

ФОТОИНИЦИИРУЕМОЕ КРАСНЫМ СВЕТОМ (625 НМ) ИОДСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ ИНТЕРНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ β-ИОДВИНИЛСУЛЬФОНОВ

© 2023 г. В. А. Абрамов, М. А. Топчий, А. С. Малышева,
И. П. Белецкая, А. Ф. Асаченко*

ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»,
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 29
*e-mail: aasachenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Осуществлен синтез β-иодвинилсульфонов путем прямой бифункционализации интернальных алкинов с использованием экономичного светодиодного источника света с максимумом длины волны излучения 625 нм. Продукты получены с высокими выходами (от 68 до 99%) с использованием эквивалентных количеств реагентов. Реакция сульфонилиодидов с интернальными алкинами протекает по радикальному механизму и служит региоселективным методом синтеза β-иодвинилсульфонов.

Ключевые слова: β-иодвинилсульфоны, фотоинициируемое иодсульфонилирование, сульфонилиодиды, интернальные алкины, сульфонилирование алкинов, бифункционализация

DOI: 10.31857/S0514749223120066, **EDN:** OENHJV

ВВЕДЕНИЕ

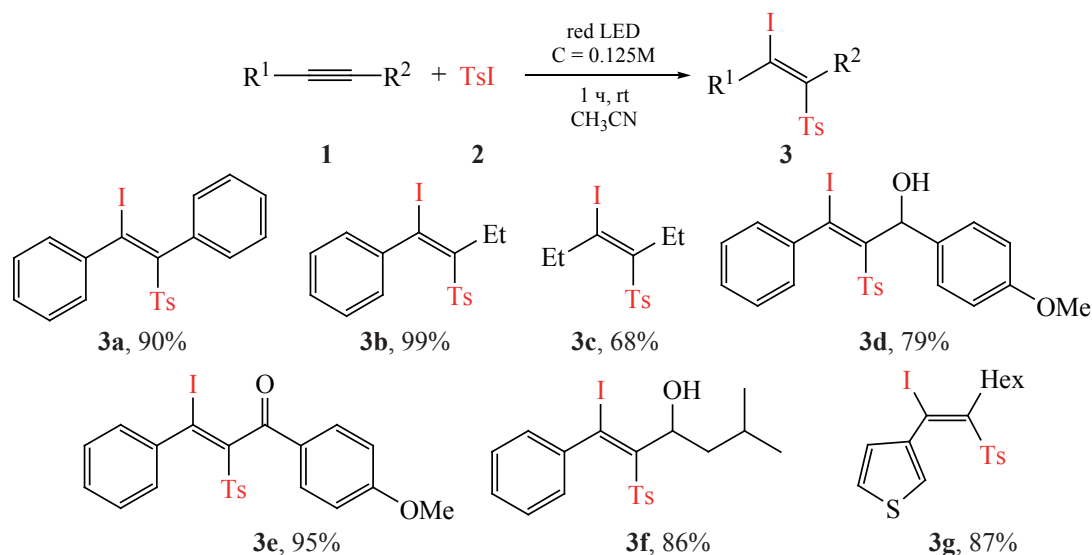
Сераорганические соединения – одни из важнейших классов органических соединений, находящие широкое применение в самых разнообразных объектах человеческой деятельности [1–9]. Особое место среди этих соединений занимают соединения, содержащие SO₂-группу сульфоны разного типа, в том числе β-галогенвинилсульфоны и их производные, получаемые при замене галогена на другие функциональные группы [10–16].

Такие соединения необходимы для получения лекарственных препаратов, для применения в агропромышленности и получении новых материалов. В литературе описаны различные методы синтеза β-галогенвинилсульфонов [17–20], однако, прямой метод присоединения RSO₂Hal к интернальным алкинам давал низкие выходы [21]. Применение светодиодного источника света с максимумом

длины волны излучения 400 нм позволило осуществить реакцию с выходами близкими к количественным [22], но с необходимостью использовать двойное количество ArSO₂I из-за побочно протекающих реакций образующихся радикалов [23].

Учитывая, что реакции присоединения должны быть атом-экономичными и происходить при эквивалентных количествах реагентов, мы решили уменьшить энергию применяемого излучения, используя источник света с большей длиной волны излучения. В настоящей работе мы провели реакцию иодсульфонилирования интернальных алкинов **1a–g** под действием арилсульфонил иодидов в мольном соотношении 1:1 и облучении красным светом в тех же условиях, которые использовались для иодсульфонилирования под действием излучения с длиной волны 400 нм (CH₃CN, 25°C, 1 ч) [22]. Оказалось, что реакции проходят с практически такими же высокими выходами и селективно-

Схема 1. Иодсульфонилирование различных интернальных алкинов



стью, но для полного завершения иногда требуется больше времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция иодсульфонилирования тозилиодидом в ацетонитриле при комнатной температуре под действием излучения с $\lambda_{\text{max}} = 625$ нм была проведена для интернальных алкинов (схема 1). В качестве исходных соединений были выбраны диарилалкин **1a**, арилалкилалкин **1b**, диалкилалкин **1c**, функционально замещенные алкины **1d–f** и гетарилалкин **1g**.

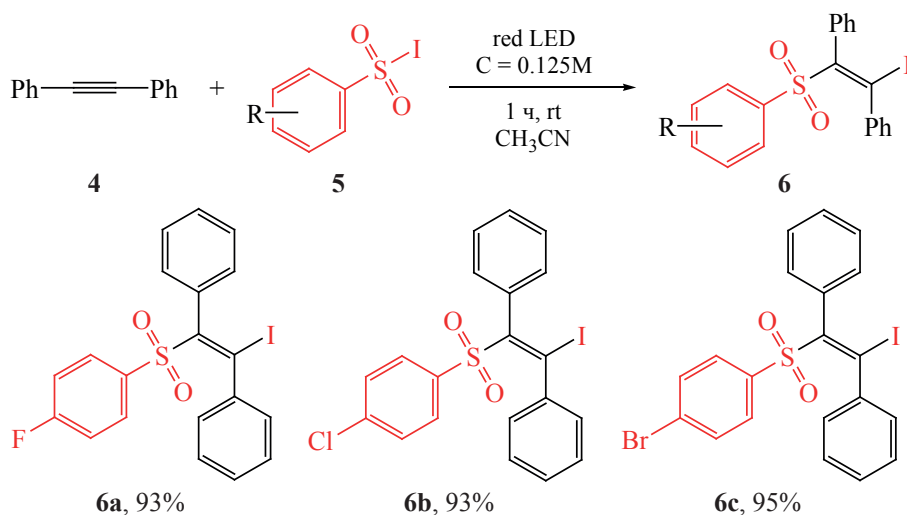
Все алкины, содержащие арильный или гетарильный заместитель, вступают в реакцию с TsI с

высокими выходами и селективностью, наблюдалось образование исключительно *E*-изомеров.

Также был исследован ряд 4-галоген замещенных арилсульфонил иодидов в реакции с толаном (схема 2). Продукты **6a–c** были получены с выходами близкими к количественному.

Было показано, что увеличение длины волны излучения в реакции иодсульфонилирования интернальных алкинов позволяет проводить реакцию с использованием стехиометрического соотношения реагентов. Отсутствие побочных продуктов в этих условиях облегчает выделение и очистку β -иодвинилсульфонов.

Схема 2. Использование других иодсульфонов в реакции с толаном



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкослойная хроматография проведена на пластинках Merck (TLC silica gel 60 F₂₅₄). Проявитель – ультрафиолетовый свет с длиной волны 254 нм. Продукты реакции выделяли с использованием силикагеля EM Science 60 (230–400 mesh) методом флэш-хроматографии. Спектры ЯМР были получены на приборе Bruker Avance III HD (400 МГц ¹H, 101 МГц ¹³C, 376 МГц ¹⁹F). Химические сдвиги указаны с привязкой к частоте относительно остаточных пиков недеитерированного растворителя. Константы связи *J* приведены в Герцах как положительные значения независимо от их реальных индивидуальных знаков. Кратность сигналов обозначается как «с», «д», «т», «к» или «м» для синглета, дублета, триплета, квартета или мультиплета соответственно. Исходные вещества и растворители были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. В качестве источника излучения использовались светодиодные ленты с $\lambda_{\text{max}} = 625$ нм («Arlight RT 2-5000 12V Red 2x», 14.4 Вт/м). Отрезок светодиодной ленты был закреплен на внутренней поверхности алюминиевого стакана (внутренний диаметр 90 мм, высота 79 мм) с вентиляционными отверстиями (диаметр 8 мм) в нижней части (см. рисунок). Питание фотореактора осуществлялось с помощью регулируемого блока питания (12 В, 1.31 А). В процессе проведения реакции фотореактор

обдувался воздухом с помощью вентилятора (105 м³·ч⁻¹).

Общая методика синтеза β-иодвинилсульфонов. В виале на 8 мл к раствору алкина (0.5 ммоль) в CH₃CN (4 мл) добавляли соответствующий сульфонилиодид (0.5 ммоль). Затем барботировали аргон через реакционную смесь в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при облучении красным светом (длина волны 625 нм) в течение 1 ч при 25°C. Затем растворитель упаривали в вакууме. Чистый продукт получали с помощью колоночной хроматографии с использованием смеси CH₂Cl₂–ПЭ в качестве элюента.

(Е)-(1-Иод-2-тозилэтен-1,2-диил)дибензол (3a). Выход 207 мг (90%), белый порошок, т.пл. (CH₂Cl₂) 195–196°C (188.5–190.2 [24]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.37 с (3H, CH₃), 7.11 д (2H, Ts-H, *J* 8.2 Гц), 7.15–7.22 м (2H, Ph-H), 7.27 д (2H, Ts-H, *J* 8.2 Гц), 7.31–7.46 м (8H, Ph-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.7, 118.2, 127.5, 128.0, 128.5, 128.7, 129.1, 129.3, 130.4, 136.9, 139.5, 142.7, 144.4, 149.3. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [19].

(Е)-1-(1-Иод-1-фенилбут-1-ен-2-илсульфонил)-4-метилбензол (3b). Выход 204 мг (99%), белый порошок, т.пл. (CH₂Cl₂) 130–132°C (128–130°C [22]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.32 т (3H, CH₂CH₃, *J* 7.4 Гц), 2.37 с (3H, Ts-CH₃), 2.96 к (2H, CH₂CH₃, *J* 7.4 Гц), 7.01 д.д (2H, *J* 7.5, 2.0 Гц),



Внешний вид фотореактора

7.08 д (2H, J 8.0 Гц), 7.23–7.12 м (3H), 7.27 д (2H, J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 12.9, 21.7, 33.6, 77.2, 115.0, 127.7, 127.8, 127.9, 128.6, 129.4, 130.5, 137.9, 142.9, 143.9, 149.9. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-1-(4-Иодгекс-3-ен-3-илсульфонил)-4-метилбензол (3с). Выход 124 мг (68%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 80–82°C (80–82°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.05 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 1.11 т (3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 2.44 с (3H, Ts- CH_3), 2.66 к (2H, CH_2 , J 7.4 Гц), 3.21 к (2H, CH_2 , J 7.2 Гц), 7.35 д (2H, J 8.1 Гц), 7.75 д (2H, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 12.8, 14.9, 21.8, 34.2, 37.6, 127.4, 129.1, 130.0, 138.6, 144.6, 145.2. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-3-Иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-ол (3d). Выход 205 мг (79%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 162–163°C (161–163°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.33 с (3H, Ar- CH_3), 3.86 с (3H, OCH $_3$), 6.31 с (1H), 6.85–7.25 м (11H), 7.52–7.62 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.7, 55.5, 83.2, 114.2, 119.2, 126.8, 127.6, 127.7, 129.0, 129.1, 132.1, 138.0, 141.9, 144.1. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-3-Иод-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-2-тозилпроп-2-ен-1-он (3е). Выход 246 мг (95%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 184–185°C (183–185°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.38 с (3H, Ar- CH_3), 3.93 с (3H, OCH $_3$), 7.02–7.09 м (2H), 7.09–7.14 м (2H), 7.14–7.20 м (2H), 7.22–7.31 м (4H), 7.32–7.38 м (2H), 8.15–8.25 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.8, 55.8, 113.5, 114.7, 127.1, 127.6, 128.0, 128.6, 129.5, 129.6, 132.9, 137.6, 140.4, 144.9, 149.7, 165.0, 189.3. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-1-Иод-5-метил-1-фенил-2-тозилгекс-1-ен-3-ол (3f). Выход 202 мг (86%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 149–150°C (148–150°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.10 м (6H, Ar- CH_3), 1.93–1.78 м (1H, CH_2CHOH), 2.16–1.99 м (1H, CHCH_3), 2.26 м (1H, CH_2CHOH), 2.34 с (3H, CH_3), 3.54 с (1H), 5.10 д.д. (1H, CH, J 10.3, 4.0 Гц), 6.63 с (1H), 7.22–6.79 м (8H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.7, 21.9, 23.9, 25.1, 45.2, 81.7, 116.1, 127.3, 127.6,

128.8, 129.2, 138.3, 141.9, 143.9, 150.1. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-3-(1-Иод-2-тозилокт-1-енил)тиофен (3g). Выход 206 мг (87%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 102–104°C (103–104°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.89–1.03 м (3H, CH_2CH_3), 1.25–1.57 м (6H, CH_2), 1.70–1.90 м (2H), 2.37 с (3H, Ts- CH_3), 2.86–3.03 м (2H, CH_2), 6.52 д (1H, J 5.0 Гц), 6.92–7.04 м (1H), 7.10 д (2H, J 8.0 Гц), 7.24–7.29 м (3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.2, 21.7, 22.7, 28.4, 29.4, 31.6, 39.7, 108.6, 124.7, 126.1, 127.3, 128.1, 129.3, 138.1, 141.8, 143.6, 150.8. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [22].

(E)-[1-(4-Фторфенилсульфонил)-2-иодэтен-1,2-диил]добензол (6a). Выход 215 мг (93%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 202–203°C (205–206°C [25]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.97 т (2H, J 8.4 Гц), 7.14–7.25 м (2H), 7.30–7.48 м (10H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 115.98 д (J 22.6 Гц), 118.5, 127.5, 128.1, 128.6, 129.3, 129.5, 130.4, 131.37 д (J 9.6 Гц), 135.90 д (J 3.0 Гц), 139.2, 142.4, 148.9, 165.54 д (J 256.0 Гц). Спектр ^{19}F NMR (376 МГц, CDCl_3) δ –103.5. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [25].

(E)-[1-(4-Хлорфенилсульфонил)-2-иодэтен-1,2-диил]добензол (6b). Выход 223 мг (93%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 196–198°C (197–199°C [25]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.06–7.13 м (2H), 7.14–7.22 м (4H), 7.22–7.34 м (8H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 118.9, 127.5, 128.1, 128.7, 129.0, 129.3, 129.6, 130.0, 130.4, 131.7, 138.4, 139.0, 140.1, 142.4, 148.8. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [25].

(E)-[1-(4-Бромфенилсульфонил)-2-иодэтен-1,2-диил]добензол (6с). Выход 249 мг (95%), белый порошок, т.пл. (CH_2Cl_2) 210–211°C (210–211°C [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.16–7.29 м (4H), 7.30–7.49 м (10H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 118.9, 127.5, 128.1, 128.7, 128.7, 129.4, 129.6, 130.0, 130.4, 132.0, 139.0, 139.0, 142.4, 148.8. Спектры ЯМР согласуются с описанными ранее в литературе [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение максимума длины волны излучения в реакции иодсульфонилирования интерналь-

ных алкинов позволяет проводить реакцию с использованием стехиометрического соотношения реагентов. При этом уменьшается образование побочных продуктов, что облегчает выделение и очистку β -иодвинилсульфонов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственной программы Института нефтехимического синтеза А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). Работа выполнена с использованием оборудования Совместного исследовательского центра «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00223П).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абрамов Владимир Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-8103-6288>

Топчий Максим Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6604-7034>

Малышева Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1946-743X>

Белецкая Ирина Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9705-1434>

Асаченко Андрей Федорович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-9261>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Beletskaya I.P., Ananikov V.P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596–1636. doi 10.1021/cr100347k
- Beletskaya I.P., Ananikov V.P. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 16110–16293. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00836
- Tatevosyan S.S., Kotovshchikov Y.N., Latyshev G.V., Erzunov D.A., Sokolova D.V., Beletskaya I.P., Lukashev N.V. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7863–7876. doi 10.1021/acs.joc.0c00520
- Gevondian A.G., Kotovshchikov Y.N., Latyshev G.V., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 5639–5650. doi 10.1021/acs.joc.1c00115
- Burykina J.V., Kobelev A.D., Shlapakov N.S., Kostyukovich A.Y., Fakhrutdinov A.N., König B., Ananikov V.P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116888. doi 10.1002/anie.202116888
- Scott K.A., Njardarson J.T. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 5. doi 10.1007/s41061-018-0184-5
- Reddy R.J., Kumari A.H. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 9130–9221. doi 10.1039/D0RA09759D
- Padma Priya V.R., Natarajan K., Nandi G.C. *Tetrahedron.* **2022**, *111*, 132711. doi 10.1016/j.tet.2022.132711
- Dong B., Shen J., Xie L.-G. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 1322–1345. doi 10.1039/D2QO01699K
- Reddy R.J., Kumar J.J., Kumari A.H., Krishna G.R. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1317–1322. doi 10.1002/adsc.201901550
- Reddy R.J., Kumar J.J., Kumari A.H. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 3771–3775. doi 10.1002/ejoc.201900676
- Reddy R.J., Kumari A.H., Sharadha N., Krishna G.R. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3934–3951. doi 10.1021/acs.joc.1c02444
- Reddy R.J., Sharadha N., Krishna G.R. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 8889–8903. doi 10.1021/acs.joc.3c00671
- Fang Y., Luo Z., Xu X. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59661–59676. doi 10.1039/C6RA10731A
- Li X.-Q., Liao Q.-Q., Lai J., Liao Y.-Y. *Front. Chem.* **2023**, *11*, 1267223. doi 10.3389/fchem.2023.1267223
- Mulina O.M., Ilovaisky A.I., Parshin V.D., Terent'ev A.O. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4579–4654. doi 10.1002/adsc.202000708
- Kumar S., Kumar J., Naqvi T., Raheem S., Rizvi M.A., Shah B.A. *ChemPhotoChem.* **2022**, *6*, e202200110. doi 10.1002/cptc.202200110
- Kumar R., Dwivedi V., Sridhar Reddy M. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2847–2856. doi 10.1002/adsc.201700576
- Gurawa A., Kumar N., Kashyap S. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4918–4926. doi 10.1039/D3QO01188G
- Tong C., Gan B., Yan Y., Xie Y.-Y. *Synth. Commun.* **2017**, *47*, 1927–1933. doi 10.1080/00397911.2017.1337152
- Truce W.E., Wolf G.C. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1727–1732. doi 10.1021/jo00812a001
- Abramov V.A., Topchiy M.A., Rasskazova M.A., Drokin E.A., Sterligov G.K., Shurupova O.V., Malysheva A.S., Rzhavskiy S.A., Beletskaya I.P., Asachenko A.F. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 3844–3849. doi 10.1039/D3OB00437F
- Cao L., Luo S.-H., Jiang K., Hao Z.-F., Wang B.-W., Pang C.-M., Wang Z.-Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4754–4758. doi 10.1021/acs.orglett.8b01808

24. Peng C., Gu F., Lin X., Ding N., Zhan Q., Cao P., Cao T. *Green Chem.* **2023**, 25, 671–677. doi 10.1039/D2GC04296G
25. Ma Y., Wang K., Zhang D., Sun P. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 597–602. doi 10.1002/adsc.201801258

Photoinitiated by Red Light (625 nm) Iodosulfonylation of Internal Alkynes to Synthesize β -Iodovinylsulfones

V. A. Abramov, M. A. Topchiy, A. S. Malysheva, I. P. Beletskaya, and A. F. Asachenko*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp., 29, Moscow, 119991 Russi
e-mail: aasachenko@ips.ac.ru

Received October 28, 2023; revised November 3, 2023; accepted November 5, 2023

Synthesis of β -iodovinyl sulfones was performed out by direct bifunctionalization of internal alkynes using an economical LED light source with a maximum emission wavelength of 625 nm. The products were obtained in high yields (68 to 99%) using equivalent amounts of reagents. The reaction of arylsulfonyl iodides with internal alkynes proceeds by a radical mechanism and is a regioselective method for the synthesis of β -iodovinyl sulfones.

Keywords: β -iodovinyl sulfones, photoinitiated iodosulfonylation, sulfonyl iodide, internal alkyne, alkyne sulfonylation, bifunctionalization