

О РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА С ТРИМЕТИЛ(АРИЛСУЛЬФОНИЛЭТИНИЛ)-СИЛАНАМИ

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

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 14 февраля 2020 г.

Принята к публикации 15 февраля 2020 г.

Триметил(арилсульфонилэтинил)силаны (Ar = Ph, *p*-Tol) при фотохимическом или термическом иницировании присоединяются по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ 1-R-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов (R = H, Me, Ph) с образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда с *эндо(анти)*-ориентированной арилсульфонильной группой. Обсуждается радикальный механизм реакции.

Ключевые слова: триметил(арилсульфонилэтинил)силан, трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, радикальное присоединение, бицикло[3.1.1]гептан, норпинан, этинилсульфон.

DOI: 10.31857/S0514749220040047

Известно, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан и его монозамещенные производные относительно легко вступают в реакции радикального присоединения по центральной связи C¹–C⁷, которая по строению и реакционной способности во многом сходна с π-связью алкенов [1–3]. Выбор в качестве объектов исследования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда позволяет детально изучать как регио-, так и стереохимические особенности такого присоединения благодаря жёсткой фиксации в пространстве посредством триметиленового мостика как исходного бицикло[1.1.0]бутанового, так и образующегося в результате реакций раскрытия центральной связи циклобутанового фрагмента.

В работах [2, 3] было показано, что некоторые этинилсульфоны с общей формулой RSO₂C≡CPh (R = *p*-Tol, Ph, CH₃ и CF₃) в условиях фотолиза или термолиза присоединяются *анти*-стереоселективно по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ углеводородов трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептано-

вого ряда. При этом в качестве основных продуктов получены аддукты состава 1:1 бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры, содержащие *эндо(анти)*-ориентированную сульфонильную группу, а также фенилэтинильный фрагмент.

Продолжая исследования в этой области, мы обратились к изучению взаимодействия трициклогептанов **1a–c** с триметил(фенилсульфонилэтинил)- и триметил(*n*-толилсульфонилэтинил)силанами **2, 3** в условиях фотохимического и термического иницирования. Интерес к силильным производным **2, 3** был вызван тем, что аналогичные реакции с алкенами изучены на единичных примерах [4, 5], которые демонстрируют введение лишь этинильного фрагмента в молекулу олефина.

Учитывая, что производные трициклогептана более активны в реакциях радикального присоединения по сравнению с алкенами, можно ожидать, что и этинилсульфоны **2, 3**, также как и изученные ранее сульфоны RSO₂C≡CPh, будут присое-

диняться по связи C¹–C⁷ углеводородов трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда. Возможно, что наличие электронодонорного триметилсилильного заместителя скажется на результатах реакции.

Триметил(арилсульфонилэтинил)силаны **2**, **3** были получены по литературной методике [6], заключающейся в обработке бис(триметилсилил)-ацетилена соответствующим сульфохлоридом в присутствии безводного хлорида алюминия.

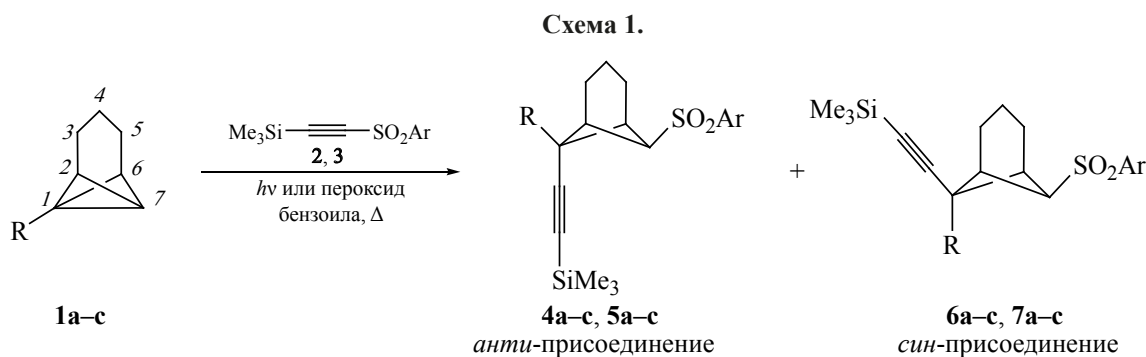
Реакции трициклогептанов **1a–c** с этинилсульфонами **2**, **3** проводили в двух вариантах: при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH₂Cl₂ (метод *a*) и при кипячении реагентов в абсолютном бензоле в присутствии пероксида бензоила (метод *b*) (схема 1).

Как при облучении, так и при термоллизе были получены продукты присоединения по связи C¹–C⁷ трициклогептанов **1a–c** – норпинаны **4a–c–7a–c**. В таблице приведены сведения об условиях проведения реакций, выходах и соотношении стереоизомеров в реакционных смесях.

Соединения **4a–c**, **5a–c**, **6a** и **7a** выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами, а также данными элементного анализа. Норпинаны **6b**, **c** и **7b**, **c** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы ЯМР ¹H и ¹³C спектрами в смеси с изомерами **4b**, **c**, **5b**, **c**. Доказательство строения соединений **4–7** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при ~1320 и 1150 см⁻¹, соответствующие симметричному и антисимме-

тричным валентным колебаниям SO₂-группы, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещенной тройной связи при 2134–2350 см⁻¹ слабой интенсивности [7]. Норпинановый остов соединений **4–7** подтверждается наличием в сильнополюсной части спектра ЯМР ¹³C пяти сигналов ожидаемого положения и интенсивности. Этинильный фрагмент надёжно идентифицируется по сигналам двух *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C в области ~90 и ~100 м.д., триметилсилильный фрагмент – по сигналу около 0 м.д. как в спектрах ЯМР ¹H, так и в спектрах ЯМР ¹³C.

Отнесение конфигурации заместителей у стереоизомеров проводили по спектрам ЯМР ¹H с учетом известных структурно-спектральных корреляций [8, 9]. Так, *эндо(син)*-расположение сульфонильной группы при атоме C⁶⁽⁷⁾ в соединениях **4–7** вытекает из наблюдения в спектрах триплетных сигналов протонов *экзо*-H⁶ (**4a–7a**) в области 3.2–4.0 м.д. и *анти*-H⁷ (**4b**, **c–7b**, **c**) с химическим сдвигом в области 3.3–4.3 м.д. В норпинанах **4a** и **5a** *анти*-расположение этинильного фрагмента обнаруживается по наблюдению синглетных сигналов протонов *син*-H⁷ при 2.66 и 2.59 м.д. соответственно. В соединениях **6a** и **7a** сигналы протонов *анти*-H⁷, наблюдаемые при 2.71 и 2.69 м.д., оказываются триплетными (*J* 5.7 Гц), что позволяет сделать вывод о *син*-расположении этинильного остатка. Положение фенильного заместителя в соединениях **4c** и **5c** определяли по наличию в спектрах ЯМР ¹H сильнополюсных однопротонных сигналов (δ ~0.6–0.7 м.д.) атома H³, попадающего в область экранирующего влияния *эндо*-ориентированного фенильного кольца [10]. *Экзо*-ориентация



R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**); Ar = Ph (**2**, **4**, **6**), *p*-Tol (**3**, **5**, **7**).

Условия проведения реакций, выходы и соотношения стереоизомеров.

R	Ar	Метод	Продолжительность реакции, ч	Выход продуктов, %		Соотношение <i>анти</i> -/ <i>син</i> -
				<i>анти</i> -присоединение	<i>син</i> -присоединение	
H	Ph	<i>a</i>	10	23.8	9.6	67/33
H	Ph	<i>б</i>	4	23.0	9.0	67/33
H	<i>p</i> -Tol	<i>a</i>	10	21.9	9.5	70/30
H	<i>p</i> -Tol	<i>б</i>	4	20.0	8.5	70/30
Me	Ph	<i>a</i>	7	39	–	85/15
Me	Ph	<i>б</i>	3	37	–	85/15
Me	<i>p</i> -Tol	<i>a</i>	7	40	–	87/13
Me	<i>p</i> -Tol	<i>б</i>	3	38	–	87/13
Ph	Ph	<i>a</i>	5	41	–	90/10
Ph	Ph	<i>б</i>	2	37	–	80/20
Ph	<i>p</i> -Tol	<i>a</i>	5	43	–	92/8
Ph	<i>p</i> -Tol	<i>б</i>	2	38	–	83/17

заместителей R в соединениях **6b**, **c** и **7b**, **c** следует из меньших значений химических сдвигов сигналов протонов *анти*-H⁷ по сравнению с соединениями **4b**, **c** и **5b**, **c**, что обусловлено меньшим разкранирующим действием метильного и фенильного заместителей по сравнению с этинильным фрагментом.

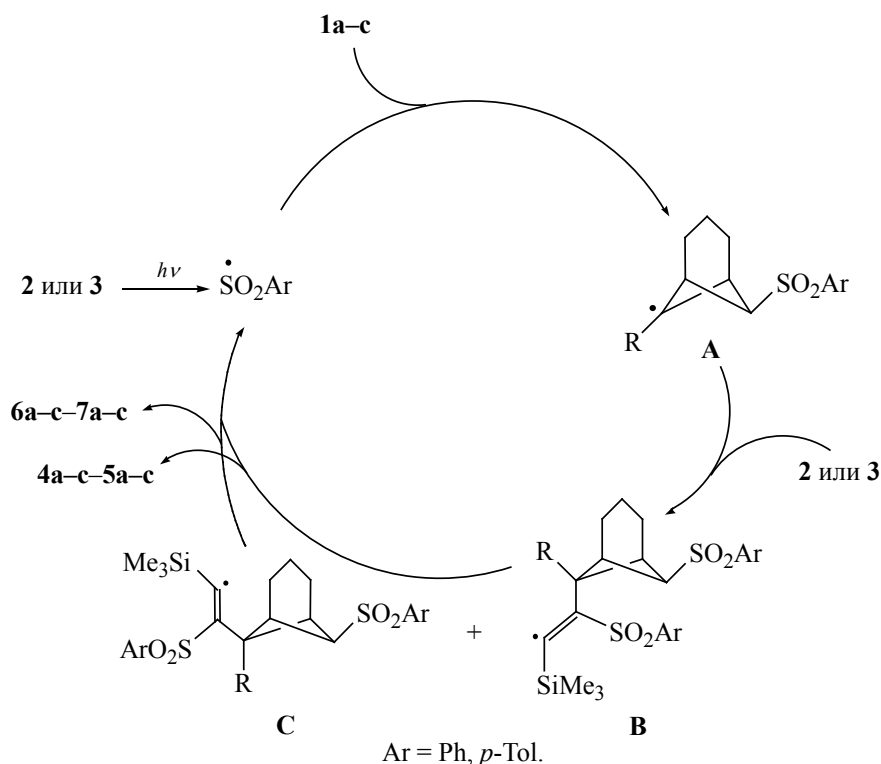
При объяснении полученных результатов мы исходим из того, что при УФ облучении в этинилсиланах **2**, **3** происходит гомолиз по связи S–C_{sp}, в результате чего высвобождается арилсульфонильный радикал. Строго *эндо*-направленная атака сульфонильного радикала на узловой атом трициклопептанов **1a–c** приводит к б-норпинанильному радикалу **A**, который, в свою очередь, присоединяется по тройной связи C≡C соответствующего этинилсилана с образованием углеродцентрированных радикалов **B** и **C**. Поскольку стерически радикал **C** оказывается более нагруженным, то именно он образуется в меньших количествах, что объясняет высокую *анти*-стереоселективность

присоединения. На последней стадии происходит воссоздание связи C≡C за счет выброса арилсульфонильного радикала, участвующего далее в присоединении к трициклопептанам **1a–c** (схема 2).

Таким образом, сульфониламещенные норпинаны **4–7** образуются в каскадных реакциях радикального присоединения–отщепления. Преобладание в реакционной смеси стереоизомеров **4**, **5**, по-видимому, можно объяснить, как пространственными затруднениями, создаваемыми триметиленовым мостиком в б-норпинанильном радикале **A** для подхода этинилсиланов **2**, **3** к реакционному центру со стороны этого мостика, так и термодинамически не выгодным процессом образования менее устойчивого радикала **C**.

При проведении реакций в условиях термолиты в присутствии пероксида бензоила наблюдается схожая стереоселективность присоединения. При термолиты арилсульфонильный радикал генерируется по схеме «присоединение–отщепление» [11] из этинилсиланов **2**, **3** и образовавшихся из перок-

Схема 2.



сида бензоила бензоксильного или фенильного радикала. В дальнейшем арилсульфонильный радикал воспроизводится, как и при фотолизе, в ходе каскадной реакции (схема 2).

Следует отметить, что увеличение продолжительности фотолиза или термолиза не приводит к увеличению выхода продуктов присоединения. При более продолжительных временах реакций наблюдается образование более сложных реакционных смесей, что можно объяснить вовлечением в радикальные реакции образовавшихся продуктов 4–7.

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 ИнфраЛЮМ ФТ-02 (ООО «Люмэкс», Россия). Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия).

Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–*t*-BuOMe, 7:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Флеш-хроматографию проводили на сухой колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 мм⁻¹), элюент – гексан–*t*-BuOMe, 20–12:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: бис(триметилсилил)ацетилен (99%), бензолсульфохлорид (99%) и *n*-толуолсульфохлорид (99%) производства «Sigma-Aldrich». Растворители предварительно очищали перегонкой.

Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1a**) [12], 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1b**) [13] и 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1c**) [14], триметил(фенилсульфонилэтинил)силан (**2**) и триметил(*n*-толилсульфонилэтинил)силан (**3**) [6] получены по литературным методикам.

Фотохимическая реакция трициклогептанов 1a–c с триметил(арилсульфонилэтинил)силанами 2, 3 (общая методика). а. В кварцевой

пробирке смешивали раствор 5 ммоль одного из трициклопептанов **1a–c** в 5 мл абсолютного CH_2Cl_2 и раствор 5 ммоль одного из этинилсульфонов **2, 3** в 10 мл абсолютного CH_2Cl_2 . Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 15 мин для удаления растворённого кислорода, пробирку герметично закрывали и облучали в течение 5–10 ч (лампа ДРТ-400) в зависимости от исходного трициклопептана (см. таблицу). Затем растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ТСХ, продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией.

Термическая реакция трициклопептанов 1a–c с триметил(арилсульфонилэтинил)силанами 2, 3 (общая методика). б. Смешивали раствор 5 ммоль одного из трициклопептанов **1a–c** в 10 мл абсолютного бензола и раствор 5 ммоль одного из этинилсульфонов **2, 3** в 10 мл абсолютного бензола и добавляли 60 мг бензоила пероксида. Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 15 мин и кипятили в атмосфере сухого аргона в течение 2–4 ч (см. таблицу). Затем растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ТСХ, продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией.

7-анти-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4a). Т.пл. 96–97°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2965 ср, 2165 сл, 2138 сл, 1318 ср (асимм. SO_2), 1290 с, 1256 ср, 1156 о.с (симм. SO_2), 840 с, 670 с, 590 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.11 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.67–1.78 м (1H, *экзо*-H³), 1.84–1.94 м (1H, *эндо*-H³), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.52–2.58 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.66 с (1H, *син*-H⁷), 2.76 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.96 т (1H, *экзо*-H⁶, *J* 5.9 Гц), 7.32–7.41 м (3H_{аром}), 7.87–7.96 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 14.6 (C³), 23.9 (C^{2,4}), 33.0 (C⁷), 45.8 (C^{1,5}), 61.3 (C⁶), 87.8 (C_{этин}), 107.9 (C_{этин}), 127.6 (2C_{аром}), 130.1 (2C_{аром}), 137.4 (C_{аром}), 148.4 (C_{аром}). Найдено, %: C 64.97; H 7.31; S 9.61. C₁₈H₂₄O₂SSi. Вычислено, %: C 65.02; H 7.28; S 9.64.

7-син-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (6a). Т.пл. 129–130°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2964 ср, 2161 сл, 2136 сл, 1316 ср (асимм. SO_2), 1288 с, 1251 ср, 1151 о.с (симм. SO_2), 844 с, 671 с, 589

ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.18 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.70–1.79 м (2H, H³), 1.90–2.01 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.41–2.52 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.71 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.7 Гц), 2.79 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.39 т (1H, *экзо*-H⁶, *J* 5.7 Гц), 7.33–7.42 м (3H_{аром}), 7.88–7.97 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.14 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 14.4 (C³), 23.7 (C^{2,4}), 32.7 (C⁷), 45.7 (C^{1,5}), 61.5 (C⁶), 88.8 (C_{этин}), 104.7 (C_{этин}), 127.6 (2C_{аром}), 130.2 (2C_{аром}), 137.6 (C_{аром}), 148.5 (C_{аром}). Найдено, %: C 65.06; H 7.22; S 9.71. C₁₈H₂₄O₂SSi. Вычислено, %: C 65.02; H 7.28; S 9.64.

7-анти-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (5a).

Т.пл. 109–110°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963 ср, 2164 сл, 2134 о.сл, 1316 ср (асимм. SO_2), 1285 с, 1150 о.с (симм. SO_2), 841 с, 814 ср, 679 о.с, 590 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.10 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.68–1.80 м (1H, *экзо*-H³), 1.85–2.01 м (3H, *эндо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.43 с (3H, CH₃), 2.54–2.61 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.59 с (1H, *син*-H⁷), 2.74 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.91 т (1H, *экзо*-H⁶, *J* 5.9 Гц), 7.35 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 7.75 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.12 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 14.0 (C³), 21.7 (CH₃), 23.3 (C^{2,4}), 32.2 (C⁷), 45.2 (C^{1,5}), 61.0 (C⁶), 87.1 (C_{этин}), 107.2 (C_{этин}), 127.6 (2C_{аром}), 130.1 (2C_{аром}), 137.4 (C_{аром}), 144.4 (C_{аром}). Найдено, %: C 66.05; H 7.44; S 9.46. C₁₉H₂₆O₂SSi. Вычислено, %: C 65.85; H 7.56; S 9.25.

7-син-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (7a).

Т.пл. 146–147°C (гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2964 ср, 2164 сл, 2157 сл, 1319 ср (асимм. SO_2), 1289 с, 1151 о.с (симм. SO_2), 1119 ср, 849 с, 671 с, 591 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.17 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.86–1.97 м (1H, *экзо*-H³), 2.03–2.09 м (3H, *эндо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.39–2.44 с (5H, CH₃ и *экзо*-H^{2,4}), 2.69 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.7 Гц), 2.80 м (2H, H^{1,5}), 3.28 т (1H, *экзо*-H⁶, *J* 5.7 Гц), 7.34 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 7.75 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.14 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.8 (C³), 21.1 (C^{2,4}), 21.8 (CH₃), 31.8 (C⁷), 43.3 (C^{1,5}), 61.5 (C⁶), 89.5 (C_{этин}), 103.2 (C_{этин}), 127.5 (2C_{аром}), 130.1 (2C_{аром}), 137.8 (C_{аром}), 144.5 (C_{аром}). Найдено, %: C 65.96; H 7.56; S 9.35. C₁₉H₂₆O₂SSi. Вычислено, %: C 65.85; H 7.56; S 9.25.

6-эндо-Метил-6-экзо-триметилсилилэтинил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4b). Т.пл. 128–129°C (эфир-гексан). ИК

спектр, ν , см^{-1} : 2965 ср, 2166 сл, 2140 сл, 1319 ср (асимм. SO_2), 1289 с, 1154 о.с (симм. SO_2), 871 ср, 839 с, 671 с, 589 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.09 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.44 с (3H, CH_3), 1.65–1.77 м (1H, *экзо*- H^3), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.08–2.20 м (1H, *эндо*- H^3), 2.47–2.58 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.76 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.5 Гц), 4.06 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.30–7.36 м (3H_{аром}), 7.86 д (2H_{аром}, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.12 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.2 (C^3), 16.4 (CH_3), 20.9 ($\text{C}^{2,4}$), 34.6 (C^6), 46.5 ($\text{C}^{1,5}$), 61.8 (C^7), 84.8 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 106.5 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 127.5 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 130.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 149.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 66.02; Н 7.59; S 9.36. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 65.85; Н 7.56; S 9.25.

6-экзо-Метил-6-эндо-триметилсилилэтинил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]-гептан (6b). Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **4b**, содержание 65%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.16 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.45 с (3H, CH_3), 1.66–1.79 м (2H, H^3), 1.93–2.07 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.33–2.45 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.82 м (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.06 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.30–7.36 м (3H_{аром}), 7.86 д (2H_{аром}, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.2 (C^3), 16.9 (CH_3), 22.1 ($\text{C}^{2,4}$), 33.9 (C^6), 44.1 ($\text{C}^{1,5}$), 62.1 (C^7), 85.1 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 107.2 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 127.3 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 138.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 149.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$).

6-эндо-Метил-6-экзо-триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]-гептан (5b). Т.пл. 118–119°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2966 ср, 2930 ср, 2164 сл, 2135 о.сл, 1320 ср (асимм. SO_2), 1288 с, 1153 о.с (симм. SO_2), 841 с, 670 с, 588 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.10 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.44 с (3H, CH_3), 1.64–1.75 м (1H, *экзо*- H^3), 1.93–2.04 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.18–2.30 м (1H, *эндо*- H^3), 2.46–2.58 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.49 с ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.78 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.6 Гц), 4.11 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.35 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц), 7.76 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.1 (C^3), 16.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 20.7 ($\text{C}^{2,4}$), 21.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 35.4 (C^6), 46.9 ($\text{C}^{1,5}$), 62.1 (C^7), 82.8 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 104.7 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 127.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 130.1 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 66.58; Н 7.90; S 8.86. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 66.62; Н 7.83; S 8.89.

6-экзо-Метил-6-эндо-триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]-

гептан (7b). Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **5b**, содержание 60%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.41 с (3H, CH_3), 1.64–1.75 м (2H, H^3), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.35–2.46 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.48 с ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.88 м (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.6 Гц), 4.03 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.33 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц), 7.72 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.0 (C^3), 16.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 21.6 ($\text{C}^{2,4}$), 21.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 34.1 (C^6), 45.3 ($\text{C}^{1,5}$), 61.9 (C^7), 85.9 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 106.9 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 127.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 130.0 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 138.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 148.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$).

6-экзо-Триметилсилилэтинил-6-эндо-фенил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]-гептан (4с). Т.пл. 166–167°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2960 ср, 2169 сл, 2140 о.сл, 1489 ср, 1320 ср (асимм. SO_2), 1288 с, 1150 о.с (симм. SO_2), 840 с, 667 с, 590 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.10 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.66–0.80 м (1H, *экзо*- H^3), 1.58–1.70 м (1H, *эндо*- H^3), 1.99–2.12 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.51–2.72 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.16–3.22 м (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.27 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H_{аром}), 7.38 т (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 7.61 т (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 7.68 т (1H_{аром}, J 7.3 Гц), 7.98 д (2H_{аром}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.11 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 13.0 (C^3), 20.9 ($\text{C}^{2,4}$), 38.8 (C^6), 47.6 ($\text{C}^{1,5}$), 60.8 (C^7), 85.1 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 105.8 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 123.0 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 125.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 126.6 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.5 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 149.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 70.58; Н 6.89; S 7.86. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 70.54; Н 6.91; S 7.85.

6-эндо-Триметилсилилэтинил-6-экзо-фенил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]-гептан (6с). Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **4с**, содержание 55%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.03–1.15 м (1H, *эндо*- H^3), 1.32–1.40 м (1H, *экзо*- H^3), 1.88–2.00 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.22–2.34 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.90 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.9 Гц), 3.36 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.15–7.28 м (3H_{аром}), 7.25 т (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 7.61 т (2H_{аром}, J 7.4 Гц), 7.68 т (1H_{аром}, J 7.3 Гц), 7.98 д (2H_{аром}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.10 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 14.0 (C^3), 22.1 ($\text{C}^{2,4}$), 35.2 (C^6), 45.7 ($\text{C}^{1,5}$), 60.1 (C^7), 85.9 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 107.2 ($\text{C}_{\text{этин}}$), 122.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 126.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.3 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 128.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 130.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 137.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 149.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$).

6-экзо-Триметилсилилэтинил-7-син-(п-толилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]-гептан (5с). Т.пл. 174–175°C (CH₂Cl₂-гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959 ср, 2174 сл, 2145 о.сл, 1597 ср, 1318 ср (асимм. SO₂), 1285 с, 1149 о.с (симм. SO₂), 841 с, 668 с, 589 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.10 с [9H, (CH₃)₃Si], 0.62–0.75 м (1H, экзо-H³), 1.55–1.66 м (1H, эндо-H³), 1.99–2.13 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.46 с (3H, CH₃), 2.55–2.76 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.21–3.27 м (2H, H^{1,5}), 4.28 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H_{аром}), 7.33–7.41 м (4H_{аром}), 7.75 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.14 [(CH₃)₃Si], 13.1 (C³), 21.0 (C^{2,4}), 21.6 (CH₃), 40.1 (C⁶), 47.7 (C^{1,5}), 60.1 (C⁷), 83.5 (C_{этин}), 104.3 (C_{этин}), 123.4 (2C_{аром}), 126.1 (2C_{аром}), 127.0 (C_{аром}), 127.9 (2C_{аром}), 128.8 (C_{аром}), 130.9 (2C_{аром}), 138.3 (C_{аром}), 150.2 (C_{аром}). Найдено, %: С 71.08; Н 7.11; S 7.56. C₂₅H₃₀O₂SSi. Вычислено, %: С 71.04; Н 7.15; S 7.59.

6-эндо-Триметилсилилэтинил-7-син-(п-толилсульфонил)-6-экзо-фенилбицикло[3.1.1]-гептан (7с). Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **5с**, содержание 50%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.15 с [9H, (CH₃)₃Si], 1.02–1.14 м (1H, эндо-H³), 1.30–1.42 м (1H, экзо-H³), 1.99–2.11 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.20–2.31 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.46 с (3H, CH₃), 3.04 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.9 Гц), 3.42 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H_{аром}), 7.33–7.41 м (4H_{аром}), 7.75 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.16 [(CH₃)₃Si], 14.2 (C³), 21.6 (CH₃), 22.8 (C^{2,4}), 37.1 (C⁶), 46.4 (C^{1,5}), 60.7 (C⁷), 86.7 (C_{этин}), 106.6 (C_{этин}), 123.4 (2C_{аром}), 126.1 (2C_{аром}), 127.0 (C_{аром}), 127.9 (2C_{аром}), 128.8 (C_{аром}), 131.6 (2C_{аром}), 139.6 (C_{аром}), 149.4 (C_{аром}).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Зефиоров Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 680–685. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Razin V.V., Zefirov N.S. *Zh. Org. Khim.* **1994**, *30*, 680–685.]
2. 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
3. Васин В.А., Коровин Д.Ю., Кильдеев И.Н., Разин В.В. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1715–1718. [Vasin V.A., Korovin D.Yu., Kildeev I.N., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1711–1714.] doi 10.1134/S1070428016110300
4. Schaffner A.-P., Darmency V., Renaud P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5847–5849. doi 10.1002/anie.200601206
5. Liautard V., Robert F., Landais Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2658–2661. doi 10.1021/ol2007633
6. Eisch J.J., Behrooz M., Dua S.K. *J. Organometal. Chem.* **1985**, *285*, 121–136. doi 10.1016/0022-328X(85)87362-9
7. 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 Ed. N.-Y.: J. Wiley & Sons Inc., **2005**, 512.]
8. Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.А., Сурмина Л.С. *ЖОрХ.* **1990**, *26*, 1509–1515. [Vasin V.A., Bolusheva I.Yu., Chernyaeva L.A., Surmina L.S. *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 1509–1515.]
9. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефиоров Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 1351–1359. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Razin V.V., Bolusheva I.Yu., Zefirov N.S. *Zh. Org. Khim.* **1994**, *30*, 1351–1359.]
10. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарёв Р.Н., Васин В.А., Hennig L., Baldamus J. *ЖОрХ.* **2007**, *43*, 822–829. [Razin V.V., Makarychev Yu.A., Zolotarev R.N., Vasin V.A., Hennig L., Baldamus J. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 817–824.] doi 10.1134/S1070428007060048
11. García Ruano J.L., Alemán J., Parra A., Marzo L. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *8*, 1577–1588. doi 10.1002/ejoc.201301483
12. Gassman P.G., Richmond G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090–2096. doi 10.1021/ja00710a049
13. Closs G.L., Closs L.E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2022–2023. doi 10.1021/ja00896a032
14. Разин В.В., Задонская Н.Ю., Шамурзаев Х.Т. *ЖОрХ.* **1991**, *27*, 1253–1260. [Razin V.V., Zadonskaya N.Yu., Shamurzaev K.T. *Zh. Org. Khim.* **1991**, *27*, 1253–1260.]

About Radical Reactions of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane Derivatives with Trimethyl Arylsulfonylethynyl Silanes

S. G. Kostryukov*, Yu. Yu. Masterova, and D. Yu. Korovin

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

Received December 28, 2019; revised February 14, 2020; accepted February 15, 2020

Trimethyl arylsulfonylethynyl silanes (Ar = Ph, *p*-Tol) under photochemical or thermal initiation add to the central bicyclobutane C¹–C⁷ bond of 1-R-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes (R = H, Me, Ph) with the formation of mono-adducts of bicyclo[3.1.1]heptane (norpinic) row with an *endo*(*anti*)-oriented arylsulfonyl group. The radical reaction mechanism is discussed.

Keywords: trimethyl arylsulfonylethynyl silanes, tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, radical addition, bicyclo[3.1.1]-heptane, norpinane, ethynyl sulfone