

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АДДУКТА 1-БРОМТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА С 2-БРОМЭТАНСУЛЬФОБРОМИДОМ

© 2020 г. С. Г. Кострюков*, Ю. Ю. Мастерова

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»,
430005, Россия, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская 68
*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2019 г.

После доработки 18 января 2020 г.

Принята к публикации 20 января 2020 г.

2-Бромэтансульфобромид присоединяется по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана по радикальному механизму с образованием аддукта состава 1:1 бицикло[3.1.1]-гептановой структуры. При действии на полученный аддукт триэтиламина наблюдается 1,2-дегидробромирование, приводящее к винилсульфону, а при обработке 2-х кратным избытком метилата натрия – 1,2- и 1,3-дегидробромирование, в результате которого образуется 7-бром-1-(винилсульфонил)-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, способный вступать в реакции нуклеофильного присоединения с метилатом и метантиолатом натрия.

Ключевые слова: 2-бромэтансульфобромид, 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, радикальное присоединение, бицикло[3.1.1]гептан, дегидробромирование, винилсульфон.

DOI: 10.31857/S0514749220030167

Известно [1–4], что α-бромметансульфобромид способен присоединяться по двойной связи алкенов с образованием α,β'-дибромсульфонов, которые при действии оснований претерпевают процессы дегидробромирования и десульфонирования, приводящие к образованию сопряженных диенов. Подобным образом бромметансульфобромид реагирует и с 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном **1** [5], при этом образуется продукт бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры с *син*-ориентацией бромметилсульфонильной группы. Полученный аддукт при обработке NaOH в водном диоксане испытывает 1,3-дегидробромирование и превращается в 2-бром-1-(бромметилсульфонил)-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (схема 1).

1-Бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1** благодаря присутствию атома брома обладает значительным синтетическим потенциалом. Так, например, из аддукта соединения **1** с сероводородом были получены бис(1-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептил)сульфоксид и сульфен [6]. В случае аддуктов трициклогептана **1** с бензолсульфобромидом [7], бензолсульфо- и метансульфотиоцианатами [8] при обработке основаниями были получены 6-норпинаноны и 6-норпинантионы. Таким образом, изучение реакций 1-бромзамещенного трициклогептана **1** с другими реагентами гомолитического сульфонирования представляет несомненный интерес, так как позволит получить новые сульфены трицикло- и бициклогептанового ряда.

Схема 1.

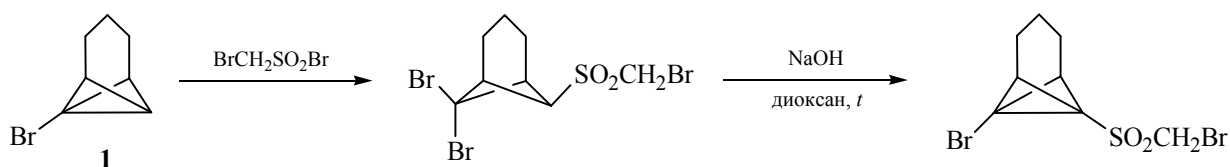
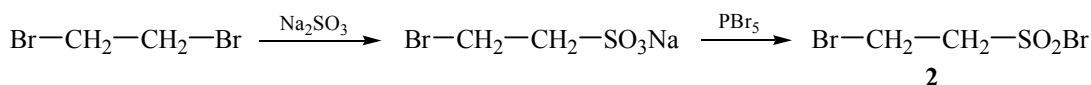


Схема 2.



С целью расширения ассортимента галоген-алкансульфогалогенидов нами был синтезирован 2-бромэтансульфобромид **2** и исследованы его реакции с трициклогептаном **1**. Так как сульфобромид **2** не описан в литературе, для его получения мы использовали метод, предложенный ранее для получения иодметансульфобромидов [4] и заключающийся в обработке бромидом фосфора (V) натриевой соли сульфокислоты, которая была получена реакцией избытка 1,2-дибромэтана с сульфитом натрия [9] (схема 2).

Реакцию трицикло[4.1.0.^{2,7}]гептана **1** с сульфобромидом **2** проводили при простом смешении реагентов в абсолютном CH_2Cl_2 при 0°C с добавлением безводного карбоната натрия, с последующим выдерживанием реакционных смесей на рассеянном солнечном свете при комнатной температуре в течение 10 ч, контролируя исчезновение реагента **2** по ТСХ. При этом с высоким препаративным выходом был получен продукт присоединения реагента **2** по центральной бициклобутановой связи C^1-C^7 соединения **1** – трибромзамещенный бицикло[3.1.1]гептан **3** (схема 3).

Соединение **3** было выделено в индивидуальном состоянии с помощью кристаллизации и охарактеризовано спектрами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , а также данными элементного анализа.

Бицикло[3.1.1]гептановая структура сульфона **3** подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{13}C пяти пиков для семи атомов углерода норпинанового остова с ожидаемыми интенсивностью и химическими сдвигами. Отнесение конфигурации заместителя у атома C^7 проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигнала атома H^7 в спектре ЯМР ^1H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [5–8, 10, 11]. Так, наличие триплетного сигнала атома H^7 доказывает *анти*-направленность этого протона по отношению

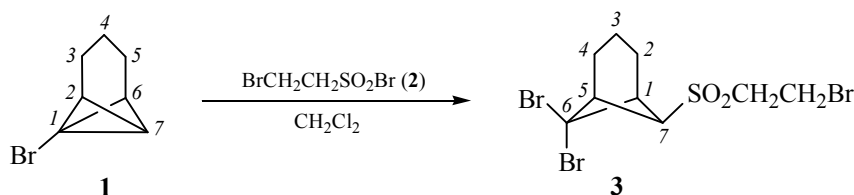
к триметиленовому мостику. Наличие сульфогруппы подтверждается интенсивными характеристическими полосами в ИК спектре в области ~ 1130 и $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ [12].

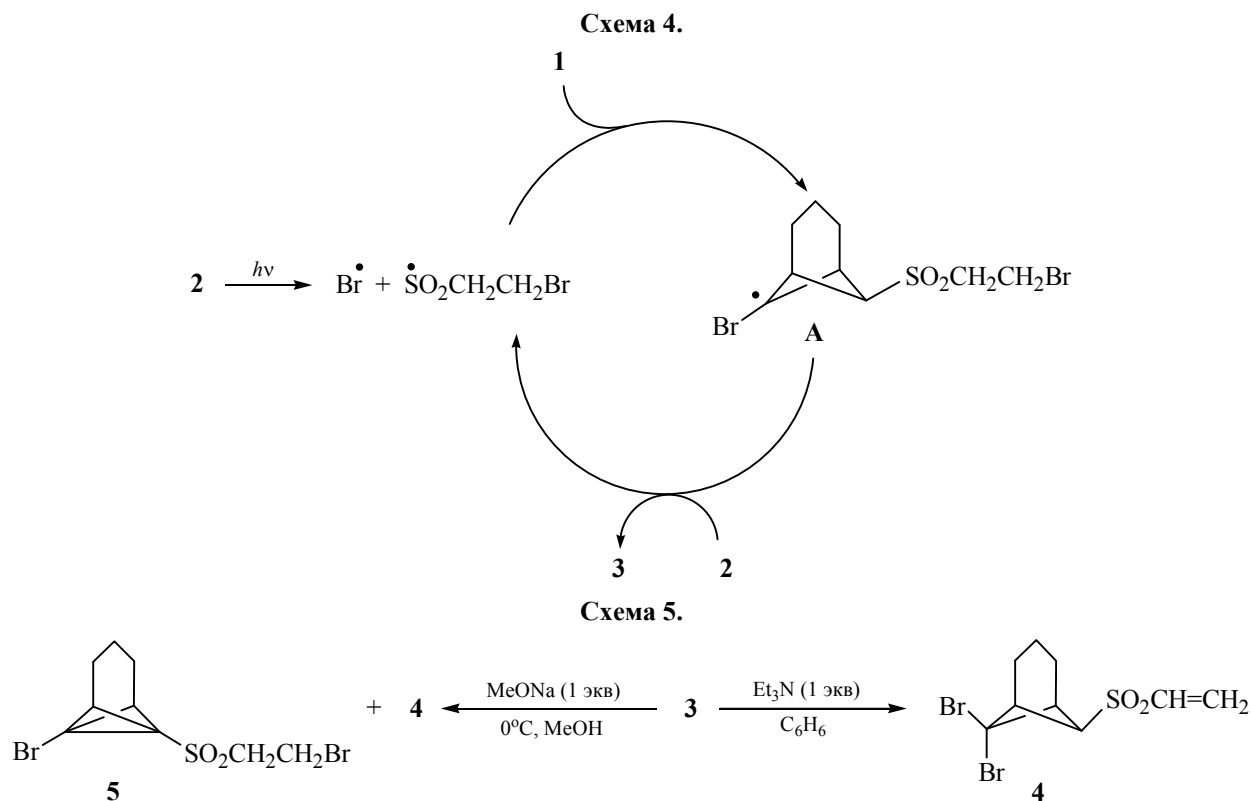
Таким образом, можно констатировать, что присоединение 2-бромэтансульфобромидов **2** к трициклогептану **1**, подобно присоединению бромметансульфобромидов [5], арилсульфогалогенидов [7, 10, 11] и ряда других сульфопроизводных [8], осуществляется исключительно по центральной связи C^1-C^7 . На основании аргументов, обсуждаемых в работах [7, 8, 10, 11], для рассматриваемых реакций следует принять радикальный механизм (схема 4). При этом, как и в других случаях [5], реакция инициируется *эндо*-стерео-направленной атакой сульфонильного радикала. Такая атака для 1-бромтрицикло[4.1.0.^{2,7}]гептана **1** происходит региоспецифично по стерически более доступному незамещённому атому C^7 . Последующая стадия переноса атома брома на бицикло[3.1.1]гептильный интермедиат **A** осуществляется преимущественно в *экзо*-положение, что, впрочем, для бромзамещённого субстрата оказывается не столь важно, так как в любом случае образуется единственный продукт **3**.

2-Бромэтилсульфонильный фрагмент в норпинане **3** позволяет проводить различные трансформации при действии нуклеофилов и оснований.

Так, при действии на соединение **3** эквимолярного количества триэтиламина в бензоле в результате 1,2-дегидробромирования образуется винилсульфон **4**. Аналогичное превращение происходит и при действии на сульфон **3** эквимолярного количества метилата натрия в метаноле при 0°C , однако в этом случае наряду с соединением **4** образуется также трициклогептан **5** (схема 5). Соотношение продуктов реакции **4** и **5** по данным спектроскопии ЯМР ^1H составило 65:35.

Схема 3.





При использовании 2-х кратного избытка метилата натрия при 0°C был получен единственный продукт – трициклопептан с винилсульфонильной группой **6** (схема 6).

Трициклопептан **6** представляет собой интересную систему, которая содержит бициклобутановый фрагмент и кратную C=C связь. На данном объекте можно провести сравнительное исследование реакционной способности бициклобутановой системы и двойной связи по отношению к нуклеофилам. Ранее было показано [13], что не существует линейной корреляции между реакционной способностью производных бициклобутана и аналогичных винильных производных. В случае соединений со сложноэфирной, сульфо- и нитрильной группой олефиновая система по сравнению с бициклобутановой оказывается более реакционно-способной [13].

В своей работе мы исследовали реакции трициклопептана **6** с метилатом и метантиолатом натрия. Для того чтобы определить, какая связь более активна для нуклеофильного присоединения, нуклеофил использовали в эквимольном количестве. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ, строение продуктов устанавливали на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Было найдено, что в указанных условиях в реакциях как с метилатом, так и с метантиолатом натрия участвует исключительно винилсульфонильный фрагмент, при этом были получены продукты **7**, **8** с сохранением центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ (схема 7). При проведении реакций с двумя эквивалентами нуклеофила бициклобутановый фрагмент также оказывается устойчивым, и лишь при 3-х кратном избытке нуклеофила при проведении реакций в более жёстких условиях (нагревание в запаянной ампуле при 90°C) были полу-

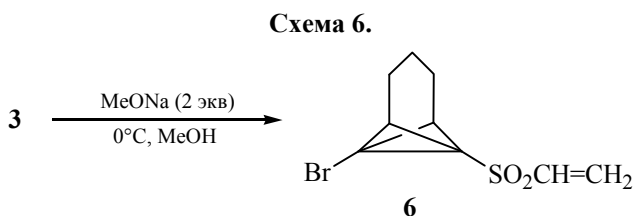
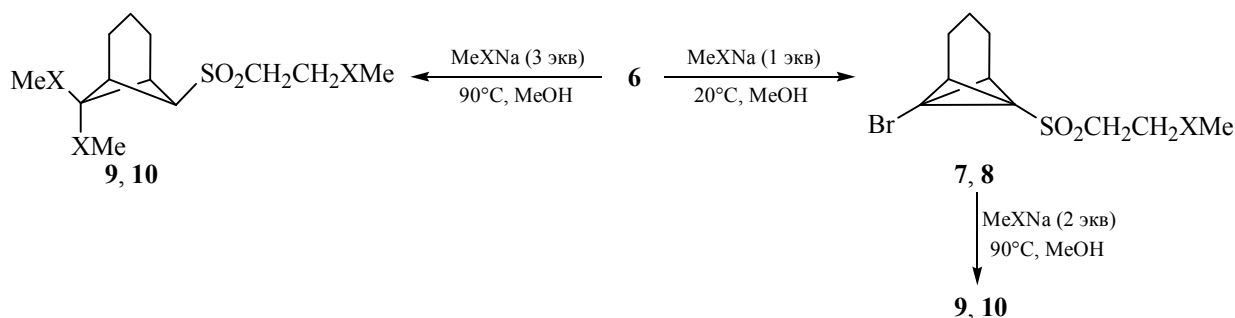


Схема 7.



X = O (7, 9), S (8, 10).

ченны продукты раскрытия и связи C¹-C⁷ – бициклогептаны **9**, **10**. Соединения **9** и **10** могут быть получены также из трициклогептанов **7** и **8** в аналогичных условиях (схема 7).

Образование соединений **9**, **10** мы объясняем последовательным протеканием следующих процессов (схема 8): первоначально в результате нуклеофильной атаки по положению C⁷ образуется карбанион **A**, затем происходит отщепление бромид-аниона и образование высоко реакционноспособного цвиттер-иона **B**, из которого образуются бициклогептаны **9**, **10**. Косвенным доказательством образования цвиттер-иона **B** является тот факт, что при использовании 1 экв. нуклеофила следовало ожидать образование трициклогептанов **C**, в то время как в реакционной смеси были обнаружены только соединения **9**, **10**.

Все сульфоны **4–10** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа.

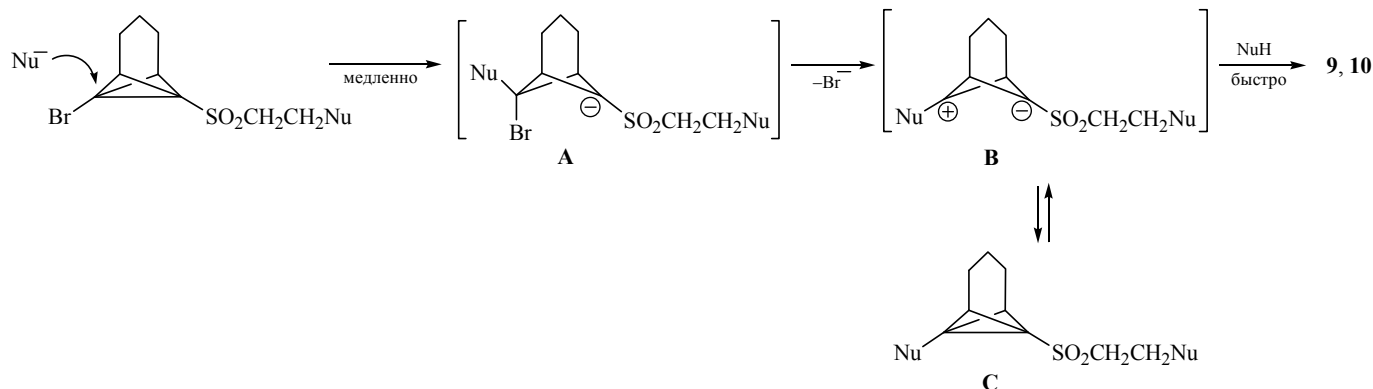
Таким образом, 2-бромэтансульфобромид является эффективным реагентом для введения 2-бром-

этилсульфонильного фрагмента. При использовании в качестве субстрата 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]-гептана образуется единственный продукт, который может быть трансформирован в винилсульфонилзамещённые бициклогептан и трициклогептан. Полученный 7-бром-1-(винилсульфонил)-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан вступает в реакции нуклеофильного присоединения как по C=C, так и по бициклобутановой C¹-C⁷ связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при обработке спектров использованы сигналы остаточных протонов (δ 7.26 м.д.) и углеродных атомов (δ 77.16 м.д.) дейтерохлороформа. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – лёгкий петролейный эфир–диэтиловый эфир, 1:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Флеш-

Схема 8.



хроматографию проводили на сухой колонке с силикагелем, элюент – гексан–диэтиловый эфир, 1–3:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления МР-50.

1-Бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1** [14] и 2-бромэтансульфонат натрия [9] получены по литературным методикам.

2-Бромэтансульфобромид (2). В круглодонную колбу ёмкостью 500 мл, снабжённую обратным холодильником, помещали 21.1 г (0.1 моль) 2-бромэтансульфоната натрия, 51.7 г (0.12 моль) PBr₃ и 150 мл абсолютного CH₂Cl₂. Реакционную смесь кипятили в течение 6 ч, после чего при наружном охлаждении до 0°C в реакционную смесь внесли примерно 250 г толчёного льда. После плавления льда отделяли органическую фазу, сушили CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме (10–20 мм рт.ст.), продукт перегоняли в вакууме (не более 1 мм рт.ст.), собирая фракцию при 80–90°C, которую перегоняли повторно. Выход 17 г (68%), т.кип. 88–89°C (0.5 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2950 сл, 1364 с. (асимм. SO₂), 1153 о.с (симм. SO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.75 т (2H, *J* 8.0 Гц), 4.18 т (2H, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.7 (C²), 48.7 (C¹). Найдено, %: C 9.59; H 1.58. C₂H₄Br₂O₂S. Вычислено, %: C 9.54; H 1.60.

Реакция трициклогептана (1) с 2-бромэтансульфобромидом (2). К раствору 1.73 г (10 ммоль) трициклогептана **1** в 15 мл абсолютного CH₂Cl₂, содержащего 0.5 г безводного Na₂CO₃ и охлажденного до 0°C, добавляли 2.52 г (10 ммоль) соединения **2**. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 0°C, а затем при комнатной температуре в течение 10 ч, контролируя исчезновение сульфобромидов по ТСХ. По завершении реакции растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ¹H и затем очищали кристаллизацией.

6,6-Дибром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (3). Выход 3.31 г (79%), т.пл. 119–120°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951 ср, 1450 ср, 1304 с (асимм. SO₂), 1288 с, 1134 о.с (симм. SO₂), 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.86–0.99 м (1H, *эндо*-H³), 1.03–1.14 м (1H, *экзо*-H³), 1.43–1.55 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 1.58–1.70 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.57 уш.д (2H, H^{1,5}), 2.72 т (2H, CH₂Br, *J* 7.5 Гц), 2.88 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.5 Гц), 3.56 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 11.8 (C³), 20.7 (CH₂Br), 25.8 (C^{2,4}), 57.1 (C⁶),

57.3 (C^{1,5}), 57.6 (CH₂SO₂), 65.8 (C⁷). Найдено, %: C 25.46; H 3.10. C₉H₁₃Br₂O₂S. Вычислено, %: C 25.44; H 3.08.

Реакция бициклогептана (3) с триэтиламинном. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **3** в 5 мл абсолютного бензола добавляли 0.069 мл (0.5 ммоль) триэтиламина в 2.0 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, выпавший осадок бромида триэтиламиния отфильтровывали, промывали 10 мл бензола. Бензольный раствор промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

6,6-Дибром-7-син-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4). Выход 139 мг (81%), т.пл. 94–95°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3092 ср, 2951 ср, 1648 ср (C=C), 1448 ср, 1310 с (асимм. SO₂), 1295 с, 1139 о.с (симм. SO₂), 1031 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.91–1.02 м (1H, *эндо*-H³), 1.10–1.20 м (1H, *экзо*-H³), 1.55–1.67 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 1.76–1.88 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.91 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.59 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц), 6.19 дд (1H, CH₂=, *J* 10.5, 1.7 Гц), 6.51 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.7 Гц), 6.78 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.5 (C³), 23.5 (C^{2,4}), 47.8 (C^{1,5}), 58.3 (C⁷), 57.5 (C⁶), 130.5 (CH₂=), 137.2 (=CHSO₂). Найдено, %: C 31.41; H 3.50. C₉H₁₂Br₂O₂S. Вычислено, %: C 31.42; H 3.52.

Реакции бициклогептана (3) с эквимольным количеством метилата натрия. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **3** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 1 мл 0.5 М. раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле.

6,6-Дибром-7-син-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4). Выход 78 мг (45%).

7-Бром-1-(2-бромэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (5). Выход 36 мг (21%), т.пл. 59–60°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3040 сл,

2945 ср, 1485 ср, 1450 ср, 1331 с (асимм. SO₂), 1210 ср, 1140 о.с (симм. SO₂), 1120 ср, 755 с, 661 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.21–1.48 м (2H, H⁴), 1.50–1.64 м (4H, H^{3,5}), 3.29 уш.с (2H, H^{2,6}), 3.12 т (2H, CH₂Br, *J* 7.5 Гц), 3.34 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.6 (C^{3,5}), 23.7 (CH₂Br), 24.2 (C⁴), 31.9 (C⁷), 35.6 (C¹), 49.1 (C^{2,6}), 57.6 (CH₂SO₂). Найдено, %: С 31.41; Н 3.50. C₉H₁₂Br₂O₂S. Вычислено, %: С 31.42; Н 3.52.

Реакции бициклогептана (3) с 2-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **3** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 2 мл 0.5 М. раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

7-Бром-1-(винилсульфонил)трицикло-[4.1.0.0^{2,7}]гептан (6). Выход 85 мг (65%), т.пл. 47–48°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090 сл, 2944 ср, 1642 ср (C=C), 1484 ср, 1445 ср, 1335 с (асимм. SO₂), 1208 ср, 1142 о.с (симм. SO₂), 1118 ср, 750 с, 663 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.18–1.39 м (2H, H⁴), 1.45–1.60 м (4H, H^{3,5}), 3.21 уш.с (2H, H^{2,6}), 6.11 д.д (1H, CH₂=, *J* 10.5, 1.7 Гц), 6.46 д.д (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.7 Гц), 6.65 д.д (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.1 (C^{3,5}), 24.2 (C⁴), 31.5 (C⁷), 35.8 (C¹), 49.0 (C^{2,6}), 130.3 (CH₂=), 136.8 (=CHSO₂). Найдено, %: С 41.10; Н 4.24. C₉H₁₁BrO₂S. Вычислено, %: С 41.08; Н 4.21.

Реакция трициклогептана (6) с эквимольным количеством метилата или метантиолата натрия (общая методика). К раствору 263 мг (1 ммоль) соединения **6** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 2 мл 0.5 М. раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при 20°C, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле.

7-Бром-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (7). Выход 221 мг (75%),

т.пл. 53–54°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3035 сл, 2944 ср, 1481 ср, 1439 ср, 1330 с (асимм. SO₂), 1212 ср, 1141 о.с (симм. SO₂), 1109 ср, 753 с, 660 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.23–1.49 м (2H, H⁴), 1.65–1.87 м (4H, H^{3,5}), 2.91 уш.с (2H, H^{2,6}), 3.18 с (3H, CH₃O), 3.37 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.8 Гц), 3.78 т (2H, CH₂O, *J* 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 22.6 (C^{3,5}), 24.3 (C⁴), 32.2 (C⁷), 36.3 (C¹), 50.2 (C^{2,6}), 56.0 (CH₃O), 58.6 (CH₂SO₂), 65.5 (CH₂O). Найдено, %: С 41.71; Н 5.14. C₁₀H₁₅BrO₃S. Вычислено, %: С 40.69; Н 5.12.

7-Бром-1-(2-метилтиоэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (8). Выход 235 мг (76%), т.пл. 71–72°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3040 сл, 2951 ср, 1481 ср, 1439 ср, 1334 с (асимм. SO₂), 1215 ср, 1142 о.с (симм. SO₂), 1105 ср, 753 с, 660 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.16–1.41 м (2H, H⁴), 1.52–1.72 м (4H, H^{3,5}), 2.53 уш.с (2H, H^{2,6}), 2.12 с (3H, CH₃S), 3.61 т (2H, CH₂SO₂, *J* 6.5 Гц), 2.98 т (2H, CH₂S, *J* 6.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 16.0 (CH₃S), 19.3 (C^{3,5}), 23.5 (C⁴), 26.1 (C⁷), 28.5 (CH₂S), 35.2 (C¹), 38.0 (C^{2,6}), 58.7 (CH₂SO₂). Найдено, %: С 38.60; Н 4.87. C₁₀H₁₅BrO₂S₂. Вычислено, %: С 38.59; Н 4.86.

Реакция трициклогептана (6) с 3-х кратным количеством метилата или метантиолата натрия (общая методика). К раствору 263 мг (1 ммоль) соединения **6** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 6 мл 0.5 М. раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 5 ч, после чего ампулу вскрывали, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

6,6-Диметокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9). Выход 215 мг (77%), т.пл. 78–79°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3093 ср, 2949 ср, 1453 ср, 1334 с (асимм. SO₂), 1267 ср, 1210 ср, 1133 о.с (симм. SO₂), 1110 с, 1095 с, 1060 ср, 883 ср, 744 с, 657 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.49–1.61 м (1H, *эндо*-H³), 1.65–1.76 м (1H, *экзо*-H³), 1.80–1.90 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.03–2.14 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.07 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.15 с (3H, CH₃O), 3.31 с (3H, CH₃O), 3.20 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.4 Гц), 3.79 т (2H, CH₂O, *J* 5.4 Гц), 3.36 с (3H, CH₃O), 4.32 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц). Спектр ЯМР

^{13}C , δ , м.д.: 14.3 (C^3), 23.1 ($\text{C}^{2,4}$), 40.8 ($\text{C}^{1,5}$), 53.4 (CH_2SO_2), 55.9 (CH_3O), 56.5 (CH_3O), 66.1 (C^7), 58.8 (CH_3O), 59.7 (CH_2O), 73.2 (C^6). Найдено, %: С 53.22; Н 8.11. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 53.20; Н 8.12.

6,6-Диметилтио-7-син-(2-метилтиоэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (10). Выход 274 мг (84%), т.пл. 134–135°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095 ср, 2951 ср, 1454 ср, 1330 с (асимм. SO_2), 1261 ср, 1211 ср, 1132 о.с (симм. SO_2), 1138 с, 1091 с, 1061 ср, 880 ср, 740 с, 651 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.19–1.34 м (1H, *эндо*- H^3), 1.55–1.66 м (1H, *экзо*- H^3), 1.75–1.85 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 1.95–2.10 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.95 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 2.01 с (3H, CH_3S), 2.15 с (3H, CH_3S), 2.21 с (3H, CH_3S), 2.70 т (2H, CH_2S , J 7.5 Гц), 3.19 т (2H, CH_2SO_2 , J 7.5 Гц), 3.35 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.9 (C^3), 13.0 (CH_3S), 13.9 (CH_3S), 14.8 (CH_3S), 22.1 ($\text{C}^{2,4}$), 39.8 ($\text{C}^{1,5}$), 42.6 (CH_2S), 51.2 (CH_2SO_2), 65.1 (C^7), 63.0 (C^6). Найдено, %: С 44.16; Н 6.77. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: С 44.14; Н 6.79.

Реакция трициклогептанов (7, 8) с 2-х кратным количеством метилата или метантиолата натрия (общая методика). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **7, 8** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 2 мл 0.5 М. раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 5 ч, после чего ампулу вскрывали, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли на ротаторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Block E., Aslam M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6164–6165. doi 10.1021/ja00357a040
2. Block E., Aslam M., Eswarakrishnan V., Wall A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6165–6167. doi 10.1021/ja00357a041
3. Block E., Eswarakrishnan V., Gebreyes K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5469–5472. doi 10.1016/s0040-4039(01)81601-4
4. Block E., Aslam M., Eswarakrishnan V., Gebreyes K., Hutchinson J., Iyer R., Laffitte J.A., Wall A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4568–4580. doi 10.1021/ja00275a051
5. Васин В.А., Кострюков С.Г., Романова Э.В., Болушева И.Ю., Разин В.В. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 1701–1708. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Romanova E.V., Bolusheva I.Yu., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 1649–1656.]
6. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ.* **2002**, *38*, 1632–1642. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1582–1587.] doi 10.1023/A:1022597614806
7. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 1351–1359.
8. Васин В.А., Коровин Д.Ю., Петров П.С., Разин В.В., Сомов Н.В. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1732–1736. [Vasin V.A., Korovin D.Yu., Petrov P.S., Razin V.V., Somov N.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1697–1702.] doi 10.1134/S1070428015120052
9. *Синт. орг. преп.* **1949**, *2*, 124.
10. Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.А., Сурмина Л.С., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1990**, *26*, 1509–1515.
11. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 680–685.
12. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрофотометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2012**, 557. [Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th Edn. N.-Y.: J. Wiley & Sons Inc., **2005**, 512.]
13. Azran C., Hoz S. *Tetrahedron.* **1995**, *51*, 11421–11430. doi 10.1016/0040-4020(95)00706-E
14. Szeimies G., Philipp F., Baumgärten O., Harnisch J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2135–2138. doi 10.1016/S0040-4039(01)83700-X

Synthesis and Transformations of the Adduct of 1-Bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with 2-Bromoethanesulfonyl Bromide

S. G. Kostryukov* and Yu. Yu. Masterova

National Research Mordovia State University, 430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, ul. Bolshevistskaya 68
*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received November 21, 2019; revised January 18, 2020; accepted January 20, 2020

2-Bromoethanesulfonyl bromide adds to the central C¹–C⁷ bond of 1-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane by a radical mechanism affording an 1:1 adduct with bicyclo[3.1.1]heptane structure. Under the action of triethylamine the obtained compound undergoes 1,2-dehydrobromination leading to the corresponding vinyl sulfone. Treatment of the adduct with double excess of sodium methylate leads to 1,2- and 1,3-dehydrobromination, resulting in the formation of 7-bromo-1-(vinylsulfonyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane capable of nucleophilic addition reactions with sodium methylate and methanethiolate.

Keywords: 2-bromoethanesulfonyl bromide, 1-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, radical addition, bicyclo[3.1.1]-heptane, dehydrobromination, vinyl sulfone