

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АДДУКТА 1-ФЕНИЛТРИЦИКЛО[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 05 декабря 2019 г.

После доработки 13 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 февраля 2020 г.

Присоединение 2-бромэтансульфобромид происходит по центральной связи C¹–C⁷ 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с высокой *анти*-стереоселективностью с образованием аддуктов состава 1:1 норпинановой структуры. Исследовано действие некоторых оснований и нуклеофилов на продукт *анти*-присоединения, при этом обнаружено, что в зависимости от условий наблюдается сольволиз, 1,2-дегидробромирование и, при избытке нуклеофила, последующее присоединение по двойной связи винилсульфонильного фрагмента.

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

DOI: 10.31857/S0514749220050043

α -Бромметансульфобромид присоединяется по двойной связи алкенов с образованием α,β' -дибромсульфонов, способных при действии оснований подвергаться процессам дегидробромирования и десульфонирования, приводящим к образованию сопряженных диенов [1–4]. Аналогичным

образом бромметансульфобромид реагирует и с 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном (**1**), *анти*-стереоселективно присоединяясь по связи C¹–C⁷ с образованием в качестве единственного продукта *экзо,син*-изомера бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры (схема 1) [5, 6].

Схема 1.

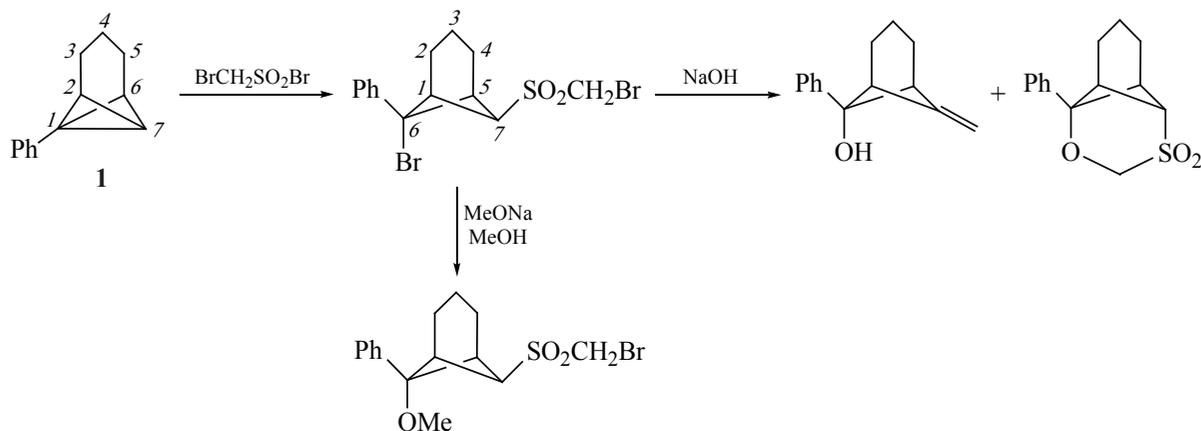
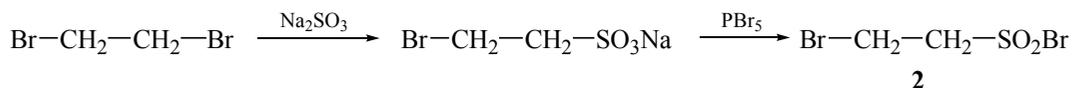


Схема 2.



При обработке полученного аддукта метилатом натрия происходит нуклеофильное замещение атома брома в положении 6 норпинанового остова молекулы. Под действием NaOH в водном диоксане протекает реакция Рамберга–Беклунда, которая приводит к производному 6-метиленицикло[3.1.1]гептана, а также образуется продукт необычной гетероциклизации – 3-окса-2-фенил-5-тиатрицикло[4.4.0.0^{2,7}]декан-*S,S*-диоксид (схема 1) [5, 6]. Таким образом, не вызывает сомнений высокий синтетический потенциал галогензамещенных бромангидридов алкансульфонокислот как эффективных реагентов для введения галогеналкилсульфонильной группы с последующей её трансформацией.

С целью расширения ассортимента галогеналкансульфогалогенидов нами был синтезирован 2-бромэтансульфобромид (2) и исследована его реакция с трициклогептаном 1.

Синтез соединения 2 (схема 2) осуществлен по методу, предложенному для получения иодметансульфобромидов и заключающемуся в обработке натриевой соли иодметансульфонокислоты бромидом фосфора(V) [4]. 2-Бромэтансульфонат натрия получали реакцией избытка 1,2-дибромэтана с сульфитом натрия [7].

Реакцию трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана 1 с сульфобромидом 2 проводили при простом смешении реагентов в абсолютном CH₂Cl₂ при 0°C с добавлением безводного карбоната натрия, с последующим выдерживанием реакционной смеси на рассеянном солнечном свете при комнатной температуре в течение 12 ч. При этом наблюдалось образование с высоким препаративным выходом продуктов

присоединения реагента по связи C¹–C⁷ трициклогептана 1 – соединений 3, 4 бицикло[3.1.1]гептановой структуры в виде смеси 2 диастереомеров с преобладанием *экзо,син*-изомера 3 (схема 3). Соотношение изомеров 3 и 4 по данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси составило 95:5.

Продукт *анти*-присоединения 3 получен в индивидуальном состоянии кристаллизацией, а продукт *син*-присоединения 4 охарактеризован в реакционной смеси.

Строение, в том числе и конфигурацию сульфонов 3, 4 определяли с помощью ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Так, бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений 3, 4 подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹³C 5 пиков для 7 атомов углерода норпинанового остова с ожидаемой интенсивностью и химическими сдвигами. Отнесение конфигурации заместителей при атомах C⁶ и C⁷ проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [8, 9]. Так, триплетный сигнал атома H⁷ в соединениях 3, 4 указывает на *анти*-направленность этого протона по отношению к триметиленовому мостику. Различие в химических сдвигах атома H⁷ для *экзо,син*- и *эндо,син*-изомеров составляет 1.1 м.д., при этом в случае *эндо,син*-изомера 4 триплетный сигнал атома H⁷ находится в более сильном поле вследствие экранирующего влияния противостоящего бензольного кольца в положении 6. *эндо*-Ориентация фенильного заместителя в *экзо,син*-изомере 3 следует из наличия в спектре ЯМР ¹H сильнопольного однопротонного сигнала атома *эндо*-H³ (δ

Схема 3.

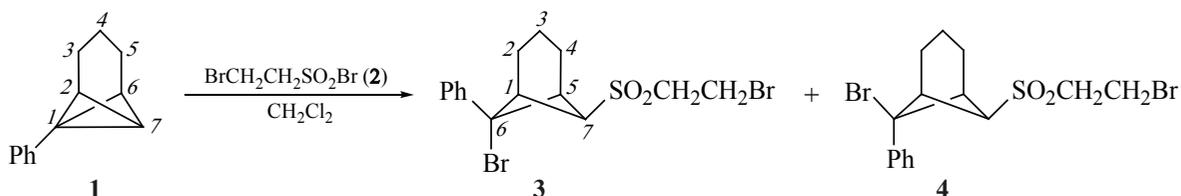
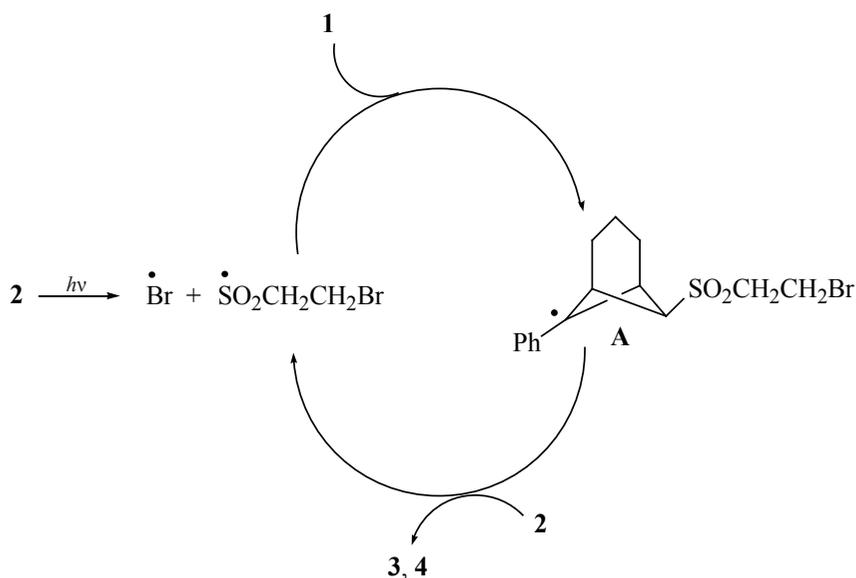


Схема 4.



0.60–0.90 м.д.), попадающего под экранирующее влияние бензольного кольца [6]. Наличие сульфогруппы подтверждается интенсивными характеристическими полосами в ИК спектрах в области ~ 1130 и ~ 1330 cm^{-1} [10].

Таким образом, можно констатировать, что присоединение 2-бромэтансульфобромида к трициклогептану **1**, подобно присоединению бромэтансульфобромида [5] и арилсульфогалогенидов [11, 12], осуществляется исключительно по центральной связи $\text{C}^1\text{--C}^7$. На основании аргументов, обсуждаемых в работах [7–9, 11], для рассматриваемой реакции следует принять радикальный механизм (схема 4). При этом, как и в других случаях [7–9], реакция инициируется *эндо*-стереонаправленной атакой сульфонильного радикала. Такая атака для 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана (**1**) происходит региоспецифично по стерически более доступному незамещенному атому C^7 . Последующая стадия переноса атома брома на бицикло[3.1.1]гептильный интермедиат осуществляется преимущественно в *экзо*-положение из-за стерических затруднений для *эндо*-направленной атаки на радикальный интермедиат **A**, создаваемых триметиленовым мостиком.

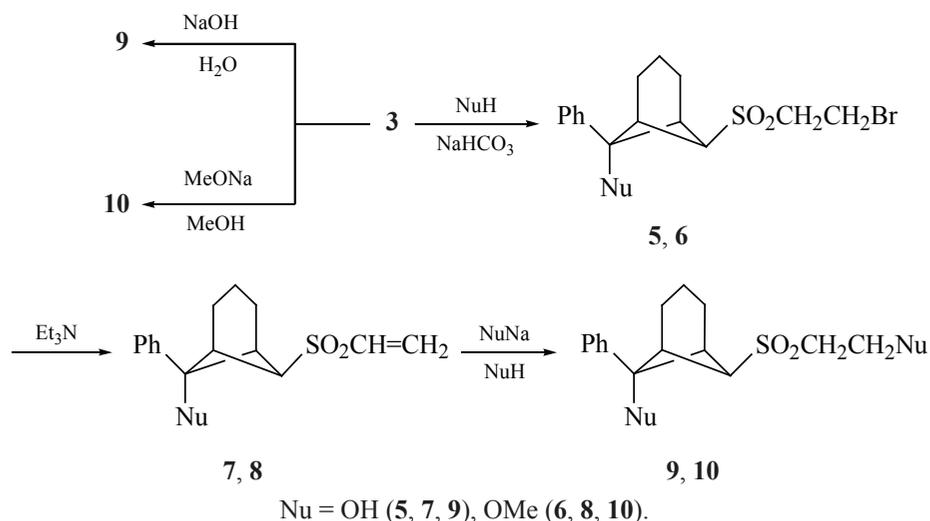
2-Бромэтилсульфонильный фрагмент в сульфонах **3**, **4** позволяет проводить при действии нуклеофилов и оснований различные трансформации,

которые были осуществлены на примере *экзо*-, *син*-стереоизомера **3** (схема 5).

Нами было установлено, что соединение **3** подвергается гидролизу по бензильному атому брома при нагревании в водном ТГФ в присутствии NaHCO_3 . При этом гидролиз происходит с полным сохранением конфигурации и приводит к получению спирта **5**. Также легко протекает и метанолиз сульфона **3** до метоксипроизводного **6**. При действии на соединения **5** и **6** триэтиламина наблюдается 1,2-дегидробромирование, в результате которого образуются соответствующие винилсульфоны **7** и **8**.

Интересно отметить, что при кипячении дибромида **3** в водно-диоксановом растворе NaOH наблюдали образование дигидроксипроизводного **9**, а при обработке трёхкратным избытком метилата натрия при кипячении в метаноле в качестве единственного продукта был получен сульфид **10**. Также было показано, что двухатомный спирт **9** образуется и при обработке водно-диоксановым раствором NaOH винилсульфона **7**, в то время как диметоксипроизводное **10** может быть получено из винилсульфона **8** при действии на последний метилата натрия в условиях кипячения в метаноле. Реализованные превращения аддукта **3** при действии оснований-нуклеофилов представлены на схеме 5.

Схема 5.



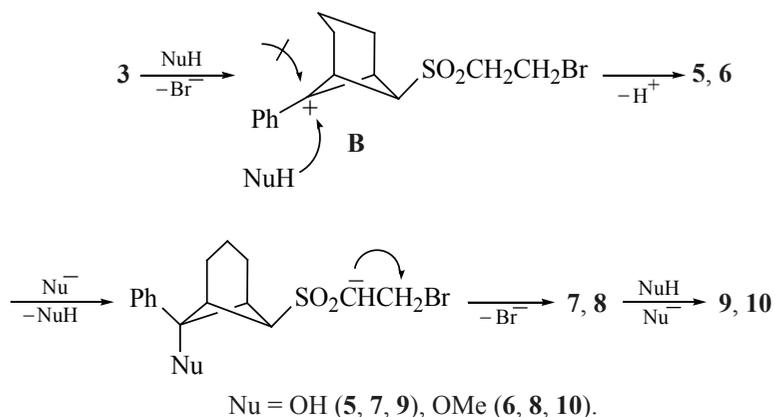
Все сульфоны **5–10** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа. Отметим, что в спектрах ЯМР ^1H соединений **5–10** наблюдается сильнополюсный однопротонный сигнал *эндо*- H^3 , подтверждающий *эндо*-ориентацию фенильного заместителя. Таким образом, гидролиз и метанолиз аддукта **3** происходят с сохранением конфигурации реакционного центра. Аналогично данным спектра ЯМР ^1H дибромиды **3** в спектрах ЯМР ^1H сульфонов **5–10** присутствуют триплетные сигналы атомов H^7 с ожидаемыми химическими сдвигами. Наличие двойной связи в винилсульфонах **7, 8** подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ^1H характерных мультиплетных сигналов в области $\sim 6.5\text{--}7.6$ м.д. Примечательно, что при замещении атома брома в 2-бромэтил-

сульфонильном фрагменте на гидрокси- и метоксигруппы наблюдается значительное уменьшение вицинальных констант спин-спиновой взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ с 8.0 до 4.5 Гц, обусловленное большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с бромом [10].

Предполагаем, что замещение бензильного атома брома в дибромиде **3** протекает через образование карбкатиона **B** (схема 6), в котором имеются обусловленные триметиленовым мостиком стерические препятствия для подхода нуклеофила с *эндо*-направления.

Образование соединений **9** и **10** в реакциях аддукта **3** с гидроксидом и метилатом натрия соответственно можно объяснить как результат последовательно протекающих реакций нуклеофильно-

Схема 6.



го замещения атома брома в положении С⁶ 1,2-дигидробромирования в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте и нуклеофильного присоединения по двойной связи образовавшегося винилсульфона. Легкость протекания нуклеофильного присоединения подтверждают реакции винилсульфонов **7** и **8** с гидроксидом и метилатом натрия, приводящие к соединениям **9** и **10** соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (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 – Silufol UV-245, элюент – лёгкий петролейный эфир–диэтиловый эфир, 1:1, проявление в иодной камере или УФ-светом. Температуру плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: триэтиламин (≥ 99%), 1,2-дибромэтан (98%) и PBr₅ (95%) производства «Sigma-Aldrich». Растворители предварительно очищали перегонкой.

1-Фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1**) [13] и 2-бромэтансульфонат натрия [7] получены по методикам, представленным в литературе.

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) PBr₅ и 150 мл абсолютного CH₂Cl₂. Реакционную смесь кипятили в течение 6 ч, после чего при наружном охлаждении до 0°C в реакционную смесь вносили примерно 250 г толченого 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 (67.5%), 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, %: С 9.59; Н 1.58. C₂H₄Br₂O₂S. Вычислено, %: С 9.54; Н 1.60.

Реакция трициклогептана 1 с 2-бромэтансульфобромидом (2). К раствору 1.73 г (10 ммоль) трициклогептана **1** в 15 мл абсолютного CH₂Cl₂, содержащего 0.2 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 11 ч. Затем растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ¹H и ¹³C. Основной продукт **3** выделяли кристаллизацией.

6-экзо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (3). Выход 3.15 г (74.6%), т.пл. 135–136°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2951 ср, 1489 ср, 1454 ср, 1331 с (асимм. SO₂), 1280 с, 1207 ср, 1134 о.с (симм. SO₂), 1111 с, 1060 ср, 744 с, 648 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.60–0.90 м (1H, эндо-H³), 1.45–1.59 м (1H, экзо-H³), 2.08–2.26 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.48–2.58 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.55 т (2H, CH₂Br, J 8.0 Гц), 3.65 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.74 т (2H, CH₂SO₂, J 8.0 Гц), 4.63 т (1H, анти-H⁷, J 5.8 Гц), 7.28–7.43 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 12.4 (C³), 20.6 (CH₂Br), 23.5 (C^{2,4}), 51.6 (C^{1,5}), 57.2 (CH₂SO₂), 58.4 (C⁷), 70.2 (C⁶), 125.2 (CH_{аром}), 128.2 (2CH_{аром}), 128.8 (2CH_{аром}), 140.1 (C_{аром}). Найдено, %: С 42.69; Н 4.31. C₁₅H₁₈Br₂O₂S. Вычислено, %: С 42.68; Н 4.30.

6-эндо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-экзо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (4). Фрагмент спектра ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.12 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.43 т (2H, CH₂Br, J 8.0 Гц), 3.54 т (1H, анти-H⁷, J 5.7 Гц), 3.63 т (2H, CH₂SO₂, J 8.0 Гц). Фрагмент спектра ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 12.8 (C³), 20.5 (CH₂Br), 24.2 (C^{2,4}), 49.8 (C^{1,5}), 57.1 (C⁷), 57.2 (CH₂SO₂), 68.9 (C⁶).

Гидролиз бициклогептана 3. В 20 мл смеси ТГФ–H₂O (2:1) растворяли 422 мг (1 ммоль) сое-

динения **3**, добавляли 200 мг NaHCO_3 и кипятили в течение 30 мин. Затем растворитель удаляли в вакууме, продукт извлекали CH_2Cl_2 (3×5 мл), органические вытяжки сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали твёрдый продукт **5**, который очищали кристаллизацией.

7-син-(2-Бромэтилсульфонил)-6-экзо-гидрокси-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (5). Выход 215 мг (59.9%), т.пл. 128–129°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3441 ср, 2944 ср, 1643 ср, 1454 ср, 1280 с (асимм. SO_2), 1238 ср, 1207 ср, 1114 о.с (симм. SO_2), 1084 с, 702 с, 648 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.65–0.89 м (1H, *эндо*- H^3), 1.45–1.59 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.10 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.25 уш.с (1H, OH), 2.38–2.55 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.45 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.56 т (2H, CH_2Br , J 8.0 Гц), 3.73 т (2H, CH_2SO_2 , J 8.0 Гц), 4.36 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.25–7.42 ($5\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.1 (C^3), 20.6 (CH_2Br), 23.1 ($\text{C}^{2,4}$), 47.6 ($\text{C}^{1,5}$), 51.2 (CH_2SO_2), 57.3 (C^7), 81.8 (C^6), 126.1 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.4 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.8 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено, %: C 50.19; H 5.35. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 50.15; H 5.33.

Метанолит бициклогептана 3. В 20 мл сухого метанола растворяли 422 мг (1 ммоль) соединения **3**, добавляли 200 мг NaHCO_3 и кипятили в течение 30 мин. Затем растворитель удаляли в вакууме, продукт извлекали CH_2Cl_2 (3×5 мл), органические вытяжки сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали твёрдый продукт **6**, который очищали кристаллизацией.

7-син-(2-Бромэтилсульфонил)-6-экзо-метокси-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (6). Выход 224 мг (60.2%), т.пл. 116–117°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2949 ср, 2860 ср, 1642 ср, 1453 ср, 1335 с (асимм. SO_2), 1278 с, 1207 ср, 1123 о.с (симм. SO_2), 1095 с, 730 с, 650 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.62–0.89 м (1H, *эндо*- H^3), 1.39–1.57 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.95 с (3H, CH_3), 2.40–2.62 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.55 т (2H, CH_2Br , J 8.0 Гц), 3.67 т (2H, CH_2SO_2 , J 8.0 Гц), 3.38 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.33 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.15–7.40 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 20.5 (CH_2Br), 23.2 ($\text{C}^{2,4}$), 46.1 ($\text{C}^{1,5}$), 51.2 (CH_2SO_2), 50.8 (CH_3O), 57.6 (C^7), 80.2 (C^6), 126.8 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.5 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.6 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 136.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено,

%: C 51.44; H 5.65. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 51.48; H 5.67.

Дегидробромирование соединений 5 и 6. К раствору 1 ммоль одного из соединений **5** или **6** в 10 мл абсолютного бензола добавляли 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина в 2 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, выпавший осадок бромид триэтиламония отфильтровывали и промывали 10 мл бензола. Объединённый бензольный раствор промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали твёрдый продукт **7** или **8**, который очищали кристаллизацией.

7-син-Винилсульфонил-6-экзо-гидрокси-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (7). Выход 208 мг (57.9 %), т.пл. 101–102°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3443 ср, 2945 ср, 1652 ср, 1644 ср, 1451 ср, 1330 с (асимм. SO_2), 1278 с, 1240 ср, 1209 ср, 1120 о.с (симм. SO_2), 1084 с, 710 с, 651 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.64–0.88 м (1H, *эндо*- H^3), 1.44–1.57 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.10 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.24 уш.с (1H, OH), 2.33–2.51 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.40 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.39 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 6.56 д.д (1H, $\text{CH}_2=$, J 10.7, 1.8 Гц), 7.11 д.д (1H, $\text{CH}_2=$, J 17.1, 1.8 Гц), 7.21–7.53 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.61 д.д (1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{}$, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 (C^3), 23.2 ($\text{C}^{2,4}$), 47.5 ($\text{C}^{1,5}$), 57.2 (C^7), 81.7 (C^6), 126.3 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.5 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.7 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 131.2 ($\text{CH}_2=$), 136.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 139.2 ($=\text{CHSO}_2$). Найдено, %: C 64.69; H 6.54. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 64.72; H 6.52.

7-син-Винилсульфонил-6-экзо-метокси-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (8). Выход 228 мг (61.3%), т.пл. 109–110°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2948 ср, 2881 ср, 1651 ср, 1643 ср, 1458 ср, 1335 с (асимм. SO_2), 1277 с, 1219 ср, 1123 о.с (симм. SO_2), 1093 с, 1051 ср, 730 с, 650 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.63–0.90 м (1H, *эндо*- H^3), 1.38–1.56 м (1H, *экзо*- H^3), 1.84–2.03 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.40–2.62 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.94 с (3H, CH_3), 3.42 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.35 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 6.56 д.д (1H, $\text{CH}_2=$, J 10.7, 1.8 Гц), 7.07 д.д (1H, $\text{CH}_2=$, J 17.1, 1.8 Гц), 7.20–7.50 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.60 д.д (1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{}$, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.8 (C^3), 22.9 ($\text{C}^{2,4}$), 48.2 ($\text{C}^{1,5}$), 50.7 (CH_3O), 56.9 (C^7), 81.5 (C^6), 126.4 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128.5

(2CH_{аром}), 128.7 (2CH_{аром}), 131.2 (CH₂=), 136.7 (C_{аром}), 139.1 (=CHSO₂). Найдено, %: С 66.70; Н 6.85. C₁₆H₂₀O₃S. Вычислено, %: С 65.73; Н 6.89.

Реакция бициклогептана 3 с NaOH. К раствору 420 мг (1 ммоль) соединения **3** в 7 мл диоксана добавляли 3 мл 1 М водного раствора NaOH. Реакционную смесь кипятили при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 ч, охлаждали, продукт извлекали эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали твёрдый продукт **9**, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Гидрокси-7-син-(2-гидроксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (9). Выход 165 мг (55.6%), т.пл. 111–112°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3480 с, 3443 ср, 2943 ср, 1644 ср, 1454 ср, 1280 с (асимм. SO₂), 1238 ср, 1115 о.с (симм. SO₂), 1084 с, 702 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.66–0.92 м (1H, эндо-H³), 1.45–1.58 м (1H, экзо-H³), 1.90–2.10 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.31 уш.с (1H, OH), 2.46–2.61 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.17 т (2H, CH₂SO₂, J 4.5 Гц), 3.25 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.42 уш.с (1H, OH), 4.05 т (2H, CH₂O, J 4.5 Гц), 4.36 т (1H, анти-H⁷, J 5.8 Гц), 7.22–7.52 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.1 (C³), 23.3 (C^{2,4}), 47.5 (C^{1,5}), 52.4 (CH₂SO₂), 56.7 (C⁷), 60.7 (CH₂O), 84.6 (C⁶), 126.3 (CH_{аром}), 128.5 (2CH_{аром}), 128.7 (2CH_{аром}), 138.8 (C_{аром}). Найдено, %: С 60.75; Н 6.81. C₁₅H₂₀O₄S. Вычислено, %: С 60.79; Н 6.80.

Реакция бициклогептана 3 с MeONa. К раствору 420 мг (1 ммоль) соединения **3** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 3 мл 1 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 ч, затем 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 твёрдый продукт **10**, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Метокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (10). Выход 191 мг (58.9%), т.пл. 148–149°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2945 с, 1645 ср, 1450 ср, 1286 с (асимм. SO₂), 1236 ср, 1119 о.с (симм. SO₂),

1084 с, 702 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.66–0.93 м (1H, эндо-H³), 1.44–1.56 м (1H, экзо-H³), 1.91–2.12 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.47–2.63 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.94 с (3H, CH₃), 3.08 с (3H, CH₃), 3.16 т (2H, CH₂SO₂, J 4.5 Гц), 3.31 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.01 т (2H, CH₂O, J 4.5 Гц), 4.30 т (1H, анти-H⁷, J 5.8 Гц), 7.22–7.52 м (5H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.9 (C³), 23.2 (C^{2,4}), 47.0 (C^{1,5}), 50.2 (CH₃O), 51.7 (CH₃O), 52.5 (CH₂SO₂), 56.8 (C⁷), 60.1 (CH₂O), 83.5 (C⁶), 126.3 (CH_{аром}), 128.5 (2CH_{аром}), 128.6 (2CH_{аром}), 139.0 (C_{аром}). Найдено, %: С 62.97; Н 7.47. C₁₇H₂₄O₄S. Вычислено, %: С 62.94; Н 7.46.

Реакция винилсульфона 7 с NaOH. К раствору 139 мг (0.5 ммоль) соединения **3** в 5 мл диоксана добавляли 1 мл 1 М водного раствора NaOH. Реакционную смесь кипятили при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 ч, охлаждали, продукт извлекали эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки промывали водой (2×3 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали твёрдый продукт **9**, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Гидрокси-7-син-(2-гидроксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (9). Выход 82 мг (55.3%).

Реакция винилсульфона 7 с MeONa. К раствору 139 мг (0.5 ммоль) соединения **3** в 5 мл абсолютного метанола добавляли 1 мл 1 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 ч, затем метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 10 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×3 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт **10**, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Метокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенилбицикло[3.1.1]гептан (10). Выход 96 мг (59.2%).

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

- Block E., Aslam M., Eswarakrishnan V., Wall A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6165–6167. doi 10.1021/ja00357a041
- Block E., Eswarakrishnan V., Gebreyes K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5469–5472. doi 10.1016/s0040-4039(01)81601-4
- 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
- Vasin V.A., Romanova E.V., Kostryukov S.G., Razin V.V. *Mendeleev Commun.* **1998**, *8*, 122–125. doi 10.1070/MC1998v008n03ABEH000913
- Васин В.А., Романова Э.В., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ.* **1999**, *35*, 1189–1195. [Vasin V.A., Romanova E.V., Kostryukov S.G., Razin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1161–1167.]
- Синт. орг. преп.* **1949**, *2*, 124.
- 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.]
- 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.]
- 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**.]
- 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.]
- 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.]
- 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.]

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

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

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

Received December 5, 2019; revised February 13, 2020; accepted February 19, 2020

The addition of 2-bromoethanesulfonyl bromide to the central C¹–C⁷ bond of 1-phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane proceeds highly *anti*-stereoselectively with the formation of 1: 1 adducts with norpinic structure. The action of certain bases and nucleophiles on the product of *anti*-addition was studied. It was found that the adduct undergoes solvolysis, 1,2-dehydrobromination, and subsequent addition of an excess of the nucleophile to the double bond of the vinylsulfonyl moiety depending on the reaction conditions.

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