

А. М. Габдуллин (асп.)¹, Р. Н. Кадикова (к.х.н., с.н.с.)¹, И. Р. Рамазанов (д.х.н., проф., в.н.с.)^{1,2}

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ (*E*)-ХЛОРВИНИЛСУЛЬФИДОВ РЕАКЦИЕЙ ХЛОРТИОЛИРОВАНИЯ 2-АЛКИНИЛАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТАНСУЛЬФОНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДА НИОБИЯ(V) И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, лаборатория каталитического синтеза
450075, г. Уфа, пр. Октября 141; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com, kadikritan@gmail.com,
ilfir.ramazanov@gmail.com

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

A. M. Gabdullin¹, R. N. Kadikova¹, I. R. Ramazanov^{1,2}

SELECTIVE SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING (*E*)-CHLOROVINYL SULFIDES BY CHLOROTHIOLATION OF 2-ALKYNYL AMINES WITH METHANESULFONYL CHLORIDE UNDER THE ACTION OF NIOBIUM(V) CHLORIDE AND METALLIC MAGNESIUM

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: saogabdullinsao@gmail.com,
kadikritan@gmail.com, ilfir.ramazanov@gmail.com

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Установлено, что реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина с 3 эквив. метансульфонилхлорида в присутствии 3 эквив. металлического Mg и 4 эквив. NbCl₅ в смеси двух растворителей - бензола и хлористого метилена (1:1), сопровождается образованием продукта хлортиолирования тройной связи - (*E*)-4-(2-хлор-3-(метилтио)-нон-2-ен-1-ил)морфолина - с выходом 18%. Реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина с 3 эквив. метансульфонилхлорида в присутствии хлорида ниобия(V) и металлического магния в смеси бензола и 1,2-диметоксиэтана (1:1) приводит к исключительному образованию продукта восстановления тройной связи - (*Z*)-4-(нон-2-ен-1-ил)морфолина. В результате исследования разработан регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих (*E*)-β-хлорвинилсульфидов на основе превращения 2-алкиниламинов под действием метансульфонилхлорида в

It was found that the reaction of 4-(non-2-yn-1-yl)morpholine with 3 equiv. methanesulfonyl chloride in the presence of 3 equiv. metallic Mg and 4 equiv. NbCl₅ in a mixture of two solvents - benzene and methylene chloride (1:1), accompanied by the formation of a triple bond chlorothiolation product - (*E*)-4-(2-chloro-3-(methylthio)non-2-en-1-yl)morpholine, with a yield of 18%. The reaction of 4-(non-2-yn-1-yl)morpholine with 3 equiv. methanesulfonyl chloride in the presence of niobium(V) chloride and metallic magnesium in benzene and 1,2-dimethoxyethane (1:1) leads to the exceptional formation of the triple bond reduction product - (*Z*)-4-(non-2-en-1-yl)morpholine. As a result of studying the chlorothiolation reaction of substituted propargylamines of various structures in a medium of solvents of different nature, a regio- and stereoselective method for the preparation of nitrogen-containing (*E*)-β-chlorovinyl sulfides was developed based on the

Дата поступления 18.06.21

растворе толуола в присутствии стехиометрических количеств NbCl_5 и Mg . Предложен механизм реакции хлортиолирования 2-алкиниламинов метансульфонилхлоридом в присутствии NbCl_5 и металлического магния.

Ключевые слова: азотсодержащие (*E*)- β -галогеналкенилсульфиды; замещенные пропаргиламины; металлический магний; метансульфонилхлорид; парамагнитный комплекс ниобия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект №19-73-10113). Синтез исходных субстратов – замещенных 2-алкиниламинов был осуществлен на основе CuI -катализируемой реакции аминометилирования терминальных ацетиленов с помощью водного раствора формальдегида и вторичного амина в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№АААА-А19-11902229 0009-3, №АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021)). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

Разработка эффективных методов получения β -галогеналкенилсульфидов является важной задачей органического синтеза, так как атом галогена может быть легко преобразован в различные функционально замещенные производные алкенилсульфидов. Представленный в данной статье метод получения (*E*)- β -хлорвинилсульфидов, в отличие от таких известных в литературе методов хлортиолирования ацетиленов, как электрофильное хлортиолирование терминальных ацетиленов с помощью сульфенилхлорида ¹, бромтиолирование с помощью сульфенилбромидов ², а также Pd - и Fe -катализируемое регио- и стереоселективное присоединение сульфенилхлоридов к терминальным ацетиленам ^{3,4}, позволяет осуществить одnoreакторное регио- и стереоселективное превращение ацетиленов в азотсодержащие (*E*)- β -хлорвинилсульфиды. Ранее нами было продемонстрировано, что такие производные сульфоновых кислот, как сульфенилгалогениды, кремнийорганические эфиры сульфоновых кислот, алкилтиосульфонаты, а также органические дисульфиды и диселениды являются эффективными электро-

conversion of 2-alkynyl amines under the action of methanesulfonyl chloride in a toluene solution in the presence of stoichiometric amounts of NbCl_5 and Mg . A mechanism for the reaction of chlorothiolation of 2-alkynylamines with methanesulfonyl chloride with niobium(V) chloride and metallic magnesium has been proposed.

Key words: metallic magnesium; methanesulfonyl chloride; nitrogen-containing (*E*)- β -haloalkenyl sulfides; paramagnetic niobium complex; substituted propargylamines.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 19-73-10113). The synthesis of the starting substrates – substituted 2-alkynylamines was carried out on the basis of the CuI -catalyzed reaction of aminomethylation of terminal acetylenes using an aqueous solution of formaldehyde and a secondary amine carried out within the RF state assignment, reg. no. АААА-А19-119022290009-3, no. АААА-А19-119022290008-6 (2019-2021). The structural studies of the synthesized compounds were performed with the use of Collective Usage Centre «Agidel» at the Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS.

фильными реагентами для функционализации алюминийорганических соединений – 1-алкенилаланов, позволяющие в мягких условиях и с высокими выходами получать соответствующие алкенилгалогениды ⁵, алкенилсиланы ⁶, а также алкенилсульфиды ^{7,8} и алкенилселениды ⁹. В связи с этим мы выдвинули предположение, что сульфенилгалогениды также будут активны по отношению к ниобийорганическим интермедиатам, образующимся в ходе реакции восстановления 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов NbCl_5 - Mg . Однако все наши попытки осуществить реакцию ниобийциклопропена, полученного восстановлением 2-алкиниламина **1a** (схема 1), с метансульфонилхлоридом оказались безуспешными. Так, реакция ниобийорганического интермедиата (полученного восстановлением 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолина **1a** с 4 эквивалентами NbCl_5 и 3 эквивалентами металлического Mg в среде бензола и 1,2-диметоксиэтана (DME)) с 3 эквивалентами метансульфонилхлорида (MsCl) при комнатной температуре с последующим щелочным гидролизом через 7 ч приводит к исключительному образованию продукта восстанов-

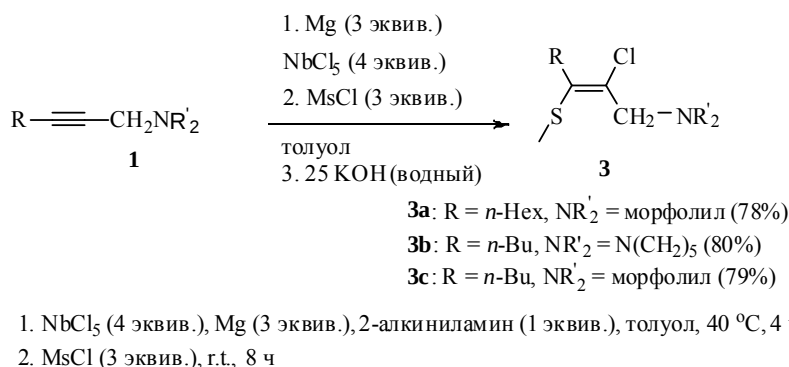
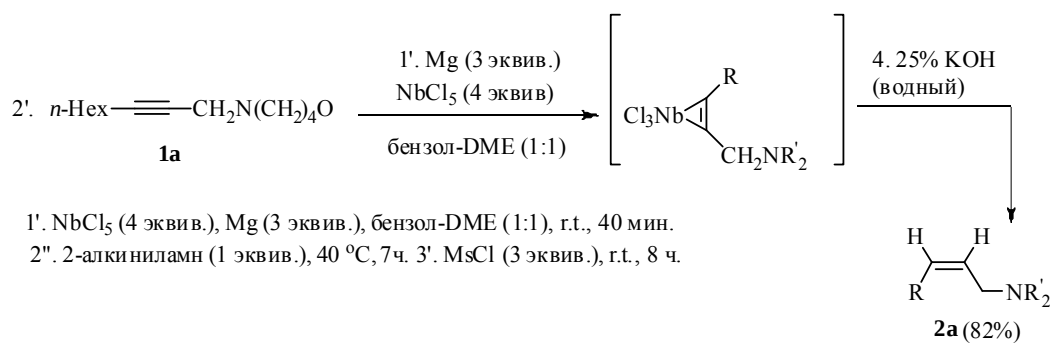


Схема 1

ления **2a** с выходом 82%. В то же время желаемая функционализация ниобийорганического интермедиата с помощью MsCl не проходила и в случае проведения реакции в среде диэтилового эфира и бензола (1:1). Восстановление 2-алкиниламинов с помощью системы реагентов NbCl₅-Mg осуществляется и в среде смеси двух растворителей — хлористого метилена и бензола. При проведении реакции в смеси хлористого метилена и бензола (1:1), взаимодействие с 3 эквивалентами метансульфонилхлорида (MsCl) при комнатной температуре приводило к образованию продукта хлортиолирования — (*E*)-4-(2-хлор-3-(метилтио)нон-2-ен-1-ил)-морфолина **3a** с изолированным выходом 18% за 8 ч. Образование в данном случае продукта хлортиолирования с *E*-конфигурацией двойной связи, а также отсутствие продуктов кросс-сочетания с MsCl в таких двухкомпонентных растворителях, как DME-бензол и Et₂O-бензол ставило под сомнение участие в реакции хлортиолирования предполагаемого ниобийциклопропенового интермедиата.

Нами установлено, что реакция 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина **1a** с 4 эквивалентами NbCl₅ и 3 эквивалентами металлического Mg в растворе толуола с последующим добавлением 3 эквивалентов MsCl при комнатной температуре сопровождается образованием после щелочного гидролиза. (*E*)-4-(2-хлор-3-(метилтио)нон-2-ен-

1-ил)-морфолина **3a** с выходом 78% за 8 ч. Конверсия исходного пропаргиламина **1a** составила 88%.

Увеличение времени проведения реакции и концентрации используемого метансульфонилхлорида до 6 экв. не привели к полной конверсии исходного алкина. В то же время реакция восстановления 4-(нон-2-ин-1-ил)-морфолина **1a** с помощью системы реагентов NbCl₅-Mg ингибируется в растворе толуола. Наблюдаемая инертность 2-алкиниламина в изучаемой реакции восстановления в растворе толуола служит дополнительным доводом в пользу предположения о том, что ниобийциклопропановый интермедиат не принимает участия в реакции с MsCl, а наблюдаемое превращение проходит по другому нетривиальному механизму. Установлено, что для превращения исходного пропаргиламина под действием MsCl необходимо использование стехиометрических количеств NbCl₅ и Mg. В то же время для превращения исходного алкина необходимо добавление MsCl (3 эквив.) к предварительно выдержанной при 40 °С в течение 4 ч системе реагентов 2-алкиниламн — NbCl₅ — металлический Mg в растворе толуола. Возможно, что повышение температуры до 40 °С необходимо для генерации комплекса низовалентного металла, активного в хлортиолировании пропаргиламинов. К примеру, известно, что образование NbCl₄ на основе реакции га-

Схема 2

30

Таким образом, нами впервые предложен регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих *E*- β -хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографах «Carlo Erba» (стеклянная капиллярная колонка «Ultra-1» «Hewlett Packard» 25×0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170 °С, газ-носитель – гелий), «Chrom-5» и «Цвет-102», детекторы пламенно-ионизационные, колонки длиной 1.2 и 3 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDC (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (50 мл/мин), температура колонки 50–220 °С. Масс-спектры измерены с помощью прибора «Finnigan 4021» с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200 °С. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Advance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ^{13}C и 500.17 МГц для ^1H . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe_4 и CDCl_3 , соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора «CARLO ERBA-1106». Вы-

ходы продуктов определяли методом ГЖХ-анализа продуктов гидролиза соответствующих соединений с использованием внутреннего стандарта. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254.

(Е)-4-(2-хлор-3-(метилтио)нон-2-ен-1-ил)морфолин (3a); общая процедура. В стеклянный реактор объемом 50 мл при 23 °С, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона последовательно загружали NbCl_5 (2160 мг, 8 ммоль), толуол (12 мл), порошок магния (144 мг, 6 ммоль) и 4-(нон-2-ин-1-ил)морфолин (418 мг, 2.0 ммоль) и перемешивали при 40 °С в течение 4 ч. После прохождения указанного времени к реакционной смеси, охлажденной до комнатной температуры, был добавлен метансульфонилхлорид (690 мг, 6.0 ммоль) и реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем к реакционной массе прилили Et_2O (20 мл) и при охлаждении реактора в ледяной бане добавили по каплям 25% раствор КОН (15 мл). Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 , отфильтровали от выпавшего осадка и концентрировали в вакууме. Индивидуальное соединение **3a** выделяли перегонкой при 97–100 °С (1.6 мм рт. ст.) и идентифицировали путем анализа спектров ЯМР ^{13}C и ^1H . Выход продукта реакции (456 мг, 78%) определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (*n*-гексадекан). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.91$ (т, $J = 7$ Гц, 3H, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 1.33 (с, 6H, $\text{C}(12, 11, 10)\text{H}_2$), 1.56–1.60 (м, 2H, $\text{C}(4)$), 2.36 (с, 3H, $\text{C}(14)\text{H}_3$), 2.52 (т, $J = 7$ Гц, 4H, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.74 (т, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.42 (с, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.73 (т, $J = 4$ Гц, $\text{C}(8, 9)$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 14.05$ ($\text{C}(13)$), 16.35 ($\text{C}(14)$), 22.57 ($\text{C}(12)$), 27.49 ($\text{C}(4)$), 28.50 ($\text{C}(10)$), 31.58 ($\text{C}(11)$), 37.23 ($\text{C}(3)$), 53.19 ($\text{C}(6, 7)$), 59.09 ($\text{C}(5)$), 67.08 ($\text{C}(8, 9)$), 127.42 ($\text{C}(2)$), 136.95 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 292 (<1) [M^+], 291 (2), 189 (<1), 100

(100), 86 (7). Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClNOS}$, (%): C, 57.41; H, 8.98; N, 4.80. Найдено, %: C, 57.74; H, 8.83; N, 4.89.

(Е)-1-(2-хлор-3-(метилтио)гепт-2-ен-1-ил)пиперидин (3b). На основе описанной выше процедуры с использованием 358 мг 1-(гепт-2-ин-1-ил)пиперидина (2 ммоль) и последующей очистки с помощью перегонки при 2 мм рт. ст. и 97–99 °С было получено соединение **3b** (419 мг, 80%) в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.96$ (т, $J = 7$ Гц, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.37 (кв, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 1.44–1.47 (м, 2H, $\text{C}(12)$), 1.55–1.61 (м, 6H, $\text{C}(4, 8, 9)\text{H}_2$), 2.36 (с, 3H, $\text{C}(13)\text{H}_3$), 2.43 (с, 4H, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.74 (т, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.36 (с, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.95$ ($\text{C}(11)$), 16.35 ($\text{C}(13)$), 22.02 ($\text{C}(10)$), 24.45 ($\text{C}(12)$), 26.06 ($\text{C}(8, 9)$), 29.72 ($\text{C}(4)$), 36.98 ($\text{C}(3)$), 54.13 ($\text{C}(6, 7)$), 59.63 ($\text{C}(5)$), 128.52 ($\text{C}(2)$), 135.89 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ): m/z , % = 262 (1) [M^+], 261 (4), 178 (1), 98 (100), 84 (12). Вычислено $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ClNS}$, (%): C, 59.63; H, 9.24; N, 5.35. Найдено, %: C, 59.78; H, 9.41; N, 5.59.

(Е)-4-(2-хлор-3-(метилтио)гепт-2-ен-1-ил)морфолин (3c). На основе описанной выше процедуры с использованием 362 мг 4-(гепт-2-ин-1-ил)морфолина (2 ммоль) и последующей перегонки при 1.9 мм рт. ст. и 128–130 °С было получено соединение **3c** (375 мг, 71%) в виде бесцветного масла. Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 0.96$ (т, $J = 7$ Гц, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 1.34–1.39 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 1.55–1.61 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 2.36 (с, 3H, $\text{C}(12)\text{H}_3$), 2.52 (с, 4H, $\text{C}(6, 7)\text{H}_2$), 2.75 (т, $J = 7$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 3.42 (с, 2H, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 3.74 (с, 4H, $\text{C}(8, 9)\text{H}_2$). Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): $\delta = 13.92$ ($\text{C}(11)$), 16.35 ($\text{C}(12)$), 22.00 ($\text{C}(10)$), 29.69 ($\text{C}(4)$), 36.99 ($\text{C}(3)$), 53.17 ($\text{C}(6, 7)$), 59.07 ($\text{C}(5)$), 67.06 ($\text{C}(8, 9)$), 127.41 ($\text{C}(2)$), 136.89 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) = 264 (13) [M^+], 263 (65), 230 (18), 228 (19), 176 (10), 101 (98), 100 (100), 86 (47), 56 (29). Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNOS}$, (%): C, 54.63; H, 8.41; N, 5.31. Найдено, %: C, 54.78; H, 8.21; N, 5.29.

Литература

1. Calo V., Scorrano G., Modena G. Additions of Sulphenyl Chlorides to Acetylenes. XII. Addition to *t*-Butylacetylenel // *J. Org. Chem.*— 1969.— V.34.— Pp.2020–2022.
2. Benati L., Montevecchi P. C., Spagnolo P. Synthetic utility of 4'-nitrobenzenesulfenylamide in the functionalization of carbon-carbon double and triple bonds : Its use in the bromosulphenylation of alkenes and alkynes // *Tetrahedron.*— 1993.— V.49.— Pp.5365–5376.

References

1. Calo V., Scorrano G., Modena G. [Additions of Sulphenyl Chlorides to Acetylenes. XII. Addition to *t*-Butylacetylenel]. *J. Org. Chem.*, 1969, vol.34, pp.2020–2022.
2. Benati L., Montevecchi P. C., Spagnolo P. [Synthetic utility of 4'-nitrobenzenesulfenylamide in the functionalization of carbon-carbon double and triple bonds : Its use in the bromosulphenylation of alkenes and alkynes]. *Tetrahedron*, 1993, vol.49, pp.5365–5376.

3. Wasaki M., Fujii T., Yamamoto A., Nakajima K., Nishihara Y. Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorothiolation of Terminal Alkynes with Sulfonyl Chlorides // *Chem.-Asian J.*— 2014.— V.9, №1.— Pp.58-62.
4. Liang S., Jiang L., Wen-bin Yi, Wei J. Copper-Catalyzed Vicinal Chloro-thiolation of Alkynes with Sulfonyl Chlorides // *Org. Lett.*— 2018.— V.20, №22.— Pp.7024-7028.
5. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. Efficient halogenation of unsaturated organoaluminum compounds with sulfonyl halides // *Russian Journal of Organic Chemistry.*— 2013.— V.49, №3.— Pp.321-326.
6. Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M., Ramazanov I.R. The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums // *J. Organometal. Chem.*— 2014.— V.763.— Pp.14-19.
7. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Zirconocene Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides // *Synthesis.*— 2017.— V.49, №8.— Pp.1889-1897.
8. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M. One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums // *Synthesis.*— 2015.— V.47, №17.— Pp.2670-2676.
9. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Zirconium-Catalyzed Alkyne Carbo- and Cycloaluminum Reactions in Stereoselective Preparation of 1-Alkenyl Selenides // *Synthesis.*— 2017.— V.49, №19.— Pp.4523-4534.
10. Manzer L.E. Preparation of the paramagnetic alkyls bis(cyclopentadienyl)dimethylniobium and bis(methylcyclopentadienyl)dimethyltantal and some six- and eight-coordinate phosphine derivatives of niobium (IV) // *Inorg. Chem.*— 1977.— V.16.— Pp.525-528.
11. Amiel Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes // *Tetrahedron Lett.*— 1971.— V.12, №8.— Pp.661-663.
12. Amiel Y. The Thermal and The Copper-Catalyzed Addition of Sulfonyl Bromides to Phenylacetylene // *J. Org. Chem.*— 1974.— V.39.— Pp.3867-3870.
13. Wang L., Zhu H., Che J., Yang Y., Zhu G. Synthesis of *cis*-1,2-dichlorovinylsulfones via Fe-catalyzed regio- and stereoselective addition of sulfonyl chlorides to aromatic chloroalkynes // *Tetrahedron Lett.*— 2014.— V.55, №5.— Pp.1011-1013.
14. Cotton F.A., Lu J. EPR and Crystallographic Studies of Some Reaction Products of VCl_4 , $NbCl_4$, and $TaCl_4$ with Trialkyl- and Triarylphosphines // *Inorg. Chem.*— 1995.— V.34.— Pp.2639-2644.
15. Zeng X., Ilies L., Nakamura E. Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides // *Org. Lett.*— 2012.— V.14, №3.— Pp.954-956.
16. Amiel, Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. I. Stereoselective syntheses of beta-chlorovinyl sulfones // *J. Org. Chem.*— 1971.— V.36.— Pp.3691-3696.
3. Wasaki M., Fujii T., Yamamoto A., Nakajima K., Nishihara Y. pPalladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorothiolation of Terminal Alkynes with Sulfonyl Chlorides]. *Chem.-Asian J.*, 2014, vol.9, no.1, pp.58-62.
4. Liang S., Jiang L., Wen-bin Yi, Wei J. [Copper-Catalyzed Vicinal Chloro-thiolation of Alkynes with Sulfonyl Chlorides]. *Org. Lett.*, 2018, vol.20, no.22, pp.7024-7028.
5. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. [Efficient halogenation of unsaturated organoaluminum compounds with sulfonyl halides]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, no.3, pp.335-340.
6. Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M., Ramazanov I.R. [The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums]. *J. Organometal. Chem.*, 2014, vol.763, pp.14-19.
7. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. [Zirconocene Catalysis in Organoaluminum Synthesis of 1-Alkenyl Sulfones and Sulfides]. *Synthesis*, 2017, vol.49, no.8, pp.1889-1897.
8. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Dzhemilev U.M. [One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums]. *Synthesis*, 2015, vol.47, no.17, pp.2670-2676.
9. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. [Zirconium-Catalyzed Alkyne Carbo- and Cycloaluminum Reactions in Stereoselective Preparation of 1-Alkenyl Selenides]. *Synthesis*, 2017, vol.49, no.19, pp.4523-4534.
10. Manzer L.E. [Preparation of the paramagnetic alkyls bis(cyclopentadienyl)dimethylniobium and bis(methylcyclopentadienyl)dimethyltantal and some six- and eight-coordinate phosphine derivatives of niobium (IV)]. *Inorg. Chem.*, 1977, vol.16, pp.525-528.
11. Amiel Y. [Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes]. *Tetrahedron Lett.*, 1971, vol.8, pp.661-663.
12. Amiel Y. [The Thermal and The Copper-Catalyzed Addition of Sulfonyl Bromides to Phenylacetylene]. *J. Org. Chem.*, 1974, vol.39, pp.3867-3870.
13. Wang L., Zhu H., Che J., Yang Y., Zhu G. [Synthesis of *cis*-1,2-dichlorovinylsulfones via Fe-catalyzed regio- and stereoselective addition of sulfonyl chlorides to aromatic chloroalkynes]. *Tetrahedron Lett.*, 2014, vol.55, no.5, pp.1011-1013.
14. Cotton F.A., Lu J. [EPR and Crystallographic Studies of Some Reaction Products of VCl_4 , $NbCl_4$, and $TaCl_4$ with Trialkyl- and Triarylphosphines]. *Inorg. Chem.*, 1995, vol.34, pp.2639-2644.
15. Zeng X., Ilies L., Nakamura E. [Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides]. *Org. Lett.*, 2012, vol.14, no.3, pp.954-956.
16. Amiel, Y. [Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. I. Stereoselective syntheses of .beta.-chlorovinyl sulfones]. *J. Org. Chem.*, 1971, vol.36, pp.3691-3696.