УДК 547.512:547.598

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ СЕЛЕНОСУЛЬФОНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА

© 2020 г. С. Г. Кострюков*, Ю. Ю. Мастерова, А. А. Буртасов, Э. В. Романова

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

Поступила в редакцию 23 февраля 2020 г.
После доработки 18 апреля 2020 г.
Принята к публикации 20 апреля 2020 г.

Фенилселеносульфонаты с общей формулой $PhSeSO_2R$ (R = Me, Ph, *p*-Tol) при фотохимическом инициировании присоединяются по центральной бициклобутановой связи C^1–C^7 1-X-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]-гептанов (X = Me, Ph, $SiMe_3$) с образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда, содержащих в положении 7 *син*-ориентированную сульфонильную группу и фенилселеногруппу у атома C^6. Обсуждается радикальный механизм реакции и стереохимия присоединения.

Ключевые слова: фенилселеносульфонат, трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан, радикальное присоединение, бицикло[3.1.1]гептан, норпинан.

DOI: 10.31857/S0514749220060075

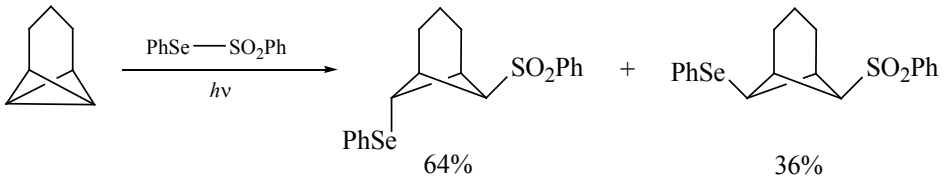
Известно, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан и его монозамещённые производные в условиях фотохимического инициирования легко реагируют с различными сульфопроизводными, такими как галогенангидриды сульфокислот [1], тиосульфонаты [2], сульфороданиды и сульфоцианиды [3], сульфонилазиды [4], этинил- [5, 6] и аллилсульфоны [7]. Показано [3], что фенилселенобензолсульфонат в условиях радикального инициирования присоединяется по центральной бициклобутановой связи C^1–C^7 незамещённого трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с образованием диастереомерных аддуктов состава 1:1 бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры, содержащие *эндо*-ориентированную сульфонильную группу, а также *анти*- или *син*-ориентированный фенилселенильный фрагмент (схема 1).

В продолжение исследований в этой области мы обратились к изучению взаимодействия 1-метил-, 1-фенил- и 1-триметилсилилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]-гептанов **1–3** с некоторыми фенилселеносульфонатами $PhSeSO_2R$ **4–6** (R = Me, Ph, *p*-Tol) с целью установления влияния на стереоселективность присоединения природы заместителя в голове моста трициклогептанового субстрата, а также заместителя в сульфонильном фрагменте реагента.

Интерес к химии селеносульфонатов вызван тем, что в условиях фотохимического или термического инициирования наблюдается их присоединение к алкенам [8], алкадиенам [9], алленам [10] и алкинам [11]. В то же время возможно присоединение и по электрофильному механизму, например, в присутствии эфирата трёхфтористого бора [12].

Реакции трициклогептанов **1–3** с селеносульфонатами **4–6** проводили при простом смешении эквимольных количеств реагентов при 20°C в абсолютном CH_2Cl_2 с последующим выдерживанием реакционных смесей при комнатной температуре на рассеянном солнечном свете в течение 10–48 ч в зависимости от исходного субстрата, контролируя исчезновение селеносульфоната по

Схема 1.



ТСХ. В каждом случае наблюдали образование с высокими препаративными выходами продуктов присоединения реагентов **4–6** по связи C^1–C^7 трициклогептанов **1–3** – соединений бицикло[3.1.1]-гептановой структуры в виде смеси 2 диастереомеров **7a**, **b–15a**, **b** (схема 2).

В таблице приведены сведения о продолжительности реакций, выходах и соотношении стереоизомеров **7a**, **b–15a**, **b** в реакционных смесях.

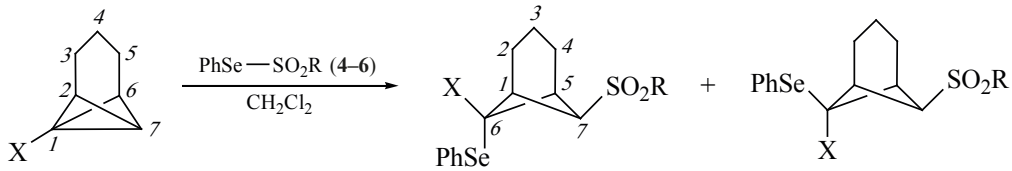
Соединения выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле (**7a**, **b–9a**, **b** и **13a**, **b–15a**, **b**) или кристаллизацией **10a–12a** и охарактеризованы ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектрами, а также данными элементного анализа. Норпинаны **10b–12b** не выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектрами в смеси с соответствующими *экзо*,*син*-изомерами **10a–12a**. Доказательство строения соединений **7–15** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие симметричным (~1140 и 1090 см$^{-1}$) и антисимметричным (~1440 и 1320 см$^{-1}$) и валентным колебаниям SO_2-группы [13]. Бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений **7–15** подтверждается наличием в сильнопольной части спектра ЯМР ^{13}C 5 сигналов ожидаемого положения и интенсивности, принадлежащих 7 углеродным атомам норпинанового фрагмента.

Отнесение конфигурации заместителей стереоизомеров проводили по спектрам ЯМР ^{1}H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [1, 3, 14]. Так, *син*-расположение сульфонильной группы при атоме C^7 в соединениях **7–15** следует из присутствия в спектрах триплетных сигналов (J 5.8–5.9 Гц) протонов *анти*-H^7 в области 4.20–4.75 м.д. для *экзо*,*син*-изомеров **7a–15a** и в области 3.39–4.05 м.д. – для *эндо*,*син*-изомеров **7b–15b**. Наблюдаемое различие в химических сдвигах протонов стереоизомеров объясняется дезэкранирующим влиянием противостоящей атому H^7 *экзо*-ориентированной PhSe-группы в положении 6.

Дополнительной аргументацией в пользу правильности определения конфигурации диастереомеров **10a–12a** может являться присутствие в спектрах ЯМР ^{1}H сильнопольных однопротонных сигналов (δ ~0.6–0.7 м.д.) атома H^3, попадающего в область экранирующего влияния *эндо*-ориентированного фенильного кольца [15].

Таким образом, с учётом установленной структуры продуктов селеносульфонирования трициклогептанов **1–3**, а также на основании аргументов, приводимых в литературе [14], следует заключить, что рассматриваемые реакции протекают по

Схема 2.



1–3 **7a–15a** *анти*-присоединение **7b–15b** *син*-присоединение

X = Me (**1**, **7**, **8**, **9**), Ph (**2**, **10**, **11**, **12**), Me_3Si (**3**, **13**, **14**, **15**);
R = Me (**4**, **7**, **10**, **13**), Ph (**5**, **8**, **11**, **14**), *p*-Tol (**6**, **9**, **12**, **15**).

Продолжительность реакций трициклогептанов **1–3** с селеносульфонатами **4–6**, выходы и соотношения продуктов **7–15**.

Соединение	X	R	Продолжительность реакции, ч	Выход продуктов, %		Соотношение[c] *анти*-/*син*-
				анти-присоединение (**a**)	*син*-присоединение (**b**)	
7	Me	Me	24	69.9[a]	4.9[a]	87 / 13
8	Me	Ph	24	71.0[a]	5.6[a]	88 / 12
9	Me	*p*-Tol	24	72.5[a]	5.5[a]	88 / 12
10	Ph	Me	10	37.0[b]	–	95 / 5
11	Ph	Ph	10	20.0[b]	–	94 / 6
12	Ph	*p*-Tol	10	39.0[b]	–	93 / 7
13	Me_3Si	Me	48	41.0[a]	35.5[a]	40 / 60
14	Me_3Si	Ph	48	40.0[a]	41.4[a]	43 / 57
15	Me_3Si	*p*-Tol	48	38.0[a]	40.5[a]	42 / 58

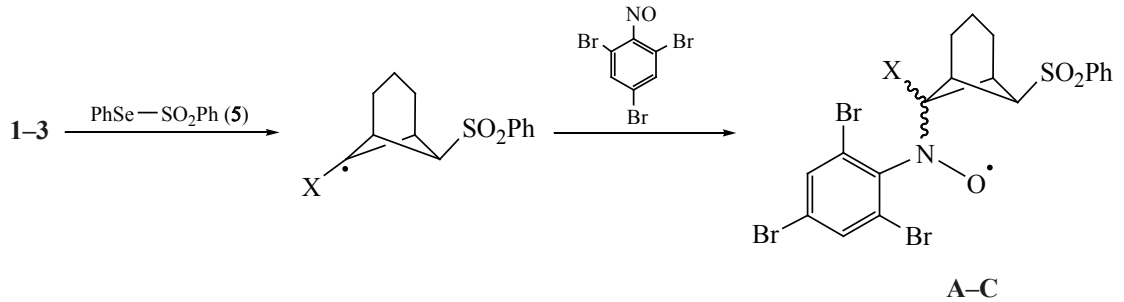
[a] После флеш-хроматографии.
[b] После перекристаллизации.
[c] По данным спектров ЯМР ^{1}H реакционных смесей.

свободно-радикальному механизму. Прямое экспериментальное подтверждение этому получено нами методом ЭПР с использованием спин-ловушки – 2,4,6-трибромнитрозобензола по аналогии с [14]. При проведении взаимодействия трициклогептанов **1–3** с фенилселенобензолсульфонатом **5** (схема 3) в присутствии спин-ловушки фиксируется мгновенное появление интенсивных сигналов ЭПР соответствующих нитроксильных радикалов **A–C** в виде азотных триплетов с a_N 11.3, 11.9 и 11.7 Гс (см. рисунок).

Интенсивность сигналов ЭПР радикалов **A–C** возрастает в последовательности **C** < **A** < **B**.

Контрольным опытом уставлено, что реагент **5** не образует парамагнитных продуктов со спиновой ловушкой. Также было обнаружено, что соединения **1–3** реагируют с 2,4,6-трибромнитрозобензолом с образованием нитроксильных радикалов, спектры ЭПР которых отличны от спектров радикалов **A–C** и имеют значительно более низкую интенсивность сигнала. Кроме того, эти реакции протекают медленнее, чем при взаимодействии

Схема 3.

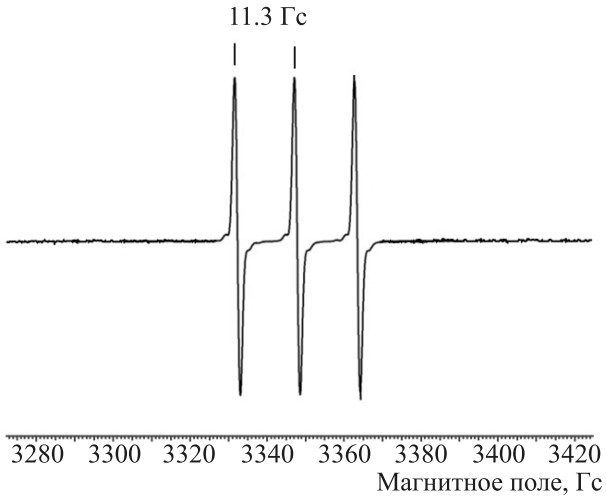


X = Me (**1**, **A**), Ph (**2**, **B**), Me_3Si (**3**, **C**).

субстратов **1–3** с селеносульфонатом, – максимум интенсивности сигнала наблюдается через 25–40 мин.

Обнаруженная строгая региоселективность присоединения селеносульфонатов **4–6** свидетельствует о том, что раскрытие центральной бициклобутановой связи C^1–C^7 инициируется атакой сульфонильного радикала по стерически более доступному незамещённому положению трициклогептановых субстратов. Эта атака оказывается строго *эндо*-направленной, что является характерным для реакций радикального присоединения к системе трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана [16]. Однако стадия переноса фенилселенильного фрагмента на промежуточные бицикло[3.1.1]гептильные радикалы не является стереооднородной и степень её селективности зависит от природы заместителя X в трициклогептане. В частности, в то время как метил- и фенилзамещённые трициклогептаны **1**, **2** проявляют отчётливо выраженную *анти*-стереоселективность присоединения, для незамещённого трициклогептана наблюдается умеренная *анти*-стереоселективность [3], а для триметилсилильного производного **3** – умеренная *син*-стереоселективность (см. таблицу). Причиной наблюдаемых стереохимических результатов присоединения могут быть различия в конформационной устойчивости соответствующих промежуточных частиц.

В каждой из реакций в результате стереонаправленной атаки сульфонильного радикала на трициклогептановую систему образуется бицикло[3.1.1]гептильный радикал **D** с *эндо*-расположением однократнозанятой sp^3-гибридной орбитали

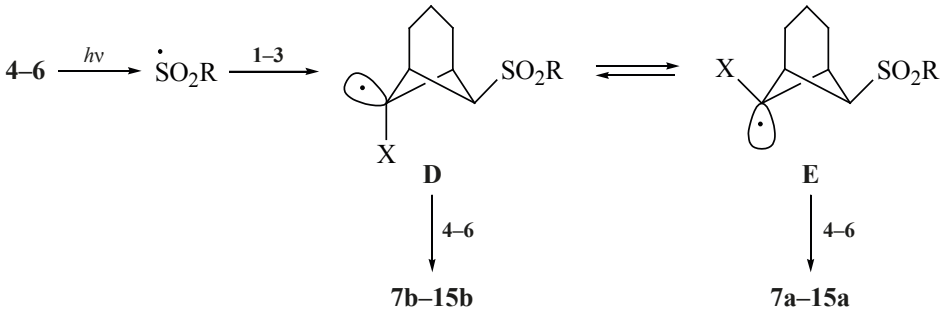


Спектр ЭПР нитроксильного радикала **A**, образующегося в реакции соединения **1** с фенилселенобензолсульфонатом **5** в присутствии 2,4,6-трибромнитрозобензола.

реакционного центра, поэтому последующая стадия отрыва фенилселенильного радикала от реагентов **4–6** в условиях медленной инверсии этого центра (случай триметилсилильного производного **3** обусловлен d-орбитальными эффектами атома кремния) приводит к значительному содержанию в реакционных смесях продукта *син*-присоединения (схема 4).

В условиях быстрой инверсии (в случае метил- и фенилзамещённых трициклогептанов **1** и **2**) диастереомерный состав будет определяться скоростью стадии переноса цепи, которая вследствие действия стерических эффектов выше для радикала **E** с *экзо*-расположением гибридной орбитали, что и приводит к преобладанию продукта *анти*-присоединения.

Схема 4.



R = Me, Ph, *p*-Tol.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C растворов соединений в $CDCl_3$ 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). ЭПР спектры записаны с помощью ЭПР-спектрометра ESR 70 – 03 XD/2. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–*t*-BuOMe, 6:1, 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, 20–10:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

1-Метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**1**) [17], 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**2**) [18], 1-триметилсилилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (**3**) [19] и фенилселеносульфонаты $PhSeSO_2R$ **4–6** (R = CH_3, Ph, *p*-Tol) [20] получены по методикам, представленным в литературе. Для получения соединений **4–6** в работе использовали коммерчески доступные реагенты: бензолселениновую кислоту (99%), бензолсульфонилгидразид (98%) и *n*-толуолсульфонилгидразид (97%) производства «Sigma-Aldrich»; метансульфонилгидразид (96%) производства «Alfa Aesar». Растворители предварительно очищали перегонкой.

Реакция трициклогептанов 1–3 с фенилселеносульфонатами 4–6 (*общая методика*). К раствору 5 ммоль одного из трициклогептанов **1–3** в 5 мл абсолютного CH_2Cl_2 добавляли раствор 5 ммоль одного из фенилселеносульфонатов **4–6** в 10 мл абсолютного CH_2Cl_2. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре на рассеянном солнечном свете, контролируя исчезновение реагента по ТСХ. По завершении реакции растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ^{1}H. Основные продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией (гексан–CH_2Cl_2).

6-*эндо*-Метил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (7a). Выход 1.20 г (69.9%), т.пл. 87–89°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2935 ср, 1452 с, 1321 ср (асимм. SO_2), 1288 с, 1266 с, 1138 о.с (симм. SO_2), 956 ср, 741 с, 693 с, 475 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.98 с (3H, CH_3C^6), 1.38–1.54 м (1H, *эндо*-H^3), 1.78–1.97 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.02–2.21 м (1H, *экзо*-H^3), 2.28–2.49 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.81 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.6 Гц), 2.89 с (3H, CH_3SO_2), 4.27 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.18–7.45 м (5H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.5 (C^3), 21.5 (C^{2,4}), 23.9 ($\underline{C}H_3C^6$), 42.9 (CH_3SO_2), 50.9 (C^{1,5}), 62.3 (C^6), 68.1 (C^7), 127.5 (C$_{аром}$), 128.7 (2C$_{аром}$), 129.6 (C$_{аром}$), 132.1 (2C$_{аром}$). Найдено, %: C 52.45; H 5.85; S 9.31. $C_{15}H_{20}O_2SSe$. Вычислено, %: C 52.47; H 5.87; S 9.34.

6-*экзо*-Метил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (7b). Выход 84 мг (4.9%), т.пл. 102–103°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2939 ср, 1451 с, 1323 ср (асимм. SO_2), 1290 с, 1261 с, 1134 о.с (симм. SO_2), 950 ср, 735 с, 690 с, 471 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.08 с (3H, CH_3C^6), 1.18–1.43 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 1.75–1.94 м (2H, H^3), 2.21–2.40 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.69 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.6 Гц), 2.86 с (3H, CH_3SO_2), 3.50 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.18–7.45 м (5H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.6 (C^3), 21.8 (C^{2,4}), 22.1 ($\underline{C}H_3C^6$), 43.2 (CH_3SO_2), 48.7 (C^{1,5}), 59.8 (C^6), 64.9 (C^7), 127.6 (C$_{аром}$), 128.8 (2C$_{аром}$), 129.7 (C$_{аром}$), 132.2 (2C$_{аром}$). Найдено, %: C 52.44; H 5.89; S 9.36. $C_{15}H_{20}O_2SSe$. Вычислено, %: C 52.47; H 5.87; S 9.34.

6-*эндо*-Метил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8a). Выход 1.44 г (71%), т.пл. 78–79°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2951 ср, 1477.6 ср., 1447 ср (асимм. SO_2), 1323 с (асимм. SO_2), 1290 ср, 1142 с (симм. SO_2), 1092 о.с (симм. SO_2), 727 с, 689 ср, 625 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.89 с (3H, CH_3C^6), 1.49–1.65 м (1H, *эндо*-H^3), 1.92–2.06 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.08–2.29 м (1H, *экзо*-H^3), 2.35–2.53 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.75 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.6 Гц), 4.21 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.22–7.45 м (5H$_{аром}$), 7.49–7.71 м (3H$_{аром}$), 7.88–8.00 м (2H$_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.7 (C^3), 23.1 ($\underline{C}H_3C^6$), 23.5 (C^{2,4}), 46.8 (C^{1,5}), 58.7 (C^6), 65.9 (C^7), 127.3 (C$_{аром}$), 128.2 (2C$_{аром}$), 128.9 (C$_{аром}$), 129.3 (2C$_{аром}$), 129.6 (2C$_{аром}$), 131.4 (C$_{аром}$), 134.2 (2C$_{аром}$), 136.7 (C$_{аром}$). Найдено, %: C 59.31;

H 5.50; S 7.93. $C_{20}H_{22}O_2SSe$. Вычислено, %: C 59.25; H 5.47; S 7.91.

6-*экзо*-Метил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8b). Выход 113.5 мг (5.6%), т.пл. 92–93°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2932 ср, 1481 ср., 1442 ср (асимм. SO_2), 1325 с (асимм. SO_2), 1287 ср, 1143 с (симм. SO_2), 1094 о.с (симм. SO_2), 735 с, 688 ср, 629 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.95 с (3H, CH_3C^6), 1.71–1.95 м (2H, H^3), 1.98–2.19 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.37–2.55 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.66 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 3.48 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.21–7.44 м (5$H_{аром}$), 7.48–7.70 м (3$H_{аром}$), 7.86–7.99 м (2$H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.2 (C^3), 22.1 ($\underline{C}H_3C^6$), 23.1 ($C^{2,4}$), 45.8 ($C^{1,5}$), 57.9 (C^6), 64.9 (C^7), 127.1 ($C_{аром}$), 127.9 (2$C_{аром}$), 128.8 ($C_{аром}$), 129.2 (2$C_{аром}$), 129.8 (2$C_{аром}$), 131.3 ($C_{аром}$), 134.5 (2$C_{аром}$), 136.8 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 59.29; H 5.45; S 7.88. $C_{20}H_{22}O_2SSe$. Вычислено, %: C 59.25; H 5.47; S 7.91.

6-*эндо*-Метил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9a). Выход 1.52 г (выход 72.5%), т.пл. 95–96°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2939 ср, 1477 ср., 1447 ср (асимм. SO_2), 1323 с (асимм. SO_2), 1290 ср, 1142 с (симм. SO_2), 1092 о.с (симм. SO_2), 727 с, 689 ср, 625 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.90 с (3H, CH_3C^6), 1.48–1.64 м (1H, *эндо*-H^3), 1.88–2.02 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.05–2.23 м (1H, *экзо*-H^3), 2.31–2.49 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.45 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.76 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.20 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.21–7.43 м (5$H_{аром}$), 7.47 д (2$H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.82 д (2$H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.5 (C^3), 22.9 ($\underline{C}H_3C^6$), 23.4 ($C^{2,4}$), 28.7 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 48.1 ($C^{1,5}$), 58.5 (C^6), 66.1 (C^7), 127.0 ($C_{аром}$), 127.8 (2$C_{аром}$), 128.5 ($C_{аром}$), 129.1 (2$C_{аром}$), 130.1 (2$C_{аром}$), 131.8 ($C_{аром}$), 134.9 (2$C_{аром}$), 140.6 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 60.15; H 5.74; S 7.66. $C_{21}H_{24}O_2SSe$. Вычислено, %: C 60.13; H 5.77; S 7.64.

6-*экзо*-Метил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9b). Выход 115 мг (5.5%), т.пл. 104–105°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2941 ср, 1478 ср., 1447 ср (асимм. SO_2), 1323 с (асимм. SO_2), 1290 ср, 1142 с (симм. SO_2), 1092 о.с (симм. SO_2), 727 с, 689 ср, 625 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.96 с (3H, CH_3C^6), 1.72–1.99 м (2H, H^3), 1.96–2.17 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.37–2.55 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.49 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.68 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 3.48 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 7.20–7.42 м (5$H_{аром}$), 7.46 д (2$H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.81 д (2$H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.3 (C^3), 21.6 ($\underline{C}H_3C^6$), 23.5 ($C^{2,4}$), 27.9 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 45.1 ($C^{1,5}$), 57.1 (C^6), 64.2 (C^7), 126.9 ($C_{аром}$), 127.4 (2$C_{аром}$), 128.3 ($C_{аром}$), 129.3 (2$C_{аром}$), 130.5 (2$C_{аром}$), 132.4 ($C_{аром}$), 134.8 (2$C_{аром}$), 141.2 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 60.19; H 5.80; S 7.61. $C_{21}H_{24}O_2SSe$. Вычислено, %: C 60.13; H 5.77; S 7.64.

6-*эндо*-Фенил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (10a). Выход 750 мг (37%), т.пл. 171–172°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2932 ср, 1452 ср,1321 ср (асимм. SO_2), 1287 с,1265 ср, 1138 о.с (симм. SO_2), 966 ср, 748 с, 692 с, 561 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.42–0.77 м (1H, *эндо*-H^3), 1.13–1.39 м (1H, *экзо*-H^3), 1.76–2.04 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.45–2.74 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.95 с (3H, CH_3SO_2), 3.45 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.75 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 6.95–7.39 м (10$H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.2 (C^3), 22.9 ($C^{2,4}$), 44.7 (CH_3SO_2), 49.8 ($C^{1,5}$), 59.4 (C^6), 69.8 (C^7), 125.7 ($C_{аром}$), 126.6 (2$C_{аром}$), 127.9 (2$C_{аром}$), 128.3 (2$C_{аром}$), 128.8 (3$C_{аром}$), 130.7 ($C_{аром}$), 133.9 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 59.28; H 5.51; S 7.96. $C_{20}H_{22}O_2SSe$. Вычислено, %: C 59.25; H 5.47; S 7.91.

6-*экзо*-Фенил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (10b). Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **12a** (содержание 50 %). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.51–1.70 м (2H, H^3), 1.84–2.12 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.38–2.69 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.89 с (3H, CH_3SO_2), 3.03 уш.с (2H, $H^{1,5}$), 4.05 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.9 Гц), 6.95–7.39 м (10$H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.8 (C^3), 23.7 ($C^{2,4}$), 45.1 (CH_3SO_2), 50.5 ($C^{1,5}$), 58.6 (C^6), 68.2 (C^7), 126.3 ($C_{аром}$), 126.7 (2$C_{аром}$), 127.5 (2$C_{аром}$), 128.5 (2$C_{аром}$), 128.4 (2$C_{аром}$), 128.9 ($C_{аром}$), 130.7 ($C_{аром}$), 133.9 ($C_{аром}$).

6-*эндо*-Фенил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (11a). Выход 467 мг (20%), т.пл. 156–157°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2939 ср, 1439 ср,1284 ср (асимм. SO_2), 1263 с, 1146 о.с (симм. SO_2), 1088 ср, 746 с, 688 с, 613 с, 544 ср. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.48–0.76 м (1H, *эндо*-H^3), 1.38–1.65 м (1H, *экзо*-H^3), 1.84–2.15 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.53–2.78 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.18 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.71 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 6.96–7.40 м (10$H_{аром}$), 7.47–7.70 м (3$H_{аром}$),

7.85–7.98 м ($2H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.6 (C^3), 22.8 ($C^{2,4}$), 48.6 ($C^{1,5}$), 57.4 (C^6), 68.1 (C^7), 125.8 ($C_{аром}$), 126.5 ($2C_{аром}$), 128.1 ($2C_{аром}$), 128.5 ($2C_{аром}$), 128.7 ($3C_{аром}$), 129.7 ($2C_{аром}$), 130.4 ($C_{аром}$), 132.9 ($2C_{аром}$), 133.6 ($C_{аром}$), 137.7 ($C_{аром}$), 144.4 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 64.27; H 5.19; S 6.89. $C_{25}H_{24}O_2SSe$. Вычислено, %: C 64.23; H 5.17; S 6.86.

6-*экзо*-Фенил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (11b). Охарактеризован в смеси со стереоизомером **10a** (содержание 45%). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 1.59–1.73 м (2H, H^3), 1.89–2.03 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.31–2.42 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.08 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.03 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 6.96–7.40 м ($10H_{аром}$), 7.47–7.70 м ($3H_{аром}$), 7.85–7.98 м ($2H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.5 (C^3), 22.1 ($C^{2,4}$), 47.2 ($C^{1,5}$), 56.1 (C^6), 66.5 (C^7), 125.7 ($C_{аром}$), 126.8 ($2C_{аром}$), 127.8 ($2C_{аром}$), 128.3 ($2C_{аром}$), 128.7 ($3C_{аром}$), 129.8 ($2C_{аром}$), 130.4 ($C_{аром}$), 132.9 ($2C_{аром}$), 133.6 ($C_{аром}$), 137.7 ($C_{аром}$), 144.2 ($C_{аром}$).

6-*эндо*-Фенил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (12a). Выход 939 мг (39%), т.пл. 169–170°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2944 ср, 1447 ср, 1289 ср (асимм. SO_2), 1261 с, 1149 о.с (симм. SO_2), 1088 ср, 759 с, 682 с, 616 с, 546 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.50–0.81 м (1H, *эндо*-H^3), 1.36–1.61 м (1H, *экзо*-H^3), 1.82–2.11 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.38 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.46–2.72 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.21 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.69 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 6.96–7.40 м ($10H_{аром}$), 7.44 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.79 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 12.4 (C^3), 21.5 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 22.9 ($C^{2,4}$), 49.1 ($C^{1,5}$), 58.6 (C^6), 67.8 (C^7), 125.7 ($C_{аром}$), 126.6 ($2C_{аром}$), 127.9 ($2C_{аром}$), 128.3 ($2C_{аром}$), 128.8 ($3C_{аром}$), 129.9 ($2C_{аром}$), 130.7 ($C_{аром}$), 132.6 ($2C_{аром}$), 133.9 ($C_{аром}$), 137.8 ($C_{аром}$), 144.1 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 64.89; H 5.48; S 6.63. $C_{26}H_{26}O_2SSe$. Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; S 6.66.

6-*экзо*-Фенил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (12b). Охарактеризован в смеси со стереоизомером **11a** (содержание 55%). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 1.47–1.72 м (2H, H^3), 1.82–2.11 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.38 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.46–2.72 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.21 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.01 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 6.96–7.40 м ($10H_{аром}$), 7.47 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.82 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 13.7 (C^3), 21.7 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 22.8 ($C^{2,4}$), 47.2 ($C^{1,5}$), 55.9 (C^6), 67.2 (C^7), 125.6 ($C_{аром}$), 126.8 ($2C_{аром}$), 127.9 ($2C_{аром}$), 128.5 ($2C_{аром}$), 128.8 ($3C_{аром}$), 129.8 ($2C_{аром}$), 130.4 ($C_{аром}$), 132.9 ($2C_{аром}$), 133.6 ($C_{аром}$), 137.7 ($C_{аром}$), 144.2 ($C_{аром}$).

6-*эндо*-Триметилсилил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (13a). Выход 823 мг (41%), т.пл. 119–120°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2964 ср, 2935 ср, 1467 ср, 1332 ср (асимм. SO_2), 1293 с, 1257 ср, 1141 о.с (симм. SO_2), 987 ср, 846 с, 673 с, 579 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.23 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.45–1.63 м (1H, *эндо*-H^3), 1.84–2.07 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.12–2.39 м (1H, *экзо*-H^3), 2.47–2.67 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.91 с (3H, CH_3SO_2), 3.45 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.70 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.11–7.42 м ($5H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.13 [$(CH_3)_3Si$], 12.7 (C^3), 23.9 ($C^{2,4}$), 45.3 (CH_3SO_2), 48.4 ($C^{1,5}$), 64.4 (C^6), 70.1 (C^7), 127.1 ($C_{аром}$), 128.4 ($2C_{аром}$), 129.2 ($C_{аром}$), 131.9 ($2C_{аром}$). Найдено, %: C 50.89; H 6.51; S 7.96. $C_{17}H_{26}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 50.85; H 6.53; S 7.98.

6-*экзо*-Триметилсилил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(метилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (13b). Выход 713 мг (35.5%), т.пл. 92–93°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2960 ср, 2933 ср, 1462 ср, 1337 ср (асимм. SO_2), 1289 с, 1254 ср, 1139 о.с (симм. SO_2), 991 ср, 842 с, 696 с, 558 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.09 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.61–1.92 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 1.98–2.23 м (2H, *экзо*-H^3), 2.35–2.54 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.89 с (3H, CH_3SO_2), 2.91 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 3.45 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.07–7.39 м ($5H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.05 [$(CH_3)_3Si$], 13.4 (C^3), 24.1 ($C^{2,4}$), 44.9 (CH_3SO_2), 49.5 ($C^{1,5}$), 60.1 (C^6), 64.9 (C^7), 126.8 ($C_{аром}$), 127.9 ($2C_{аром}$), 129.2 ($C_{аром}$), 132.0 ($2C_{аром}$). Найдено, %: C 50.89; H 6.51; S 7.96. $C_{17}H_{26}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 50.85; H 6.53; S 7.98.

6-*эндо*-Триметилсилил-6-*экзо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (14a). Выход 927 мг (40%), т.пл. 148–149°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2964 ср, 2936 ср, 1456 ср, 1325 ср (асимм. SO_2), 1283 с, 1262 ср, 1132 о.с (симм. SO_2), 969 ср, 840 с, 673 с, 585 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.21 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.44–1.59 м (1H, *эндо*-H^3), 1.88–2.02 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.13–2.31

м (1H, *экзо*-H^3), 2.45–2.57 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.12 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.65 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.17–7.41 м ($5H_{аром}$), 7.48–7.70 м ($3H_{аром}$), 7.86–8.01 м ($2H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.05 [$(CH_3)_3Si$], 13.1 (C^3), 24.6 ($C^{2,4}$), 48.4 ($C^{1,5}$), 62.2 (C^6), 69.1 (C^7), 127.1 ($C_{аром}$), 128.2 ($2C_{аром}$), 128.6 ($C_{аром}$), 129.1 ($2C_{аром}$), 129.7 ($2C_{аром}$), 131.4 ($C_{аром}$), 134.2 ($2C_{аром}$), 136.7 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 57.05; H 6.11; S 6.89. $C_{22}H_{28}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 57.00; H 6.09; S 6.92.

6-*экзо*-Триметилсилил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (14b). Выход 959 мг (41.4%), т.пл. 133–134°C. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2965 ср, 2931 ср, 1453 ср, 1328 ср (асимм. SO_2), 1275 с, 1261 ср, 1139 о.с (симм. SO_2), 971 ср, 846 с, 679 с, 571 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.14 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.62–1.87 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.01–2.29 м (2H, *экзо*-H^3), 2.31–2.50 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.89 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 3.43 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.21–7.50 м ($5H_{аром}$), 7.53–7.75 м ($3H_{аром}$), 7.85–8.00 м ($2H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.15 [$(CH_3)_3Si$], 12.6 (C^3), 23.6 ($C^{2,4}$), 44.4 ($C^{1,5}$), 58.5 (C^6), 62.7 (C^7), 126.9 ($C_{аром}$), 127.9 ($2C_{аром}$), 128.5 ($C_{аром}$), 129.0 ($2C_{аром}$), 129.6 ($2C_{аром}$), 131.6 ($C_{аром}$), 134.4 ($2C_{аром}$), 136.7 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 57.04; H 6.12; S 6.93. $C_{22}H_{28}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 57.00; H 6.09; S 6.92.

6-*эндо*-Триметилсилил-6-*экзо*-фенилселено-7-син-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (15a). Выход 907 мг (38%), т.пл. 152–153°C. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2963 ср, 2934 ср, 1464 ср, 1329 ср (асимм. SO_2), 1289 с, 1261 ср, 1141 о.с (симм. SO_2), 972 ср, 845 с, 676 с, 581 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.22 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.43–1.58 м (1H, *эндо*-H^3), 1.79–1.98 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 2.07–2.32 м (1H, *экзо*-H^3), 2.35 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.43–2.55 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 3.25 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 4.67 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.17–7.41 м ($5H_{аром}$), 7.43 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.79 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.11 [$(CH_3)_3Si$)], 12.3 (C^3), 21.9 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 24.5 ($C^{2,4}$), 47.9 ($C^{1,5}$), 63.9 (C^6), 68.9 (C^7), 127.2 ($C_{аром}$), 128.1 ($2C_{аром}$), 128.5 ($C_{аром}$), 129.2 ($2C_{аром}$), 129.9 ($2C_{аром}$), 131.5 ($C_{аром}$), 134.1 ($2C_{аром}$), 136.8 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 57.89; H 6.38; S 6.74. $C_{23}H_{30}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 57.84; H 6.33; S 6.71.

6-*экзо*-Триметилсилил-6-*эндо*-фенилселено-7-*син*-(*п*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (15b). Выход 967 мг (40.5%), т.пл. 128–129°C. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2966 ср, 2931 ср, 1461 ср, 1324 ср (асимм. SO_2), 1284 с, 1254 ср, 1139 о.с (симм. SO_2), 965 ср, 836 с, 659 с, 573 ср. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0.12 с [9H, $(CH_3)_3Si$], 1.61–1.85 м (2H, *эндо*-$H^{2,4}$), 1.94–2.31 м (2H, *экзо*-H^3), 2.36 с (3H, $C\underline{H}_3C_6H_4$), 2.45–2.59 м (2H, *экзо*-$H^{2,4}$), 2.95 уш.д (2H, $H^{1,5}$, *J* 5.6 Гц), 3.39 т (1H, *анти*-H^7, *J* 5.8 Гц), 7.06–7.38 м ($5H_{аром}$), 7.43 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц), 7.79 д ($2H_{аром}$, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 0.05 [$(CH_3)_3Si$], 13.5 (C^3), 22.4 ($\underline{C}H_3C_6H_4$), 25.1 ($C^{2,4}$), 46.4 ($C^{1,5}$), 59.3 (C^6), 62.1 (C^7), 127.8 ($C_{аром}$), 128.3 ($2C_{аром}$), 128.7 ($C_{аром}$), 129.4 ($2C_{аром}$), 130.3 ($2C_{аром}$), 131.5 ($C_{аром}$), 134.2 ($2C_{аром}$), 136.8 ($C_{аром}$). Найдено, %: C 57.82; H 6.31; S 6.69. $C_{23}H_{30}O_2SSeSi$. Вычислено, %: C 57.84; H 6.33; S 6.71.

Опыт с 2,4,6-трибромнитрозобензолом. В ампуле для ЭПР спектрометра смешивали ~0.1 ммоль одного из трициклогептанов **1–3**, 30 мг (~0.1 ммоль) фенилселенобензолсульфоната **5** и 30 мг 2,4,6-трибромнитрозобензола в 1 мл безводного бензола. Наблюдали сигналы ЭПР соответствующих нитроксильных радикалов (см. рисунок).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.]
2. Васин В.А., Кострюков С.Г. *ЖОрХ*. **1993**, *29*, 1497–1498. [Vasin V.A., Kostryukov S.G. *Zh. Org. Khim*. **1993**, *29*, 1497–1498.]
3. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Зефиров 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.]
4. 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.

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., 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/S1070428019040018
8. Gancarz R.A., Kice J.L. *Tetrahedron Lett*. **1980**, *21*, 4155–4158. doi 10.1016/S0040-4039(00)93676-1
9. Chuang C.-P. *Synth. Commun*. **1992**, *22*, 3151–3158. doi 10.1080/00397919209409266
10. Kice J.L., Kang Y.-H. *Tetrahedron*. **1985**, *41*, 4739–4746. doi 10.1016/S0040-4020(01)96712-2
11. Back T.G., Krishna M.V., Muralidharan K.R. *J. Org. Chem*. **1989**, *54*, 4146–4153. doi 10.1021/jo00278a030
12. Back T.G., Collins S. *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 3249–3256. doi 10.1021/jo00329a021
13. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрофотометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2012**. [Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th Edn. N.-Y.: J. Wiley and Sons Inc., **2005**.]
14. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефиров 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.]
15. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарёв Р.Н., Васин В.А., Хеннинг Л., Балдамус Дж. *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
16. Dietz P., Szeimies G. *Chem. Ber*. **1980**, *113*, 398–400. doi 10.1002/cber.19801130140
17. Closs G.L., Closs L.E. *J. Am. Chem. Soc*. **1963**, *85*, 2022–2023. doi 10.1021/ja00896a032
18. Разин В.В., Задонская Н.Ю., Шамурзаев Х.Т. *ЖОрХ*. **1991**, *27*, 1253–1262. [Razin V.V., Zadonskaya N.Yu., Shamurzaev Kh.T. *Zh. Org. Khim*. **1991**, *27*, 1253–1262]
19. Taylor R., Paquette L. *J. Org. Chem*. **1978**, *43*, 242–250. doi 10.1021/jo00396a014
20. Back T.G., Collins S. *Tetrahedron Lett*. **1980**, *21*, 2213–2214. doi 10.1016/0040-4039(80)80005-0

Photochemical Selenosulfonylation of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane Derivatives

S. G. Kostryukov*, Yu. Yu. Masterova, A. A. Burtasov, and E. V. Romanova

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

Received February 23, 2020; revised April 18, 2020; accepted April 20, 2020

Phenylselenosulfonates with the general formula $PhSeSO_2R$ (R = Me, Ph, *p*-Tol) under photochemical initiation add to the central bicyclobutane C^1–C^7 bond of 1-X-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes (X = Me, Ph, *p*-Tol) 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 phenylselenyl moiety at C^6 atom. The radical reaction mechanism and and stereochemistry of the addition are discussed.

Keywords: phenylselenosulfonate, tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, radical addition, bicyclo[3.1.1]heptane, norpinane