

О РЕАКЦИИ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА С 1-ФЕНИЛ-2-(АРИЛСУЛЬФОНИЛ)ДИАЗЕНАМИ

© 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 28 декабря 2019 г.

После доработки 12 февраля 2020 г.

Принята к публикации 13 февраля 2020 г.

Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан реагирует с 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazенами по радикальному механизму с образованием продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры. В отличие от алкенов, реакции протекают легко, без использования катализатора, с образованием, в основном, продуктов арилазосульфонирирования по связи C¹–C⁷ трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана, которые способны претерпевать термическую прототропную перегруппировку в фенилгидразоны 7-эндо-арилсульфонил-6-бицикло[3.1.1]гептанов.

Ключевые слова: 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazены, трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, радикальное присоединение, бицикло[3.1.1]гептан, прототропная перегруппировка.

DOI: 10.31857/S0514749220040035

Известно [1–3], что 1-арил-2-(арилсульфонил)дiazены реагируют с некоторыми алкенами в условиях катализа Pd(PPh₃)₄, образуя в качестве основных продукты арилирования и арилсульфонирования. В случае α,β-ненасыщенных эфиров карбоновых кислот основными продуктами являются β-арилзамещенные алкены, а для α,β-ненасыщенных кетонов наблюдается как арилирование, так и арилсульфонирование [2]. Однако в случае стирола в аналогичных условиях, наряду с продуктами арилирования, образуются также сульфонилазамещенные азосоединения [3], а в условиях фотохимического и термического инициирования наблюдается радикальная полимеризация стирола [4]. Обнаружено также, что (арилазо)арилсульфоны при фотохимическом разложении образуют арилсульфонильные и арильные радикалы [5]. Описан синтез замещенных аллиларенов, основанный на фотогенерации арильных радикалов из арилазосульфонов с их последующей реакцией с аллилсульфонами [6].

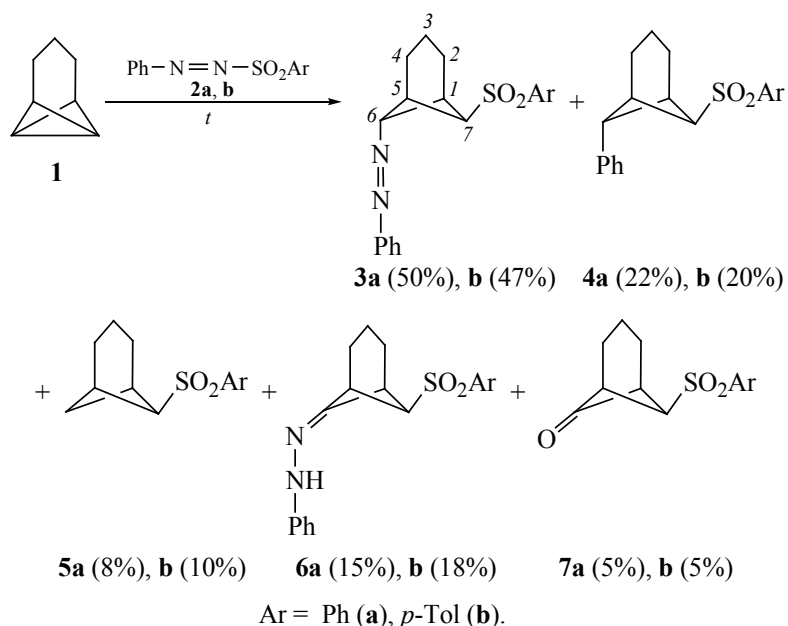
В последние годы 1-арил-2-(метилсульфонил)дiazены были использованы для фотохимическо-

го арилирования диарилэтиленов [7]. Учитывая сходство в строении π-связи алкенов и центральной связи C–C бицикло[1.1.0]бутанов, мы предположили, что 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazены будут реагировать и с этими соединениями. В качестве углеводорода бицикло[1.1.0]бутанового ряда было выбрано одно из наиболее доступных производных – трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1**).

Действительно, при взаимодействии 2-фенилсульфонил- **2a** и 2-(*n*-толилсульфонил)фенилдiazена **2b** с соединением **1** при 60–70°C в бензоле были получены многокомпонентные смеси продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры **3a**, **b**–**7a**, **b** (схема 1). Состав реакционной смеси был определен на основании спектров ЯМР ¹H.

Соединения **3a**, **b** выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al₂O₃ и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами, а также данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Остальные соединения **4a**, **b**, **5a**, **b**, **6a**, **b** и **7a**, **b** идентифицированы в реакционных смесях сравнением с заведомыми образцами, полученными встречными синтезами. Так, сульфоны

Схема 1.



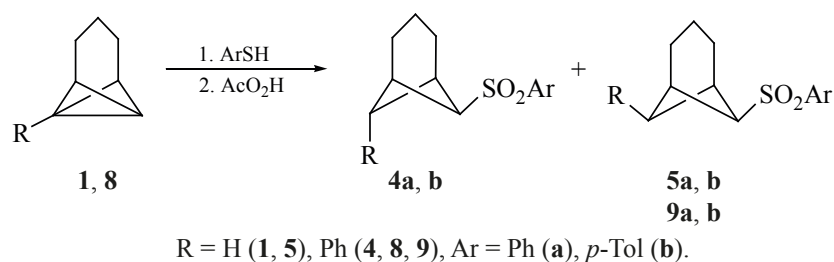
4a, b были получены окислением продуктов присоединения тиофенола и тио-*n*-крезола к 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану (**8**) надуксусной кислотой [8], сульфоны **5a, b** – аналогичным образом из углеводорода **1** [9]. В случае соединения **8** сульфоны были получены в виде пары стереоизомеров **4a, b** и **9a, b** (схема 2) в соотношении ~ 1:5.5 и выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al₂O₃.

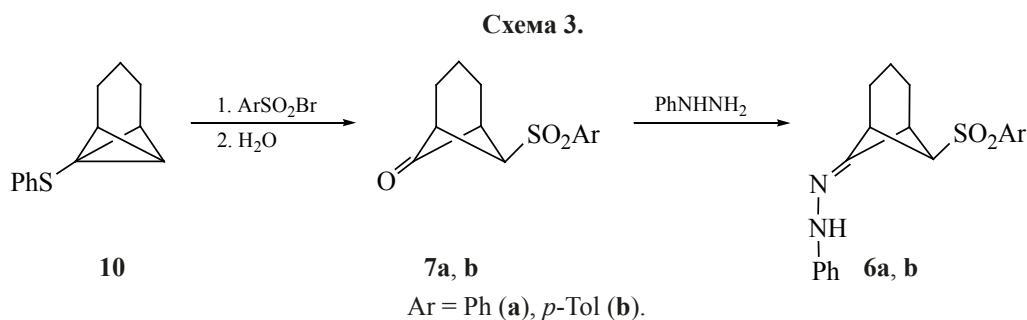
Фенилгидразоны **6a, b** были синтезированы из кетонов **7a, b**, которые, в свою очередь, были получены согласно работе [10] из 1-фенилтиотрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана (**10**) (схема 3), причем кетон **7b** с *n*-толилсульфонильной группой и соответствующий гидразон **6b** получены впервые.

Бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений **3a, b–7a, b** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹³C 5 пиков с ожидаемыми интенсив-

ностью и химическими сдвигами. Отнесение конфигурации заместителей проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H⁶ и H⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [8–10]. Так, триплетный сигнал атома H⁷ в соединениях **3a, b–7a, b** указывает на *анти*-направленность этого протона по отношению к триметиленовому мостику. Аналогичным образом по синглетному сигналу атома H⁶ в соединениях **3a, b–4a, b** определяется его *син*-ориентация. Диазенильный фрагмент проявляется в ИК спектрах полосой в области 1477 см⁻¹, а группа SO₂ – интенсивными характеристическими полосами в области ~1145 и ~1310 см⁻¹. Образование соединений **6a, b** является результатом термической прототропной перегруппировки азосоединений **3a, b** в фенилгидразоны. Данная изомеризация была подтверждена

Схема 2.





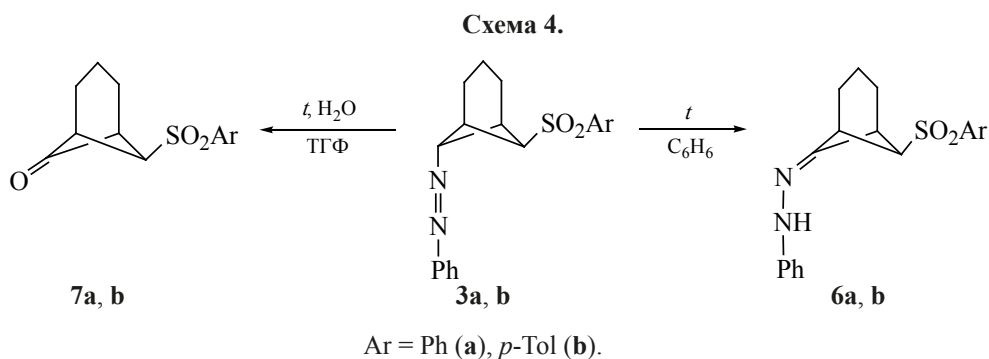
независимым опытом с индивидуальными образцами соединений **3a, b** (схема 4): после нагревания при 60–70°C в бензоле в течение 10 ч по данным ЯМР ¹H конверсия азопроизводных **3a, b** в гидразоны **6a, b** составила 35–40%.

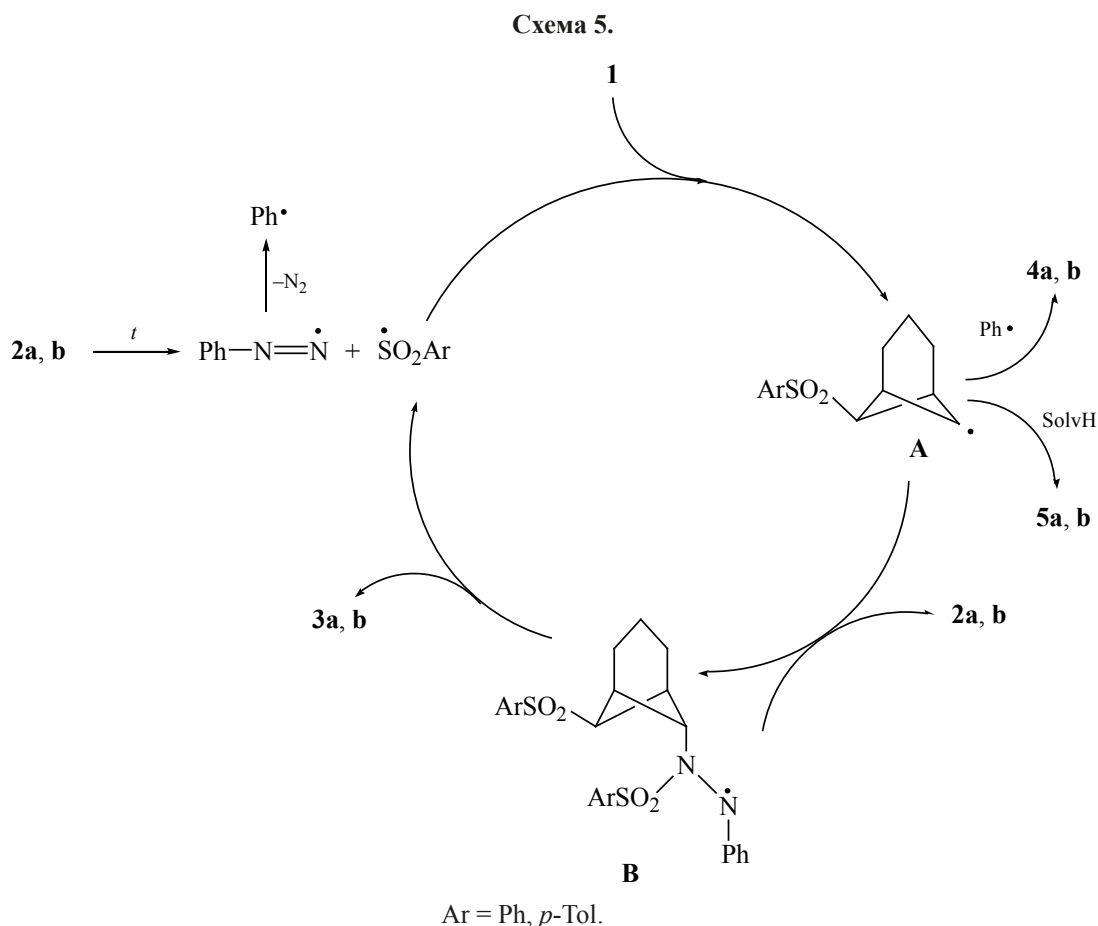
Присутствие кетонов **7a, b** в реакционных смесях может быть объяснено параллельно идущей термической прототропной перегруппировкой соединений **3a, b** в фенилгидразоны **6a, b** и гидролизом последних при наличии следовых количеств воды. Для подтверждения данного предположения мы осуществили целенаправленное превращение бициклогептанов **3a, b** в кетоны **7a, b** нагреванием при 50–55°C в водном ТГФ течение 4 ч (схема 4). Целевые продукты выделяли в индивидуальном виде кристаллизацией, строение кетона **7b** подтверждали данными ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектров с учётом аналогичных характеристик для известного аналога **7a** [10].

Таким образом, основными продуктами реакций соединения **1** с азосульфонидами **2a, b** являются аддукты состава 1:1 с сохранением азо-фрагмента, что, по сравнению с реакциями алкенов, является несколько неожиданным. По нашему мнению, бицикло[3.1.1]гептаны **3a, b–5a, b** образуются в гомолитическом процессе (схема 5), начинающемся

с разрыва связи N–S реагента. Затем следует *эндо*-направленная атака высвобождающегося сульфонильного радикала по узловому С-атому трициклогептана **1**. Далее промежуточный бициклогептильный радикал **A** присоединяется к азосульфонидам **2a, b** с образованием гидразинильного радикала **B**, последующее элиминирование из которого арилсульфонильного радикала приводит к продуктам **3a, b**. Образование соединений **4a, b** происходит в результате рекомбинации радикала **A** с фенильным радикалом, образовавшимся при потере азота фенилдиазенильным радикалом. Присутствие в реакционной смеси незначительных количеств соединений **5a, b** связано с возможностью протекания конкурентной реакции отрыва атома водорода радикалом **A** из среды, как, например, в случае присоединения к трициклогептану **1** сульфохлоридов [9].

Таким образом, 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazены **2a, b** реагируют с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном (**1**), преимущественно образуя продукты бицикло[3.1.0]гептановой структуры с сохранением диазенильного фрагмента. Данная реакция по своей регио- и стереоселективности полностью соответствует другим осуществленным ранее реакциям сульфонирования углеводорода **1**, например, с использованием галогенангидридов [9], тио- и





селеноэфиров сульфокислот [11], этинил- [12] и аллилсульфонов [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре JEOL JNM-ESX400 (JEOL Ltd., Япония) (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 (ООО «Люмэкс», Россия). Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – лёгкий петролейный эфир–этилацетат, 4:1), проявление в иодной камере или УФ-светом. Для колоночной хроматографии использовали оксид алюминия (II степень активности, фракция 0.04–0.2 мм, ООО «ХромЛаб»), элюент –

лёгкий петролейный эфир–этилацетат, 6–3:1. Температуру плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария). Масс-спектры получены на приборе KONIK RBK-HRGC 5000B-MSQ12 (Konixbert HI-TECH, Испания), ионизация электронным ударом, 70 эВ.

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: фенилгидразин солянокислый (≥ 99%), тиофенол (97%) и тио-*n*-крезол (98%) производства «Sigma-Aldrich». Растворители предварительно очищали перегонкой.

Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (1) [14], 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (8) [15], 1-фенилтио-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (9) [16], 1-фенил-2-(фенилсульфонил)дiazен (2a) и 1-фенил-2-(*n*-толилсульфонил)дiazен (2b) [17], соединения 4a и 9a [8], 5a и 5b [9], 7a [10] получены по методикам из литературы.

Реакция трициклогептана 1 с 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазенами 2а, б (общая методика). В плоскодонную колбу, снабжённую магнитной мешалкой, помещали раствор 0.51 г (5.4 ммоль) трициклогептана **1** в 12 мл абсолютного бензола и раствор 2.7 ммоль одного из соединений **2а, б** в 12 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в атмосфере сухого аргона при 60–70°C в течение 14 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ¹H. Основные продукты **3а, б** выделяли колоночной хроматографией на Al₂O₃.

6-экзо-Фенилдиазенил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (3а). Выход 240 мг (26.2%), жёлтые кристаллы, т.пл. 130–131°C (с разл.) (ацетон–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 сл, 1477 сл (N=N), 1447 ср, 1308 с (асимм. SO₂), 1285 с, 1146 о.с (симм. SO₂), 1088 ср, 721 о.с, 687 с, 617 о.с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.87–1.98 м (1H, *эндо*-H³), 2.05–2.21 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.82–2.89 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.04 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.20 с (1H, *эндо*-H⁶), 4.60 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.42–7.44 м (3H_{аром}), 7.56–7.65 м (5H_{аром}), 7.94–7.96 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 23.3 (C^{2,4}), 44.2 (C^{1,5}), 60.4 (C⁷), 79.5 (C⁶), 122.2 (2C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 129.0 (2C_{аром}), 129.3 (2C_{аром}), 130.8 (C_{аром}), 133.4 (C_{аром}), 140.5 (C_{аром}), 151.7 (C_{аром}). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 340 (2) [M]⁺, 235 (20), 199 (33), 142 (68), 105 (68), 93 (100). Найдено, %: C 67.09; H 5.88; N 8.29. C₁₉H₂₀N₂SO₂. Вычислено, %: C 67.03; H 5.92; N 8.23.

6-экзо-Фенилдиазенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (3б). Выход 200 мг (21%), жёлто-оранжевые кристаллы, т.пл. 159–161°C (с разл.) (ацетон–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 сл, 1477 сл (N=N), 1448 сл, 1311 с (асимм. SO₂), 1285 с, 1142 с (симм. SO₂), 1088 ср, 818 ср, 764 сл, 671 о.с, 606 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.86–1.97 м (1H, *эндо*-H³), 2.03–2.201 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.44 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.81–2.88 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.03 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.20 с (1H, *эндо*-H⁶), 4.58 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.9 Гц), 7.36 д (2H_{аром}, *J* 7.9 Гц), 7.42–7.44 м (3H_{аром}), 7.62–7.65 м (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 21.6 (C_нCH₃C₆H₄SO₂), 23.3 (C^{2,4}), 44.2 (C^{1,5}), 60.5 (C⁷),

79.5 (C⁶), 122.3 (2C_{аром}), 127.6 (2C_{аром}), 129.0 (2C_{аром}), 130.0 (2C_{аром}), 130.8 (C_{аром}), 137.6 (C_{аром}), 144.3 (C_{аром}), 151.7 (C_{аром}). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 300 (30) [M]⁺, 285 (25), 272 (33), 246 (34), 194 (100), 167 (40), 103 (40), 63 (50). Найдено, %: C 67.80; H 6.29; N 7.88. C₂₀H₂₂N₂SO₂. Вычислено, %: C 67.77; H 6.26; N 7.90.

Встречный синтез 6-экзо-фенил-(4б) и 6-эндо-фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептана (9б). Смешивали раствор 1.70 г (10 ммоль) 1-фенилтрициклогептана (**8**) в 12 мл CCl₄ и раствор 1.51 г (12 ммоль) тио-*n*-крезола в 12 мл CCl₄ и выдерживали в плотно закрытой колбе при 20°C в течение 1 сут. Затем реакционную смесь промывали 10 мл 5% NaOH для удаления избытка тиола, сушили CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме. К полученному остатку прибавляли при –10°C 10 мл уксусной кислоты, 10 мл уксусного ангидрида и 5 мл 30% H₂O₂. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре от –10 до 0°C в течение 5 ч, а затем – при 20°C в течение 24 ч. Уксусную кислоту удаляли в вакууме, остаток растворяли в 20 мл CHCl₃, промывали насыщенным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. После удаления растворителя в вакууме твёрдый остаток хроматографировали на Al₂O₃.

6-экзо-Фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4б). Выход 195 мг (6.1%), бесцветные кристаллы, т.пл. 134–135°C (хлороформ–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2956 ср, 1599 сл, 1312 с (асимм. SO₂), 1290 с, 1144 с (симм. SO₂), 1084 ср, 827 ср, 770 сл, 680 о.с, 601 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.88–1.97 м (1H, *эндо*-H³), 2.04–2.26 м (1H, *экзо*-H³), 2.43 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.66–2.79 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.81–2.88 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.02 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.19 с (1H, *эндо*-H⁶), 3.61 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.9 Гц), 7.33 д (2H_{аром}, *J* 7.9 Гц), 7.40–7.44 м (3H_{аром}), 7.60–7.64 м (2H_{аром}, *J* 7.9 Гц), 7.79 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 21.6 (C_нCH₃C₆H₄SO₂), 24.6 (C^{2,4}), 43.0 (C^{1,5}), 44.8 (C⁶), 60.0 (C⁷), 122.3 (2C_{аром}), 126.9 (2C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 130.0 (2C_{аром}), 130.8 (C_{аром}), 137.6 (C_{аром}), 139.3 (C_{аром}), 144.7 (C_{аром}). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 326 (4) [M]⁺, 171 (45), 156 (38), 145 (20), 129 (22), 91 (100). Найдено, %: C 73.55; H 6.76. C₂₀H₂₂O₂S. Вычислено, %: C 73.58; H 6.79.

6-эндо-Фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9b). Выход 1.66 г (50.8%), бесцветные кристаллы, т.пл. 150–151°C (хлороформ–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2957 ср, 1600 сл, 1315 с (асимм. SO₂), 1291 с, 1147 с (симм. SO₂), 1085 ср, 830 ср, 775 сл, 685 о.с, 608 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.63–0.86 м (1H, *эндо*-H³), 1.44–1.59 м (1H, *экзо*-H³), 2.44 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 1.78–1.95 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.42–2.65 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.15 уш.д (2H, H^{1,5}), 2.91 т (1H, *экзо*-H⁶, *J* 5.9 Гц), 3.38 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.9 Гц), 7.28 д (2H_{аром}, *J* 7.9 Гц), 7.36–7.42 м (3H_{аром}), 7.57–7.61 м (2H_{аром}), 7.71 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.6 (C³), 21.0 (CH₃C₆H₄SO₂), 20.4 (C^{2,4}), 40.4 (C⁶), 41.8 (C^{1,5}), 60.7 (C⁷), 121.9 (2C_{аром}), 126.4 (2C_{аром}), 127.0 (2C_{аром}), 129.8 (2C_{аром}), 130.1 (C_{аром}), 136.2 (C_{аром}), 138.9 (C_{аром}), 142.0 (C_{аром}). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 326 (4) [*M*]⁺, 171 (40), 156 (35), 145 (25), 129 (30), 91 (100). Найдено, %: С 73.55; Н 6.76. C₂₀H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 73.58; Н 6.79.

Встречный синтез 7-эндо-(*n*-толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона (7b). Смешивали раствор 1.01 г (5 ммоль) 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана (**10**) в 4 мл CH₂Cl₂ и раствор 1.17 г (5 ммоль) *n*-толуолсульфобромида в 4 мл CH₂Cl₂ и облучали в герметично закрытой кварцевой пробирке в течение 10 ч. Затем растворитель удаляли в вакууме, полученный остаток подвергали гидролизу; для этого весь продукт растворяли в 20 мл ТГФ, добавляли раствор 1 г Na₂CO₃ в 10 мл H₂O. Затем реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, полученный остаток растворяли в 15 мл CHCl₃ и промывали 5 мл 5%-ным NaOH для удаления образовавшегося тиола, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон–петролейный эфир. Выход 0.82 г (62%), т.пл. 136–137°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 сл, 1782 о.с (C=O), 1597 сл, 1319 ср (асимм. SO₂), 1288 с, 1146 о.с (симм. SO₂), 1088 ср, 694 ср, 671 с, 586 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.68–1.77 м (1H, *эндо*-H³), 2.91–1.98 м (1H, *экзо*-H³), 2.22–2.27 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.45 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 3.25–3.30 м (2H, *экзо*-H^{2,4} и H^{1,5}), 3.45 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 6.0 Гц), 7.37 д (2H_{аром}, *J* 8.0 Гц), 7.80 д (2H_{аром}, *J* 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 16.7 (C³), 21.6

(CH₃C₆H₄SO₂), 27.5 (C^{2,4}), 53.1 (C^{1,5}), 60.2 (C⁷), 127.3 (2C_{аром}), 130.2 (2C_{аром}), 138.0 (C_{аром}) и 145.0 (C_{аром}), 206.1 (C⁶=O). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 264 (3) [*M*]⁺, 249 (10), 156 (41), 109 (50), 91 (100). Найдено, %: С 63.59; Н 6.13. C₁₄H₁₆SO₃. Вычислено, %: С 63.61; Н 6.10.

Фенилгидразоны 6a, b (общая методика). К раствору 477 мг (3.3 ммоль) солянокислого фенилгидразина и 250 мг (3 ммоль) безводного ацетата натрия в 7 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 3 ммоль одного из кетонов **7a, b** в 7 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола.

Фенилгидразон 7-эндо-(фенилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона (6a). Выход 0.84 г (82.3%), т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2961 сл, 1602 с., 1505 сл, 1449 ср, 1312 с (асимм. SO₂), 1291 с, 1150 о.с (симм. SO₂), 1091 ср, 720 о.с, 680 с, 622 о.с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32–1.36 м (1H, *эндо*-H³), 1.44–1.49 м (1H, *экзо*-H³), 1.52–1.74 м (4H, *эндо*-H^{2,4}), 2.02–2.11 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.44 уш.д (2H, 2H, H^{1,5}), 3.68 т (1H, *экзо*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.42–7.44 м (3H_{аром}), 7.06–7.31 м (5H_{аром}), 7.94–7.96 м (2H_{аром}), 9.87 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.9 (C³), 24.3 (C^{2,4}), 42.2 (C^{1,5}), 58.1 (C⁷), 118.2 (2C_{аром}), 125.2 (2C_{аром}), 128.1 (2C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.8 (C_{аром}), 138.4 (C_{аром}), 144.7 (C_{аром}), 151.7 (C_{аром}), 153.6 (C⁶=N). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн}, %): 340 (4) [*M*]⁺, 235 (15), 222 (34), 199 (58), 157 (39), 142 (100), 107 (50). Найдено, %: С 67.09; Н 5.88; N 8.29. C₁₉H₂₀N₂SO₂. Вычислено, %: С 67.03; Н 5.92; N 8.23.

Фенилгидразон 7-эндо-(*n*-толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона (6b). Выход 0.90 г (85%), т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959 ср, 1599 с., 1504 сл, 1450 ср, 1316 с (асимм. SO₂), 1290 с, 1156 о.с (симм. SO₂), 1094 ср, 718 о.с, 675 с, 620 о.с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.30–1.34 м (1H, *эндо*-H³), 1.41–1.45 м (1H, *экзо*-H³), 1.53–1.70 м (4H, *эндо*-H^{2,4}), 2.06–2.14 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.45 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 3.14 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.48 т (1H, *экзо*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.28 д (2H_{аром}, *J* 7.9 Гц), 7.28–7.39 м (3H_{аром}), 7.47–7.51 м (2H_{аром}), 7.71 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 9.86 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C,

δ , м.д.: 14.9 (C³), 21.3 (C_{CH₃C₆H₄SO₂), 25.3 (C^{2,4}), 50.2 (C^{1,5}), 59.6 (C⁷), 118.2 (2C_{аром}), 124.2 (2C_{аром}), 126.7 (2C_{аром}), 129.7 (2C_{аром}), 130.1 (C_{аром}), 136.4 (C_{аром}), 138.7 (C_{аром}), 142.7 (C_{аром}), 152.9 (C^{6=N}). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 354 (4) [M]⁺, 339 (18), 199 (45), 171 (30), 156 (100), 107 (43). Найдено, %: C 67.75; H 6.28; N 7.87. C₂₀H₂₂N₂SO₂. Вычислено, %: C 67.77; H 6.26; N 7.90.}

Изомеризация бицикло[3.1.1]гептанов 3a, b в фенилгидразоны 6a, b (общая методика). Раствор 0.1 ммоль одного из соединений **3a, b** в 2 мл бензола нагревали в запаянной ампуле при 60–70°C в течение 10 ч. Затем ампулу вскрывали, растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ЯМР ¹H и ¹³C.

Гидролиз соединений 3a, b (общая методика). В плоскодонную колбу, снабжённую магнитной мешалкой, помещали раствор 0.3 ммоль одного из соединений **3a, b** в смеси 15 мл ТГФ и 1 мл воды. Реакционную смесь нагревали при 50–55°C течение 4 ч (контроль с помощью ТСХ). Растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон – петролейный эфир.

7-эндо-(Фенилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]-гептанон (7a). Выход 61 мг (82%).

7-эндо-(*n*-Толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанон (7b). Выход 63 мг (80%).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kamigata N., Kondoh T., Kameyama M., Satoh T., Kobayashi M. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 347–350. doi 10.1246/cl.1987.347
- Kamigata N., Satoh A., Yoshida M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1989**, *46*, 121–129. doi 10.1080/10426508909412057
- Kamigata N., Satoh A., Kondoh T., Kameyama M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3575–3580. doi 10.1246/bcsj.61.3575
- Rosenthal A.J., Overberger C.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 108–117. doi 10.1021/ja01486a024
- Cholvad V., Szaboova K., Staško A. *Mag. Res. Chem.* **1991**, *29*, 402–404. doi 10.1002/mrc.1260290421
- Dossena A., Sampaolesi S., Palmieri A., Protti S., Fagnoni M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10687–10692. doi 10.1021/acs.joc.7b01532
- Onuigbo L., Raviola C., Di Fonzo A., Protti S., Fagnoni M. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 5297–5303. doi 10.1002/ejoc.201800883
- Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 59–64. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 49–54.]
- Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.А., Сурмина Л.С., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1990**, *26*, 1509–1515. [Vasin V.A., Bolusheva I.Yu., Chernyaeva L.A., Surmina L.S., Zefirov N.S. *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 1509–1515.]
- Васин В.А., Разин В.В., Кострюков С.Г. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 1709–1718. [Vasin V.A., Razin V.V., Kostryukov S.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 1657–1666.]
- Васин В.А., Разин В.В., Кострюков С.Г., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 680–685. [Vasin V.A., Razin V.V., Kostryukov S.G., Zefirov N.S. *Zh. Org. Khim.* **1995**, *30*, 680–685.]
- Vasin V.A., Masterova Yu.Yu., Razin V.V., Somov N.V. *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 465–471. doi 10.1139/cjc-2012-0159
- Васин В.А., Коровин Д.Ю., Разин В.В., Петров П.С. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 501–512. [Vasin V.A., Korovin D.Yu., Razin V.V., Petrov P.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 415–425.] doi 10.1134/S0514749219040013
- Gassman P.G., Richmond G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090–2096. doi 10.1021/ja00710a049
- Разин В.В., Задонская Н.Ю., Шамурзаев Х.Т. *ЖОрХ.* **1991**, *27*, 1253–1262. [Razin V.V., Zadonskaya N.Yu., Shamurzaev K.T. *Zh. Org. Khim.* **1991**, *27*, 1253–1262.] doi 10.1002/chin.199212068
- Szeimies G., Philipp F., Baumgärten O., Harnisch J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2135–2138. doi 10.1016/S0040-4039(01)83700-X
- Kojima M., Minato H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *25*, 2032–2035. doi 10.1246/bcsj.45.2032156

About Reaction of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with 1-Phenyl-2-(arylsulfonyl)diazenes

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

National Research Mordovia State University, 430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, ul. Bolsheviĭskaya 68

**e-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

Received December 28, 2019; revised February 12, 2020; accepted February 13, 2020

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane reacts with 1-phenyl-2-(arylsulfonyl)diazenes by a radical mechanism with a formation of the products with a bicyclo[3.1.1]heptane structure. In contrast to alkenes, the reactions proceed easily, without the use of a catalyst, with a formation mainly of the products of arylazosulfonation at the C¹–C⁷ bond of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane. The resulting compounds are capable to undergo a thermal prototropic rearrangement to phenylhydrazones of 7-*endo*-arylsulfonyl-6-bicyclo[3.1.1]heptanones.

Keywords: 1-phenyl-2-(arylsulfonyl)diazenes, tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, radical addition, bicyclo[3.1.1]-heptane, prototropic rearrangement