ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ 2024 Том 14 N 2 PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 2024 Vol. 14 No. 2

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья УДК 547.269.352 **EDN: MOKVYS**

DOI: 10.21285/achb.921



Синтез и свойства N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида

Ю.А. Айзина*,**[™], Д.О. Ткачук**, Н.С. Шаглаева**

Аннотация. Представленная работа является продолжением систематических исследований по поиску эффективных и доступных методов синтеза N-сульфонилиминов полигалогенальдегидов и изучению их свойств. Впервые реакцией N,N-дихлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом получен N-(2,2,2-трибромэтилиден)амид 4-хлорбензолсульфокислоты с количественным выходом при температуре кипящей водяной бани в среде четыреххлористого углерода. В инфракрасных спектрах N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида наблюдаются полосы поглощения сульфоновых (1360, 1165 см⁻¹) и NH (3275 см⁻¹) групп, в спектрах ЯМР ¹Н появляется сигнал азометиновых протонов в области 8,3–8,6 м.д. В спектрах ЯМР ¹³С регистрируется сигнал, относящийся к группе CBr_3 в области ~31–43 м.д., при этом сигнал, характерный для группы CBr_2CI в области ~53-56 м.д., отсутствует. Это означает, что имин дибромхлоруксусного альдегида в ходе реакции не образуется. Таким образом, разработан эффективный метод синтеза N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида и установлено, что хемоселективность данной реакции зависит от температуры процесса. Показано, что N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид обладает амидоалкилирующими свойствами. Реакцией N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном в присутствии кислотного катализатора получены п-замещенные ароматические производные и 2,5-замещенные производные тиофена. Методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (¹H, ¹³C) установлено, что реакция замещения протекает региоселективно. Все полученные продукты выделены в чистом виде и представляют собой порошки, растворимые в полярных органических растворителях и не растворимые в воде. Выходы 4-хлор-N-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамида, 4-хлор-N-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида, 4-хлор-N-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида и 4-хлор-N-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида составляют 74, 72, 64 и 74% соответственно.

Ключевые слова: N-сульфонилимины полигалогенальдегидов, N,N-дихлорамид, 4-хлорбензолсульфонамид, трибромэтилен, С-амидоалкилирование

Благодарности. Исследование структуры полученных соединений проводилось с использованием оборудования материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Для цитирования: Айзина Ю.А., Ткачук Д.О., Шаглаева Н.С. Синтез и свойства N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. C. 150-156. DOI: 10.21285/achb.921. EDN: MOKVYS.

150 =

^{*}Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского CO РАН, Иркутск, Российская Федерация **Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Российская Федерация

[©] Айзина Ю.А., Ткачук Д.О., Шаглаева Н.С., 2024

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Synthesis and properties of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide

Yulia A. Aizina*,**™, Daria O. Tkachuk**, Nina S. Shaglaeva**

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation
**Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The present work continues a systematic study to find efficient and accessible methods for the synthesis of N-sulfonylimines of polyhaloaldehydes and to analyze their properties. In the reaction of N,N-dichlorobenzene sulfonamide with tribromoethylene, N-(2,2,2-tribromoethylidene)amide of 4-chlorobenzenesulfonic acid was obtained for the first time with a quantitative yield at boiling water bath temperature in carbon tetrachloride medium. The infrared spectra of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide reveal the absorption bands of sulfonic (1360 and 1165 cm⁻¹) and NH (3275 cm⁻¹) groups, while the ¹H NMR spectra show a signal for azomethine protons within the region of 8.3–8.6 ppm. The 13 C NMR spectra exhibit a signal for the CBr₃ group within the region of ~31–43 ppm, while the signal characteristic of the CBr₂Cl group within the region of ~53-56 ppm is absent. This means that no imine of dibromochloroacetic aldehyde is formed during the reaction. Thus, an efficient method for the synthesis of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide was developed, and the chemoselectivity of this reaction was found to depend on the process temperature. It was shown that N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide has amidoalkylating properties. A reaction of N-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide with benzene, toluene, anisole, and 2-chlorothiophene in the presence of an acid catalyst yielded p-substituted aromatic derivatives and 2,5-substituted thiophene derivatives. Infrared spectroscopy and NMR spectroscopy (1H, 13C) revealed that the substitution reaction proceeds regioselectively. All the obtained products were isolated in pure form as powders soluble in polar organic solvents and insoluble in water. The yields of 4-chloro-N-(1-phenyl-2,2,2-tribromoethyl)-benzenesulfonamide, 4-chloro-N-[1-(4-methylphenyl)-2,2,2-tribromoethyl]-benzenesulfonamide, 4-chloro-N-[1-(4-methoxyphenyl)-2,2,2-tribromoethyl]-benzenesulfonamide, and 4-chloro-N-[2,2,2-tribromoethyl-1-(5-chloro-2-thienyl)ethyl]-benzenesulfonamide amounted to 74, 72, 64, and 74%, respectively.

Keywords: N-sulfonylimines of polyhaloaldehydes, N,N-dichloramine, 4-chlorobenzenesulfonamide, tribromoethylene, C-amidoalkylation

Acknowledgements. The structure of obtained compounds was studied using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS.

For citation: Aizina Yu.A., Tkachuk D.O., Shaglaeva N.S. Synthesis and properties of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2024;14(2):150-156. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.921. EDN: MOKVYS.

ВВЕДЕНИЕ

Галогензамещенные сульфонилимины, содержащие в своей структуре сильные электроноакцепторные заместители, являются высокореакционными соединениями, легко вступают в реакции с нуклеофилами различного типа, что позволяет решить проблему доступности многих производных сульфонамидов [1–4]. Сульфонамиды и их производные являются исходными веществами при получении аминокислот, гетероциклических систем, енамидов, соединений, проявляющих биологическую активность [5-7]. Спектр применения производных трихлорэтиламидов настолько широк, что авторы указывают на возможность их использования в качестве блескообразователей при электролитическом нанесении никелевых покрытий [8]. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН проводятся систематические исследования по поиску эффективных и доступных методов синтеза N-сульфонилимина полихлор(бром)альдегидов и изучению их свойств [5-18]. Сотрудниками этого института впервые разработан новый путь синтеза N-сульфонилиминов полихлоральдегидов реакцией *N*,*N*-дихлорамидов сульфокислот с 1,2-дихлорэтеном и трихлорэтиленом и исследованы механизмы указанных процессов [1, 9-23]. Литературные данные о взаимодействии N,N-дихлорамидов аренсульфокислот с трибромэтиленом противоречивы. Реакцией дихлорамида 4-хлорбензолсульфокислоты с трибромэтиленом был получен аренсульфонилимин дибромхлоруксусного альдегида в виде смеси Е- и Z-изомеров [24]. Такое предположение сделано авторами статьи на основании двух сигналов в спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С, относящихся к протону и атому углерода группы CH=N соответственно [24]. Позднее было показано, что взаимодействие дихлорамида аренсульфокислоты с трибромэтиленом приводит к образованию не двух изомеров одного имина, а смеси иминов дибромхлори трибромуксусного альдегидов, соотношение которых определяется условиями реакции, а точнее, понижение температуры процесса приводит к уменьшению мольного соотношения дибромхлор- и трибромуксусного альдегидов от 4:3 при кипячении до 3:1 при более низкой

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ 2024 Том 14 N 2 PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 2024 Vol. 14 No. 2

температуре [25]. На основании анализа сведений научной литературы можно заключить, что проблема синтеза имина трибромуксусного альдегида до сих пор остается открытой.

В данной работе реакцией *N,N*-дихлор-4-хлор-бензолсульфонамида с трибромэтиленом получен *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид и изучены его амидоалкилирующие свойства при взаимодействии с ароматическими и гетероароматическими соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные (ИК) спектры получены на спектрометре IFS-25 (Bruker, Германия) в таблетках КВг.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H, ¹³C получены на приборе DPX-400 (Bruker, Германия; рабочие частоты 400,61 и 100,13 МГц соответственно), внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Элементный анализ (C, H, N, S) продуктов реакции проводили на газоанализаторе Thermo Finnigan (Италия).

N-(2,2,2-Трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид (**2**).Смесь, состоящую из 2,61 г (0,01 моль) дихлорамида (1) и 23,60 г (0,08 моль) трибромэтилена, кипятили на водяной бане 6 ч в атмосфере аргона до прекращения выделения хлора (проверка йодкрахмальной бумагой). Образовавшийся осадок имина быстро отфильтровывали в вакууме на воронке Шотта, промывали на фильтре абсолютированным гексаном и сушили в вакуум-эксикаторе при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 4,35 г (90%), т.пл. 130-132 °C. Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃), δ , м.д.: 7,00 д; 7,81 д (4H, C₆H₄); 7,94 с (1 H, N=CH). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃), δ , м.д.: 31,66 (CBr₃); 100,42, 113,73, 127,88, 131,14, 133,72, 162,74 (C_6H_4) ; 142,05 (CH=N). Найдено, %: C – 22,05; H – 1,25; Hal (Br + Cl) – 59,02; N – 3,26; S – 7,77. $C_8H_5Br_3CINO_2S$. Вычислено, %: С - 21,15; Н - 1,11; Вг - 52,76; СІ - 7,80; N – 3,08; S – 7,06.

4-Хлор-N-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамид (**3**). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (**1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл ССІ₄, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H₂SO₄ (96%) и 0,5 г P_4O_{10} , далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 0,78 г (0,01 моль) бензола. Выход 3,99 г (76%), т.пл. 143-146 °С. ИК-спектры (КВг), v, см⁻¹: 1169-1336 (SO₂); 2854-2982 (C-H_{ank}); 3065-3088 (CH_{Ar});3259 (NH). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃), δ , м.д. 5,16 д (1H, NCH); 7,09 д, 7,43 т, 7,50 д, 7,64 д, 7,79 д (4H, C_6H_4 , 5H, C_6H_5); 8,14 с (1H, NCH). Спектр ЯМР 13 С (CDCI $_3$), δ , м.д.: 39,44 (CBr₃); 82,01 (CH); 128,9, 128,8, 130,8, 139,1, 138,7 (C₆H₄ и C₆H₅). Найдено, %: С – 32,46; Н – 2,08; Hal (Br + Cl) - 51,10; S - 6,66; N - 2,43, $C_{14}H_{11}Br_3CINO_2S$. Вычислено, %: С - 31,57; Н - 2,08; Вг - 45,02; СІ - 6,67; N - 2,63; S - 6,02.

4-Хлор-N-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамид ($\mathbf{4}$). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида ($\mathbf{1}$) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл ССІ $_4$, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2 SO $_4$ (96%) и 0,5 г P_4 O $_{10}$, далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,11 г (0,01 моль) толуола. Выход 4,12 г (72%), т.пл. 175 °C.

ИК-спектры (КВг), v, см $^{-1}$: 1170-1336 (SO $_2$); 2865-2947 (C-H $_{a$ лк}); 3036-3092 (СН $_{A}$ г); 3245 (NH). Спектр ЯМР 1 H (CDCI $_3$), δ , м.д. 2,51 с (СН $_3$); 5,10 д (СН); 6,89 д, 7,27 т, 7,50 д, (4H, C $_6$ H $_4$, 4H, C $_6$ H $_4$); 9,07 д (1H, NCH). Спектр ЯМР 13 C (CDCI $_3$), δ , м.д.: 21,0 (СН $_3$); 40,36 (СВг $_3$); 82,01 (СН); 128,8, 129,5, 130,8, 138,7, 139,1, 140,5 (С $_6$ H $_4$ и С $_6$ H $_4$). Найдено, %: C – 32,97; H – 2,40; Hal (Br + Cl) – 49,30; S – 5,87; N – 2,56. C_{15} H $_{13}$ Br $_3$ CINO $_2$ S. Вычислено, %: C – 32,97; H – 2,40; Br – 43,86; Cl – 6,49; N – 2,56; S – 5,87.

4-Хлор-N-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамид **(5)**. 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида **(1**) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл ССІ₄, полученную смесь кипятили на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10} , далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,08 г (0,01 моль) анизола. Выход 3,80 г (64%), т.пл. 160 °C. ИК-спектры (КВr), v, см⁻¹: 1169-1336 (SO₂); 2952–2983 (C-H_{алк}); 3089 (CH_{Ar}); 3244 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl $_{3}$), δ , м.д. 3,65 с (OCH $_{3}$); 5,09 д (1H, NCH); 6,92 д, 7,30 м, 7,50 д (4H, C_6H_4 , 4H, C_6H_4); 9,13 д (1H, NCH). Спектр ЯМР 13 С (CDCl $_{3}$), δ , м.д.: 43,04 (CBr $_{3}$); 55,2 (OCH $_{3}$); 82,01 (CH); 115,2, 127,5, 128,8, 129,3, 130,8, 138,7, 139,1, 159,9 (C_6H_4 и C_6H_5). Найдено, %: C – 33,25; H – 2,37; Hal (Br + Cl) -49,41; S -5,82; N -2,37. $C_{15}H_{13}Br_3CINO_3S$. Вычислено, %: С - 32,03; Н - 2,32; Вг - 42,62; СІ - 6,30; S - 5,70; N - 2,49.

4-Xлор-N-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил) этил]-бензолсульфонамид (6). 2,6 г (0,01 моль) дихлорамида (1) и 10,6 г (0,04 моль) трибромэтилена растворяли в 10 мл CCI₄, полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 6 ч при постоянном барботировании аргоном. По истечении времени к имину 2 добавляли 1 мл H_2SO_4 (96%) и 0,5 г P_4O_{10} , далее реакционную смесь интенсивно перемешивали, затем вводили 1,18 г (0,01 моль) 2-хлортиофена. Выход 4,52 г (74%), т.пл. 126 °C. ИК-спектры (КВr), v, см⁻¹: 1169-1336 (SO₂); 2952-2983 (C-H_{алк}); 3089 (CH_{Ar}); 3244 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃), δ , м.д.: 5,43 д (1H, NCH); 6,76 д, 6,99 д, (2H C_4H_2); 7,44 Δ , 7,66 Δ (4H, C_6H_4); 8,18 Δ (1H, NCH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ , м.д.: 41,0 (CBr₃); 121,2 (C₄H₂); 121,1, 130,1, 130,6, 138,9, 142,5, 143,2 ($C_6H_4 \ \text{H} \ C_4H_2$). Найдено, %: C - 26,16; - H 1,51; Hal (Br + Cl) - 52,51; S – 11,19; N – 2,44. C₁₂H₈Br₃Cl₂NO₂S₂. Вычислено, %: C - 25,16; H - 1,41; N - 2,45; Br - 41,84; CI - 12,38; S - 11,19.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакцию N,N-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида (**1**) с трибромэтиленом (рис. 1) проводили в среде CCl_4 при температуре кипения водяной бани в течение 6 ч.

Рис. 1. Взаимодействие *N,N*-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида с трибромэтиленом

Fig. 1. Interaction of *N*,*N*-dichloro-4-chlorobenzenesulfonamide with tribromoethylene

Структура N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (**2**) доказана методами ИК и ЯМР (1 H, 13 C) спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения сульфоновых (1360,1165 см 4) и NH (3275 см 4) групп. В спектрах ЯМР 1 H N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (**2**) регистрируется сигнал азометиновых протонов в области 8,3–8,6 м.д. В спектрах ЯМР 13 С присутствует сигнал фрагмента СВг $_3$ в области 23 9–40 м.д., однако сигнал, характерный для группы СВг $_2$ СІ в области 23 56 м.д., отсутствует. Образования имина дибромхлоруксусного альдегида, описанного авторами в статье [7], не наблюдается. Это означает, что хемоселективность реакции зависит от температуры процесса, так как эти реакции осуществлялись при различных значениях температур.

Изучение амидоалкилирующих свойств N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида (2) с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном (рис. 2) осуществлялось без выделения его из реакционной среды.

Рис. 2. Взаимодействие *N*-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида с ароматическими соединениями

Fig. 2. Interaction of *N*-(2,2,2-tribromoethylidene)-4-chlorobenzenesulfonamide with aromatic compounds

Реакции С-амидоалкилирования протекали в присутствии кислотного катализатора ${\rm H_2SO_4}\text{-}{\rm P_4O_{10}}$. В ИК-спектрах замещенных производных (${\bf 3-5}$) появляются полосы поглощения в области 3036–3092 см⁻¹, характерные для бензольного и тиофеновых колец. Сигналы в спектрах протонного магнитного резонанса n-замещенных ароматических производных (${\bf 3-5}$) содержат сигналы протонов бензольного, толуольного и анизольного колец, которые соответствуют сигналам спиновой системы AA'BB'. Это означает, что реакция протекает в n-поло-

жение ароматического кольца. В спектре протонного магнитного резонанса 4-хлор-*N*-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида (**6**) наблюдаются сигналы при 6,76 и 6,99 м.д. в виде дублета, соответствующие протонам в положениях 3 и 4 тиофенового кольца. Следовательно, реакция С-амидоалкилирования протекает в положение 5 тиофенового кольца. Сигналы в спектрах ЯМР ¹³С замещенных производных (**3–6**) в области 128,9–159,9 и 121–143,2 м.д. характерны для атомов углерода в бензольном и тиофеновом кольце соответственно.

Таким образом, сигналы в спектрах ЯМР 1 H, 13 C указывают на то, что замещение протекает региоселективно с образованием π -замещенных ароматических производных (**3–5**) и 2,5-замещенных производных тиофена (**6**).

Все полученные продукты выделены в чистом виде и представляют собой порошки, растворимые в полярных органических растворителях и не растворимые в воде. Выходы 4-хлор-*N*-(1-фенил-2,2,2-трибромэтил)-бензолсульфонамида, 4-хлор-*N*-[1-(4-метилфенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида, 4-хлор-*N*-[1-(4-метоксифенил)-2,2,2-трибромэтил]-бензолсульфонамида и 4-хлор-*N*-[2,2,2-трибромэтил-1-(5-хлор-2-тиенил)этил]-бензолсульфонамида составляют 74, 72, 64 и 74% соответственно.

Таким образом, определены оптимальные условия синтеза N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамида и продемонстрирована высокая реакционная способность имина трибромуксусного альдегида, что позволяет считать его перспективным реагентом при получении разнообразных представителей ряда n-замещенных ароматических производных и 2,5-замещенных производных тиофена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что в ходе работы реакцией N,N-дихлор-4-хлорбензолсульфонамида и трибромэтилена получен новый представитель соединений с азометиновой связью N-(2,2,2-трибромэтилиден)-4-хлорбензолсульфонамид, изучены его амидоалкилирующие свойства при взаимодействии с бензолом, толуолом, анизолом и 2-хлортиофеном в присутствии кислотного катализатора. Все полученные продукты выделены в чистом виде и охарактеризованы.

список источников

- **1.** Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. *N*-Функциональнозамещенные имины полихлор(бром)альдегидов и кетонов // Успехи химии. 1999. Т. 68. N 7. C. 638–662. DOI: 10.1070/ RC1999v068n07ABEH000476.
- **2.** Hasaninejad A., Zare A., Zare A.R.M., Parhami A., Sharghi H., Khalafi-Nezhad A. Preparation of *N*-arylsulfonyl imines from sulfonamides and aryl aldehydes using magnesium oxide as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2008. Vol. 183, no. 11. P. 2769–2776. DOI: 10.1080/10426500802002802.
- 3. Hoffelner M.-H., Seebacher W., Kaiser M., Mäser P., Pferschy-Wenzig E.-M., Saf R., et al. Unexpected ring-

- opening of 2,3-dihydropyridines // Monatshefte für Chemie Chemical Monthly. 2021. Vol. 152. P. 1377–1387. DOI: 10.1007/s00706-021-02850-3.
- **4.** Zhang Yu.-Y., Xu X.-H., Qing F.-L. Practical synthesis of NFSI derivatives through ArSO₂NHF without F_2 // Chinese Journal of Chemistry. 2022. Vol. 40, no. 24. P. 2956–2962. DOI: 10.1002/cjoc.202200537.
- **5.** Zhang G., Xu S., Xie X., Ding C., Shan S. Direct synthesis of *N*-sulfinyl- and *N*-sulfonylimines via copper/L-proline-catalyzed aerobic oxidative cascade reaction of alcohols with sulfinamides or sulfonamides // RSC Advances. 2017. Vol. 7, no. 16. P. 9431–9435. DOI: 10.1039/c6ra26490e.
- **6.** Türkes C., Arslan M., Demir Y., Çoçaj L., Nixha A.R., Beydemir S. *N*-substituted phthalazine sulfonamide derivatives

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ 2024 Том 14 N 2 PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 2024 Vol. 14 No. 2

- as non-classical aldose reductase inhibitors // Journal of Molecular Recognition. 2022. Vol. 35, no. 12. P. e2991. DOI: 10.1002/jmr.2991.
- **7.** Ruff F., Szabó D., Rábai J., Jalsovszky I., Farkas Ö. Mechanism for the reactions of sulfides with hypochlorous acid and *N*-chlorosulfon-amides: formation of solvated chlorosulfonium cation and λ^4 -sulfane intermediates // Journal of Physical Organic Chemistry. 2019. Vol. 32, no. 11. P. e4005. DOI: 10.1002/poc.4005.
- 8. Сосновская Н.Г., Иванова А.О., Никитин И.В., Чернышева Г.Н., Руссавская Н.В., Данченко И.А. [и др.]. Производные трихлорэтиламидов новый тип блескоо-образователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 1. C. 106–114. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114. EDN: XPBIWD.
- **9.** Bhadra S., Yamamoto H. Substrate directed asymmetric reaction // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118, no. 7. P. 3391–3446. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00514.
- **10.** Чернышева Г.Н., Никитин И.В., Розенцвейг И.Б. N-(2,2,2-Трихлорэтил)аренсульфонамиды в реакции N-сульфониламидирования галогензамещенных электрофилов // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. N 6. C. 810–813. EDN: YTLXBV.
- **11.** Айзина Ю.А., Розенцвейг И.Б., Попов А.В., Левковская Г.Г. *N*-(2,2,2-Трихлорэтилиден)- и *N*-(2,2-дихлор-2-фенилэтилиден)-4-метоксибензолсульфонамиды из 4-метокси-*N*,*N*-дихлорбенолсульфонамида, трихлорэтилена и фенилацетилена // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. N 11. C. 1714–1716. EDN: ZTENLH.
- **12.** Чернышева Г.Н., Никитин И.В., Розенцвейг И.Б. Синтез N-(2,2-дихлорвинил)аренсульфонамидов дегидрохлорированием N-(2,2,2-трихлорэтил) аренсульфонамидов // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. N 5. C. 784–786. EDN: XOSRKP.
- **13.** Nikonov A.Yu., Sterkhova I.V., Serykh V.Yu., Kolyvanov N.A., Lazareva N.F. Synthesis and structural features of *N*-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-arylsulfonamides // Journal of Molecular Structure. 2019. Vol. 1198. P. 126782. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.029.
- **14.** Чернышева Г.Н., Ушаков И.А., Розенцвейг И.Б. Взаимодействие 4-хлор-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)бензолсульфонамида с димером циклопентадиена // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. N 12. C. 1827–1829. DOI: 10.1134/S0514749218120191. EDN: YRMPDV.
- **15.** Калиев А.Р., Серых В.Ю., Левковская Г.Г., Поткин В.И., Петкевич С.К., Розенцвейг И.Б. Взаимодействие арилсульфонилиминов полихлорацетальдегидов с 2-амино-6*H*-1,3-тиазин-6-тионами и 2-амино-4-фенил-6*H*-1,3-тиазин-6-оном // Журнал органической химии. 2016. Т. 52. N 11. C. 1675–1678. EDN: XWWLIX.
- **16.** Серых В.Ю., Розенцвейг И.Б., Розенцвейг Г.Н., Чернышев К.А. Неожиданное образование производных бензофурана в реакции С-амидоалкилирования *п*-крезола *N*-(2-фенил-2,2-дихлорэтилилен)-4-

- хлорбензолсульфонамидом // Химия гетероциклических соединений. 2011. N 11. C. 1617-1622. EDN: WCTOUH.
- **17.** Chernysheva G.N., Katerinich M.D., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Diels-Alder trapping vs. amidoalkylation of cyclopentadiene with polychloroacetaldehyde sulfonylimines // Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30, no. 5. P. 618–620. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.022.
- **18.** Rozentsveig I.B., Levkovskaya G.G., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Krivdin L.B., Larina L.I., et al. Amidine derivatives of α -arylglycines from N-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) amides of arenesulfonic acids and secondary amines // Tetrahedron Letters. 2005. Vol. 46, no. 51. P. 8889–8893. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.079.
- **19.** Serykh V.Yu., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. New approach to the synthesis of 2-sulfonylaminosubstituted imidazo[1,2-a]pyridines via the cascade reaction of *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl)sulfonamides with 2-aminopyridines // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4, no. 46. P. 13485–13489. DOI: 10.1002/slct.201902838.
- **20.** Serykh V.Yu., Kaliev A.R., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with *N*-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylaminosubstituted imidazo[2,1-*b*] thiazoles and thiazolo[3,2-a]benzimidazoles // Arkivoc. 2018. Pt. 3. P. 62–75. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.357.
- **21.** Rozentsveig I.B., Serykh V.Yu., Chernysheva G.N., Kondrashov E.V., Fedotova A.I., Ushakov I.A., et al. Two-step regioselective synthesis of 3-(sulfonylamino)imidazo[1,2-a] pyrimidines from 2-aminopyrimidines and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)arensulfonamides // European Journal of Organic Chemistry. 2014. Vol. 29. P. 6547–6557. DOI: 10.1002/ejoc.201402695.
- **22.** Rozentsveig I.B., Popov A.V., Rozentsveig G.N., Serykh V.Yu., Chernyshev K.A., Krivdin L.B., et al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from *N*-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol // Molecular Diversity. 2010. Vol. 14. P. 533–541. DOI: 10.1007/s11030-010-9231-z.
- **23.** Айзина Ю.А., Левковская Г.Г., Розенцвейг И.Б. Новый подход к синтезу производных фенилментансульфонамида на основе фенил-*N*-(2,2,2-трихлорэтилиден) метансульфонамида // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. N 4. C. 479–482. EDN: OWQVFB.
- **24.** Мирскова А.Н., Дроздова Т.И., Левковская Г.Г., Воронков М.Г. Реакции *N*-хлораминов и *N*-галогенамидов с непредельными соединениями // Успехи химии. 1989. Т. 58. N 3. C. 417–450. EDN: WDIUND.
- **25.** Кондрашов Е.В., Розенцвейг И.Б., Ушакова И.В., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н. Взаимодействие *N,N* дихлорсульфонамидов с трибромэтиленом // Журнал органической химии. 2007. Т. 43. N 5. C. 647–651. EDN: IAJIDL.

REFERENCES

- **1.** Levkovskaya G.G., Drozdova T.I., Rozentsveig I.B., Mirskova A.N. *N*-Functionally substituted imines of polychlorinated (brominated) aldehydes and ketones. *Uspekhi khimii*. 1999;68(7):638-662. (In Russian). DOI: 10.1070/RC1999v068n07ABEH000476.
 - 2. Hasaninejad A., Zare A., Zare A.R.M., Parhami A.,

Sharghi H., Khalafi-Nezhad A. Preparation of *N*-arylsulfonyl imines from sulfonamides and aryl aldehydes using magnesium oxide as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2008;183(11):2769-2776. DOI: 10.1080/10426500802002802.

- **3.** Hoffelner M.-H., Seebacher W., Kaiser M., Mäser P., Pferschy-Wenzig E.-M., Saf R., et al. Unexpected ring-opening of 2,3-dihydropyridines. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly.* 2021;152:1377-1387. DOI: 10.1007/s00706-021-02850-3.
- **4.** Zhang Yu.-Y., Xu X.-H., Qing F.-L. Practical synthesis of NFSI derivatives through ArSO₂NHF without F_2 . Chinese Journal of Chemistry. 2022;40(24):2956-2962. DOI: 10.1002/cjoc.202200537.
- **5.** Zhang G., Xu S., Xie X., Ding C., Shan S. Direct synthesis of *N*-sulfinyl- and *N*-sulfonylimines via copper/L-proline-catalyzed aerobic oxidative cascade reaction of alcohols with sulfinamides or sulfonamides. *RSC Advances*. 2017;7(16):9431-9435. DOI: 10.1039/c6ra26490e.
- **6.** Türkes C., Arslan M., Demir Y., Çoçaj L., Nixha A.R., Beydemir S. *N*-substituted phthalazine sulfonamide derivatives as non-classical aldose reductase inhibitors. *Journal of Molecular Recognition*. 2022;35(12):e2991. DOI: 10.1002/jmr.2991.
- **7.** Ruff F., Szabó D., Rábai J., Jalsovszky I., Farkas Ö. Mechanism for the reactions of sulfides with hypochlorous acid and *N*-chlorosulfon-amides: formation of solvated chlorosulfonium cation and λ^4 -sulfane intermediates. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2019;32(11):e4005. DOI: 10.1002/poc.4005.
- **8.** Sosnovskaya N.G., Ivanova A.O., Nikitin I.V., Chernysheva G.N., Russavskaya N.V., Danchenko I.A., et al. Trichloroethylamide derivatives as a novel type of brightening agent in the electrochemical deposition of nickel coatings. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2018;8(1):106-114. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114. EDN: XPBIWD.
- **9.** Bhadra S., Yamamoto H. Substrate directed asymmetric reaction. *Chemical Reviews*. 2018;118(7);3391-3446. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00514.
- **10.** Chernysheva G.N., Nikitin I.V., Rozentsveig I.B. Sulfonamidation of halogen-substituted electrophiles with *N*-(2,2,2-trichloroethyl)arenesulfonamides. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2017;53(6):810-813. (In Russian). EDN: YTLXBV.
- **11.** Aizina Yu.A., Rozentsveig I.B., Popov A.V., Levkovskaya G.G. *N*-(2,2-trichloroethylidene)- and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)-4-methoxybenzenesulfonamides from 4-methoxy-*N*,*N*-dichlorobenzenesulfonamide, trichloroethylene, and phenylacethylene. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2017;53(11):1714-1716. (In Russian). EDN: ZTENLH.
- **12.** Chernysheva G.N., Nikitin I.V., Rozentsveig I.B. Synthesis of *N*-(2,2-Dichlorovinyl)arenesulfonamides by Dehydrochlorination of *N*-(2,2,2-Trichloroethyl)arenesulfonamides. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2018;54(5):784-786. (In Russian). EDN: XOSRKP.
- **13.** Nikonov A.Yu., Sterkhova I.V., Serykh V.Yu., Kolyvanov N.A., Lazareva N.F. Synthesis and structural features of *N*-[(2-(trimethylsilyl)oxy)phenyl]-arylsulfonamides. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1198:126782. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.029.
- **14.** Chernysheva G.N., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Reaction of 4-chloro-*N*-(2,2,2-trichloroethylidene)benzenesulfonamide with cyclopentadiene dimer. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2018;54(12):1827-1829. (In Russian). DOI: 10.1134/S0514749218120191. EDN: YRMPDV.
 - 15. Kaliev A.R., Serykh V.Y., Levkovskaya G.G., Pet-

- kevich S.K., Potkin V.I., Rozentsveig I.B. Reaction of polychloroacetaldehyde arylsulfonylimines with 2-amino-6*H*-1,3-thiazine-6-thiones and 2-amino-4-phenyl-6*H*-1,3-thiazin-6-one. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2016;52(11):1675-1678. (In Russian). EDN: XWWLIX.
- **16.** Serykh V.Yu., Rozentsveig I.B., Rozentsveig G.N., Chernyshev K.A. Unexpected formation of benzofuran derivatives in the C-amidoalkylation of *p*-cresol with 4-chloro-*N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)benzenesulfonamide. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedinenii*. 2011;11:1617-1622. (In Russian). EDN: WCTOUH.
- **17.** Chernysheva G.N., Katerinich M.D., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B. Diels-Alder trapping vs. amidoalkylation of cyclopentadiene with polychloroacetaldehyde sulfonylimines. *Mendeleev Communications*. 2020;30(5):618-620. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.022.
- **18.** Rozentsveig I.B., Levkovskaya G.G., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Krivdin L.B., Larina L.I., et al. Amidine derivatives of α -arylglycines from N-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) amides of arenesulfonic acids and secondary amines. *Tetrahedron Letters*. 2005;46(51):8889-8893. DOI: 10.1016/j. tetlet.2005.10.079.
- **19.** Serykh V.Yu., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. New approach to the synthesis of 2-sulfonylaminosubstituted imidazo[1,2-a]pyridines via the cascade reaction of *N*-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl)sulfonamides with 2-aminopyridines. *ChemistrySelect*. 2019;4(46):13485-13489. DOI: 10.1002/slct.201902838.
- **20.** Serykh V.Yu., Kaliev A.R., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Rozentsveig I.B. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with *N*-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylaminosubstituted imidazo[2,1-*b*]thiazoles and thiazolo[3,2-*a*]benzimidazoles. *Arkivoc.* 2018;3:62-75. DOI: 10.24820/ark.5550190. p010.357.
- **21.** Rozentsveig I.B., Serykh V.Yu., Chernysheva G.N., Kondrashov E.V., Fedotova A.I., Ushakov I.A., et al. Two-step regioselective synthesis of 3-(sulfonylamino)imidazo[1,2-a] pyrimidines from 2-aminopyrimidines and *N*-(2,2-dichloro-2-phenylethylidene)arensulfonamides. *European Journal of Organic Chemistry*. 2014;29:6547-6557. DOI: 10.1002/ejoc.201402695.
- **22.** Rozentsveig I.B., Popov A.V., Rozentsveig G.N., Serykh V.Yu., Chernyshev K.A., Krivdin L.B., et al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from *N*-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol. *Molecular Diversity*. 2010;14:533-541. DOI: 10.1007/s11030-010-9231-z.
- **23.** Aizina Yu.A., Levkovskaya G.G., Rozentsveig I.B. New synthetic approach to phenylmethanesulfonamide derivatives on the basis of phenyl-*N*-(2,2,2-trichloroethylidene)-methanesulfonamide. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2012;48(4):479-482. (In Russian). EDN: OWQVFB.
- **24.** Mirskova A.N., Drozdova I.I., Levkovskaya G.G., Voronkov M.G. Reactions of *N*-chloramines and *N*-haloamides with unsaturated compounds. *Uspekhi khimii*. 1989;58(3):417-450. (In Russian). EDN: WDIUND.
- **25.** Kondrashov E.V., Rozentsveig I.B., Ushakova I.V., Levkovskaya G.G., Mirskova A.N. Reaction of *N,N*-dichlorosulfonamides with tribromoethylene. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2007;43(5):647-651. (In Russian). EDN: IAJIDL.

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ 2024 Том 14 N 2 PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES. APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 2024 Vol. 14 No. 2

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Айзина Юлия Александровна,

K.X.H.,

научный сотрудник,

Иркутский институт химии

им. А.Е. Фаворского СО РАН,

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,

Российская Федерация,

доцент.

Иркутский национальный исследовательский

технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

Российская Федерация,

[⊠] aizina@ex.istu.edu

https://orcid.org/0000-0003-3433-6250

Ткачук Дарья Олеговна,

аспирант,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

Российская Федерация,

d.zyablowa2019@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0002-1965-0068

Шаглаева Нина Савельевна,

д.х.н., профессор, профессор,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

Российская Федерация,

ShaglaevaNS@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0001-7889-0574

Вклад авторов

Ю.А. Айзина – разработка концепции исследования, синтез исследуемых соединений и определение их констант кислотности, подготовка и оформление статьи к печати.

подготовка и оформление статьи к печати. Д.О. Ткачук – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, разработка концепции исследования, синтез исследуемых соединений и определение их констант кислотности, подготовка и оформление

статьи к печати. H.C. Шаглаева – анализ полученных

результатов, подготовка статьи к печати.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 24.03.2024. Одобрена после рецензирования 27.05.2024. Принята к публикации 31.05.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia A. Aizina,

Cand. Sci. (Chemistry),

Researcher,

A.E. Favorsky Irkutsk Institute

of Chemistry SB RAS,

1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,

Russian Federation,

Associate Professor.

Irkutsk National Research Technical University,

83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,

Russian Federation.

≅ aizina@ex.istu.edu

https://orcid.org/0000-0003-3433-6250

Daria O. Tkachuk,

Postgraduate Student,

Irkutsk National Research Technical University,

83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,

Russian Federation,

d.zyablowa2019@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0002-1965-0068

Nina S. Shaglaeva,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,

Russian Federation,

ShaglaevaNS@yandex.ru

https://orcid.org/0000-0001-7889-0574

Contribution of the authors

Yulia A. Aizina – research concept development, synthesis of test compounds, acidity constants determination, preparing the manuscript. Daria O. Tkachuk – research concept development, conducting experiment synthesis of test compounds, acidity constants determination, preparing the manuscript. Nina S. Shaglaeva – results analysis, preparing the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 24.03.2024. Approved after reviewing 27.05.2024. Accepted for publication 31.05.2024.