

О РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ 1-БРОМТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА С (ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНАМИ

© 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 20 января 2020 г.

После доработки 07 февраля 2020 г.

Принята к публикации 10 февраля 2020 г.

(Фенилэтинил)сульфоны с общей формулой $RSO_2C\equiv CPh$ ($R = n\text{-Tol, Ph, CH}_3$) при фотохимическом инициировании *анти*-стереоселективно присоединяются по центральной бициклобутановой связи C^1-C^7 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда, содержащих в положении C^7 *син*-ориентированную сульфонильную группу и фенилэтинильный остаток у атома C^6 . При действии на полученные аддукты *трет*-бутилата калия в ТГФ наблюдается 1,3-дегидробромирование, приводящее к сульфонилзамещённым 1-(фенилэтинил)-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам.

Ключевые слова: фенилэтинилсульфон, 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, радикальное присоединение, бицикло[3.1.1]гептан, норпинан, 1,3-дегидробромирование.

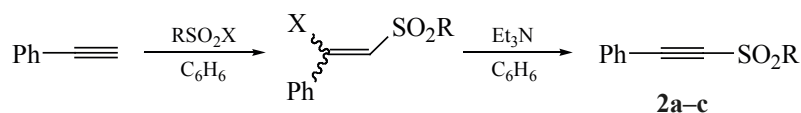
DOI: 10.31857/S0514749220050031

Известно, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан и его монозамещённые производные относительно легко вступают в реакции радикального присоединения по центральной связи C^1-C^7 с различными сульфопроизводными, такими как галогенангидриды сульфокислот [1], селеносульфونات, сульфоцианиды [2], сульфолазиды [3], аллил- [4] и этинилсульфоны [5, 6]. Так, в работах [5, 6] было показано, что этинилсульфоны с общей формулой $RSO_2C\equiv CPh$ ($R = n\text{-Tol, } n\text{-ClC}_6\text{H}_5, \text{Ph, CH}_3 \text{ и CF}_3$) в условиях радикального инициирования присоединяются *анти*-стереоселективно по центральной бициклобутановой связи C^1-C^7 незамещённого трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана, а также 1-фенил- и 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов. При этом в качестве основных продуктов образуются аддукты состава 1:1 бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры, содержащие *эндо(син)*-ориентированную сульфонильную группу, а также *экзо(анти)*-ориентированный фенилэтинильный фрагмент.

Продолжая исследования в этой области, мы обратились к изучению взаимодействия 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **1** с метил-, фенил- и *n*-толил(фенилэтинил)сульфонами **2a–c** в условиях фотохимического инициирования. Интерес к углеводороду **1** вызван тем, что во всех ранее изученных радикальных реакциях с его участием наблюдалась высокая *анти*-стереоселективность присоединения реагентов и образование продуктов с *эндо*-ориентацией атома брома, что позволяет в дальнейшем проводить 1,3-дегидробромирование и получать новые трициклогептаны [7, 8].

Метил- **2a** [9], фенил- **2b** [10] и *n*-толил- **2c** [9] (фенилэтинил)сульфоны получены по литературным методикам, основанным на реакции присоединения к фенилацетилену метан-, бензол- или *n*-толуолсульфогалогенидов с последующим 1,2-дегидрогалогенированием образовавшихся аддуктов (схема 1).

Схема 1.



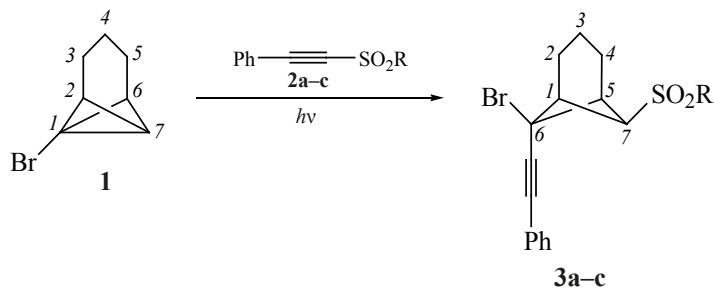
R = Me (a), Ph (b), *n*-Tol (c); X = Br, I.

Реакции 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **1** с этинилсульфонами **2a–c** проводили при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH₂Cl₂. После облучения реакционных смесей в течение 20 ч были получены соединения **3a–c**, представляющие собой продукты присоединения этинилсульфонов **2a–c** по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ соединения **1** состава 1:1 (схема 2).

Соединения **3a–c** выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами, а также данными элементного анализа. Доказательство строения соединений **3a–c** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при ~1320 и 1150 см⁻¹, соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям SO₂-группы, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещенной тройной связи при 2134–2350 см⁻¹ слабой интенсивности [11]. Норпинановый остов соединений **3a–c** 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 ~80 и ~90 м.д.

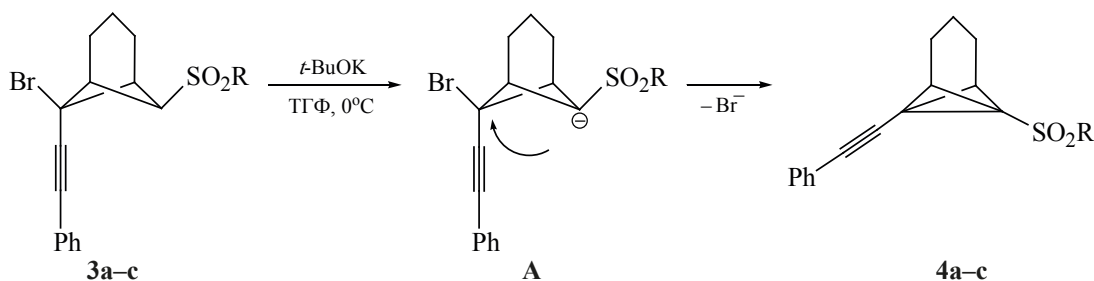
Отнесение конфигурации заместителей в положении C⁷ проводили по спектрам ЯМР ¹H с учетом известных структурно-спектральных корреляций [1, 2, 12]. Так, *син*-расположение сульфонильной группы при атоме C⁷ в соединениях **3a–c** следует из наблюдения в спектрах триплетных сигналов протонов *анти*-H⁷ при ~4.0 м.д. *Эндо*-расположение атома брома в соединениях **3a–c** подтверждается лёгкостью протекания 1,3-дегидробромирования [7, 12]. Так, при обработке сульфонов **3a–c** *трет*-бутилатом калия в ТГФ при 0°C в течение 30 мин происходит их полная конверсия в соответствующие трициклогептаны **4a–c**, что может служить доказательством *эндо*-ориентации атома галогена, поскольку ранее была обнаружена устойчивость к действию оснований подобных сульфонилзамещённых норпинанов с *экзо*-ориентированным атомом брома [12]. Лёгкость 1,3-дегидробромирования в случае *эндо*-ориентированного атома галогена находит вполне приемлемое объяснение. Согласно литературным данным [13, 14], это превращение следует трактовать как внутримолекулярное согласованное замещение бромид-иона в бицикло[3.1.1]гептильном карбанионе, возникающем при отрыве основанием протона из α -положения относительно сульфонильной группы. Так как нуклеофильная атака в таком случае должна осуществляться «с тыла», то она может реализоваться только при

Схема 2.



R = Me (a), Ph (b), *n*-Tol (c).

Схема 3.



эндо-ориентации уходящей группы, как в карбанионе **A** (схема 3).

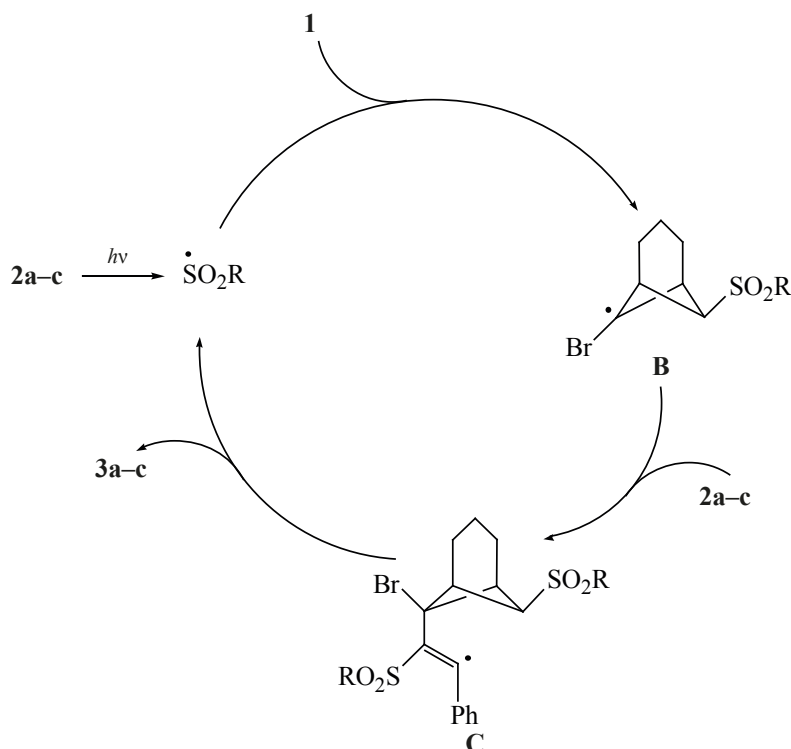
Трициклогептаны **4a-c** выделены в индивидуальном состоянии кристаллизацией и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами, а также данными элементного анализа.

При объяснении результатов радикального присоединения (фенилэтинил)сульфонов **2a-c** к 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану **1** мы исходим из того, что при УФ облучении в этинилсульфонах происходит гомолиз по связи S-C_{sp}, в результате чего высвобождается сульфонильный радикал. Строго *эндо*-направленная атака сульфонильно-

го радикала на незамещённый узловый атом трициклогептана **1** приводит к 6-норпинанильному радикалу **B**, который, в свою очередь, присоединяется по тройной связи C≡C соответствующего ацетилена с образованием углеродцентрированного радикала **C**. На последней стадии происходит воссоздание связи C≡C за счёт выброса сульфонильного радикала, участвующего далее в присоединении к трициклогептану **1** (схема 4).

анти-Стереоспецифичность присоединения можно объяснить пространственными затруднениями, создаваемыми триметиленовым мостиком в 6-норпинанильном радикале **B** для подхода этинилсульфонов **2a-c** к реакционному центру

Схема 4.



со стороны этого мостика. Таким образом, сульфонилзамещённые норпинаны **3a–c** образуются в каскадных реакциях радикального присоединения–отщепления [15].

Следует отметить, что увеличение продолжительности фотолитиза 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 **3a–c** и возможной фотоизомеризацией трициклогептана **1** [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений в CDCl_3 записаны на спектрометре JEOL JNM-ESX400 (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 – 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 mm^{-1}), элюент – гексан–*t*-BuOMe, 20–12:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50.

1-Бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1** [17], метил(фенилэтинил)сульфон **2a** [9], фенил(фенилэтинил)сульфон **2b** [10] и *n*-толил(фенилэтинил)сульфон **2c** [9] получены по литературным методикам.

Фотохимическая реакция 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана (1) с (фенилэтинил)сульфонами 2a–c (общая методика). В кварцевой пробирке смешивали раствор 692 мг (4 ммоль) трициклогептана **1** в 5 мл абсолютного CH_2Cl_2 и раствор 4 ммоль одного из этинилсульфонов **2a–c** в 5 мл абсолютного CH_2Cl_2 . Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 15 мин для удаления растворённого кислорода, пробирку герметично

закрывали и облучали в течение 20 ч (лампа ДРТ-400). Затем растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ТСХ, продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией.

6-эндо-Бром-7-син-метилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан (3a). Выход 603 мг (42.7%), т.пл. 140–141°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955 ср, 2870 ср, 2221 о.сл, 1467 ср, 1315 ср (асимм. SO_2), 1281 о.с, 1158 о.с (симм. SO_2), 951 ср, 739 с, 693 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75–1.87 м (1H, *эндо*-H³), 1.99–2.12 м (1H, *экзо*-H³), 2.17–2.30 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.64–2.77 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.87 с (3H, CH₃), 3.09 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.5 Гц), 4.11 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.5 Гц), 7.30–7.33 м (3H_{аром}), 7.40–7.43 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.5 (C³), 25.3 (C^{2,4}), 34.6 (C⁶), 46.7 (CH₃), 49.5 (C^{1,5}), 61.8 (C⁷), 82.8 (C_{этин}), 89.9 (C_{этин}), 122.8 (C_{аром}), 127.7 (2C_{аром}), 129.1 (2C_{аром}), 130.2 (C_{аром}). Найдено, %: C 54.44; H 4.89; S 9.05. C₁₆H₁₇BrO₂S. Вычислено, %: C 54.40; H 4.85; S 9.08.

6-эндо-Бром-7-син-фенилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан (3b). Выход 724 мг (43.6%), т.пл. 156–157°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961 ср, 2222 сл, 1489 ср, 1451 ср, 1316 ср (асимм. SO_2), 1284 с, 1150 о.с (симм. SO_2), 738 с, 691 с, 621 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.76–1.90 м (1H, *эндо*-H³), 1.98–2.11 м (1H, *экзо*-H³), 2.20–2.33 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.63–2.76 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.07 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.5 Гц), 4.06 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.5 Гц), 7.25–7.32 м (3H_{аром}), 7.33–7.41 м (2H_{аром}), 7.58 т (2H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 7.65 т (1H_{аром}, *J* 7.3 Гц), 7.92 д (2H_{аром}, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.9 (C³), 25.3 (C^{2,4}), 33.7 (C⁶), 50.2 (C^{1,5}), 62.4 (C⁷), 82.6 (C_{этин}), 90.1 (C_{этин}), 123.0 (C_{аром}), 127.6 (2C_{аром}), 128.0 (2C_{аром}), 128.2 (2C_{аром}), 129.5 (C_{аром}), 131.4 (2C_{аром}), 133.4 (C_{аром}), 140.3 (C_{аром}). Найдено, %: C 60.69; H 4.59; S 7.75. C₂₁H₁₉BrO₂S. Вычислено, %: C 60.73; H 4.61; S 7.72.

6-эндо-Бром-7-син-(*n*-толилсульфонил)-6-экзо-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан (3c). Выход 769 мг (44.8%), т.пл. 161–162°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955 ср, 2222 сл, 1491 ср, 1447 ср, 1312 ср (асимм. SO_2), 1285 с, 1151 о.с (симм. SO_2), 768 с, 671 с, 605 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.79–1.91 м (1H, *эндо*-H³), 2.00–2.13 м (1H, *экзо*-H³), 2.14–2.25 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.43 с

(3H, CH₃), 2.57–2.68 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.10 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.4 Гц), 4.03 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц), 7.27–7.31 м (3H_{аром}), 7.34–7.40 м (4H_{аром}), 7.79 д (2H_{аром}, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.6 (C³), 21.5 (CH₃), 23.9 (C^{2,4}), 31.7 (C⁶), 51.2 (C^{1,5}), 60.1 (C⁷), 82.9 (C_{этин}), 90.2 (C_{этин}), 123.1 (C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 127.9 (2C_{аром}), 128.2 (2C_{аром}), 129.9 (C_{аром}), 131.5 (2C_{аром}), 137.3 (C_{аром}), 144.3 (C_{аром}). Найдено, %: С 61.51; Н 4.91; S 7.52. C₂₂H₂₁BrO₂S. Вычислено, %: С 61.54; Н 4.93; S 7.47.

Реакции бициклогептанов 3а–с с трет-бутилатом калия (общая методика). К раствору 2 ммоль одного из соединений 3а–с в 15 мл абсолютного ТГФ добавляли 400 мг (3.5 ммоль) трет-бутилата калия. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 0°C, контролируя ход реакции с помощью ТСХ, затем фильтровали через слой силикагеля (1 см), осадок на фильтре промывали 5 мл ТГФ. Растворитель испаряли в вакууме, твёрдый остаток перекристаллизовывали (гексан–эфир).

1-Метилсульфонил-7-(фенилэтинил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (4а). Выход 456 мг (83.8%), т.пл. 88–89°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3089 сл, 3019 сл, 2958 ср, 2870 ср, 2222 сл, 1467 ср, 1315 ср (асимм. SO₂), 1281 о.с, 1158 о.с (симм. SO₂), 951 ср, 693 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.34 пентет (2H, H⁴, *J* 4.5 Гц), 1.59 т (4H, H^{3,5}, *J* 10.5 Гц), 2.89 с (3H, CH₃), 3.66 уш.с (2H, H^{2,6}), 7.27–7.32 м (3H_{аром}), 7.40–7.53 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.5 (C^{3,5}), 20.1 (C⁴), 34.6 (C⁷), 41.7 (CH₃), 44.0 (C^{2,6}), 47.2 (C¹), 82.8 (C_{этин}), 90.6 (C_{этин}), 123.7 (C_{аром}), 126.9 (2C_{аром}), 129.6 (2C_{аром}), 131.1 (C_{аром}). Найдено, %: С 70.51; Н 5.89; S 11.75. C₁₆H₁₆O₂S. Вычислено, %: С 70.56; Н 5.92; S 11.77.

1-Фенилсульфонил-7-(фенилэтинил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (4б). Выход 560 мг (83.7%), т.пл. 109–110°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090 сл, 3015 сл, 2960 ср, 2222 сл, 1466 ср, 1316 ср (асимм. SO₂), 1284 о.с, 1161 о.с (симм. SO₂), 955 ср, 701 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.35 пентет (2H, H⁴, *J* 4.5 Гц), 1.60 т (4H, H^{3,5}, *J* 10.5 Гц), 3.72 уш.с (2H, H^{2,6}), 7.23–7.30 м (3H_{аром}), 7.32–7.42 м (2H_{аром}), 7.60 т (2H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 7.69 т (1H_{аром}, *J* 7.3 Гц), 7.98 д (2H_{аром}, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.2 (C^{3,5}), 20.8 (C⁴), 35.1 (C⁷), 44.5 (C^{2,6}), 47.9 (C¹), 83.1 (C_{этин}), 91.2 (C_{этин}), 122.9 (C_{аром}),

128.1 (2C_{аром}), 128.9 (2C_{аром}), 129.5 (2C_{аром}), 130.3 (C_{аром}), 132.1 (2C_{аром}), 133.9 (C_{аром}), 141.5 (C_{аром}). Найдено, %: С 75.48; Н 5.48; S 9.63. C₂₁H₁₈O₂S. Вычислено, %: С 75.42; Н 5.43; S 9.59.

1-(*n*-Толилсульфонил)-7-(фенилэтинил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (4с). Выход 589 мг (84.5%), т.пл. 120–121°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2955 ср, 2222 сл, 1491 ср, 1447 ср, 1312 ср (асимм. SO₂), 1285 с, 1151 о.с (симм. SO₂), 768 с, 671 с, 605 с. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.36 пентет (2H, H⁴, *J* 4.6 Гц), 1.62 т (4H, H^{3,5}, *J* 10.6 Гц), 2.46 с (3H, CH₃), 3.71 уш.с (2H, H^{2,6}), 7.28–7.35 м (3H_{аром}), 7.37–7.43 м (2H_{аром}), 7.86д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.4 (C^{3,5}), 20.7 (C⁴), 21.4 (CH₃), 34.9 (C⁷), 44.6 (C^{2,6}), 47.7 (C¹), 83.3 (C_{этин}), 91.5 (C_{этин}), 123.2 (C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.0 (2C_{аром}), 128.2 (2C_{аром}), 130.0 (C_{аром}), 131.7 (2C_{аром}), 137.4 (C_{аром}), 144.5 (C_{аром}). Найдено, %: С 61.51; Н 4.91; S 7.52. C₂₂H₂₁BrO₂S. Вычислено, %: С 61.54; Н 4.93; S 7.47.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.А., Сурмина Л.С., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **1990**, *26*, 1509–1515.
2. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефилов Н.С. *ЖОрХ*. **1994**, *30*, 680–685.
3. Васин В.А., Кострюков С.Г., Калязин В.А., Разин В.В. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 1255–1256. [Vasin V.A., Kostryukov S.G., Kalyazin V.A., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1257–1258.] doi 10.1134/S1070428010080245
4. Васин В.А., Коровин Д.Ю., Разин В.В., Петров П.С. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 501–512. [Vasin V.A., Korovin D.Y., Razin V.V., Petrov P.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 415–425.] doi 10.1134/S1070428019040018
5. 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
6. 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
7. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ*. **2002**, *38*, 1636–1642. [Vasin V.A., Kostryukov S.G.,

- Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1582–1587. doi 10.1023/A:1022597614806
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. Truce W.E., Wolf G.C. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1727–1732. doi 10.1021/jo00812a001
 10. Amiel Y. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3867–3870. doi 10.1021/jo00940a014
 11. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл 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 Ed. N.-Y.: J. Wiley & Sons Inc., **2005**, 512.]
 12. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефилов Н.С. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 1351–1359.
 13. Hoz S., Aurbach D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4144–4147. doi 10.1021/jo00196a008
 14. Hoz S., Livneh M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7483–7488. doi 10.1021/ja00258a038
 15. García Ruano J.L., Alemán J., Parra A., Marzo L. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1577–1588. doi 10.1002/ejoc.201301483
 16. Fujita K., Nakamura T., Matsui K., Shono T. *Tetrahedron. Lett.* **1975**, *16*, 2441–2444. doi 10.1016/0040-4039(75)80032-3
 17. Szeimies G., Philipp F., Baumgärten O., Harnisch J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2135–2138. doi 10.1016/S0040-4039(01)83700-X

About Radical Reactions of 1-Bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with Phenylethynyl Sulfones

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 January 20, 2020; revised February 7, 2020; accepted February 10, 2020

Phenylethynyl sulfones with the general formula $\text{RSO}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ ($\text{R} = p\text{-Tol, Ph, CH}_3$) under photochemical initiation add *anti*-stereoselectively to the central $\text{C}^1\text{--C}^7$ bond of 1-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with the formation of mono-adducts of bicyclo[3.1.1]heptane (norpinic) row containing a *syn*-oriented sulfonyl group in position 7 and a phenylethynyl moiety at C^6 atom. Under the treatment with potassium *tert*-butylate in THF the adducts undergo 1,3-dehydrobromination leading to the sulfonyl-substituted 1-(phenylethynyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes.

Keywords: phenylethynyl sulfones, 1-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, radical addition, bicyclo[3.1.1]heptane, norpinane, 1,3-dehydrobromination