evans P., Malthouse J. P., Nolan D., Knox A. J. Vinyl sulfone-based peptidomimetics as anti-trypanosomal agents: design, synthesis, biological and computational evaluation // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2013. – T. 56, № 17. – C. 6638-6650.
382. Meadows D. C., Sanchez T., Neamati N., North T. W., Gervay-Hague J. Ring substituent effects on biological activity of vinyl sulfones as inhibitors of HIV-1 // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2007. – T. 15, № 2. – C. 1127-1137.
383. Woo S. Y., Kim J. H., Moon M. K., Han S. H., Yeon S. K., Choi J. W., Jang B. K., Song H. J., Kang Y. G., Kim J. W., Lee J., Kim D. J., Hwang O., Park K. D. Discovery of vinyl sulfones as a novel class of neuroprotective agents toward Parkinson's disease therapy // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – T. 57, № 4. – C. 1473-1487.
384. Sulzer-Mosse S., Alexakis A., Mareda J., Bollot G., Bernardinelli G., Filinchuk Y. Enantioselective organocatalytic conjugate addition of aldehydes to vinyl sulfones and vinyl phosphonates as challenging Michael acceptors // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – T. 15, № 13. – C. 3204-3220.
385. Zhu Q., Lu Y. Enantioselective conjugate addition of nitroalkanes to vinyl sulfone: an organocatalytic access to chiral amines // *Organic Letters*. – 2009. – T. 11, № 8. – C. 1721-1724.
386. Arjona O., Menchaca R., Plumet J. Synthesis of the cyclohexan subunit of baconipyrones A and B from furan // *Organic Letters*. – 2001. – T. 3, № 1. – C. 107-109.
387. Wardrop D. J., Fritz J. Total synthesis of (+/-)-magnofargesin // *Organic Letters*. – 2006. – T. 8, № 17. – C. 3659-3662.
388. Popoff I. C., Dever J. L., Leader G. R.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated sulfones *via* phosphonate carbanions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1969. – T. 34, № 4. – C. 1128-1130.
389. Chodroff S., Whitmore W. F. The Preparation of Unsaturated Sulfones by Condensation Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – T. 72, № 3. – C. 1073-1076.
390. Hopkins P. B., Fuchs P. L. Chlorosulfonylation-dehydrochlorination reactions. New and improved methodology for the synthesis of unsaturated aryl sulfides and aryl sulfones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1978. – T. 43, № 6. – C. 1208-1217.
391. Gancarz R. A., Kice J. L. Photodecomposition of selenosulfonates and their facile photoaddition to alkenes // *Tetrahedron Letters*. – 1980. – T. 21, № 43. – C. 4155-4158.

392. Fang Y., Luo Z., Xu X. Recent advances in the synthesis of vinyl sulfones // RSC Advances. – 2016. – T. 6, № 64. – C. 59661-59676.
393. Das B., Lingaiah M., Damodar K., Bhunia N. An efficient synthesis of vinyl sulfones from alkenes and aryl sulfinates // Synthesis. – 2011. – T. 2011, № 18. – C. 2941-2944.
394. Tang S., Wu Y., Liao W., Bai R., Liu C., Lei A. Revealing the metal-like behavior of iodine: an iodide-catalysed radical oxidative alkenylation // Chemical Communications. – 2014. – T. 50, № 34. – C. 4496-4499.
395. Li X., Xu Y., Wu W., Jiang C., Qi C., Jiang H. Copper-catalyzed aerobic oxidative N-S bond functionalization for C-S bond formation: regio- and stereoselective synthesis of sulfones and thioethers // Chemistry - A European Journal. – 2014. – T. 20, № 26. – C. 7911-7915.
396. Sawangphon T., Katrun P., Chaisiwamongkhon K., Pohmakotr M., Reutrakul V., Jaipetch T., Soorukram D., Kuhakarn C. An improved synthesis of vinyl- and  $\beta$ -iodovinyl sulfones by a molecular iodine-mediated *one-pot* iodosulfonation-dehydroiodination reaction // Synthetic Communications. – 2013. – T. 43, № 12. – C. 1692-1707.
397. Xu Y., Zhao J., Tang X., Wu W., Jiang H. Chemoselective synthesis of unsymmetrical internal alkynes or vinyl sulfones *via* palladium-catalyzed cross-coupling reaction of sodium sulfinates with alkynes // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2014. – T. 356, № 9. – C. 2029-2039.
398. Rong G., Mao J., Yan H., Zheng Y., Zhang G. Iron/Copper co-catalyzed synthesis of vinyl sulfones from sulfonyl hydrazides and alkyne derivatives // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – T. 80, № 9. – C. 4697-4703.
399. Rong G., Mao J., Yan H., Zheng Y., Zhang G. Phosphoric acid-mediated synthesis of vinyl sulfones through decarboxylative coupling reactions of sodium sulfinates with phenylpropionic acids // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – T. 80, № 15. – C. 7652-7657.
400. Luo Y.-C., Pan X.-J., Yuan G.-Q. An efficient electrochemical synthesis of vinyl sulfones from sodium sulfinates and olefins // Tetrahedron. – 2015. – T. 71, № 14. – C. 2119-2123.
401. Qian P., Bi M., Su J., Zha Z., Wang Z. Electrosynthesis of (E)-vinyl sulfones directly from cinnamic acids and sodium sulfinates *via* decarboxylative sulfono functionalization // The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – T. 81, № 11. – C. 4876-4882.
402. Huang H., Yuan G., Li X., Jiang H. Electrochemical synthesis of amides: direct transformation of methyl ketones with formamides // Tetrahedron Letters. – 2013. – T. 54, № 52. – C. 7156-7159.
403. Gao X., Yuan G., Chen H., Jiang H., Li Y., Qi C. Efficient conversion of CO<sub>2</sub> with olefins into cyclic carbonates *via* a synergistic action of I<sub>2</sub> and base electrochemically generated *in situ* // Electrochemistry Communications. – 2013. – T. 34. – C. 242-245.

404. Yuan G., Zhu Z., Gao X., Jiang H. Electrochemically promoted synthesis of polysubstituted oxazoles from  $\beta$ -diketone derivatives and benzylamines under mild conditions // RSC Advances. – 2014. – T. 4, № 46. – C. 24300-24303.
405. Qu Q., Gao X., Gao J., Yuan G. A highly efficient electrochemical route for the conversion of aldehydes to nitriles // Science China Chemistry. – 2015. – T. 58, № 4. – C. 747-750.
406. Liang S., Zeng C.-C., Luo X.-G., Ren F.-Z., Tian H.-Y., Sun B.-G., Little R. D. Electrochemically catalyzed amino-oxygenation of styrenes:  $n\text{-Bu}_4\text{NI}$  induced C–N followed by a C–O bond formation cascade for the synthesis of indolines // Green Chemistry. – 2016. – T. 18, № 7. – C. 2222-2230.
407. Emmanuvel L., Shukla R. K., Sudalai A., Gurunath S., Sivaram S.  $\text{NaIO}_4/\text{KI}/\text{NaCl}$ : a new reagent system for iodination of activated aromatics through *in situ* generation of iodine monochloride // Tetrahedron Letters. – 2006. – T. 47, № 28. – C. 4793-4796.
408. Li W.-C., Zeng C.-C., Hu L.-M., Tian H.-Y., Little R. D. Efficient indirect electrochemical synthesis of 2-substituted benzoxazoles using sodium iodide as mediator // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2013. – T. 355, № 14-15. – C. 2884-2890.
409. Jackson E. L. Periodic Acid Oxidation // Organic Reactions. – 2011. – T. 2, № 8. – C. 341-375.
410. Mehlretter C. L. Electrolytic production of alkali salts of iodic acid // Патент США № 2,770,589. – 1956.
411. Mehlretter C. L. Electrolytic process for making periodic acid solutions // Патент США № 2,830,941. – 1958.
412. Aiya Y., Fujii S., Sugino K., Shirai K. Improved electrolytic processes for the production of iodic acid, periodic acid, and their salts using a special lead dioxide anode // Journal of The Electrochemical Society. – 1962. – T. 109, № 5. – C. 419-424.
413. Yamada S., Morizono D., Yamamoto K. Mild oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids and esters: alkaline iodine oxidation revisited // Tetrahedron Letters. – 1992. – T. 33, № 30. – C. 4329-4332.
414. Testa A. C., Reinmuth W. H. Mechanism of *o*-nitrophenol reduction by chronopotentiometry // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – T. 83, № 4. – C. 784-786.
415. Alberts G. S., Shain I. Electrochemical study of kinetics of a chemical reaction coupled between two charge transfer reactions. potentiostatic reduction of *p*-nitrosophenol // Analytical Chemistry. – 1963. – T. 35, № 12. – C. 1859-1866.
416. Hawley M. D., Feldberg S. W. Nuances of the ECE mechanism. I. Development of the theoretical relationships for chronoamperometry // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – T. 70, № 11. – C. 3459-3464.

417. Houmam A., Hamed E. M. Application of the dissociative electron transfer theory and its extension to the case of in-cage interactions in the electrochemical reduction of arene sulfonyl chlorides // *Phys Chem Chem Phys.* – 2012. – T. 14, № 1. – C. 113-124.
418. Kariya A., Yamaguchi T., Nobuta T., Tada N., Miura T., Itoh A. Molecular-iodine-catalyzed aerobic oxidative synthesis of  $\beta$ -hydroxy sulfones from alkenes // *RSC Advances.* – 2014. – T. 4, № 25. – C. 13191-13194.
419. Meyer A. U., Jäger S., Prasad Hari D., König B. visible light-mediated metal-free synthesis of vinyl sulfones from aryl sulfinates // *Advanced Synthesis & Catalysis.* – 2015. – T. 357, № 9. – C. 2050-2054.
420. Meng L., Su J., Zha Z., Zhang L., Zhang Z., Wang Z. Direct electrosynthesis of ketones from benzylic methylenes by electrooxidative C-H activation // *Chemistry - A European Journal.* – 2013. – T. 19, № 18. – C. 5542-5545.
421. Mao R., Yuan Z., Zhang R., Ding Y., Fan X., Wu J. A copper(ii)-catalyzed three-component reaction of aryldiazonium tetrafluoroborates, sulfur dioxide, with alkenes // *Organic Chemistry Frontiers.* – 2016. – T. 3, № 11. – C. 1498-1502.
422. Zefirov N. S., Zyk N. V., Beloglazkina E. K., Kutateladze A. G. Thiosulfonates: synthesis, reactions and practical applications // *Sulfur reports.* – 1993. – T. 14, № 1. – C. 223-240.
423. Löwig C., Weidmann S. Über die Zersetzungsproducte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan gebildet werden // *Pogg. Ann.* – 1840. – T. 49, № 2. – C. 323-340.
424. Reddy R. J., Shankar A., Waheed M., Nanubolu J. B. Metal-free, highly regioselective sulfonylation of NH-1,2,3-triazoles with sodium sulfinates and thiosulfonates // *Tetrahedron Letters.* – 2018. – T. 59, № 21. – C. 2014-2017.
425. Son S., Shyam P. K., Park H., Jeong I., Jang H.-Y. Complementary strategy for regioselective synthesis of diverse  $\beta$ -hydroxysulfones from thiosulfonates // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2018. – T. 2018, № 25. – C. 3365-3371.
426. Ravi C., Joshi A., Adimurthy S. C3-Sulfonylation of *N*-heteroarenes in water under catalyst-free conditions // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – T. 2017, № 25. – C. 3646-3651.
427. Parsons T. F., Buckman J. D., Pearson D. E., Field L. Organic Disulfides and Related Substances. XIV. Aspects of the Reaction of Thiolsulfonates with Thiols<sup>1a,c</sup> // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1965. – T. 30, № 6. – C. 1923-1926.
428. Fujiki K., Yoshida E. A New Preparative method of thiocyanates by the solid state thiosulfonate/cyanide reaction // *Synthetic Communications.* – 2007. – T. 29, № 19. – C. 3289-3294.
429. Kim S., Kim S., Otsuka N., Ryu I. Tin-free radical carbonylation: thiol ester synthesis using alkyl allyl sulfone precursors, phenyl benzenethiosulfonate, and CO // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2005. – T. 44, № 38. – C. 6183-6186.

430. Kanemoto K., Sugimura Y., Shimizu S., Yoshida S., Hosoya T. Rhodium-catalyzed odorless synthesis of diaryl sulfides from borylarenes and *S*-aryl thiosulfonates // *Chemical Communications*. – 2017. – T. 53, № 77. – C. 10640-10643.
431. Kong W., Yu C., An H., Song Q. Copper-catalyzed intermolecular reductive radical difluoroalkylation-thiolation of aryl alkenes // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 16. – C. 4975-4978.
432. Weidner J. P., Block S. S. Alkyl and aryl thiosulfonates // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1964. – T. 7, № 5. – C. 671-673.
433. Civelek H. S., Weintraub P. G. Effects of bensultap on larval serpentine leafminers, *Liriomyza tirfolii* (Burgess) (Diptera: Agromyzidae), in tomatoes // *Crop Protection*. – 2003. – T. 22, № 3. – C. 479-483.
434. Baerlocher F. J., Baerlocher M. O., Chaulk C. L., Langler R. F., MacQuarrie S. L. Antifungal thiosulfonates: potency with some selectivity // *Australian Journal of Chemistry*. – 2000. – T. 53, № 5. – C. 399-402.
435. Uneme H., Mitsudera H., Yamada J., Kamikado T., Kono Y., Manabe Y., Numata M. Synthesis and biological activity of the functional derivatives of 3- and 4-(dimethyl-aminomethyl)-1,2-dithiolanes // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. – 2014. – T. 56, № 10. – C. 1623-1631.
436. Lehto E., Shirley D. Isolation of a thiosulfonate from reaction of lithium aluminum hydride and a sulfonyl chloride // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1957. – T. 22, № 10. – C. 1254-1255.
437. Palumbo G., Caputo R. A facile way to thiosulfonic *S*-esters // *Synthesis*. – 1981. – T. 1981, № 11. – C. 888-890.
438. Zheng Y., Qing F.-L., Huang Y., Xu X.-H. Tunable and practical synthesis of thiosulfonates and disulfides from sulfonyl chlorides in the presence of tetrabutylammonium iodide // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2016. – T. 358, № 21. – C. 3477-3481.
439. Zhao X., Liu T.-X., Zhang G. Synthesis of thiosulfonates *via* CuI-catalyzed reductive coupling of arenesulfonyl chlorides using Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> or NaHSO<sub>3</sub> as reductants // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 6, № 6. – C. 677-681.
440. Field L., Parsons T. F. Organic disulfides and related substances. XIII. Oxidation of some aryl disulfides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – T. 30, № 2. – C. 657-659.
441. Cai M.-T., Lv G.-S., Chen J.-X., Gao W.-X., Ding J.-C., Wu H.-Y. CAN/I<sub>2</sub>-catalyzed chemoselective synthesis of thiosulfonates by oxidation of disulfides or thiols // *Chemistry Letters*. – 2010. – T. 39, № 4. – C. 368-369.
442. Arterburn J. B., Perry M. C., Nelson S. L., Dible B. R., Holguin M. S. Rhenium-catalyzed oxidation of thiols and disulfides with sulfoxides // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – T. 119, № 39. – C. 9309-9310.

443. Luu T. X. T., Nguyen T.-T. T., Le T. N., Spanget-Larsen J., Duus F. Fast and efficient green synthesis of thiosulfonate *S*-esters by microwave-supported permanganate oxidation of symmetrical disulfides // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2015. – T. 36, № 3. – C. 340-350.
444. Natarajan P. Facile synthesis of symmetric thiosulfonates by oxidation of disulfide with oxone/MX (MX=KBr, KCl, NaBr and NaCl) // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 27. – C. 4131-4134.
445. Mahieu J.-P., Gosselet M., Sebille B., Beuzard Y. Synthesis of new thiosulfonates and disulfides from sulfonyl chlorides and thiols // *Synthetic Communications*. – 1986. – T. 16, № 13. – C. 1709-1722.
446. Pham H. T., Nguyen N.-L. T., Duus F., Luu T. X. T. Ultrasound-accelerated synthesis of asymmetrical thiosulfonate *S*-Esters by base-promoted reaction of sulfonyl chlorides with thiols // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2015. – T. 190, № 11. – C. 1934-1941.
447. Zhang T., Wang N. X., Xing Y. Advances in decarboxylative oxidative coupling reaction // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 15. – C. 7559-7565.
448. Liu Y., Yi H., Lei A. Oxidation-induced C-H functionalization: a formal way for C-H activation // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 36, № 8. – C. 692-697.
449. Antonchick A., Murarka S. Metal-catalyzed oxidative coupling of ketones and ketone enolates // *Synthesis*. – 2018. – T. 50, № 11. – C. 2150-2162.
450. Zhang H., Lei A. Visible-light-induced C-H functionalization and C-C/C-X bond-forming oxidative cross-coupling reactions // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 7, № 7. – C. 1164-1177.
451. Mulina O. M., Ilovaisky A. I., Terent'ev A. O. Oxidative Coupling with S-N Bond Formation // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 2018, № 34. – C. 4648-4672.
452. Liang S., Xu K., Zeng C.-C., Tian H.-Y., Sun B.-G. Recent advances in the electrochemical  $\alpha$ -C-H bond functionalization of carbonyl compounds // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – T. 360, № 22. – C. 4266-4292.
453. Fujiki K., Tanifuji N., Sasaki Y., Yokoyama T. New and facile synthesis of thiosulfonates from sulfinate/disulfide/I<sub>2</sub> system // *Synthesis*. – 2002. – T. 2002, № 03. – C. 343-348.
454. Peng Z., Zheng X., Zhang Y., An D., Dong W. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mediated metal-free protocol towards unsymmetrical thiosulfonates from sulfonyl hydrazides and disulfides in PEG-400 // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 8. – C. 1760-1764.
455. Liang G., Liu M., Chen J., Ding J., Gao W., Wu H. NBS-Promoted sulfenylation of sulfonates with disulfides leading to unsymmetrical or symmetrical thiosulfonates // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2012. – T. 30, № 7. – C. 1611-1616.

456. Yadav L., Keshari T., Kapoor R. Iron(III)-catalyzed radical cross-coupling of thiols with sodium sulfinates: a facile access to thiosulfonates // *Synlett.* – 2016. – T. 27, № 12. – C. 1878-1882.
457. Taniguchi N. Copper-catalyzed synthesis of thiosulfonates by oxidative coupling of thiols with sodium sulfinates // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2014. – T. 2014, № 26. – C. 5691-5694.
458. Taniguchi N. Oxidative coupling of dichalcogenides with sodium sulfinates *via* copper-catalyzed cleavage of S-S and Se-Se bonds // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2015. – T. 80, № 3. – C. 1764-1770.
459. Zhang G. Y., Lv S. S., Shoberu A., Zou J. P. Copper-catalyzed TBHP-mediated radical cross-coupling reaction of sulfonylhydrazides with thiols leading to thiosulfonates // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – T. 82, № 18. – C. 9801-9807.
460. Chen Q., Huang Y., Wang X., Wu J., Yu G. Metal-free NaI/TBHP-mediated sulfonylation of thiols with sulfonyl hydrazides // *Organic & Biomolecular Chemistry.* – 2018. – T. 16, № 10. – C. 1713-1719.
461. Cao L., Luo S. H., Jiang K., Hao Z. F., Wang B. W., Pang C. M., Wang Z. Y. Disproportionate coupling reaction of sodium sulfinates mediated by  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ : an approach to symmetrical/unsymmetrical thiosulfonates // *Organic Letters.* – 2018. – T. 20, № 16. – C. 4754-4758.
462. Lavekar A. G., Equbal D., Saima, Sinha A. K. Synergistic cooperative effect of sodium borohydride-iodine towards cascade C-N and C-S/Se bond formation: *one-pot* regioselective synthesis of 3-sulfenyl/selenyl indoles and mechanistic insight // *Advanced Synthesis & Catalysis.* – 2018. – T. 360, № 1. – C. 180-185.
463. Guo Z., Wei W.-T., Zhou G., Xu X.-D., Chen G.-P. Transition-metal-free synthesis of thiosulfonates through radical coupling reaction // *Synlett.* – 2018. – T. 29, № 15. – C. 2076-2080.
464. Do Q. T., Elothmani D., Le Guillanton G., Simonet J. A new electrochemical method of preparation of unsymmetrical disulfides // *Tetrahedron Letters.* – 1997. – T. 38, № 19. – C. 3383-3384.
465. Witt D. Recent developments in disulfide bond formation // *Synthesis.* – 2008. – T. 2008, № 16. – C. 2491-2509.
466. Mallat T., Baiker A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts // *Chemical Reviews.* – 2004. – T. 104, № 6. – C. 3037-3058.
467. Uyanik M., Ishihara K. Hypervalent iodine-mediated oxidation of alcohols // *Chemical Communications.* – 2009. – T. 0, № 16. – C. 2086-99.
468. Ishitani H., Iwamoto M. 5.8 Asymmetric S–O Bond Formation by Oxidation // 2012. – C. 198-217.

469. Gao J., Pan X., Liu J., Lai J., Chang L., Yuan G. Iodine-induced synthesis of sulfonate esters from sodium sulfinates and phenols under mild conditions // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 35. – C. 27439-27442.
470. Singh A., Yi H., Zhang G., Bian C., Pei P., Lei A. Photoinduced oxidative cross-coupling for o–s bond formation: a facile synthesis of alkyl benzenesulfonates // *Synlett*. – 2017. – T. 28, № 13. – C. 1558-1563.
471. Groutas W. C., Huang H., Epp J. B., Brubaker M. J., Keller C. E., McClenahan J. J. A general approach toward the design of inhibitors of serine proteinases: inhibition of human leukocyte elastase by substituted dihydrouracils // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 1992. – T. 2, № 12. – C. 1565-1570.
472. Abell A. D., Oldham M. D. Leucine-phenylalanine dipeptide-based *N*-mesyloxysuccinimides: Synthesis of all four stereoisomers and their assay against serine proteases // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 1999. – T. 9, № 3. – C. 497-500.
473. Stefanowicz P., Jaremko Ł., Jaremko M., Lis T. Crystal-state studies on *p*-toluenesulfonates of *N*-oxyimides—a possible structural basis of serine proteases inhibition // *New Journal of Chemistry*. – 2006. – T. 30, № 2. – C. 258-265.
474. Tamura Y., Ikeda H., Morita I., Tsubouchi H., Ikeda M. *O*-Arenesulfonyl-*N*-alkylhydroxylamines as aminating reagents // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. – 1982. – T. 30, № 4. – C. 1221-1224.
475. Paudyal M. P., Adebessin A. M., Burt S. R., Ess D. H., Ma Z. W., Kurti L., Falck J. R. Dirhodium-catalyzed C-H arene amination using hydroxylamines // *Science*. – 2016. – T. 353, № 6304. – C. 1144-1147.
476. Cecere G., König C. M., Alleva J. L., MacMillan D. W. Enantioselective direct alpha-amination of aldehydes *via* a photoredox mechanism: a strategy for asymmetric amine fragment coupling // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 31. – C. 11521-11524.
477. Yang C., Liu Y., Yang J. D., Li Y. H., Li X., Cheng J. P. Amination of 3-substituted benzofuran-2(3*H*)-ones triggered by single-electron transfer // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 5. – C. 1036-1039.
478. Shen X., Harms K., Marsch M., Meggers E. A rhodium catalyst superior to iridium congeners for enantioselective radical amination activated by visible light // *Chemistry- A European Journal*. – 2016. – T. 22, № 27. – C. 9102-9105.
479. Ma X., Farndon J. J., Young T. A., Fey N., Bower J. F. A simple and broadly applicable C-N Bond forming dearomatization protocol enabled by bifunctional amino reagents // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56, № 46. – C. 14531-14535.

480. Ortiz G. X., Jr., Hemric B. N., Wang Q. Direct and selective 3-amidation of indoles using electrophilic *N*-[(benzenesulfonyl)oxy]amides // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 6. – C. 1314-1317.
481. Zhang Y., Du Y., Huang Z., Xu J., Wu X., Wang Y., Wang M., Yang S., Webster R. D., Chi Y. R. *N*-heterocyclic carbene-catalyzed radical reactions for highly enantioselective beta-hydroxylation of enals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 7. – C. 2416-2419.
482. Palakurthy N. B., Mandal B. Sulfonamide synthesis using *N*-hydroxybenzotriazole sulfonate: an alternative to pentafluorophenyl (PFP) and trichlorophenyl (TCP) esters of sulfonic acids // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – T. 52, № 52. – C. 7132-7134.
483. Yadav M. R., Shankar M., Ramesh E., Ghosh K., Sahoo A. K. Ruthenium-catalyzed ortho-C-H mono- and di-imidation of arenes with *N*-tosyloxyphthalimide // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 8. – C. 1886-1889.
484. Bauer L., Exner O. The chemistry of hydroxamic acids and *N*-hydroxyimides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1974. – T. 13, № 6. – C. 376-384.
485. Fahmy A. F. M., Aly N. F., Nada A., Aly N. Y. Phthalimides. I. Base-catalyzed Lossen rearrangement and acid-catalyzed Beckmann rearrangement with *N*-(arylsulfonyloxy)phthalimides // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1977. – T. 50, № 10. – C. 2678-2681.
486. Farouk M., Alrokayan S., Imran A., Abu-Salah K. *One-pot* synthesis and luminescent spectra of 3-allyl substituted quinazoline-2,4-dione derivatives as allyl capping agents // *Chemical Papers*. – 2012. – T. 66, № 1. – C. 75-78.
487. Sha W., Ni S., Han J., Pan Y. Access to alkyl-substituted lactone *via* photoredox-catalyzed alkylation/lactonization of unsaturated carboxylic acids // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 21. – C. 5900-5903.
488. Wang G. Z., Shang R., Fu Y. Irradiation-induced palladium-catalyzed decarboxylative heck reaction of aliphatic *N*-(acyloxy)phthalimides at room temperature // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 3. – C. 888-891.
489. Tlahuext-Aca A., Garza-Sanchez R. A., Schafer M., Glorius F. Visible-light-mediated synthesis of ketones by the oxidative alkylation of styrenes // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 6. – C. 1546-1549.
490. Yang J. C., Zhang J. Y., Zhang J. J., Duan X. H., Guo L. N. Metal-free, visible-light-promoted decarboxylative radical cyclization of vinyl azides with *N*-acyloxyphthalimides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 3. – C. 1598-1605.
491. Kong W., Yu C., An H., Song Q. Photoredox-catalyzed decarboxylative alkylation of silyl enol ethers to synthesize functionalized aryl alkyl ketones // *Organic Letters*. – 2018. – T. 20, № 2. – C. 349-352.

492. Elsherbini M., Wirth T. Hypervalent iodine reagents by anodic oxidation: a powerful green synthesis // *Chemistry- A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 51. – C. 13399-13407.
493. Kajiyama D., Inoue K., Ishikawa Y., Nishiyama S. A synthetic approach to carbazoles using electrochemically generated hypervalent iodine oxidant // *Tetrahedron*. – 2010. – T. 66, № 52. – C. 9779-9784.
494. Inoue K., Ishikawa Y., Nishiyama S. Synthesis of tetrahydropyrroloiminoquinone alkaloids based on electrochemically generated hypervalent iodine oxidative cyclization // *Organic Letters*. – 2010. – T. 12, № 3. – C. 436-439.
495. Koleda O., Broese T., Noetzel J., Roemelt M., Suna E., Francke R. Synthesis of benzoxazoles using electrochemically generated hypervalent iodine // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 22. – C. 11669-11681.
496. Moth-Poulsen K., Lennartson A., Quant M. A convenient route to 2-bromo-3-chloronorbornadiene and 2,3-dibromonorbornadiene // *Synlett*. – 2015. – T. 26, № 11. – C. 1501-1504.
497. Adak M. M., Banerjee G. C., Banerjee A. Use of potassium bromate. Oxidation of organic sulfur compounds // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 1985. – T. 62, № 3. – C. 224-228.
498. Farrar M. Sodium hypobromite oxidation of certain cycloalkanones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1957. – T. 22, № 12. – C. 1708.
499. Pace V., Castoldi L., Holzer W. Highly chemoselective synthesis of aryl allylic sulfoxides through calcium hypobromite oxidation of aryl allylic sulfides // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – T. 53, № 8. – C. 967-972.
500. Sayama S. Oxidative syntheses and ring opening of oxazolines and related compounds by ammonium tribromide // *Heterocycles*. – 2017. – T. 94, № 11. – C. 1997-2029.
501. Bao Y., Zhong L., Hou Q., Zhou Q., Yang F. Metal-free synthesis of  $\beta$ -bromoalkenyl sulfides *via* deoxygenative bromination/olefination/sulfonylation of ketones with sulfonyl hydrazides and pyridinium tribromide // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 36, № 11. – C. 1063-1068.
502. Rábai J., Kapovits I., Tanács B., Tamás J. Phenyltrimethylammonium tribromide for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. a convenient synthesis of sulfinyl-<sup>18</sup>O-labelled sulfoxide carboxylic acids // *Synthesis*. – 1990. – T. 1990, № 9. – C. 847-849.
503. Kretschmar H. Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien // *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*. – 1904. – T. 10, № 41. – C. 789-817.
504. Bergmann H., Iourtchouk T., Rollin J. Verfahren zur gemeinsamen und selektiven Herstellung von Bromat und Perbromat mittels anodischer Oxidation // *Патент ФРГ* № 102009040651. – 2009.
505. Lu H.-Y. Phenyltrimethylammonium tribromide: a versatile reagent in organic synthesis // *Synlett*. – 2009. – T. 2009, № 2. – C. 330-331.

506. Gilmore K., Gold B., Clark R. J., Alabugin I. V. Convenient ambient temperature generation of sulfonyl radicals // *Australian Journal of Chemistry*. – 2013. – T. 66, № 3. – C. 336-340.
507. Yuan Y., Yu Y., Qiao J., Liu P., Yu B., Zhang W., Liu H., He M., Huang Z., Lei A. Exogenous-oxidant-free electrochemical oxidative C-H sulfonylation of arenes/heteroarenes with hydrogen evolution // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 81. – C. 11471-11474.
508. Perkowski A. J., You W., Nicewicz D. A. Visible light photoinitiated metal-free living cationic polymerization of 4-methoxystyrene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 24. – C. 7580-7583.
509. Backes G. L., Jursic B. S., Neumann D. M. Potent antimicrobial agents against azole-resistant fungi based on pyridinohydrazide and hydrazomethylpyridine structural motifs // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2015. – T. 23, № 13. – C. 3397-3407.
510. Zhang G., Xie X., Wang Y., Wen X., Zhao Y., Ding C. Highly selective Wacker reaction of styrene derivatives: a green and efficient aerobic oxidative process promoted by benzoquinone/ $\text{NaNO}_2/\text{HClO}_4$  under mild conditions // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2013. – T. 11, № 18. – C. 2947-2950.
511. Tripathi C. B., Mukherjee S. Catalytic enantioselective iodoetherification of oximes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 32. – C. 8450-8453.
512. Gieshoff T. N., Villa M., Welther A., Plois M., Chakraborty U., Wolf R., Jacobi von Wangelin A. Iron-catalyzed olefin hydrogenation at 1 bar  $\text{H}_2$  with a  $\text{FeCl}_3\text{-LiAlH}_4$  catalyst // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 3. – C. 1408-1413.
513. Lebel H., Davi M., Diez-Gonzalez S., Nolan S. P. Copper-carbene complexes as catalysts in the synthesis of functionalized styrenes and aliphatic alkenes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72, № 1. – C. 144-149.
514. Deno N. C., Kish F. A., Peterson H. J. The intermediacy of carbonium ions in the addition of water or ethanol to arylalkenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – T. 87, № 10. – C. 2157-2161.
515. Zinner H., Brenken H., Braun W., Falk I., Fechtner E., Hähner E. Arylsulfonylhydrazone von Aldosen // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1959. – T. 622, № 1. – C. 133-149.
516. Tripathi C. B., Mukherjee S. Catalytic enantioselective iodoaminocyclization of hydrazones // *Organic Letters*. – 2014. – T. 16, № 12. – C. 3368-3371.
517. Khan K. M., Salar U., Fakhri M. I., Taha M., Hameed A., Perveen S., Voelter W. Ultrasound-assisted, convenient and widely applicable 1,1'-carbonyl-diimidazole-mediated "one-pot" syntheses of acyl/sulfonyl hydrazines // *Letters in Organic Chemistry*. – 2015. – T. 12, № 9. – C. 637-644.

518. Tang Y., Zhang Y., Wang K., Li X., Xu X., Du X. Tetrabutylammonium iodide-catalyzed oxidative coupling of enamides with sulfonylhydrazides: synthesis of beta-keto-sulfones // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2015. – T. 13, № 25. – C. 7084-7090.
519. Handa S., Fennewald J. C., Lipshutz B. H. Aerobic oxidation in nanomicelles of aryl alkynes, in water at room temperature // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 13. – C. 3432-3435.
520. Tavares D. F., Vogt P. F. An improved synthesis of  $\beta$ -hydroxysulfones *via*  $\alpha$ -sulfonylcarbanions in liquid ammonia. The direct metalation of dialkyl and aryl alkyl sulfones // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1967. – T. 45, № 13. – C. 1519-1524.
521. Fu Y., Xu Q. S., Li Q. Z., Du Z., Wang K. H., Huang D., Hu Y. Efficient synthesis of aliphatic sulfones by Mg mediated coupling reactions of sulfonyl chlorides and aliphatic halides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – T. 15, № 13. – C. 2841-2845.
522. Shavnya A., Hesp K. D., Mascitti V., Smith A. C. Palladium-catalyzed synthesis of (hetero)aryl alkyl sulfones from (hetero)aryl boronic acids, unactivated alkyl halides, and potassium metabisulfite // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54, № 46. – C. 13571-13575.
523. Huppertz J. L. A convenient synthesis of ethyl sulphonylacetates // *Australian Journal of Chemistry*. – 1971. – T. 24, № 3. – C. 653-655.
524. Wang Y., Ma L., Ma M., Zheng H., Shao Y., Wan X.  $Bu_4NI$ -Catalyzed Cross-Coupling between sulfonyl hydrazides and diazo compounds to construct beta-carbonyl sulfones using molecular oxygen // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 19. – C. 5082-5085.
525. Brown M. F., Reilly U., Abramite J. A., Arcari J. T., Oliver R., Barham R. A., Che Y., Chen J. M., Collantes E. M., Chung S. W., Desbonnet C., Doty J., Doroski M., Engtrakul J. J., Harris T. M., Huband M., Knafels J. D., Leach K. L., Liu S., Marfat A., Marra A., McElroy E., Melnick M., Menard C. A., Montgomery J. I., Mullins L., Noe M. C., O'Donnell J., Penzien J., Plummer M. S., Price L. M., Shanmugasundaram V., Thoma C., Uccello D. P., Warmus J. S., Wishka D. G. Potent inhibitors of LpxC for the treatment of Gram-negative infections // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2012. – T. 55, № 2. – C. 914-923.
526. Marset X., Guillena G., Ramon D. J. Deep eutectic solvents as reaction media for the palladium-catalysed C-S bond formation: scope and mechanistic studies // *Chemistry - A European Journal*. – 2017. – T. 23, № 44. – C. 10522-10526.
527. Yang J., Li H., Li M., Peng J., Gu Y. Multicomponent reactions of  $\beta$ -ketosulfones and formaldehyde in a bio-based binary mixture solvent system composed of meglumine and gluconic acid aqueous solution // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2012. – T. 354, № 4. – C. 688-700.

528. Wan X., Meng Q., Zhang H., Sun Y., Fan W., Zhang Z. An efficient synthesis of chiral beta-hydroxy sulfones *via* Ru-catalyzed enantioselective hydrogenation in the presence of iodine // *Organic Letters*. – 2007. – T. 9, № 26. – C. 5613-5616.
529. Bertus P., Phansavath P., Ratovelomanana-Vidal V., Genêt J. P., Touati A. R., Homri T., Hassine B. B. Enantioselective hydrogenation of  $\beta$ -keto sulfones with chiral Ru(II)-catalysts: synthesis of enantiomerically pure butenolides and  $\gamma$ -butyrolactones // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – T. 10, № 7. – C. 1369-1380.
530. Huang X., Qian H. Solid-phase synthesis of  $\beta$ -keto sulfones // *Synthesis*. – 2006. – T. 2006, № 12. – C. 1934-1936.
531. Vasil'ev A. V., Aristov S. A., Fukin G. K., Kozhanov K. A., Bubnov M. P., Cherkasov V. K. Oxidation of aromatic compounds: XVI. Radical cations derived from acetylenic compounds with electron-withdrawing groups: Reactions and ESR parameters // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – T. 44, № 6. – C. 791-802.
532. Enders D., Grossmann A., Huang H., Raabe G. Dual secondary amine/*N*-heterocyclic carbene catalysis in the asymmetric michael/cross-benzoin cascade reaction of  $\beta$ -oxo sulfones with enals // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 2011, № 23. – C. 4298-4301.
533. Bouhlef A., Curti C., Tabele C., Vanelle P. Manganese(III) acetate-mediated oxidative cyclization of *a*-methylstyrene and *trans*-stilbene with *b*-ketosulfones // *Molecules*. – 2013. – T. 18, № 4. – C. 4293-307.
534. Szpilman A. M., Korshin E. E., Hoos R., Posner G. H., Bachi M. D. Iron(II)-induced degradation of antimalarial  $\beta$ -sulfonyl endoperoxides. evidence for the generation of potentially cytotoxic carbocations // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – T. 66, № 20. – C. 6531-6540.
535. Amel R. T., Marek P. J. Substituent effects in sulfone carbanions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1973. – T. 38, № 20. – C. 3513-3516.
536. Loghmani-Khouzani H., Poorheravi M. R., Sadeghi M. M. M., Caggiano L., Jackson R. F. W.  $\alpha$ -Fluorination of  $\beta$ -ketosulfones by Selectfluor<sup>TM</sup> F–TEDA–BF<sub>4</sub> // *Tetrahedron*. – 2008. – T. 64, № 30-31. – C. 7419-7425.
537. Bohlmann F., Haffer G. Über die Synthese von Epoxysulfonen // *Chemische Berichte*. – 1969. – T. 102, № 12. – C. 4017-4024.
538. Abernethy J. L., Yengoyan L., Seay J., Abu-Samra J. The use of arenesulfonhydrazides as amino-containing bases in papain- and ficin-catalyzed reactions with *N*-acylamino acids // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1962. – T. 27, № 7. – C. 2528-2534.
539. Zhu H., Shen Y., Deng Q., Tu T. Copper-catalyzed electrophilic amination of sodium sulfinates at room temperature // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 92. – C. 16573-16576.

540. Zhang W., Luo M. Iron-catalyzed synthesis of arylsulfonates through radical coupling reaction // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52, № 14. – C. 2980-2983.
541. Kato Y., Yen D. H., Fukudome Y., Hata T., Urabe H. Aryl(sulfonyl)amino group: a convenient and stable yet activated modification of amino group for its intramolecular displacement // *Organic Letters*. – 2010. – T. 12, № 18. – C. 4137-4139.
542. Aikawa H., Tago S., Umetsu K., Haginiwa N., Asao N. Gold-catalyzed substitution reaction with ortho-alkynylbenzoic acid alkyl ester as an efficient alkylating agent // *Tetrahedron*. – 2009. – T. 65, № 9. – C. 1774-1784.
543. Malik S., Nadir U., Pandey P. Microwave-assisted efficient methylation of alkyl and arenesulfonamides with trimethylsulfoxonium iodide and KOH // *Synthetic Communications*. – 2008. – T. 38, № 18. – C. 3074-3081.
544. Fan X., Fu L. A., Li N., Lv H., Cui X. M., Qi Y. Iron-catalyzed *N*-alkylation using pi-activated ethers as electrophiles // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2013. – T. 11, № 13. – C. 2147-2453.
545. Ilchenko N. O., Janson P. G., Szabo K. J. Copper-mediated cyanotrifluoromethylation of styrenes using the Togni reagent // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 78, № 21. – C. 11087-11091.
546. Baader S., Ohlmann D. M., Goossen L. J. Isomerizing ethenolysis as an efficient strategy for styrene synthesis // *Chemistry - A European Journal*. – 2013. – T. 19, № 30. – C. 9807-9810.
547. Okuma K., Sakai O., Shioji K. Wittig reaction by using DBU as a base // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2003. – T. 76, № 8. – C. 1675-1676.
548. Emer E., Pfeifer L., Brown J. M., Gouverneur V. *cis*-Specific hydrofluorination of alkenylarenes under palladium catalysis through an ionic pathway // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 16. – C. 4181-4185.
549. Katrun P., Hlekhilai S., Meesin J., Pohmakotr M., Reutrakul V., Jaipetch T., Soorukram D., Kuhakarn C.  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  mediated decarboxylative sulfonylation of beta-aryl-alpha,beta-unsaturated carboxylic acids: a synthesis of (E)-vinyl sulfones // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2015. – T. 13, № 16. – C. 4785-4794.
550. Mao S., Gao Y. R., Zhu X. Q., Guo D. D., Wang Y. Q. Copper-catalyzed radical reaction of *N*-tosylhydrazones: stereoselective synthesis of (E)-vinyl sulfones // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 7. – C. 1692-1695.
551. Naidu M. S., Reddy D. B. Synthesis of trans-1-aryl-2-(*p*-tolylsulphonyl)ethenes // *Indian Journal of Chemistry* – 1975. – T. 13, № 5. – C. 534-535.
552. Kimura T., Inumaru M., Migimatsu T., Ishigaki M., Satoh T. Synthesis of small ring-containing conjugated dienes *via* the coupling reaction of cyclopropyl- and cyclobutylmagnesium carbenoids with  $\alpha$ -sulfonylallyllithiums // *Tetrahedron*. – 2013. – T. 69, № 19. – C. 3961-3970.

553. Taniguchi N. Aerobic copper-catalyzed synthesis of (E)-alkenyl sulfones and (E)- $\beta$ -halo-alkenyl sulfones *via* addition of sodium sulfinates to alkynes // *Tetrahedron*. – 2014. – T. 70, № 11. – C. 1984-1990.
554. Balasubramanian M., Baliah V. Synthesis of  $\beta$ -amino-sulphones and  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulphones // *Journal of the Chemical Society*. – 1954. – T. 0. – C. 1844-1847.
555. Taniguchi N. Stereoselective Synthesis of (E)-Alkenyl Sulfones from Alkenes or Alkynes *via* Copper-Catalyzed Oxidation of Sodium Sulfinates // *Synlett*. – 2011. – T. 2011, № 09. – C. 1308-1312.
556. Liu L. K., Chi Y., Jen K.-Y. Copper-catalyzed additions of sulfonyl iodides to simple and cyclic alkenes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1980. – T. 45, № 3. – C. 406-410.
557. Fernandes T. B., de Azevedo R. A., Yang R., Teixeira S. F., Goulart Trossini G. H., Marzagao Barbuto J. A., Ferreira A. K., Parise-Filho R. Arylsulfonylhydrazones induced apoptosis in MDA-MB-231 breast cancer cells // *Letters in Drug Design & Discovery*. – 2018. – T. 15, № 12. – C. 1288-1298.
558. Luzina E. L., Popov A. V. Synthesis of 1-aryyl(1-arylsulfonyl)-4-bis(trifluoromethyl)alkyl semicarbazides as potential physiologically active compounds // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2013. – T. 148. – C. 41-48.
559. Mesitylenesulfonylhydrazine, and (1a,2b,6b)-2,6-dimethylcyclohexanecarbonitrile and (1b,2b,6a)-2,6-dimethylcyclohexanecarbonitrile as a racemic mixture // *Organic Syntheses*. – 1997. – T. 74. – C. 217.
560. Chanmiya Sheikh M., Takagi S., Ogasawara A., Ohira M., Miyatake R., Abe H., Yoshimura T., Morita H. Studies on the Lossen-type rearrangement of *N*-(3-phenylpropionyloxy) phthalimide and *N*-tosyloxy derivatives with several nucleophiles // *Tetrahedron*. – 2010. – T. 66, № 12. – C. 2132-2140.
561. VanVerst M. E., Bell C. L., Bauer L. Amine-induced lossen rearrangements of 3-hydroxy-5,6-dihydrouracil and *N*-hydroxysuccinimide benzenesulfonates // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1979. – T. 16, № 7. – C. 1329-1333.
562. Cal M., Jaremko M., Jaremko L., Stefanowicz P. *One-pot* efficient synthesis of *N*( $\alpha$ )-urethane-protected beta- and gamma-amino acids // *Amino Acids*. – 2013. – T. 44, № 3. – C. 1085-1091.