

УДК 547.544 + 546.215

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ХЛОРПРОПЕНИЛСУЛЬФОНОВ

© 2019 г. В. С. Никонова\*, А. Р. Калиев, Т. Н. Бородина, В. И. Смирнов,  
И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1  
\*e-mail: vachrina@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 20 августа 2019 г.

После доработки 09 октября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

С использованием подходов зеленой химии предложен метод получения сульфонов с выходом 47–94%, содержащих хлорпропенильный фрагмент, присоединенный к сульфоновой группе. Для двух синтезированных сульфонов получены данные РСА. В структуре 2-хлорпропенилсульфонилбензола обнаружено  $\pi$ -стэкинг взаимодействие между бензольным кольцом и двойной связью. Хлорпропенилсульфоны легко дегидрохлорируются с образованием устойчивых алленилсульфонов, подвергаются щелочному гидролизу, давая соответствующие ацетонилсульфоны. Реакционная способность последних показана на примере взаимодействия с гидроксилами гидрохлоридом, приводящего к соответствующим оксима.

**Ключевые слова:** сульфоны, пероксид водорода, зеленый синтез, хлорпропенильный заместитель,  $\pi$ -стэкинг, дегидрохлорирование, алленилсульфоны, ацетонилсульфоны.

**DOI:** 10.1134/S0514749219120176

Сульфоны являются представителями важного класса органических соединений серы [1]. Особый интерес исследователей привлекают сульфоны, в молекулах которых содержатся реакционноспособные фрагменты, химические превращения которых во многих случаях облегчаются за счет сильного индукционного влияния  $\text{SO}_2$  группы.

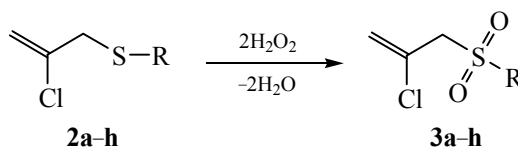
Методы получения сульфонов весьма разнообразны [1], что определяется повышенным интересом к ним, связанным с возможностями использования в органическом синтезе. Наиболее широко используются методы синтеза сульфонов, базирующиеся на окислении соответствующих сульфидов [1, 2]. Среди большого набора окислителей, применяемых для этих целей, наибольшее значение имеет пероксид водорода, который используется в присутствии растворителей или катализаторов [1, 2]. С точки зрения зеленой химии наиболее целесообразным является проведение окисления без растворителя с использованием атомэкономной методики. В недавно вышедшей работе [2] представлен метод получения сульфонов из сульфидов разнообразного строения путем

использования 30% водного раствора пероксида водорода без растворителя и катализатора при температуре 75°C и времени реакции 0.75–12 ч. Выходы сульфонов составляют 65–95%.

2-Хлорпропенилсульфоны **1** за счет протекания реакции дегидрохлорирования могут служить источником высоконасыщенных реакционноспособных структур [3]. В работе [2] отсутствуют данные о получении сульфонов типа **1**. Используя подходы, представленные в этой работе, мы впервые осуществили синтез 2-хлорпропенилсульфонов **1** с использованием водного раствора пероксида водорода и 2-хлорпропенилсульфидов **2**, для которых в последние годы [4, 5] были разработаны эффективные методы синтеза, базирующиеся на использовании 2,3-дихлорпроп-1-ена, являющегося отходом промышленного хлорорганического синтеза [6]. Окисление протекает в отсутствие растворителя при мольном соотношении  $2/\text{H}_2\text{O}_2$  1:2.2 и температуре 75°C, время окисления 3 ч (схема 1).

Синтезированные сульфоны **1b**, **c**, **e–g** – белые кристаллические вещества. Соединения **1a**, **d**, **h** –

Схема 1.



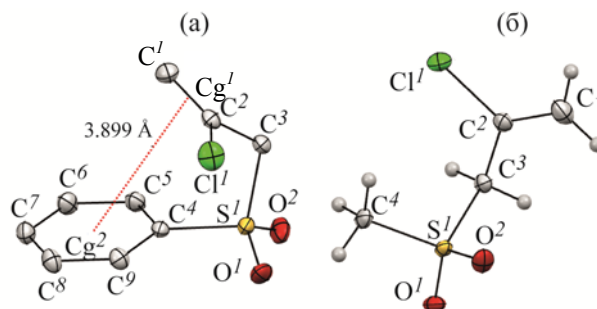
R = *n*-Pr (**a**), Ph (**b**), Bn (**c**), CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub> (**d**), Me (**e**), ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**f**), CH<sub>2</sub>=CClCH<sub>2</sub> (**g**), ClCH=CHCH<sub>2</sub> (E/Z, 1:1) (**h**).

бесцветные жидкости, выходы сульфонов **1** представлены в экспериментальной части. В литературе [7] имеются сведения о сульфонах **1b**, **e**, которые были получены многостадийным синтезом, включающем сульфенилхлорирование пропаргилового спирта в присутствии триэтиламина с образованием алленилсульфоксидов с последующим их окислением пероксидом водорода и гидрохлорированием полученных алленилсульфонов (выход на последней стадии 69 и 83% соответственно). Основная задача авторов [7] состояла в изучении именно стадии гидрохлорирования. Однако с синтетической точки зрения более перспективным является использование хлорпропенилсульфонов **1** в реакции дегидрохлорирования, которое открывает возможности получения высокорекреационно-способных алленовых структур.

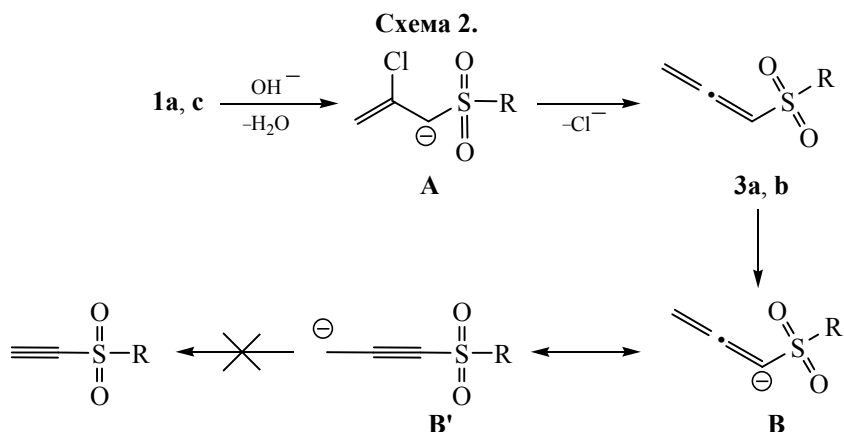
По данным работы [7] полученный 2-хлор-3-(метилсульфонил)проп-1-ен **1e** представляет собой бесцветную жидкость, нами соединение **1e** было получено в виде кристаллов с т.пл. 36°C. По этой причине для убедительного подтверждения структуры соединения были получены данные РСА для сульфонов **1b**, **e** (см. рисунок). Для сульфона **1b** установлено увеличение длины связи C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup> [1.329(2) Å] по сравнению со значением двойной связи для **1e** [1.310(3) Å]. Изменение величины двойной связи на 0.019 Å вызвано π-стэкинг взаимодействием между бензольным фрагментом и двойной связью. Расстояние между центроидами Cg1 и Cg2 составляет 3.899 Å. Это взаимодействие, по-видимому, проявляется и в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C в виде смещения сигналов атомов водорода и углерода винильного фрагмента в более сильное поле на 0.2 и 12 м.д., соответственно, относительно сигналов этих ядер в других синтезированных сульфонах.

В качестве примера нами осуществлено дегидрохлорирование сульфонов **1a**, **c** воздействием раствора KOH в изопропиловом спирте при температуре 20–25°C, 10 ч (схема 2).

Единственным продуктом дегидрохлорирования в этих условиях являются алленилсульфоны **3** (выход 70–86%) Выделенные сульфоны – бесцветные жидкости. По данным ИК спектроскопии ( $\nu$  C=C=C 1964 см<sup>-1</sup>) и ЯМР (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C) при синтезе соединений **3** аллен-ацетиленовая перегруппировка не происходит. Ранее при синтезе хлорпропенилсульфидов из 2,3-дихлорпропена и дифенилдисульфида в системе гидразингидрат–KOH при температуре 30–35°C наряду с целевым хлорпропенилсульфидом было отмечено образование продуктов его дегидрохлорирования – алленового и ацетиленового сульфидов в равном соотношении [8], а при дегидрохлорировании хлорпропенилсульфидов действием твердого KOH при 100–120°C наблюдается преимущественное образование метил-ацетиленовых сульфидов [3]. Дегидрохлорирование с участием хлора у *sp*<sup>2</sup>-гибридизованного атома углерода, по-видимому инициируется отщеплением протона от фрагмента –CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>– с образованием аниона **A**, стабилизированного сульфонильной группой (схема 2). Далее интермедиат **A** отщепляет анион Cl<sup>-</sup>, что приводит к целевому продукту – алленовому сульфону **3**. Его изомеризация в щелочной среде определяется возможностью депротонирования алленилсульфонов **3** с образованием карбаниона **B**, резонансная структура которого **B'** могла бы давать продукт изомеризации –



Молекулярные структуры **1b** (а) и **1e** (б) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Пунктирной линией показан возможный π-стэкинг между двойной связью и бензольным фрагментом.



метилацетиленовый сульфон. Однако стабильность структур **B** и **B'** должна существенно различаться, в первом случае отрицательный заряд делокализуется за счет отрицательного индукционного влияния сульфонильной группы. Поэтому гибридная структура аниона практически полностью определяется вкладом структуры **B**. Таким образом, сульфонильная группа стабилизирует алленовые продукты, что позволяет выделять их в индивидуальном состоянии и использовать в качестве прекурсоров для синтеза разнообразных соединений.

Если дегидрохлорирование проводить с использованием водного изопропанола (2:1) и 1.1 экв. КОН при температуре 20–25°C (40 ч), то наблюдается образование ацетонилсульфонов **4** (схема 3).

Выход ацетонилсульфонов **4a–d** 60–80%. Они представляют собой бесцветные жидкости, в ИК спектрах которых наблюдается интенсивная полоса 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Возможность использования соединений **4** в качестве реагентов для дальнейшей функционализации показана на примере их реакции с гидро-

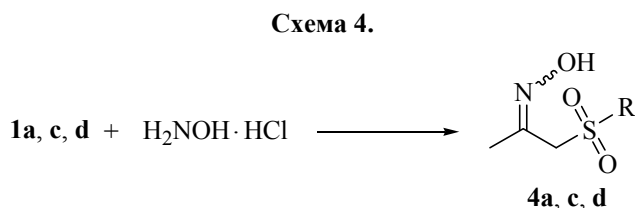
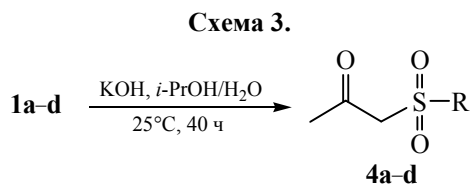
ксиламин гидрохлоридом с образованием соответствующих оксимов **5** (схема 4).

Полученные оксимы **5** образуются с выходом 63–90%, легко выделяются из реакционной смеси и открывают широкие возможности для получения на их основе разнообразных соединений.

Таким образом, легкое окисление хлорпропенилсульфидов **2** до соответствующих сульфонов существенно расширяет синтетический потенциал этих сероорганических продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры были зарегистрированы в таблетках KBr и в тонком слое на спектрометре Bruker IFS-25. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13 и 100.62 МГц) в растворах  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ТМС. Рентгенографический эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре BRUKER D8 VENTURE с детектором PHOTON 100 CMOS с использованием монохроматического  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения  $\lambda$  0.71073 Å с помощью  $\phi$  и  $\omega$  техник сканирования.



Рентгеноструктурные данные для соединений **1b** и **1e**.

Соединение	<b>1b</b>	<b>1e</b>
CCDC	1937004	1937003
Химическая формула	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> SCl	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> , г/моль	216.67	154.61
Температура эксперимента, К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	C2/c	P2(1)/c
a, Å	16.8221(6)	11.2613(9)
b, Å	16.4789(6)	10.4232(7)
c, Å	7.8486(3)	5.7803(5)
α, град	90	90
β, град	117.5480(10)	99.047(3)
γ, град	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1929.03(12)	670.04(9)
Z	8	4
D <sub>выч</sub> , г см <sup>-3</sup>	1.492	1.533
μ, мм <sup>-1</sup>	0.574	0.791
θ, град	2.47–30.05	2.68–30.06
Собранные отражения	29725	21637
Независимые отражения	2821 [R <sub>int</sub> = 0.0334]	1958 [R <sub>int</sub> = 0.0980]
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0272, 0.0711	0.0365, 0.0698
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (all data)	0.0327, 0.0744	0.0632, 0.0790
Полнота сборки, %	99.6	99.8
Размер кристалла, мм	0.25×0.13×0.09	0.13×0.05×0.02
S	1.042	1.066

Структура соединения установлена и уточнена прямыми методами SHELX [9]. Данные скорректированы на эффекты поглощения с использованием метода многоканального сканирования (SADABS). Все неводородные атомы уточнены анизотропно с использованием SHELX [9]. Координаты атомов водорода рассчитывались из геометрических позиций.

Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в таблице. Таблица так же содержит CCDC номер депозита дополнительных кристаллографических данных для данной структуры. Эти данные могут быть

получены бесплатно от Cambridge Crystallographic Data Centre через <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

#### Получение сульфонов **1a–h** (общая методика).

К 30%-ному раствору пероксида водорода (2.2 экв.) добавляли сульфид **2** (1 экв.), смесь перемешивали 3 ч при температуре 75°C, после завершения реакции смесь экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Экстракт сушили над сульфатом магния и упаривали при пониженном давлении. Выход составлял 47–94%.

**2-Хлор-3-(пропилсульфонил)проп-1-ен (1a).** Бесцветная жидкость, выход 70%. ИК спектр

(KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1138, 1316 ( $\text{SO}_2$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.09 т (3H, Me,  $J$  7.5 Гц), 1.87–1.96 м (2H,  $\text{MeCH}_2$ ), 3.07–3.11 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.94 с (2H,  $\text{CH}_2\text{CCl}$ ), 5.65 с (2H,  $=\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 12.99 (Me), 15.73 ( $\text{MeCH}_2$ ), 54.49 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 61.79 ( $\text{CH}_2\text{CCl}$ ), 122.02 ( $=\text{CH}_2$ ), 128.60 ( $=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 39.89; H 5.96; Cl 19.65; S 17.05.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 39.45; H 6.07; Cl 19.41; S 17.55.

**1-(2-Хлораллилсульфонил)бензол (1b)**. Белый кристаллический порошок, т.пл. 45–46°C, выход 81%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1151, 1318 ( $\text{SO}_2$ ), 1629 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.05 с (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 5.34 с (2H,  $=\text{CH}$ ), 5.48 с (2H,  $=\text{CH}$ ), 7.54–7.92 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 64.81 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 121.68 ( $=\text{CH}_2$ ), 128.66 ( $\text{C}^{\circ}$ ), 128.86 ( $\text{C}^{\text{unc}}$ ), 129.09 ( $\text{C}^{\text{m}}$ ), 134.10 ( $\text{C}^{\text{n}}$ ), 137.82 ( $=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 50.10; H 3.90; Cl 16.30; S 14.87.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 49.89; H 4.19; Cl 16.36; S 14.80.

**1-[(2-Хлораллилсульфонил)метил]бензол (1c)**. Белый кристаллический порошок, т.пл. 100–102°C, выход 76%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1131, 1309 ( $\text{SO}_2$ ), 1626 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.86 с (2H,  $\text{CH}_2\text{CCl}$ ), 4.39 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), (1H,  $\text{CH}=\text{CCl}$ ,  $^2J$  19.0,  $^4J$  1.0 Гц), 5.69 д.д. (1H,  $\text{CH}=\text{CCl}$ ,  $^2J$  19.0,  $^4J$  1.0 Гц), 7.42–7.48 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 59.49 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 60.02 ( $\text{CH}_2$ ), 122.23 ( $=\text{CH}_2$ ), 127.03 ( $\text{C}^{\text{unc}}$ ), 128.39 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 129.01 ( $\text{C}^{\text{m}}$ ), 129.18 ( $\text{C}^{\text{n}}$ ), 130.89 ( $\text{C}^{\circ}$ ). Найдено, %: C 52.35; H 4.32; Cl 14.87; S 14.28.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 52.06; H 4.81; Cl 15.37; S 13.90.

**3-(Аллилсульфонил)-2-хлорпроп-1-ен (1d)**. Бесцветная жидкость, выход 48%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1136, 1318 ( $\text{SO}_2$ ), 1631 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.85 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.95 с (2H,  $-\text{CH}_2-\text{CCl}$ ), 5.50–5.56 м (2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.64 с, 5.66 с (2H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.89–6.00 м (1H,  $=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 57.43 ( $\text{CH}_2$ ), 59.86 ( $\text{CH}_2-\text{CCl}$ ), 122.16 ( $\text{CClCH}_2=$ ), 124.24 ( $\text{CH}_2=$ ), 125.41 ( $\text{CH}$ ), 128.32 ( $\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 40.09; H 5.03; Cl 19.96; S 17.18.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 39.89; H 5.02; Cl 19.62; S 17.75.

**2-Хлор-3-(метилсульфонил)проп-1-ен (1e)**. Белый кристаллический порошок, т.пл. 36–37°C, выход 64%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1142, 1312 ( $\text{SO}_2$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.04 с (3H, Me), 3.98 с (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 5.67 с (2H,  $=\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 40.84 (Me), 63.70 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 122.16 ( $=\text{CH}_2$ ), 128.71 ( $=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 30.66; H 3.70; Cl 23.36; S 21.16.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 31.07; H 4.56; Cl 22.93; S 20.74.

**2-Хлор-3-(хлорэтилсульфонил)проп-1-ен (1f)**. Белый кристаллический порошок, т.пл. 35–37°C, выход 76%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1129, 1325 ( $\text{SO}_2$ ), 1629 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.58 т (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ,  $J$  7.1 Гц), 3.94 т (2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $J$  6.9 Гц), 4.08 с (2H,  $\text{CH}_2\text{CCl}$ ), 5.70 д (2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  2.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 35.58 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 54.76 ( $\text{CH}_2$ ), 63.31 ( $\text{CH}_2\text{CCl}$ ), 122.68 ( $=\text{CH}_2$ ), 128.06 ( $=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 29.74; H 3.74; Cl 34.36; S 15.29.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 29.57; H 3.97; Cl 34.91; S 15.79.

**2-Хлор-3-(2-хлораллилсульфонил)проп-1-ен (1g)**. Белый кристаллический порошок, т.пл. 58–59°C, выход 94%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1140, 1321 ( $\text{SO}_2$ ), 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.12 с (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 5.71 с (2H,  $=\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 61.53 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 122.75 ( $=\text{CH}_2$ ), 127.94 ( $=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 33.07; H 3.89; Cl 33.56; S 14.55.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 33.51; H 3.75; Cl 32.96; S 14.91.

**Смесь (E) и (Z)-2-Хлор-3-(3-хлораллилсульфонил)проп-1-ен (1h)**. Бесцветная жидкость, выход 47%, смесь изомеров (1:1). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1131, 1321 ( $\text{SO}_2$ ), 1629 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.86 д (2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ,  $J$  7.8 Гц), 3.97 с (4H,  $\text{CH}_2-\text{CCl}$ ), 4.08 д (2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ,  $J$  7.5 Гц), 5.66 д (2H,  $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ,  $J$  5.5 Гц), 5.69 с (2H,  $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ), 6.00–6.08 м (2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.45 д (1H,  $\text{CHCl}=\text{CH}$ ,  $J$  13.5 Гц), 6.51 д (1H,  $\text{CHCl}=\text{CH}$ ,  $J$  7.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 51.97 ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 54.76 ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 60.63 ( $\text{CH}_2-\text{CCl}$ ), 61.12 ( $\text{CH}_2-\text{CCl}$ ), 118.27 ( $\text{CHCl}=\text{CH}$ ), 119.51 ( $\text{CHCl}=\text{CH}$ ), 122.31 ( $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ), 122.61 ( $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ), 126.49 ( $\text{CHCl}=\text{CH}$ ), 127.72 ( $\text{CHCl}=\text{CH}$ ), 128.00 ( $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ), 128.10 ( $\text{CH}_2=\text{CCl}$ ). Найдено, %: C 33.89; H 3.79; Cl 32.79; S 14.99.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 33.51; H 3.75; Cl 32.96; S 14.91.

**Общая методика синтеза алленилсульфонов 3a, с.** К раствору сульфона (1 экв.) **2** в изопропиловом спирте добавляли KOH (1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Затем экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили над сульфатом магния и упаривали при пониженном давлении.

**1-(Пропилсульфонил)пропа-1,2-диен (3a)**. Бесцветная жидкость, выход 70%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1120, 1320 ( $\text{SO}_2$ ), 1965 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.10 т (3H, Me,  $J$  7.8 Гц), 1.74–1.80 м (2H,  $\text{MeCH}_2$ ), 2.96–3.00 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.48 д (2H,  $\text{CH}_2=$ ,  $^4J$  6.4 Гц), 6.14 т (1H,  $\text{CH}$ ,  $^4J$  6.4 Гц). Найдено, %: C 49.10; H 6.90; S 21.87.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 49.29; H 6.89; S 21.93.

**1-[(Пропан-1,2-диенилсульфонил)метил]бензол (3с).** Бесцветная жидкость, выход 65%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1122, 1317 ( $\text{SO}_2$ ), 1964 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.31 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.29 д (2H,  $\text{CH}_2=$ ,  $^4J$  6.4 Гц), 5.99 т (1H, CH,  $^4J$  6.4 Гц), 7.26–7.42 м (5H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 62.35 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 83.23 ( $\text{CH}_2=$ ), 96.57 (CH), 128.05 ( $\text{C}^{\text{unsat}}$ ), 128.82 ( $\text{C}^{\text{m}}$ ), 128.99 ( $\text{C}^{\text{n}}$ ), 130.99 ( $\text{C}^{\text{o}}$ ), 210.84 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 62.00; Н 5.10; S 16.55.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 61.83; Н 5.19; S 16.51.

**Общая методика синтеза ацетонилсульфонов 4а–с, е.** К смеси хлорпропенилсульфона **1** в изопропиловом спирте и воде (2:1) добавляли КОН. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 ч при 20–25°C. Затем изопропиловый спирт упарили. Остаток проэкстрагировали хлороформом (3×30 мл). Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$  и упарили. Очищали кипячением в гексане.

**1-(Пропилсульфонил)пропан-2-он (4а).** Бесцветная жидкость, выход 73%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1120, 1314 ( $\text{SO}_2$ ), 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.07 т (3H, Me,  $J$  7.4 Гц), 1.83–1.89 м (2H,  $\text{MeCH}_2$ ), 2.41 с (3H, Me), 3.06–3.10 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 с (2H,  $\text{COCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.03 (Me), 15.78 ( $\text{MeCH}_2$ ), 32.06 ( $\text{MeCO}$ ), 55.22 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 63.83 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 197.51 (CO). Найдено, %: С 43.92; Н 7.30; S 19.55.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 43.88; Н 7.37; S 19.53.

**1-(Фенилсульфонил)пропан-2-он (4б).** Белый кристаллический порошок, т.пл. 51–52°C, выход 80%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1149, 1315 ( $\text{SO}_2$ ), 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.37 с (3H, Me), 4.17 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.55–7.89 м (5H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 31.48 (Me), 67.67 ( $\text{CH}_2$ ), 129.04 ( $\text{C}^{\text{o}}$ ), 128.20 ( $\text{C}^{\text{m}}$ ), 129.41 ( $\text{C}^{\text{n}}$ ), 138.73 ( $\text{C}^{\text{unsat}}$ ), 195.90 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 54.35; Н 5.12; S 16.28.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 54.53; Н 5.08; S 16.18.

**1-(Бензилсульфонил)пропан-2-он (4с).** Белый кристаллический порошок, т.пл. 70–72°C, выход 76%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1117, 1311 ( $\text{SO}_2$ ), 1714 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.38 с (3H, Me), 3.86 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.39 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40–7.48 м (5H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 32.09 (Me), 59.57 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 60.98 ( $\text{CH}_2$ ), 127.49 ( $\text{C}^{\text{unsat}}$ ), 129.04 ( $\text{C}^{\text{o}}$ ), 129.23 ( $\text{C}^{\text{n}}$ ), 130.97 ( $\text{C}^{\text{m}}$ ), 197.47 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Найдено: С 56.35; Н 5.72; S 15.28.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 56.58; Н 5.70; S 15.11.

**1-(Аллилсульфонил)пропан-2-он (4е).** Бесцветная жидкость, выход 60%. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,

$\text{см}^{-1}$ : 1124, 1316 ( $\text{SO}_2$ ), 1721 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.40 с (3H, Me), 3.85 д (2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 4.02 с (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 5.52 д, 5.55 д (2H,  $\text{CH}_2=$ ), 5.85–5.95 м (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 32.82 (Me), 58.72 ( $\text{CH}_2$ ), 62.25 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 125.27 (CH), 126.68 ( $=\text{CH}_2$ ), 198.10 (CO). Найдено: С 44.55; Н 6.50; S 19.51.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 44.43; Н 6.21; S 19.77.

**Общая методика получения оксимов 5а, с, d.** Ацетонилсульфон **4** (1 экв.) растворяли в 10 мл этилового спирта, к раствору присыпали 1.1 экв. гидрохлорида гидроксиламина и 1.3 экв. карбоната натрия. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 4 ч. После охлаждения этиловый спирт упаривали. Остаток растворяли в хлороформе, затем сушили над  $\text{MgSO}_4$  и упарили.

**1-(Пропилсульфонил)пропан-2-он оксим (5а).** Белый кристаллический порошок, т.пл. 92–93°C, выход 85%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.03 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.81–1.87 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.07 с (3H, Me), 2.95–2.99 м (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_4$ ), 3.80 с (2H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 8.51 уш.с (OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.12 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 14.74 (Me), 15.70 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 53.75 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ ), 58.76 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 149.82 ( $\text{C}=\text{N}$ ). Найдено: С 40.25; Н 7.44; N 7.90; S 17.61.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 40.21; Н 7.31; N 7.81; S 17.89.

**1-(Бензилсульфонил)пропан-2-он оксим (5с).** Белый кристаллический порошок, т.пл. 210–211°C, выход 90% (соотношение изомеров, 3:1). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1120, 1312 ( $\text{SO}_2$ ), 1642 ( $\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: (мажорный изомер) 2.10 с (3H, Me), 3.75 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.31 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.40–7.46 м (5H<sub>аром</sub>), 8.06 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: (минорный изомер) 2.14 с (H, Me), 4.13 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.35 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.40–7.46 м (5H<sub>аром</sub>), 8.36 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.76, 20.73 (Me), 51.29, 56.60 ( $\text{CH}_2$ ), 58.09, 60.64 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 126.69, 127.44 ( $\text{C}^{\text{unsat}}$ ), 128.79, 128.86, 128.99, 129.04, 131.00 (Ph), 147.48, 149.88 ( $\text{C}=\text{N}$ ). Найдено: С 52.78; Н 5.54; N 6.20; S 14.35.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 52.85; Н 5.77; N 6.16; S 14.11.

**1-(Аллилсульфонил)пропан-2-он оксим (5d).** Белый кристаллический порошок, т.пл. 103–104°C, выход 63% (соотношение изомеров, 3:2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: (мажорный изомер) 2.10 с (3H, Me), 3.83 с, 4.11 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.52 д (2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J$  4.0 Гц), 5.84–5.93 м (1H, CH), 8.66 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: (минорный изомер) 2.13 с (3H, Me), 3.77 с, 3.78 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.47 с (2H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.84–5.93 м (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: (1

изомер) 14.87 (Me), 51.11, 59.03 (CH<sub>2</sub>), 124.33 (CH), 125.64 (CH<sub>2</sub>), 149.48 (C=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: (2 изомер) 20.83 (Me), 56.68, 57.16 (CH<sub>2</sub>), 123.90 (CH), 125.56 (CH<sub>2</sub>), 147.23 (C=N). Найдено: С 40.38; Н 7.77; N 7.85; S 18.43. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 40.66; Н 6.26; N 7.90; S 18.09.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*. Ed. S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling. New York: John Wiley and Sons. **1988**, 1210.
2. Jereb M. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3047. doi 10.1039/C2GC36073J
3. Розенцвейг И.Б., Никонова В.С., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1276. [Rozentsveig I.B., Nikonova V.S., Levanova E.P., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1264.] doi 10.1134/S1070428016090025
4. Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Корчевин Н.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2014**, *63*, 1722. [Levanova E.P., Vakhrina V.S., Grabel'nykh V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Korchevin N.A. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 1722.] doi 10.1007/s11172-014-0659-7
5. Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Санжеева Е.Р., Корчевин Н.А. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 175. [Levanova E.P., Vakhrina V.S., Grabel'nykh V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Sanzheeva E.R., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 161.] doi 10.1134/S1070428015020037
6. Трофимова К.С., Дронов В.Г., Шаглаева Н.С., Султангареев Р.Г. *ЖПХ.* **2008**, *81*, 693. [Trofimova K.S., Dronov V.G., Shaglaeva N.S., Sultangareev R.G. *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, *81*, 730.] doi 10.1134/S1070427208040332
7. Ma S., Wei Q. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1026. doi 10.1021/jo981592v
8. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Елаев А.В., Руссавская Н.В., Клыба Л.В., Албанов А.И., Тарасова О.А., Корчевин Н.А. *ЖОХ.* **2013**, *83*, 1088. [Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Elaev A.V., Russavskaya N.V., Klyba L.V., Albanov A.I., Tarasova O.A., Korchevin N.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 1341.] doi 10.1134/S1070363213070074
9. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112. doi 10.1107/S0108767307043930

## Synthesis, Structure and Chemical Transformations of 2-Chloropropenyl Sulfones

V. S. Nikonova\*, A. R. Kaliev, T. N. Borodina, V. I. Smirnov,  
I. B. Rozentsveig, and N. A. Korchevin

*A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, SB RAS,  
664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1*

\*e-mail: vachrina@irioch.irk.ru

Received August 20, 2019; revised October 9, 2019; accepted November 19, 2019

A green chemistry approach for synthesis of sulfones containing a chloropropenyl fragment attached to a sulfone group with a yield of 47–94% is proposed. XRD data for two of synthesized sulfones were obtained. A non-covalent  $\pi$ - $\pi$  interaction between the phenyl ring and the double bond was found in the structure of 2-chloropropenylsulfonylbenzene. Chloropropenyl sulfones are readily involved in reactions of dehydrochlorination to form stable allenyl sulfones and undergo alkaline hydrolysis to give the corresponding acetyl sulfones. The reactivity of the latter is shown by the example of interaction with hydroxylamine hydrochloride, leading to the corresponding oximes.

**Keywords:** sulfones, hydrogen peroxide, green synthesis, chloropropenyl substituent,  $\pi$ -stacking, dehydrochlorination, allenyl sulfones, acetyl sulfones