УДК 547.512:547.598

О РЕАКЦИИ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА И 1-МЕТИЛТРИЦИКЛО[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. Большевистская 68 *e-mail: kostryukov sg@mail.ru

> Поступила в редакцию 14 ноября 2019 г. После доработки 25 ноября 2019 г. Принята к публикации 07 декабря 2019 г.

2-Бромэтансульфобромид реагирует с трицикло[$4.1.0.0^{2,7}$]гептаном и 1-метилтрицикло[$4.1.0.0^{2,7}$]гептаном по радикальному механизму с образованием продуктов как *анти*-, так и *син*-присоединения по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ норпинановой структуры. При действии триэтиламина на полученные аддукты осуществляется 1,2-дегидробромирование, приводящее к винилсульфонам бицикло[3.1.1]гептанового ряда. При обработке продуктов *анти*- и *син*-присоединения метилатом натрия наблюдается 1,2- и 1,3-дегидробромирование и нуклеофильное присоединение в зависимости от мольного соотношения реагентов и структуры исходных субстратов.

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

DOI: 10.31857/S0514749220060087

Известно [1–4], что α-бромметансульфобромид способен присоединяться по двойной связи алкенов с образованием α,β'-дибромсульфонов, которые при действии оснований претерпевают процессы дегидробромирования и десульфонирования, приводящие к образованию сопряженных диенов. Подобным образом бромметансульфобромид реагирует и с соединениями трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда 1а, b [5], при этом образуются продукты анти- и син-присоединения бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры с эндо(син)-ориентацией бромметилсульфонильной группы. Продукты анти-присоединения под действием оснований, например, NaOH в водном диоксане, вступают в реакцию Рамберга-Беклунда, в результате которой образуются производные 6-метиленбицикло[3.1.1]гептана. Продукты син-присоединения при обработке основаниями испытывают 1,3-дегидробромирование и превращаются в 1-(бромметилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаны (схема 1) [5].

Таким образом, не вызывает сомнений высокий синтетический потенциал галогензамещенных бромангидридов алкансульфокислот как эффективных реагентов для введения галогеналкилсульфонильной группы с последующей её трансформацией.

С целью расширения ассортимента галогеналкансульфогалогенидов нами был синтезирован 2-бромэтансульфобромид 2 и исследованы его реакции с трициклогептанами 1а, b. Следует отметить, что соединение 2 не описано в литературе. Для его синтеза (схема 2) мы применили метод, предложенный для получения иодметансульфобромида, заключающийся в обработке натриевой соли сульфокислоты PBr₅ [4]. 2-Бромэтансульфонат натрия получали реакцией избытка 1,2-дибромэтана с сульфитом натрия [6].



Реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов 1a, b с сульфобромидом 2 проводили при простом смешении реагентов в абсолютном CH₂Cl₂ при 0°C с добавлением безводного карбоната натрия, с последующим выдерживанием реакционных смесей на рассеянном солнечном свете при комнатной температуре до 10 ч, контролируя исчезновение реагента 2 по ТСХ. В каждом случае наблюдали образование с высокими препаративными выходами продуктов присоединения реагента по связи С¹–С⁷ трициклогептанов 1а, b – соединений бицикло[3.1.1]гептановой структуры в виде смеси двух диастереомеров 3, 4 с преобладанием продукта анти-присоединения За, b (схема 3). Соотношение изомеров **3a** и **4a** по данным ЯМР 1 Н спектров реакционных смесей составило 65:35, а изомеров 3b и **4b** – 85:15.

Реакционные смеси были разделены на индивидуальные компоненты с помощью колоночной хроматографии на Al₂O₃. Строение, в том числе и конфигурацию, сульфонов 3, 4 определяли с помощью ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии. Так, бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений 3, 4 подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹³С пяти пиков, соответствующих семи атомам углерода остова молекул с ожидаемыми различиями в интенсивностях и химических сдвигах. Отнесение конфигурации заместителей проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H⁶ и H⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных корреляций в ряду норпинанов [7–9]. Так, триплетный сигнал атома H^6 в соединениях **3**a, **4**a и атома H^7 в соединениях 3b, 4b указывает на анти-направленность этого протона по отношению к триметиленовому





мостику. Аналогичным образом эндо-ориентация атома H⁷ в соединении **За** определяется по синглетному сигналу в спектре ЯМР ¹Н. Наличие сульфо-группы подтверждается интенсивными характеристическими полосами в ИК спектрах в областях ~1130 и ~1330 см⁻¹ [10].

Таким образом, можно констатировать, что присоединение 2-бромэтансульфобромида к трициклогептанам **1a**, **b**, подобно присоединению бромметансульфобромида [5], арилсульфогалогенидов [7, 9, 11] и ряда других сульфопроизводных [8], осуществляется исключительно по центральной связи C^1-C^7 . На основании аргументов, обсуждаемых в работах [7–9], для рассматриваемых реакций следует принять радикальный механизм (схема 4). При этом, как и в других случаях [5], реакция инициируется *эндо*-стереонаправленной атакой сульфонильного радикала. Такая атака для 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **1b** происходит региоспецифично по стерически более доступному незамещенному атому С⁷. Последующая стадия переноса атома брома на бицикло[3.1.1]гептильный интермедиат осуществляется преимущественно в *экзо*-положение.

911

Как видно из приведенных выше данных о составе реакционных смесей, доля продукта *анти*-присоединения возрастает при увеличении стерического объёма заместителя R в трицикло-гептановом субстрате.

2-Бромэтилсульфонильный фрагмент в сульфонах **3**, **4** позволяет проводить различные трансформации при действии нуклеофилов и оснований. Нами было установлено, что продукты *анти*-присоединения **3a**, **b** в реакции с эквимольным количеством триэтиламина в бензоле или метилата натрия в метаноле при 0°С легко превращаются в результате 1,2-дегидробромированияв винилсульфоны **5a**, **b** (схема 5).

Аналогичное превращение происходит и при обработке продуктов *син*-присоединения **4a**, **b**





R = H(a), Me(b).

триэтиламином. Однако в реакции с метилатом натрия (1 экв.) при 0°С наряду с винилсульфонами **6a**, **b** также образуются сульфонилзамещённые трициклогептаны **7a**, **b** (схема 6). Соотношение продуктов рекции **6a** и **7a** по данным ЯМР ¹Н спектров реакционных смесей составило 2.5:1, а соединений **6b** и **7b** – 2.3:1. В то же время, при использовании 2-х кратного количества метилата натрия в тех же условиях были получены только трициклогептаны **7a**, **b** (схема 6).

При действии двух эквивалентов метилата натрия на норпинаны **3a**, **b** при кипячении в метаноле наблюдалось образование соединений **8a**, **b** (схема 7) с сохранением экзо(анти)-ориентированного атома брома, что явилось результатом последовательно протекающих реакций 1,2-дегидробромирования и нуклеофильного присоединения метоксид-иона к C=C связи винилсульфонильного фрагмента.

При обработке сульфона **3a** 3-х и 4-х кратным избытком метилата натрия также наблюдали обра-

зование метоксипроизводного 8а в качестве единственного продукта, однако, при нагревании сульфона 3b с тремя эквивалентами метилата натрия в запаянной ампуле при 90°С был получен норпинан 9 (схема 8), экзо-ориентация сульфонильной группы в котором подтверждается наличием синглетного сигнала эндо-ориентированного атома Н⁶ в спектре ЯМР ¹Н. Наблюдаемое превращение является результатом 1,2-дегидробромирования промежуточно образующегося соединения 8b с последующей эпимеризацией при атоме углерода, несущем сульфонильную группу. Данный результат не является неожиданным, так как ранее была показана термодинамическая предпочтительность экзо(анти)-ориентации сульфонильной группы в 6,7-дизамещенных бицикло[3.1.1]гептанах [12].

При действии на норпинаны **4a**, **b** трёх эквивалентов метилата натрия наблюдали образование сульфонилзамещённых трициклогептанов **10a**, **b** (схема 9), которые являются продуктами нуклеофильного присоединения метоксид-иона по





ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

R



R = H(a), Me(b).

двойной связи винилсульфонильного фрагмента промежуточно образующихся трициклогептанов 7a, b.

Большая чувствительность двойной связи к нуклеофильной атаке по сравнению с бициклобутановой С¹-С⁷ связью подтверждается квантово-химическими расчётами. Так, для трициклогептана 7а была проведена полная оптимизация молекулярной геометрии без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя CH₃OH в рамках модели поляризованного континуума РСМ [13]. Данные для учета растворителя (диэлектрическая проницаемость, радиус молекулы) взяты из источника [14]. Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитаны частоты нормальных колебаний; отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии. Данные по распределению электронной плотности для граничных орбиталей трициклогептана 7а были получены методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [13] и стандартного базисного набора 6-311G [15] из пакета прикладных программ Firefly [16]. Как показано на рисунке, НВМО, на которую направлена нуклеофильная атака, локализована на винильсульфонильном фрагменте (см. рисунок).

Соединение **10b** оказывается устойчивым к дальнейшей обработке метилатом натрия, вероятно, вследствие стерического экранирования метильным заместителем реакционного центра для нуклеофильной атаки по атому C^7 . При нагревании же соединения **4a** в запаянной ампуле до 90°С с четырьмя эквивалентами метилата натрия было получено диметоксипроизводное **11** (схема 10), что явилось результатом последовательно и парал-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

лельно протекающих реакций 1,2- и 1,3-элиминирования и дальнейшего нуклеофильного присоединения по двойной связи винилсульфонильного фрагмента и бициклобутановой связи C¹–C⁷. Экзоориентация сульфонильной группы в норпинане 11 подтверждается наличием синглетного сигнала в спектре ЯМР ¹Н, соответствующего эндо-ориентированному атому H⁶.

913

Все сульфоны 5–11 получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³С и ИК спектрами, а также данными элементного анализа.



Локализация низшей вакантной молекулярной орбитали (HBMO) в соединении **7a**.





Таким образом, 2-бромэтансульфобромид является удобным реагентом для получения диастереомерных 2-бромэтилсульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда, которые легко трансформируются в винилсульфонильные производные, вступающие в реакции нуклеофильного присоединения. Кроме того, в случае продуктов *син*-присоединения в результате 1,3-дегидробромирования могут быть получены 1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаны, для которых, помимо нуклеофильного присоединения по связи С=С, возможно присоединение и по С¹–С⁷ бициклобутановой связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С растворов соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре JEOL JNM-ЕСХ400 (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при обработке спектров использованы сигналы остаточных протонов (б 7.26 м.д.) и углеродных атомов (б 77.16 м.д.) дейтерохлороформа. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Элементные анализы выполнены на CHNSанализаторе Vario MICRO. Условия аналитической TCX: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – лёгкий петролейный эфир-диэтиловый эфир, 1:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Для колоночной хроматографии использовали оксид алюминия (II степень активности), элюент – лёгкий петролейный эфир-диэтиловый эфир, 2-3:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50.

Трицикло[$4.1.0.0^{2,7}$]гептан (**1a**) [17], 1-метилтрицикло[$4.1.0.0^{2,7}$]гептан (**1b**) [18] и 2-бромэтансульфонат натрия [6] получены по литературным данным. Чистота трициклогептанов **1a**, **b** по данным ГЖХ (40–80°С) составляла 97–98%.

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°С в реакционную смесь внесли 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°С, которую перегоняли повторно. Выход 17 г (67.5%), т.кип. 88-89°С (0.5 мм рт.ст.). ИК спектр, v. см⁻¹: 2950 сл. 1364 с (асимм. SO₂), 1153 о.с (симм. SO₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.75 т (2Н, J 8.0 Гш), 4.18 т (2Н, J 7.9 Гш), Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 21.7 (С²), 48.7 (С¹). Найдено, %: С 9.59; Н 1.58. С₂Н₄Вг₂О₂S. Вычислено, %: С 9.54; Н 1.60.

Реакция трициклогептанов 1а, b с 2-бромэтансульфобромидом (2) (общая методика). К раствору 10 ммоль одного из трициклогептанов 1а, b в 15 мл абсолютного CH_2Cl_2 , содержащего 0.5 г безводного Na_2CO_3 и охлажденного до 0°С, добавляли 2.52 г (10 ммоль) соединения 2. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 0°С, а затем при комнатной температуре, контролируя исчезновение сульфобромида по TCX. По завершении реакции растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами TCX и ЯМР ¹Н. Основные продукты выделяли колоночной хроматографией на Al_2O_3 и кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (3а). Выход 1.64 г (47.5%), т.пл. 112–113°С (СН₂Сl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2955 ср, 1454 ср, 1308 с (асимм. SO₂), 1290 с, 1137 о.с (симм. SO₂), 1025 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.71–1.80 м (1Н, эндо-Н³), 1.84–1.94 м (1Н, экзо-Н³), 1.99–2.11 м (2Н, эндо-H^{2,4}), 2.49–2.57 м (2Н, экзо-Н^{2,4}), 3.08 уш.д (2Н, H^{1,5}), 3.45 т (2Н, СН₂Вг, *J* 8.0 Гц), 3.65 т (2Н, СН₂SO₂, *J* 7.9 Гц), 4.10 с (1Н, *син*-Н⁷), 4.27

т (1Н, *экзо*-Н⁶, *J* 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 13.4 (С³), 20.6 (СН₂Вг), 25.0 (С^{2,4}), 48.7 (С^{1,5}), 51.2 (С⁷), 57.0 (СН₂SO₂), 57.9 (С⁶). Найдено, %: С 31.23; Н 4.06. С₉Н₁₄Вг₂О₂S. Вычислено, %: С 31.24; Н 4.08.

7-син-Бром-6-эндо-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (4а). Выход 1.03 г (29.7%), т.пл. 99–100°С (СН₂Сl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2951 ср, 1450 ср, 1304 с (асимм. SO₂), 1288 с, 1134 о.с (симм. SO₂), 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.75–1.84 м (2H, H³), 1.98–2.08 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.35–2.44 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.00 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.39 т (2H, CH₂Br, *J* 7.8 Гц), 3.40 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.7 Гц), 3.68 т (2H, CH₂SO₂, *J* 8.0 Гц), 4.41 т (1H, экзо-H⁶, *J* 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.5 (С³), 20.7 (СН₂Br), 21.6 (С^{2,4}), 45.2 (С^{1,5}), 48.6 (С⁷), 56.8 (С⁶), 57.2 (СН₂SO₂). Найдено, %: С 31.29; H 4.11. С₉H₁₄Br₂O₂S. Вычислено, %: С 31.24; H 4.08.

6-экзо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-эндо-метилбицикло[3.1.1]гептан (**3b**). Выход 2.54 г (70.5%), т.пл. 126–127°С (СН₂Сl₂– гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2963 ср. 1456 ср. 1308 с (асимм. SO₂), 1290 с, 1129 о.с (симм. SO₂), 1027 ср, 743 с, 681 с. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.45–1.55 м (1H, эндо-H³), 1.57–1.69 м (1H, экзо-H³), 1.92 с (3H, CH₃), 1.94–2.17 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.28–2.50 м (2Н, экзо-Н^{2,4}), 3.09 уш.д (2Н, Н^{1,5}), 3.44 т (2Н, СН₂Вг, J 7.9 Гц), 3.61 т (2H, CH₂SO₂, J 7.9 Гц), 4.59 т (1H, анти-H⁷, J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.3 (C³), 20.6 (CH₂Br), 23.8 (C^{2,4}), 23.8 (CH₃), 53.4 (C^{1,5}), 57.1 (CH₂SO₂), 57.8 (C⁷), 68.1 (С⁶). Найдено, %: С 33.39; Н 4.51. С₁₀Н₁₆Вг₂О₂S. Вычислено, %: C 33.35; H 4.48.

6-эндо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-экзо-метилбицикло[3.1.1]гептан (4b). Выход 0.29 г (8.0%), т.пл. 95–96°С (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2961 ср, 1450 ср, 1304 с (асимм. SO₂), 1288 с, 1134 о.с (симм. SO₂), 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.72–1.83 м (1H, эндо-H³), 1.87–1.96 м (1H, экзо-H³), 2.12 с (3H, CH₃), 2.10–2.27 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.38–2.58 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.90 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.40 т (2H, CH₂Br, *J* 8.0 Гц), 3.59 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.9 Гц), 3.85 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.7 (C³), 20.5 (CH₂Br), 25.2 (C^{2,4}), 29.0 (CH₃), 51.2 (C^{1,5}), 54.4 (C⁷), 57.2 (CH₂SO₂), 66.3 (C⁶). Найдено,

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

%: С 33.39; Н 4.51. С₁₀Н₁₆Вг₂О₂S. Вычислено, %: С 33.35; Н 4.48.

Реакции бициклогептанов 3a, b, 4a, b триэтиламином (обшая методика). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений 3а, b, 4a, b в 5 мл абсолютного бензола добавляли 0.069 ΜЛ (0.5 ммоль) триэтиламина в 2 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°С, выпавший осадок бромида триэтиламмония отфильтровывали, промывали 10 мл бензола. Бензольный раствор промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (5а). Выход 91 мг (68.6%), т.пл. 98–99°С (СН₂Сl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3091 cp, 2950 cp, 1648 cp (C=C), 1451 cp, 1311 c (асими, SO₂), 1291 с. 1142 о.с (сими, SO₂), 1041 ср. 746 с, 695 с. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.75–1.80 м (1H, эндо-H³), 1.86-1.97 м (1H, экзо-H³), 2.00–2.15 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.53–2.64 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.16 уш.д (2H, H^{1,5}), 4.11 с (1H, *син*-H⁷, *J* 5.7 Гц), 4.47 т (1H, экзо-H⁶, J 5.8 Гц), 6.57 д.д (1H, CH₂=, J 10.7, 1.8 Гц), 7.08 д.д (1Н, СН₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.60 д.д (1H, SO₂CH=, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 13.5 (C³), 25.1 (C^{2,4}), 49.3 (C^{1,5}), 51.8 (C⁷), 58.1 (С⁶), 130.5 (СН₂=), 137.2 (=СНSO₂). Найдено, %: С 40.71; Н 4.90. С₉Н₁₃ВгО₂S. Вычислено, %: С 40.77; H 4.94.

7-син-Бром-6-эндо-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (ба). Выход 86 мг (65.0%), т.пл. 81–82°С (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3090 ср, 2949 ср, 1647 ср (С=С), 1448 ср, 1310 с (асимм.SO₂), 1295 с, 1139 о.с (симм.SO₂), 1031 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.55–1.74 м (2H, H³), 1.78–1.98 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.15–2.34 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.93 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.40 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.7 Гц), 4.56 т (1H, экзо-H⁶, *J* 5.8 Гц), 6.56 д.д (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.06 д.д (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.65 д.д (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.5 (С³), 20.7 (С^{2,4}), 44.8 (С^{1,5}), 47.2 (С⁷), 55.4 (С⁶), 130.5 (CH₂=), 137.1 (=CHSO₂). Найдено, %: С 40.71; H 4.90. С₉H₁₃BrO₂S. Вычислено, %: С 40.77; H 4.94.

6-экзо-Бром-7-син-винилсульфонил-6эндо-метилбицикло[3.1.1]гептан (5b). Выход 94 мг (67.4%), т.пл. 74–75°С (СН₂Сl₂–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3092 ср, 2959 ср, 1644 ср (С=С), 1452 ср. 1314 с (асимм. SO₂), 1289 с. 1140 о.с (симм. SO₂), 1037 ср. 745 с. 680 с. Спектр ЯМР ¹Н. б. м.д.: 1.65–1.75 м (1Н. эндо-Н³). 1.80–1.90 м (1H, экзо-H³), 2.13 с (3H, CH₂), 2.01–2.21 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.30–2.49 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.91 уш.д (2H, H^{1,5}), 4.31 т (1H, анти-H⁷, J 5.7 Ги), 6.61 д.д (1H, CH₂=, J 10.7, 1.8 Гц), 7.10 д.д (1H, СH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.63 д.д (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 13.7 (С³), 25.2 $(C^{2,4})$, 29.5 (CH_2) , 51.9 $(C^{1,5})$, 54.3 (C^7) , 65.3 (C^6) , 129.9 (CH₂=), 138.0 (=CHSO₂). Найдено, %: С 43.06; Н 4.47. С₁₀Н₁₅ВгО₂S. Вычислено, %: С 43.02; H 5.42.

6-эндо-Бром-7-син-винилсульфонил-6экзо-метилбицикло[3.1.1]гептан (6b). Выход 94 мг (67.4%), т.пл. 74-75°С (СН₂Сl₂-гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3089 ср, 2956 ср, 1646 ср (С=С), 1453 ср. 1310 с (асимм.SO₂), 1290 с. 1135 о.с (симм.SO₂), 1040 ср. 740 с. 686 с. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.70–1.80 м (1Н, эндо-Н³), 1.83–1.94 м (1H, экзо-H³), 2.10 с (3H, CH₃), 2.08–2.24 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.34–2.54 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.86 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.92 т (1H, анти-H⁷, J 5.7 Гц), 6.57 д.д (1Н, СН2=, Ј 10.7, 1.8 Гц), 7.08 д.д (1Н, СН₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.60 д.д (1Н, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.8 (С³), 25.2 (C^{2,4}), 29.3 (CH₃), 51.4 (C^{1,5}), 54.3 (C⁷), 66.5 (C⁶), 130.8 (CH₂=), 138.9 (=CHSO₂). Найдено, %: С 43.06; Н 4.47. С10H15BrO2S. Вычислено, %: С 43.02; H 5.42.

Реакции бициклогептанов 3а, b, 4a, b с эквимольным количеством метилата натрия (общая методика). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений 3a, b, 4a, b в 10 мл абсолютного метанола добавляли 1 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°С, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии.

Реакция бициклогептанов За, b с 2-х кратным количеством метилата натрия (общая ме*тодика*). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **За**, **b** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 2 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч, после чего метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8а). Выход 96 мг (64.6%), т.пл. 68-69°С (СН₂Сl₂-гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2950 ср. 2858 ср. 1450 ср. 1335 с (асимм. SO₂), 1261 ср. 1215 ср. 1133 о.с (симм. SO₂), 1109 с, 1091 с, 1048 ср. 749 с, 660 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ. м.д.: 1.70–1.80 м (1Н. эндо-H³), 1.83–1.94 м (1Н. экзо-H³), 2.00–2.08 м (2Н, эндо-H^{2,4}), 2.52–2.59 м (2Н, экзо-Н^{2,4}), 2.98 уш.с (2Н, Н^{1,5}), 3.38с (3Н, CH₃O), 3.16 т (2H, CH₂SO₂, J 5.4 Гц), 3.80 т (2H, СH₂O, J 5.1 Гц), 4.09 с (1H, син-H⁷), 4.38 т (1H, экзо-Н⁶, J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 13.9 (C³), 23.7 (C^{2,4}), 41.2 (C^{1,5}), 51.3 (CH₂SO₂), 57.9 (C⁷), 58.8 (CH₃O), 59.6 (CH₂O), 63.2 (C⁶). Найдено, %: С 40.43; Н 5.76. С₁₀Н₁₇ВгО₃S. Вычислено, %: С 40.41; H 5.77.

6-экзо-Бром-6-эндо-метил-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8b). Выход 121 мг (78.0%), т.пл. 139-140°С (СН₂Сl₂гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 2950 ср, 1453 ср, 1330 с (асимм. SO₂), 1267 ср. 1210 ср. 1139 о.с (симм. SO₂), 1110 с, 1093 с, 1059 ср. 745 с, 659 ср. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.34–1.49 м (1Н, эндо-Н³), 1.53– 1.64 м (1Н, экзо-Н³), 1.92 с (3Н, СН₃), 1.93–2.15 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.24–2.43 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.06 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.21 с (3H, CH₃O), 3.56 т (2H, СН₂SO₂, J 4.8 Гц), 3.75 т (2Н, СН₂O, J 4.9 Гц), 4.56 т (1Н, анти-Н⁷, J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 12.2 (C³), 22.8 (C^{2,4}), 23.8 (CH₂), 52.3 (C^{1,5}), 57.2 (CH₃O), 57.3 (CH₂SO₂), 58.0 (C⁷), 65.5 (CH₂O), 67.8 (С⁶). Найдено, %: С 42.49; Н 6.17. С₁₁Н₁₉ВгО₃S. Вычислено, %: С 42.45; Н 6.15.

Реакции бициклогептанов 4a, b с 2-х кратным количеством метилата натрия (общая меmoduka). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений 4a, b в 10 мл абсолютного метанола добавляли

2 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°С, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 15 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

1-(Винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (7а). Выход 66 мг (72.0%), т.пл. 55–56°С (эфир–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3090 сл, 2950 ср, 1642 ср (С=С), 1485 ср, 1450 ср, 1331 с (асимм. SO₂), 1210 ср, 1140 о.с (симм. SO₂), 1120 ср, 755 с, 661 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.21–1.48 м (2H, H⁴), 1.50–1.64 м (4H, H^{3,5}), 2.78 т (1H, H⁷, *J* 3.0 Гц), 3.29 уш.с (2H, H^{2,6}), 6.49 д.д (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.01 д.д (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.61 д.д (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 19.6 (С^{3,5}), 20.1 (С⁴), 21.8 (С⁷), 30.4 (С¹), 49.0 (С^{2,6}), 130.3 (CH₂=), 136.8 (=CHSO₂). Найдено, %: С 58.70; H 6.54. С₉H₁₂O₂S. Вычислено, %: С 58.67; H 6.56.

1-Винилсульфонил-7-метилтрицикло-[4.1.0.0^{2,7}]гептан (7b). Выход 70 мг (70.8%), т.пл. 49–50°С (эфир-гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3093 сл, 2950 ср, 1643 ср (С=С), 1487 ср, 1454 ср, 1334 с (асимм. SO₂), 1215 ср, 1143 о.с (симм. SO₂), 1122 ср, 760 с, 665 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.20–1.46 м (2H, H⁴), 1.47–1.60 м (4H, H^{3,5}), 1.91 с (3H, CH₃), 3.09 уш.с (2H, H^{2,6}), 6.48 д.д (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 6.91 д.д (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.59 д.д (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.1 (CH₃), 19.8 (C^{3,5}), 20.1 (C⁴), 27.5 (C⁷), 30.5 (C¹), 49.4 (C^{2,6}), 130.3 (CH₂=), 136.7 (=CHSO₂). Найдено, %: С 60.60; H 7.14. С₁₀Н₁₄O₂S. Вычислено, %: С 60.58; H 7.12.

Реакция бициклогептанов За, b с 3-х кратным количеством метилата натрия (общая меmoduка). К раствору 1 ммоль одного из соединений За, b в 10 мл абсолютного метанола добавляли 6 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь запаивали в ампулу и нагревали при 90°С в течение 2 ч. После окончания нагрева ампулу вскрывали, метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в 20 мл CH₂Cl₂ и промывали водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель от-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

гоняли на роторном испарителе и получали кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8а). Выход 180 мг (60.5%).

7-Метилен-6-экзо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9). Выход 145 мг (63.0%), т.пл. 94–95°С (эфир–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3095 ср, 2950 ср, 1660 ср, 1451 ср, 1332 с (асимм. SO₂), 1266 ср, 1211 ср, 1133 о.с (симм. SO₂), 1117 c, 1090 c, 1059 cp, 890 cp, 749 c, 661 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.37-1.44 м (1Н, эндо-H³), 1.50–1.60 м (1Н, экзо-H³), 1.91–2.12 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.19–2.34 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.01 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.24 с (3H, CH₃O), 3.56 с (1H, эндо-Н⁶), 3.61 т (2H, CH₂SO₂, J 4.9 Гц), 3.78 т (2H, СН₂О, J 5.0 Гц), 5.09 с (2H, CH₂=). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 12.5 (С³), 23.1 (С^{2,4}), 53.0 (С^{1,5}), 58.5 (CH₂SO₂), 58.1 (C⁶), 59.4 (CH₃O), 65.5 (CH₂O), 115.6 (CH₂=), 130.1 (С⁷). Найдено, %: С 57.34; Н 7.81. C₁₁H₁₈O₃S. Вычислено, %: С 57.36; Н 7.88.

Реакция бициклогептанов 4а, b с 3-х кратным количеством метилата натрия (общая меmoduka). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений 4а, b в 10 мл абсолютного метанола добавляли 3 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при кипячении, после чего 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 кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

1-(2-Метоксиэтилсульфонил)трицикло-[**4.1.0.0**^{2,7}]гептан (**10а**). Выход 81 мг (74.9%), т.пл. 48–49°С (эфир–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3095 сл, 2856 ср, 1451 ср, 1332 с (асимм. SO₂), 1212 ср, 1142 о.с (симм. SO₂), 1120 ср, 1091 с, 1058 ср, 890 ср, 665 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.32–1.51 м (2H, H⁴), 1.65–1.76 м (4H, H^{3,5}), 2.21 т (1H, H⁷, *J* 3.0 Гц), 3.20 с (3H, CH₃O), 3.27 уш.с (2H, H^{2,6}), 3.65 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.1 Гц), 3.88 т (2H, CH₂O, *J* 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 20.1 (С^{3,5}), 21.1 (C⁴), 22.3 (C⁷), 44.4 (C¹), 47.5 (C^{2,6}), 53.3 (CH₂SO₂), 58.8 (CH₃O), 59.7 (CH₂O). Найдено, %: С 55.59; Н 7.44. С₁₀Н₁₆O₃S. Вычислено, %: С 55.53; Н 7.46.

7-Метил-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (10b). Выход 79 мг (68.7%), т.пл. 52–53°С (эфир–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3098 сл, 2859 ср, 1460 ср, 1335 с (асимм. SO₂), 1210 ср, 1146 о.с (симм. SO₂), 1121 ср, 1091 с, 1058 ср, 890 ср, 665 ср. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.34–1.50 м (2H, H⁴), 1.55 с (3H, CH₃), 1.67–1.75 м (4H, H^{3,5}), 3.22 с (3H, CH₃O), 3.24 уш.с (2H, H^{2,6}), 3.71 т (2H, CH₂O, *J* 5.2 Гц), 3.58 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 20.3 (С^{3,5}), 21.0 (С⁴), 21.9 (CH₃), 27.5 (С⁷), 44.8 (С¹), 47.5 (С^{2,6}), 52.7 (CH₂SO₂), 58.2 (CH₃O), 59.8 (CH₂O). Найдено, %: С 57.39; Н 7.85. С₁₁Н₁₈O₃S. Вычислено, %: С 57.36; Н 7.88.

Реакция бициклогептанов 3а, b, 4a, b с 4-х кратным количеством метилата натрия (общая методика). К раствору 0.5 ммоль одного из соединений 3a, b, 4a, b в 10 мл абсолютного метанола добавляли 4 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°С в течение 10 ч, после чего ампулу вскрывали, 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 кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (8а). Выход 91 мг (61.3%).

6-Метилен-7-*анти***-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (9).** Выход 81 мг (70.4%).

7-Метил-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (10b). Выход 75 мг (65.2%).

7-син-Метокси-6-*экзо***-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан (11).** Выход 81 мг (65.3%), т.пл. 48–49°С (эфир–гексан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3095 ср, 2950 ср, 1450 ср, 1330 с (асимм. SO₂), 1262 ср, 1204 ср, 1130 о.с (симм. SO₂), 1115 с, 1095 с, 1060 ср, 883 ср, 744 с, 657 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.50–1.62 м (1H, эндо-H³), 1.65–1.76 м (1H, экзо-H³), 1.80–1.90 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.03– 2.14 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.07 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.28 с (3H, CH₃O), 3.20 т (2H, CH₂O, *J* 5.1 Гц), 3.79 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.1 Гц), 3.36 с (3H, CH₃O), 3.35 с (1H, эндо-H⁶), 4.32 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 14.3 (C³), 23.0 (C^{2,4}), 40.8 (C^{1,5}), 53.3 (CH₂SO₂), 55.8 (CH₃O), 66.0 (C⁶), 58.8 (CH₃O), 59.6 (CH₂O), 73.2 (C⁷). Найдено, %: C 53.22; H 8.11. С₁₁H₂₀O₄S. Вычислено, %: C 53.20; H 8.12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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. *Tetrahed*ron 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
- 5. Васин В.А., Кострюков С.Г., Романова Э.В., Болушева И.Ю., Разин В.В. *ЖОрХ*. **1996**, *32*, 1701–1708.
- 6. Синт. орг. преп. 1949, 2, 124.
- Васин В.А., Болушева И.Ю., Черняева Л.А., Сурмина Л.С., Зефиров Н.С. ЖОрХ. 1990, 26, 1509–1515.
- 8. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Зефиров Н.С. *ЖОрХ*. **1994**, *30*, 680–685.
- Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Болушева И.Ю., Зефиров Н.С. ЖОрХ. 1994, 30, 1351–1359.
- 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.]
- 11. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ*. **1996**, *32*, 59–64.
- 12. Васин В.А., Болушева И.Ю., Кострюков С.Г., Разин В.В. *ЖОрХ*. **1993**, *29*, 1349–1357.
- 13. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.

- 14. https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html.
- Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724–728. doi 10.1063/1.1674902
- 16. Granovsky A.A., Firefly v. 8.0, http://classic.chem. msu.su/gran/firefly/index.html.
- Gassman P.G., Richmond G.D. J. Am. Chem. Soc.
 1970, 92, 2090–2096. doi 10.1021/ja00710a049
- Closs G.L., Closs L.E. J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 2022–2023. doi 10.1021/ja00896a032

About Reaction of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane and 1-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with 2-Bromoethanesulfonyl Bromide

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 November 14, 2019; revised November 25, 2019; accepted December 7, 2019

2-Bromoethanesulfonyl bromide reacts with tricyclo[$4.1.0.0^{2,7}$]heptane and 1-methyltricyclo[$4.1.0.0^{2,7}$]heptane by a radical mechanism affording the products with norpinic structure as a result of both *anti*- and *syn*-addition to the central C¹–C⁷ bicyclobutane bond. The obtained adducts under treatment with triethylamine undergo 1,2-dehydrobromination leading to the vinyl sulfones of the bicyclo[3.1.1]heptane row. When treated with sodium methylate, the products of *anti*- and *syn*-addition undergo 1,2- and 1,3-dehydrobromination and nucleophilic addition depending on the molar ratio of the reactants and the structure of the starting substrates.

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