УДК 547.598 + 544.433.3

# О СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИЦИКЛО[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]-ДЕКАНА ИЗ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ГЕПТАНОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

### © 2019 г. В. А. Васин<sup>4</sup>, Д. Ю. Коровин<sup>4</sup>, В. В. Разин<sup>b</sup>, П. С. Петров<sup>4, \*</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», 430005, Россия, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская 68 \*e-mail: petrovps83@gmail.com

> <sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9

> > Поступила в редакцию 22 января 2018 г. После доработки 10 февраля 2019 г. Принята к публикации 15 февраля 2019 г.

При кипячении в толуоле в течение 20–24 ч в присутствии бензоила пероксида трицикло[ $4.1.0.0^{2,7}$ ]гептан и 1-фенилтрицикло[ $4.1.0.0^{2,7}$ ]гептан взаимодействуют с 2,3-ди(фенилсульфонил)пропеном с *транс*-селективным раскрытием центральной бициклобутановой связи С<sup>7</sup>–С<sup>7</sup> и образованием производных 6(7)-*син*-фенилсульфонил-7(6)-*экзо*-(2-фенилсульфонилпроп-2-енил)бицикло[3.1.1]гептана. Полученные аддукты при действии *трет*-бутилата калия в диоксане при 50°С циклизуются в производные 1,9- и 7,9-бис(фенилсульфонил)трицикло[ $4.4.0.0^{2,7}$ ]декана по пути внутримолекулярной реакции Михаэля. Последние в присутствии *трет*-бутилата калия в диоксане при 100°С элиминируют PhSO<sub>2</sub>H и превращаются в двухкомпонентные смеси изомерных фенилсульфонилзамещенных производных 3-трицикло[ $4.4.0.0^{2,7}$ ]децена.

**Ключевые слова:** трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан, норпинан, сульфон, реакция Михаэля, элиминирование, спектроскопия ЯМР.

DOI: 10.1134/S0514749219040013

Производные трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана вызывают значительный теоретический и практический интерес. Он связан с тем, что указанная трициклическая система присутствует в таких природных сесквитерпенах, как копаен (сораепе), иланген (ylangene), мустакон (mustakone) и др. [1-7]. Основными методами её построения являются фотохимическая изомеризация замешенного циклодека-1,6-диена путем внутримолекулярной реакции [2+2]-циклоприсоединения [8-11] и осуществление 2,7-связывания в производных бицикло[4.4.0]декана [12–14]. При реализации таких подходов возникают определенные синтетические затруднения, обусловленные малой доступностью предшественников и низкими выходами целевых продуктов при циклизации.

Нам представляется целесообразным создавать систему трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана, исходя из трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов, например, из легкодоступных углеводородов **1a**, **b** [15, 16].

Действительно, в этом случае часть структуры целевой молекулы уже заложена в исходном соединении. Другую часть необходимо достроить путем замены центральной бициклобутановой связи на трехуглеродный мостик. Для этого мостика должны оказаться элементы в противоположной стороне от уже существующего, после чего требуется осуществление конструктивной реакции их связывания. Ранее нами уже реализован такой подход, когда из был углеводорода 1b в несколько стадий получили трициклодекановый кетон. В этом случае новый мостик возникал за счет внутримолекулярной реакции Фриделя-Крафтса [17] (схема 1).

Мы предлагаем новый способ построения трициклодекановой системы, исходя из трициклогептанов **1a**, **b** всего в две стадии. На первой в них происходит разрыв бициклобутановой связи  $C^{1}-C^{7}$  с образованием норпинанов **3a**, **b**, а на второй осуществляется циклизация за счет



внутримолекулярной реакции Михаэля, приводящая к трициклодекановым дисульфонам 4a, b (схема 2). Для получения предшественника 3a, b мы применили исследованную нами ранее [18] реакцию радикального присоединения аллилсульфонов к углеводородам 1a, b, протекающую с ярко выраженной *анти*-стереоселективностью. В качестве реагента был использован непредельный дисульфон 2 [19].

Реакцию трициклогептанов **1a**, **b** с эквимольными количествами реагента проводили при кипячении в абсолютном бензоле с инициирующей добавкой бензоила пероксида (ВРО) в течение 20–24 ч. При этом были получены норпинановые продукты ожидаемой конфигурации **3a**, **b**, выделенные в индивидуальном виде флешхроматографией на силикагеле и кристаллизацией с выходом 28–35%.

Строение норпинанов За, b установлено по данным ИК, ЯМР<sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектров. Присутствие сульфонильной группы подтверждается наблюдением в ИК спектрах соединений характеристических полос интенсивных поглощения при ~1100 и ~1300 см<sup>-1</sup> [20]. При интерпретации спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С мы опирались на известные структурно-спектральные корреляции в ряду 6,7-дизамещенных норпинанов [21, 22]. Кроме того, мы располагали данными по спектрам известных соединений А [23] и В [24], которые служат хорошей моделью для соответствующих норпинанов 3a и **3b**. а также полученных нами сульфонилзамещенных трициклодеканов.



Картина спектрального проявления протонов  $H^3$ ,  $H^7$ ,  $H^{2,4}$  и  $H^{1,5}$  норпинанового остова в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н модели **В** и соединения **3b** очень схожа, что и следовало ожидать. Триплет при 3.92 м.д. в спектре соединения **3b**, относящийся к протону  $H^7$ , указывает на принятую конфигурацию при атоме  $C^7$ , поскольку при ином расположении фенил-сульфонильного заместителя этот протон должен иметь нулевую константу спин-спинового взаимодействия (КССВ) с протонами  $H^{1,5}$  и его сигнал был бы синглетным [21].

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н норпинана **За** отметим два однопротонных триплета. Один из них принадлежит атому H<sup>6</sup> ( $\delta$  3.39 м.д., J 5.9 Гц) и определяет конфигурацию при атоме C<sup>6</sup>. Другой, при  $\delta$  1.99 м.д. и вицинальной КССВ с группой CH<sub>2</sub> 7.8 Гц и нулевой константой с атомами H<sup>1,5</sup>, соответствует протону H<sup>7</sup> и определяет конфигурацию при атоме C<sup>7</sup>. Примечательно значительное смещение в сильное поле сигнала протона эндо-H<sup>3</sup> в спектре норпинана **3b** ( $\delta$  ~0.55 м.д.) относительно положения сигнала такого же протона в спектре соединения **За** ( $\delta$  ~1.75 м.д.) в результате





**Рис. 1.** Пространственное строение  $(9S^*)$ -1,9-бис(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана **4a** и  $(9S^*)$ -1-фенил-7,9-бис-(фенил-сульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана **4b** по данным расчета MMFF94.

экранирующего влияния ароматического ядра, ориентированного ортогонально плоскости  $C^6C^3C^7$ , ср. [25, 26]. Одновременно это экранирование служит подтверждением конфигурации у атома  $C^6$ норпинана **3b**, поскольку проявляется только при *син*-расположении фенильного кольца [22, 24].

Интерпретации спектров ЯМР <sup>13</sup>С соединений **3а**, **b** в сильнопольной части хорошо помогает сравнение с данными моделей **A** и **B**. Это касается сигналов атомов C<sup>3</sup>, C<sup>2,4</sup>, C<sup>1,5</sup>, C<sup>6</sup> и C<sup>7</sup>, химические сдвиги которых ожидаемо близки к таковым у соответствующих моделей (таблица). Два остальных сигнала – при 39.1 м.д. и 49.3 м.д. в норпинане **3b** и 29.7 м.д. и 39.1 м.д. в норпинане **3a**, относятся к аллильной метиленовой группе и атому C<sup>6</sup> или C<sup>7</sup> соответственно. Смещение этих сигналов в слабое поле у соединения **3b** по сравнению с соединением **3a** соответствует ожиданию проявления  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффекта фенильного заместителя [27].

Для осуществления внутримолекулярной реакции Михаэля в норпинанах **3a**, **b** мы использовали в качестве основания *трет*-бутилат калия в безводном диоксане. При 50°С в течение 10 ч задуманная циклизация была успешно осуществлена в каждом случае: были получены трициклодекановые производные **4a** и **4b** в виде рацемической смеси с выходом 57 и 68% соответственно. Строение соединений **4a** и **4b** установлено методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектроскопии. Присутствие сульфонильной группы подтверждается наблюдением в их ИК спектрах двух интенсивных полос поглощения при ~1100 и ~1300 см<sup>-1</sup>. При интерпретации спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С этих хиральных молекул мы опирались на модели пространственного строения одного из энантиомеров трициклодеканов **4a**, **b**, полученные методом MMFF94 [28] с использованием программы Marvin Beans 15.5.4 [29] (рис. 1a, б).

Спектры ЯМР <sup>13</sup>С в сильнопольной части содержат, как и следовало ожидать, 10 сигналов. При использовании техники DEPT и при сопоставлении спектров соединений 4а и 4b, а также при сравнении их со спектрами моделей А и В (таблица) удается отнести все сигналы. В каждом случае однозначно опознаются ядра  $C^4$  и  $C^9$ . Сигналы ядер  $C^7$  в соединенияи 4а и  $C^1$  в соединении 4b заметно различаются вследствие проявления α-эффекта фенильного заместителя [27]. Неэквивалентность ядер углерода в парах  $C^2$  и  $C^{6}$ ,  $C^{3}$  и  $C^{5}$  обусловлена влиянием сульфонильной группы при атоме  $C^9$ . Для трициклодеканов **4a** и **4b** наблюдается синхронность проявлений различий, а именно: сигналы ядер  $C^2$  и  $C^3$  имеют меньшие химические сдвиги чем сигналы ядер  $C^6$  и  $C^5$ . Понятно, что различие в паре  $C^2$ ,  $C^6$  сильнее, чем в паре С<sup>3</sup>, С<sup>5</sup>, т.к. влияние указанной сульфонильной группы испытывают только сближенные с ней ядра  $C^5$  и  $C^6$ , и это влияние уменьшается по мере возрастания расстояния. Мы принимаем, что соседство с обсуждаемой группой PhSO<sub>2</sub> вызывает смещение сигналов ядер в слабое поле. Близость химических сдвигов сигналов (б 32.1 и 31.9 м.д.) в



**Рис. 2.** Фрагмент спектра ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H DQF-COSY (9*S*\*)-1,9-бис(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана **4**а.

спектрах трициклодеканов **4a** и **4b** позволяет отнести их ядрам  $C^{10}$  и  $C^8$  соответственно вследствие сходства окружения в сравниваемых соединениях. Смещение сигнала ядра  $C^{10}$  в слабое поле ( $\delta$  36.8 м.д.) в соединении **4b** относительно положения сигнала ядра  $C^8$  ( $\delta$  25.8 м.д.) в соединении **4a** объясняется проявлением β-эффекта фенильного заместителя [27]. В слабопольной части спектров молекул **4a** и **4b** ожидается 8 и 12 сигналов соответственно, что также находит подтверждение.

При отнесении сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н трициклодеканов **4a**, **b** использовали <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC эксперимент (рис. 2, 3). В спектрах надежно выявляются сигналы протонов углеродной цепочки  $C^8-C^9-C^{10}$ . Базовым сигналом при отнесении является мультиплет при ~3.6 м.д.,



**Рис. 3.** Фрагмент спектра ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (9*S*\*)-1-фенил-7,9-бис(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана 4b.

принадлежащий протону  $H^9$ . По его кросс-пикам обнаруживаются сигналы двух пар неэквивалентных протонов при атомах  $C^8$  и  $C^{10}$ . Обращает на себя внимание малый химический сдвиг ( $\delta \sim 1.5 \text{ м.д.}$ ) одного из протонов  $H^{10}$  в соединении **4a** и  $H^8$  в соединении **4b**, попадающего в область магнитного экранирования арома-тических колец двух фенилсульфонильных групп. Меньшее, но вполне ощутимое экранирующее влияние фенилсульфонильной группы испытывает также и один из протонов  $H^8$  в соединении **4a** и  $H^{10}$  в соединении **4b**, сигнал которого смещается в сильное поле относительно сигнала парного протона. Рис. 1а, б свидетельствует в пользу возможности проявления такого влияния.

Неэквивалентные протоны H<sup>2</sup> и H<sup>6</sup> обнаруживаются в спектрах в виде уширенных триплетов. Спектры ЯМР<sup>-1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY и <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY свидетельствуют о наличии дальней КССВ между протонами  $H^2$  и  $H^6$  (<sup>4</sup>J ~3.5 Гц), ср. [20]. Возникновение триплета обусловлено проявлением малой вицинальной КССВ (<sup>3</sup>J~1.5 Гц) с одним из протонов Н<sup>3,5</sup>. Различие в положении сигналов протонов  $H^2$  и  $H^6$  определяется удаленностью от группы SO<sub>2</sub>Ph при атоме С<sup>9</sup>. Эта группа за счет кольцевых токов ее фенильного кольца смещает сигнал сближенного с ним протона H<sup>6</sup> в сильное поле относительно сигнала H<sup>2</sup>. Заметим, что сигналы протонов  $H^2$  и  $H^6$  в трициклодекане 4b смещены в слабое поле относительно тех же сигналов в трициклодекане 4а, т.к. попадают в зону разэкранирующего влияния фенильного кольца при атоме  $C^{I}$ . Наоборот, это фенильное кольцо экранирует сближенный с ним протон H<sup>4</sup>, сигнал которого, как и у моделей 3b и B для протона H<sup>3</sup>, обнаруживается при ~0.6 м.д. Протон  $H^7$  в спектре соединения 4а проявляется в виде дублета ( ${}^{3}J \sim 4.7$  Гц). Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, с тем, что КССВ с протонами H<sup>2,6</sup> близка к нулю, ср. с моделью А. Во-вторых с тем, что за счет стерического эффекта сульфонильной группы при С<sup>9</sup> наблюдается вицинальная КССВ только с одним из протонов H<sup>8</sup>, в то время как другой протон H<sup>8</sup> попадает в диэдральный угол с протоном H<sup>7</sup>, близкий к 90°, из-за чего КССВ с ним становится также нулевой [30].

Помимо *трет*-бутилата калия с целью вовлечения норпинанов **3a**, **b** в циклизацию по Михаэлю нами были испытаны и другие основания. Но эти опыты оказались менее

успешными и не привели к образованию трициклодеканов **4a**, **b**. В частности, при использовании диизопропиламида лития (ДИПАЛ) был получен неожиданный результат: с выходом 72% был выделен норпинан **5** – продукт присоединения этого объемного нуклеофила– основания по активированной связи C=C (схема 3).



<sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С соединения 5 Спектры ЯМР однозначно доказывают его строение. Так, сопоставляя спектры ЯМР <sup>13</sup>С норпинанов 5 и 3b удается отнести сигналы ядер углерода  $C^3$ ,  $C^{2,4}$ ,  $C^{1,5}$ и С<sup>7</sup>. Заметим, что химический сдвиг последнего близок к сдвигу ядра С<sup>2'</sup>. При этом сигнал ядер С<sup>2,4</sup> оказывается расщепленным, что обусловлено наличием хирального центра C<sup>2'</sup> и нескольких прохиральных центров. По той же причине раздваиваются и сигналы двух неэквивалентных изопропильных групп. Отметим, что диастереотопными оказываются углеродные атомы в орто- и мета-положениях фенильного кольца при прохиральном атоме  $C^{\delta}$ . Наконец, сигналы при 44.5и 46.2 м.д. можно приписать ядрам  $C^{1'}$  и  $C^{3'}$ . Сильное различие в химических сдвигах ядер  $C^6$  у соединений 5 и 3b следует связать с проявлением β-эффекта винильной группы [27]. Влияние хирального центра проявляется и в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 5 по наблюдению различающихся сигналов диастереотопных протонов.

Можно допустить, что диизопропиламид-ион предпочтительно атакует активированную двойную связь C=C, а не экзо-протон  $H^7$  по той причине, что подход к нему столь объемного основания затруднен из-за стерического экранирования 2-аллилфенилсульфонильным заместителем при атоме C<sup>6</sup>.

Синтезированные трициклодекановые дисульфоны **4a**, **b** представляют интерес в качестве удобных объектов для перефункционализаций. Некоторые из них, связанные с удалением сульфонильной группы, нами были успешно





реализованы. Так посредством гидродесульфонирования дисульфона **4b** амальгамой натрия в ТГФ при использовании методики [31] был получен с выходом 72% 1-фенилтрициклодекан **6**. При длительном нагревании дисульфонов **4a**, **b** с *трет*-бутилатом калия в диоксане (20 ч при 100°С в запаянной стеклянной ампуле) в результате элиминирования фенилсульфиновой кислоты были получены смеси соответствующих региоизомерных 2-(фенилсульфонил)трициклодеценов **7a**, **7'a** и **7b**, **7'b** с выходами 31 и 37% соответственно (схема 4).

Разделить смеси **7a**, **7'a** и **7b**, **7'b**, нам не удалось, но на основании спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C мы определили их состав как ~ 85:15 и 65:35 с преобладанием региоизомера **7** над изомером **7'**. Можно предположить, что обработка дисульфонов **4a**, **b** *трет*-бутилатом калия в жестких условиях приводит к соответствующему карбаниону, который элиминирует фенилсульфинат-ион с образованием карбена **C**. Далее этот карбен испытывает 1,2-гидридный сдвиг в двух направлениях (схема 5).

Строение трициклодеканового углеводорода **6** подтверждается масс- и ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектрами. Удается идентифицировать все 8 сигналов в сильнопольной части спектра ЯМР <sup>13</sup>С. Так при использовании техники DEPT надежно опознаются 4 сигнала, соответствующие ядрам углерода С<sup>1</sup>, С<sup>7</sup>, С<sup>2,6</sup> и С<sup>3,5</sup>. Положение остальных 4 сигналов метиленовых ядер углерода также понятно. Сигнал при 28.3 м.д. следует отнести ядру С<sup>8</sup>, от которого менее чем на 2 м.д. из-за проявления  $\gamma$ -эффекта фенильного заместителя [26] смещен в сильное

поле сигнал ядер С<sup>3,5</sup>. В свою очередь, за счет  $\beta$ -эффекта того же заместителя сигнал ядра С<sup>10</sup> (40.9 м.д.) смещен в слабое поле относительно сигнала ядра С<sup>8</sup> (28.3 м.д.). Наконец, ядрам С<sup>4</sup> и С<sup>9</sup>, с учетом экранирующего  $\gamma$ -эффекта фенильного кольца на последнее из них, приписываем сигналы при 18.0 и 15.0 м.д. соответственно.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н трициклодекана **6** положение многих сигналов также вполне объяснимо. Так мультиплеты при 0.77 и 1.27 м.д. мы приписываем двум протонам  $H^4$ , а синглет при 2.37 м.д. – протонам  $H^{2,6}$ . Однозначно опознаются и протоны ароматического ядра. При отнесении сигналов других протонов использовали COSY-эксперимент, рис. 4.

Трициклодецены 7b И **7'b** належно идентифицированы в смеси по спектрам ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С при использовании техники DEPT были отнесены сигналы всех ядер углеродных атомов каждого соединения. Примечательной особенностью химических сдвигов ядер углерода норпинанового скелета, несущего триметиленовый мостик (атомы С<sup>1,7</sup>, С<sup>8,10</sup> и С<sup>9</sup>), является то, что они незначительно различаются у региоизомеров и тем самым этот факт не позволяет установить расположение двойной связи в аллильном мостике. Заметим также, что сигналы ядер углерода триметиленового мостика у этих двух изомеров близки таковым модельного соединения В (таблица). Обратившись к анализу спектрального проявления аллильного мостика в региоизомерах, мы наблюдаем заметное различие в положении сигналов группы CH<sub>2</sub>: в



**Рис. 4.** Фрагмент спектра ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H DQF-COSY 1-фенилтрицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана 6.

соединении 7b (б 44.2 м.д.) он смешен на 7.4 м.д. в слабое поле относительно такого же в изомере 7'ь (б 36.8 м.д.). Примерно на ту же величину различаются химические сдвиги ядер олефиновых углеродных атомов, противостоящих метиленовой группе: 141.7 м.д. в соединении 7'в и 134.1 м.д. в изомере 7b. Таким образом, углеродные атомы С<sup>5</sup> и  $C^3$  аллильного фрагмента в трициклодеценах 7**b** и 7'b, сближенные с фенильной группой, попадают в более слабое поле. Причину этого мы видим в известных различиях в β-эффекте фенильного и сульфонильного заместителей, который примерно на 8 м.д. больше у первого из них [27]. Установленная закономерность служит главным аргументом в пользу принятого расположения двойной связи у изомеров 7b и 7'b.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н смеси трициклодеценов 7**b** и 7'ь сигналы протонов норпинанового фрагмента с триметиленовым мостиком (атомы H<sup>1,7</sup>, H<sup>8,10</sup> и H<sup>9</sup>) изомеров или накладываются друг на друга, или очень близки. Сигналы олефиновых протонов у каждого из региоизомеров выглядят как дублет включающих триплетов, большую КССВ олефиновых протонов друг с другом и малую КССВ олефиновых протонов с протонами метиленовой группы. Отнесение этих сигналов было сделано на основании различия в величинах малой КССВ. У каждого региоизомера сигнал протона Н<sup>4</sup> имеет более высокое значение малой КССВ (<sup>3</sup>J 3.1 и 3.3 Гц) по сравнению с сигналом другого олефинового протона H<sup>3</sup>, включающего в полтора раза меньшую дальнюю КССВ <sup>4</sup>*J*. Отсюда можно сделать вывод, что спектры ЯМР <sup>1</sup>Н также вполне согласуются с принятым отнесением структуры изомеров **7b** и **7'b**.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>С смеси трициклодеценов 7а и 7'а надежно удается опознать сигналы всех углеродных атомов каждого региоизомера. Здесь также при отнесении сигналов использовали технику DEPT. Полезным при отнесении оказывается и сопоставление этого спектра со спектром модельного норпинана А (таблица). В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н смеси о присутствии минорного соединения 7'а можно судить только по мультиплетным сигналам олефиновых протонов, разнесенных с соответствующими дублетными сигналами трициклодецена 7а. В остальных частях спектра сигналы протонов изомеров значительно перекрываются. При этом положение сигналов олефиновых протонов трициклодецена 7а мало отличается от положения подобных сигналов трициклодецена 7b, что позволяет сделать вывод о сходстве строения этих соединений. Положение сигналов протона H<sup>4</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н трициклодеценов 7'а и 7'в практически одинаковое. Сигнал же протона Н<sup>3</sup> соединения 7'в (б 5.72 м.д.) на 0.45 м.д. смещен в сильное поле относительно такого же сигнала соединения 7'а (б 6.17 м.д.), что, по-видимому, связано с экранированием данного протона фениль-

	C <sup>9</sup>	C <sup>8,10</sup>	$C^{1,7}$	C <sup>6</sup>	$C^2$	$C^4$	$C^3$	$C^5$
№ соединения	$(C^3)$	$(C^{2,4})$	$(C^{1,5})$	$(C^6)$	$(C^{7})$			$(\underline{CH}_2\underline{C}=)$
	$[C^4]$	$[C^{3}, C^{5}]$	$[C^2, C^6]$	$[C^7]$	[C']	$[C^9]$	$[C^{I\theta}]$	$[C^{\delta}]$
Α	(14.0)	(24.2)	(43.3)	(35.4)	(60.4)	-	-	-
В	(13.3)	(19.7)	(41.1)	(40.8)	(60.7)	_	—	_
3a	(14.1)	(24.4)	(41.6)	(60.4)	(39.1)	—	—	(29.7)
3b	(13.6)	(22.1)	(45.0)	(49.3)	(59.9)	_	_	(39.1)
<b>4</b> a	[14.0]	[24.0, 24.7]	[41.2, 50.4]	36.6	64.7	55.4	32.1	25.8
4b	[13.6]	[22.3, 23.1]	[43.6, 53.0]	63.7	46.8	55.7	36.8	31.9
7a	13.3	25.0	46.8	37.4	66.0	126.2	134.2	31.9
7'a	14.2	24.8	46.9	66.3	37.0	123.4	138.1	33.6
7b	12.8	22.9	49.4	47.4	64.6	126.1	134.1	44.2
7 <b>'b</b>	13.5	23.2	49.3	65.1	47.1	121.9	141.7	36.8

Характеристические химические сдвиги атомов углерода (б, м.д.) норпинанов **3a**, **b** и **A** и **B** [23], трициклодеканов **4a**, **b** и трициклодеценов **7a**, **b**, **7'a**, и **7'b**.

ным кольцом, ориентированным ортогонально плоскости аллильного мостика.

В дальнейшем мы планируем оптимизировать условия получения производных трицикло-[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декана по предложенной схеме с целью повышения их выхода, а также распространить указанный подход на новые объекты за счет использования на первой стадии других 2-акцепторнозамещенных аллилсульфонов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С растворов соединений в CDCl<sub>3</sub> записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при обработке спектров использованы сигналы протонов и углеродных остаточных атомов дейтерохлороформа. Спектры ЯМР<sup>13</sup>С норпинанов А, В, За, b, трициклодеканов 4а, b и трициклолеценов 7а. b приведены в таблице. ИК спектры получены на фурье-спектро-метре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках КВг. Масс-спектр получен на приборе Thermo Scientific ISQ LT; ионизация электронным ударом, U<sub>ион.</sub> 70 эВ. Элементные на CHNS-анализаторе анализы выполнены VarioMICRO. Аналитическую TCX проводили на адсорбенте Sorbfil, элюент – легкий петролейный эфир-этилацетат 3:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Для флеш-хроматографии на сухой колонке использовали силикагель L 5/40, элюент легкий петролейный эфир-этилацетат, 4-1:1.

Трициклогептаны **1a** [32] и **1b** [33] и аллилдисульфон **2** [34] получали по известным литературным методикам.

Реакция трициклогептанов (1a, b) c Общая аллилдисульфоном (2). метолика. Раствор 5 ммоль трициклогептана 1а. b и 5 ммоль аллилдисульфона 2 в 30 мл бензола кипятили в атмосфере сухого аргона в течение 24 и 20 ч соответственно, добавляя порциями по 60 мг (0.25 ммоль) ВРО каждые 4-6 ч до завершения реакции (контроль по TCX). Растворитель удаляли на роторном испарителе. Норпинаны За, b выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией (в случае соединения 1а в качестве примеси к норпинану За образуется ~30% его диастереомера – продукта эндо,син-присоединения).

**6**-*син*-Фенилсульфонил-7-экзо-[2-(фенилсульфонил)проп-2-ен-1-ил]бицикло[3.1.1]гептан (3а). Выход 28%, т.пл. 139–140°С (этанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 1.70–1.81 м (3Н, Н<sup>3</sup> и Н<sup>2,4</sup>), 1.87– 1.95 м (1Н, H<sup>3</sup>), 1.99 т (1Н, эндо-Н<sup>7</sup>, J 7.8 Гц), 2.34 д (2Н, H<sup>1,5</sup>, J 5.9 Гц), 2.40 д (2Н, CH<sub>2</sub>C=, J 7.8 Гц), 2.47–2.55 м (2Н, H<sup>2,4</sup>), 3.39 т (1Н, анти-H<sup>6</sup>, J 5.9 Гц), 5.63 уш. с (1Н, Н<sub>олеф</sub>), 6.34 с (1Н, Н<sub>олеф</sub>), 7.51 т (2Н, H<sup>p</sup><sub>Ph</sub>, J 7.6 Гц), 7.55–7.68 м (4Н, H<sup>м</sup><sub>Ph</sub>), 7.80 д (4H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 14.1 (С<sup>3</sup>), 24.4 (С<sup>2,4</sup>), 29.7 (<u>СН</u><sub>2</sub>С=), 39.1 (С<sup>7</sup>), 41.6 (С<sup>1,5</sup>), 60.4 (С<sup>6</sup>), 123.8, (С<sub>олеф</sub>), 127.5 (2СН<sub>аром</sub>), 128.2 (2СН<sub>аром</sub>), 129.4 (2СН<sub>аром</sub>), 138.6 (С<sub>аром</sub>), 140.4 (С<sub>аром</sub>), 149.1 (С<sub>олеф</sub>). Найдено, %: С 63.32; Н 5.95; S 15.45. С<sub>22</sub>Н<sub>24</sub>О<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.43; Н 5.81; S 15.40.

6-эндо-Фенил-7-син-фенилсульфонил-6-экзо-[2-(фенилсульфонил)проп-2-ен-1-ил]бицикло-[3.1.1]гептан (3b). Выход 35%. т.пл. 126-127°С (этанол). Спектр ЯМР  $^1 \text{H}, \, \delta, \, \text{м.д.:} \, 0.48\text{--}0.60$  м (1H, Н<sup>3</sup>), 1.52–1.60 м (1Н, Н<sup>3</sup>), 1.93–1.99 м (2Н, Н<sup>2,4</sup>), 2.50-2.59 м (2Н, Н<sup>2,4</sup>), 2.55 с (2Н, СН<sub>2</sub>С=), 3.07 д (2H, H<sup>1,5</sup>, J 5.7 Гц), 3.91 т (1H, *анти*-H<sup>7</sup>, J 5.7 Гц), 4.73 с (1H, H<sub>oueb</sub>), 6.09 с (1H, H<sub>oueb</sub>), 6.93 д (2H, H<sup>o</sup><sub>Pb-C</sub>) J 7.0 Гц), 7.17–7.271 м (3H, H<sup>m, p</sup><sub>Ph-C</sub>), 7.41 т (2H, Н<sup>*p*</sup><sub>Ph</sub>, *J* 7.0 Гц), 7.55–7.71 м (6Н, Н<sup>*o*,*m*</sup><sub>Ph</sub>), 7.96 д (2Н, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>, J 7.0 Гц). Спектр ЯМР<sup>13</sup>С, δ, м.д.: 13.6 (С<sup>3</sup>), 22.1 ( $C^{2,4}$ ), 39.1 ( $CH_2C=$ ), 45.0 ( $C^{1,5}$ ), 49.3 ( $C^6$ ), 59.9 (C<sup>7</sup>), 126.5 (Солеф), 127.1 (2СНаром), 127.6 (2СНаром), 128.0 (2СНаром), 128.1 (2СНаром), 129.4 (2СНаром), 129.5 (2CH<sub>apom</sub>), 128.9 (CH<sub>apom</sub>), 133.6 (2CH<sub>apom</sub>), 138.7 (Саром), 140.7 (Саром), 140.8 (Саром), 146.0 (Солеф). Найдено, %: С 68.35, Н 5.81, S 12.96. С<sub>28</sub>Н<sub>28</sub>О<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.26, Н 5.73, S 13.02.

Реакция норпинанов (3a, b) с *трет*-бутилатом калия (общая методика). В стеклянную ампулу с находящимся внутри стальным стержнем в тефлоновой оболочке помещали 76 мг (0.68 ммоль) свежеприготовленного порошка трет-бутилата калия, добавляли 1 мл абсолютного диоксана и при перемешивании в атмосфере сухого аргона добавляли по каплям 0.57 ммоль норпинана За или 3b в 2 мл абсолютного диоксана. Ампулу запаивали и выдерживали при 50°С при постоянном перемешивании содержимого на магнитной мешалке в течение 10-12 ч. Охлажденную ампулу вскрывали и к реакционной смеси добавляли 5 мл насыщенного раствора NH<sub>4</sub>Cl. Экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×7 мл), вытяжки сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса, из остатка флеш-хроматографией выделяли трициклодеканы 4а, b.

(9*S*\*)-1,9-Бис(Фенилсульфонил)трицикло-[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декан (4а). Выход 57%, бесцветные кристаллы, т.пл. 185–186°С (этанол). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2959 ср, 2936 ср, 2863 сл, 1586 сл, 1447 с, 1323 ср (*асимм*. SO<sub>2</sub>), 1292 о.с, 1289 о.с, 1157 о.с (*симм*. SO<sub>2</sub>), 1088 о.с, 745 ср, 721 с, 691 с, 617 с, 598 с, 583 с, 567 с, 543 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 1.53 д.д (1H, H<sup>10</sup>, *J* 8.0 и 12.8 Гц), 1.70–1.81 м (1H H<sup>4</sup>), 1.85–1.97 м (3H, H<sup>3',4',5'</sup>), 1.98–2.06 м (2H, H<sup>6,8'</sup>), 2.10–2.17 м (1H, H<sup>8</sup>), 2.21 д.д (1H, H<sup>10</sup>, *J* 8.0 и 12.8 Гц), 2.53 уш.т (1H, H<sup>2</sup>, *J* 5.0 Гц), 2.65–2.74 м (1H, H<sup>3</sup>), 2.74–2.82 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.42–3.52 м (1H, H<sup>9</sup>), 7.50–7.57 м (4H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>), 7.64–7.69 м (6H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 14.0 (C<sup>4</sup>), 24.0 (C<sup>3</sup>), 24.7 (C<sup>5</sup>), 25.8 (C<sup>8</sup>), 32.1 (C<sup>10</sup>), 36.6 (C<sup>7</sup>), 41.2 (C<sup>2</sup>), 50.4 (C<sup>6</sup>), 55.4 (C<sup>9</sup>), 64.7 (C<sup>1</sup>), 128.4 (2CH<sub>аром</sub>), 128.7 (2CH<sub>аром</sub>), 129.3 (4CH<sub>аром</sub>), 133.8 (CH<sub>аром</sub>), 134.1 (CH<sub>аром</sub>), 137.2 (С<sub>аром</sub>), 137.6 (С<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 63.67; H 5.95; S 15.28. С<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.43; H 5.81; S 15.40.

(95\*)-1-Фенил-7,9-бис(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декан (4b). Выход 68%, бесцветные кристаллы, т.пл. 130-131°С (этанол). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2951 сл, 2928 сл, 1628 сл, 1447 ср, 1304 ср (асимм. SO<sub>2</sub>), 1150 о.с (симм. SO<sub>2</sub>), 1088 ср. 756 ср. 721 ср. 690 ср. 617 ср. 583 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м.д.: 0.55–0.69 м (1Н, эндо-Н<sup>4</sup>), 1.52– 1.59 м (1Н, экзо-Н<sup>4</sup>), 1.65 д.д (1Н, Н<sup>8</sup>, *J* 9 и 13 Гц), 1.96 д.д (1Н, Н<sup>10′</sup>, *J* 8 и 14 Гц), 2.04–2.20 м (3Н, Н<sup>3′,5′,10</sup>), 2.36 д.д (1Н, Н<sup>8</sup>, *J* 8 и 13 Гц), 2.57 уш.т (1Н, H<sup>2</sup>, J 4.5 Гц), 2.66–2.74 м (1H, H<sup>3</sup>), 2.74–2.82 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.04 уш.т (1Н, Н<sup>6</sup>, *J* 4.5 Гц), 3.50–3.61 м (1Н,  $H^9$ ), 7.05 д (2H,  $H^{o}_{Ph-C}$ , J7.3 Гц), 7.24 т (1H,  $H^{p}_{Ph-C}$ , J 7.4 Гц), 7.33 т (2Н, Н<sup>*m*</sup><sub>Ph-C</sub><sup>*l*</sup>, *J* 7.2 Гц), 7.51 т (2Н, Н<sup>*m*</sup><sub>Ph</sub>, J 7.3 Гц) и 7.59 т (2Н, Н<sup>*m*</sup><sub>Ph</sub>, J 7.5 Гц), 7.63–7.71 м (4H, H<sup>o, p</sup><sub>Ph</sub>), 7.75 д (2H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13.6 (C<sup>4</sup>), 22.3 (C<sup>3</sup>), 23.1 (C<sup>5</sup>), 31.9 (C<sup>8</sup>), 36.8 (C<sup>10</sup>), 43.6 (C<sup>2</sup>), 46.8 (C<sup>1</sup>), 53.0 (C<sup>6</sup>), 55.7 (C<sup>9</sup>), 63.7 (C<sup>7</sup>), 128.5 (2CH<sub>abom</sub>), 128.8 (2CH<sub>abom</sub>), 129.4 (8СН<sub>аром</sub>), 126.5 (СН<sub>аром</sub>), 133.8 (СН<sub>аром</sub>), 134.2 (CH<sub>apom</sub>), 137.3 (C<sub>apom</sub>), 138.2 (C<sub>apom</sub>), 143.0 (C<sub>apom</sub>). Найдено, %: С 68.37; Н 5.85; S 13.12. С<sub>28</sub>Н<sub>28</sub>О<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.26; Н 5.73; S 13.02.

Реакция норпинана (3b) с ДИПАЛ. N.N-Диизопропил-3-[6-эндо-фенил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан-6-ил)-2-(фенилсульфонил)пропан-1-амин (5). К суспензии 290 мг (0.59 ммоль) непредельного дисульфона 3b в 5 мл абсолютного бензола при перемешивании в атмосфере аргона медленно добавляли при 0°С ДИПАЛ, приготовленный из 125 мг (1.24 ммоль) диизопропиламина и 1 мл 2Н раствора бутиллития в гексане. Перемешивание продолжали 1 ч при 20°С и еще 3 ч при кипячении реакционной смеси. Смесь охладили на бане со льдом и медленно добавляли к ней 10 мл насыщенного водного раствора NaCl. Органический слой отделяли, водный экстрагировали 3×5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенные вытяжки промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителей на роторном испарителе из остатка колоночной

хроматографией на силикагеле выделили 182 мг (52%) амина 5 с т.пл. 92°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.46 д (6Н, 2СН<sub>3</sub>, J 6.6 Гц), 0.60 д (6Н, 2СН<sub>3</sub>, J 6.6 Гц), 0.81-0.89 м (2Н), 1.94-2.04 м (4Н), 2.30 к (2H, H, J 6.6 Гц), 2.46 д.д (1H, H<sup>1</sup>, J 4.9 Гц), 2.51– 2.66 м [3H, H<sup>1</sup> и (CH)<sub>2</sub>N], 2.79–2.85 м (1H, H<sup>2</sup>), 3.04 уш.с (1H, H<sup>5</sup>), 3.46 уш.с (1H, H<sup>1</sup>), 3.99 т (1H, *анти*-Н<sup>7</sup>, *J* 5.8 Гц), 6.97 д (1Н, Н<sub>аром</sub>, *J* 7.7 Гц), 7.21–7.27м (1Н, Н<sub>аром</sub>), 7.31–7.36 м (3Н, Н<sub>аром</sub>), 7.41 т (2Н, Н<sub>аром</sub>, J 7.9 Гц), 7.54 т (1Н, Н<sub>аром</sub>, J 7.5 Гц), 7.59 т (3Н, Н<sub>аром</sub>, J 7.8 Гц), 7.65 т (1Н, Н<sub>аром</sub>, J 7.2 Гц), 7.96 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 13.8 (C<sup>3</sup>), 19.0 (2CH<sub>3</sub>), 21.3 (2CH<sub>3</sub>), 22.3 и 22.5 (C<sup>2,4</sup>), 36.0 (C<sup>6</sup>), 44.5  $\mu$  46.2 (C<sup>3'</sup>  $\mu$  C<sup>1'</sup>), 46.8 (H<sup>1,5</sup>), 47.6  $\mu$  48.1 (2CH), 59.4 и 60.0 (С<sup>2'</sup> и С<sup>7</sup>), 126.3 и 126.5 (2CH<sub>аром</sub>), 127.6 (2CH<sub>abom</sub>), 128.16 (2CH<sub>apom</sub>), 129.0 (2CH<sub>apom</sub>), 129.5 (2СН<sub>аром</sub>), 133.3 (2СН<sub>аром</sub>), 133.5 (2СН<sub>аром</sub>), 127.5 (CH<sub>apon</sub>), 128.2 (CH<sub>apon</sub>), 128.5 (CH<sub>apon</sub>), 139.3 (C<sub>аром</sub>), 140.9 (С<sub>аром</sub>), 141.1 (С<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 68.83; H 7.39; N 2.12; S 10.67. C<sub>34</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. C 68.77; H 7.30; N 2.36; S 10.60.

**1-Фенилтрицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декан (6).** К раствору 73.9 мг (0.15 ммоль) соединения 4b и 213 мг (1.5 ммоль) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в 5 мл абсолютного метанола при 20°С добавляли порциями при перемешивании в атмосфере аргона 867 мг (2.25 ммоль) 6%-ной амальгамы натрия. Перемешивание продолжали в течение 2 ч, контролируя ход реакции по ТСХ. Затем реакционную смесь фильтровали на воронке Шотта через слой силикагеля 1 см, промывали силикагель 20 мл гексана. После упаривания растворителя получили 23 мг (72%) бесцветных кристаллов с т.пл. 39-40°С (гексан). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3056 сл, 3021 сл, 2936 с, 2905 о.с, 2859 с, 1601 сл, 1489 сл, 1470 сл, 1447 сл, 756 с, 702 о.с. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д.: 0.77–0.90 м (1Н, эндо-Н<sup>4</sup>), 1.24– 1.34 м (1Н, экзо-Н<sup>4</sup>), 1.70–1.81 м (7Н, эндо-Н<sup>3,5</sup>, H<sup>7,8,10</sup>), 1.86–1.90 м (2H, H<sup>9</sup>), 1.98–2.06 м (2H, экзо-H<sup>3,5</sup>), 2.37 уш.с (2H, H<sup>2,6</sup>), 7.06 д.д (2H, H<sup>o</sup><sub>Ph</sub>, J 1.4 и 3.4 Гц), 7.15 т.т (1Н, Н<sup>р</sup><sub>Ph</sub>, *J* 1.3 и 7.4 Гц), 7.29 д.д (2H, H<sup>m</sup><sub>Ph</sub>, J 7.1 и 7.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 15.0 ( $C^{9}$ ), 18.0 ( $C^{4}$ ), 26.8 ( $C^{3,5}$ ), 28.3 ( $C^{8}$ ), 40.9 ( $C^{10}$ ), 42.0 (C<sup>7</sup>), 43.3 (C<sup>2,6</sup>), 48.5 (C<sup>1</sup>), 124.8 (CH<sub>apom</sub>), 125.3 (2СН<sub>аром</sub>), 128.3 (2СН<sub>аром</sub>), 149.0 (С<sub>аром</sub>). Массспектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 212 (23) [*M*]<sup>+</sup>, 183 (20), 170 (37), 155 (25), 144 (100), 141 (36), 130 (37), 129 (57), 128 (37), 121 (40), 117 (57), 115 (54), 91 (86), 78 (17). Найдено, %: С 90.68; Н 9.25. С<sub>16</sub>Н<sub>20</sub>. Вычислено, %: С 90.51; Н 9.49. М 212.33.

Реакция трициклодеканов (4a, b) с третбутилатом калия (общая методика). Смесь 0.57 ммоль трициклодекана 4а или 4b и 76 мг (0.68 ммоль) *трет*-бутилата калия в 3 мл диоксана нагревали в запаянной ампуле при  $100^{\circ}$ С в течение 20–24 ч и обрабатывали, как указано выше для реакций соединений 3a, b с тем же основанием. Получили в каждом случае трехкомпонентные смеси трициклодеканов 4a, 7a, 7'a и 4b, 7b, 7'b соответственно. Непредельные соединения 7a, 7'a и 7b, 7'b выделили флеш-хроматографией в виде двухкомпонентных смесей и охарактеризовали спектрами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

2-(Фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]дец-3ен (7а) и 6-(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]дец-3-ен (7'а). Выход 31%, соотношение региоизомеров по спектру ЯМР <sup>1</sup>Н, 85:15. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 7а, б, м.д.: 1.60–1.93 м (3Н), 1.98 т (2Н, J 11.8 Гц), 2.32 с (2Н, эндо-Н<sup>8,10</sup>), 2.41 с (2H, экзо-Н<sup>8,10</sup>), 2.85 д.т (2H, H<sup>1,7</sup>, J 8.6 и 13.7 Гц), 5.63 д (1H, H<sup>3</sup>, J 9.0 Гц), 6.01 д (1H, H<sup>4</sup>, J 9.0 Гц), 7.55 т (2Н, Наром, Ј 7.5 Гц), 7.62 т (1Н, Наром, Ј 7.2 Гц), 7.82 д (2Н, Н<sub>аром</sub>, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С соединения **7a**, δ, м.д.: 13.3 (С<sup>9</sup>), 25.0 (С<sup>8,10</sup>), 31.9 (С<sup>5</sup>), 37.4 (С<sup>6</sup>), 46.8 (С<sup>1,7</sup>), 66.0 (С<sup>2</sup>), 128.3 (С<sup>4</sup>), 128.6 (2СНаром), 129.2 (2СНаром), 133.4 (СНаром), 138.7 (Саром), 134.2 (С<sup>3</sup>). Остаточные сигналы в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 7'а, б, м.д.: 2.29 с (2Н, эндо- $H^{8,10}$ ), 2.37 c (2H,  $3\kappa 30$ - $H^{8,10}$ ), 5.47–5.51 m (1H,  $H^4$ ), 6.14–6.21 м (1H, H<sup>3</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С соединения **7'а**,  $\delta$ , м.д.: 14.2 (С<sup>9</sup>), 24.8 (С<sup>8,10</sup>), 33.6 (С<sup>5</sup>), 37.0 (С<sup>2</sup>), 46.9 (C<sup>1,7</sup>), 66.3 (C<sup>6</sup>), 123.4 (C<sup>4</sup>), 128.6 (2CH<sub>apom</sub>), 129.17 (2СНаром), 134.7 (СНаром), 133.25 (Саром), 138.1 (C<sup>3</sup>). Найдено, %: С 70.17; Н 6.55; S 11.62. С<sub>16</sub>Н<sub>18</sub>О<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 70.04; Н 6.61; S 11.69.

6-Фенил-2-(фенилсульфонил)трицикло-[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]дец-3-ен (7b) и 2-фенил-6-(фенилсульфонил)трицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]дец-3-ен (7'b). Выход 37%, соотношение региоизомеров по спектру ЯМР  $^{1}$ Н 65:35. Фрагменты спектра ЯМР  $^{1}$ Н соединения 7b, б, м.д.: 0.58–0.71 м (1Н, эндо-Н<sup>9</sup>), 2.12–2.21 м (3H), 2.28 с (2H), 2.90 уш.с (2H), 5.65 д.т (1H, H<sup>4</sup>, J 3.1 и 9.2 Гц), 6.10 д.т (1Н, Н<sup>3</sup>, J 1.9 и 9.2 Гц). Фрагменты спектра ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 7'b,  $\delta$ , м.д.: 5.46 д.т (1Н, Н<sup>4</sup>, J 3.3 и 8.5 Гц), 5.72 д.т (1Н, Н<sup>3</sup>, J 2.0 и 8.5 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С соединения 7'b, δ, м.д.: 13.5 (C<sup>9</sup>), 23.2 (C<sup>8,10</sup>), 36.8 (C<sup>5</sup>), 47.1 (C<sup>2</sup>), 49.3 (C<sup>1,7</sup>), 65.1 (C<sup>6</sup>), 121.9 (C<sup>4</sup>), 125.6 (2CH<sub>apon</sub>), 126.2 (CH<sub>apom</sub>), 128.6 (2CH<sub>apom</sub>), 128.8 (2CH<sub>apom</sub>), 129.2 (2CH<sub>apom</sub>), 133.4 (CH<sub>apom</sub>), 138.6 (C<sub>apom</sub>), 141.7 (C<sup>3</sup>), 143.3 (С<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 75.27; Н 6.45; S 9.26. С<sub>22</sub>Н<sub>22</sub>О<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 75.39; Н 6.33; S 9.15.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Motl O., Herout V. Tetrahedron Lett. 1965, 6, 451. doi 10.1016/S0040-4039(00)89977-3
- Kapadia V.H., Nagasampagi B.A., Naik V.G., Dev S. *Tetrahedron.* 1965, 21, 607. doi 10.1016/S0040-4020 (01)82231-6
- de Mayo P., Williams R.E., Büchi G., Feairheller S.H. *Tetrahedron.* 1965, 21, 619. doi 10.1016/S0040-4020 (01)82232-8
- Westfelt L., Sky K., Nilsson Åke, Theorell H., Blinc R., Paušak S., Ehrenberg L., Dumanović J. *Acta Chem. Scand.* 1967, 21, 152. doi 10.3891/acta.chem.scand.21-0152
- Kulkarni Y.S., Niwa M., Ron E., Snider B.B. J. Org. Chem. 1987, 52, 1568. doi 10.1021/jo00384a035
- Wenkert E., Bookser B.C., Arrhenius T.S. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 644. doi 10.1021/ja00028a034
- Elkhayat E.S., Ibrahim S.R.M., Fouad M.A., Mohamed G.A. *Tetrahedron*. 2014, 70, 3822. doi 10.1016/j.tet.2014.03.056
- Scheffer J.R., Lungle M.L. *Tetrahedron Lett.* 1969, 10, 845. doi 10.1016/S0040-4039(01)97677-4
- Scheffer J.R., Boire B.A. Tetrahedron Lett. 1969, 10, 4005. doi 10.1016/S0040-4039(01)88599-3
- 10. Heathcock C.H., Badger R.A., Starkey R.A. J. Org. Chem. 1972, 37, 231. doi 10.1021/j000967a012
- 11. Heathcock C.H., Badger R.A. J. Org. Chem. 1972, 37, 234. doi 10.1021/jo00967a013
- Heathcock C.H. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 4110. doi 10.1021/ja00969a051
- 13. Heathcock C.H., Badger R.A., Patterson J.W. J. Am. Chem. Soc. **1967**, *89*, 4133. doi 10.1021/ja00992a032
- Nowitzki O., Münnich I., Stucke H., Hoffmann N.M.R. *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 11799. doi 10.1016/0040-4020 (96)00688-6
- 15. Moore W.R., Ward H.R., Merritt R.F. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 2019. doi 10.1021/ja01469a061
- Fujita R., Nakamura T., Matsui K., Shono T. *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 2441. doi 10.1016/0040-4039(75)80032-3
- 17. Золотарёв Р.Н., Разин В.В. ЖОрХ. 1998, 34, 1863.
- 18. Васин В.А., Коровин Д.Ю., Сомов Н.В. Вестник ННГУ. Серия Химия. 2013, 3, 102. [Vasin V.A.,

Korovin D.Yu., Somov N.V. Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. 2013, 3, 102.]

- Kamijo S., Kamijo K., Maruoka K., Toshihiro M. Org. Lett. 2016, 18, 6516. doi 10.1021/acs.orglett.6b03586
- Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимпл Д. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 557 с. [Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th Edition. John Wiley & Sons, Inc. N.-Y., 2005. 512 p.]
- 21. Wiberg K.B., Hess B.A. J. Org. Chem. **1966**, *31*, 2250. doi 10.1021/jo01345a039
- 22. Разин В. В., Васин В.А., Блинков И. Е. *ЖОрХ*. **1993**, *29*, 916.
- Васин В.А., Кострюков С.Г., Вовод С.Ю., Петров П.С., Крючков Ф.А., В.В. Разин. *ЖОрХ*. 2008, 44, 333. [Vasin V.A, Kostryukov, S.G., Vovod S.Yu., Petrov P.S., Kryuchkov F.A., Razin V.V. *Rus. J. Org. Chem.* 2008, 44, 325.] doi 10.1134/S1070428008030020
- Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В. В. ЖОрХ. 1996, 32, 59. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Razin V.V. Russ. J. Org. Chem. 1996, 32, 49.]
- Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарёв Р.Н., Васин В.А., Hennig L., Baldamus J. *ЖОрХ*. 2007, 43, 822. [Razin V.V., Makarychev Yu.A., Zolotarev R.N., Vasin V.A., Hennig L., Baldamus J. *Rus. J. Org. Chem.* 2007, 43, 817.] doi 10.1134/S1070428007060048
- Разин В.В., Васин В.А. Хенниг Л., Балдамус Дж. *ЖОрХ*. 2009, 45, 527. [Razin V.V., Vasin V.A., Hennig L., Baldamus J. *Rus. J. Org. Chem.* 2009, 45, 512.] doi 10.1134/S1070428009040071
- Structure Determination of OrganicCompounds. Tables of Spectral Data. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2009, 433 p.
- Halgren T.A. J. Comp. Chem. 1996, 17, 490. doi 10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P
- 29. Chemaxon Marvin Beans, web www.chemaxon.com.
- 30. Karplus M. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2870. doi 10.1021/ja00901a059
- Riddell N., Tam W. J. Org. Chem. 2006, 71, 1934. doi 10.1021/jo052295a
- 32. Разин В.В., Еременко М.В., Оглоблин К.А. *ЖОрХ*. **1978**, *14*, 973.
- 33. Разин В.В., Задонская Н.Ю., Алексеев А.Г., Макарычев Ю.А. *ЖОрХ*. **1992**, *28*, 972.
- 34. Padwa A., Kline D.N., Murphree S.S., Yeske P.E. J. Org. Chem. 1992, 57, 298. doi 10.1021/j000027a052

## About Synthesis of Derivatives of Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]decane from Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane Precursors

### V. A. Vasin<sup>*a*</sup>, D. Yu. Korovin<sup>*a*</sup>, V. V. Razin<sup>*b*</sup>, P. S. Petrov<sup>*a*</sup>, \*

<sup>a</sup> National Research Ogarev Mordovia State University, 430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, ul. Bolshevistskaya 68 \*e-mail: petrovps83@gmail.com

<sup>b</sup> St. Petersburg University, 199034, Russia, Saint-Petersburg, Universitetskaya nab. 7–9

Received January 22, 2018 Revised February 10, 2019 Accepted February 15, 2019

Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane and 1-phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane react with 2,3-di(phenylsulfonyl)propene in refluxing toluene for 20-24 hours in the presence of benzoyl peroxide. The addition is carried out with the transselective opening of the  $C^{I-}C^{7}$  central bicyclobutane bond and the formation of 6(7)-syn-phenylsulfonyl-7(6)-exo-(2-phenylsulfonylprop-2-enyl)bicyclo[3.1.1]heptane derivatives. The resulting adducts under the action of potassium tert-butoxide in dioxane at 50°C cyclize into 1,9- and 7,9-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]decane derivatives via the Michael intramolecular reaction pathway. Michael's products in the presence of potassium tert-butoxide in dioxane at 100°C eliminate PhSO<sub>2</sub>H and turn into two-component mixtures of isomeric phenylsulfonyl substituted 3-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]decene derivatives.

Keywords: tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane, norpinane, sulfone, Michael reaction, elimination, NMR spectroscopy