

УДК 547.598 : 544.433.3

**О РЕАКЦИИ АЛЛИЛСУЛЬФОНОВ С ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ГЕПТАНОМ  
И 1-ФЕНИЛТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ГЕПТАНОМ**

© 2013 г.

**В.А. Васин<sup>1</sup>, Д.Ю. Коровин<sup>1</sup>, Н.В. Сомов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Мордовский госуниверситет им. Н.П. Огарёва, Саранск<sup>2</sup>Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

orgchem@mrsu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Показано, что аллил(фенил)- и аллил(метил)сульфоны с электрооакцепторным заместителем у винильного атома C<sup>2</sup> при кипячении в бензоле, толуоле или 1,2-дихлорэтано в присутствии пероксида бензоила присоединяются *анти*-селективно по центральной бициклобутановой связи C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептана и 1-фенилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептана с гомолитическим разрывом связи аллильный углерод – сера и образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры с *эндо*-ориентированной фенил- или метилсульфонильной группой. Обсуждены механизм реакции и строение аддуктов.

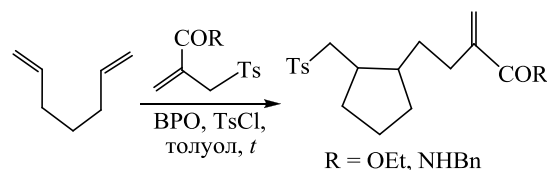
**Ключевые слова:** аллилсульфон, гомолиз, радикальное присоединение, сульфонилазамещенные норпинаны, бицикло[3.1.1]гептан, трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан, РСА.

**Введение**

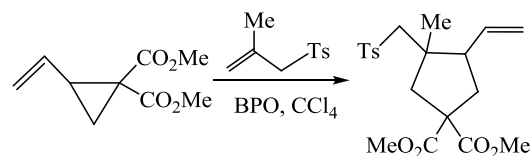
Радикальные реакции аллилсульфонов в настоящее время широко используются в синтетической органической химии. В частности, они находят применение при модификации природных биологически активных веществ и получении их аналогов, таких как углеводы [1, 2], алкалоиды [3], и других соединений сложного строения [4, 5].

Впервые о возможности гомолитического разрыва связи углерод – сера в аллилсульфонах сообщалось в работе [6], где была обнаружена возможность 1,3-перегруппировки  $\alpha$ -металлил(*n*-толил)сульфона в кротил(*n*-толил)сульфон в течение нескольких дней при хранении. Позже появилось много примеров схожих превращений в условиях радикального инициирования, преимущественно пероксидом бензоила (ВРО). В работе [7] был предложен механизм 1,3-перегруппировки, в котором ключевыми стадиями выступают разрыв связи C-S и последующая атака сульфонильного радикала на терминальный C-атом кратной связи C=C другой молекулы аллилсульфона с одновременным высвобождением такого же радикала. Схожие принципы трансформации были использованы также для внутримолекулярной циклизации аллилсульфонов с дополнительной связью C=C в углеродной цепи, вовлекаемой в процесс присоединения [8–11].

В работах [12, 13] сообщалось об успешном применении аллилсульфонов в реакциях присоединения – циклизации 1,6-диенов:

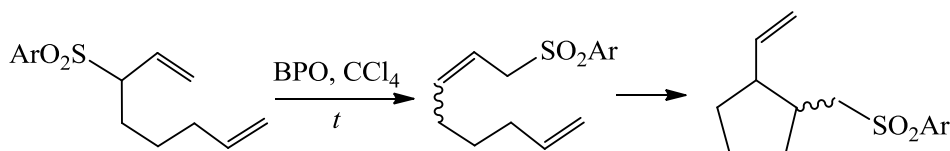


В этом случае в качестве дополнительного источника сульфонильных радикалов, участвующих в тандемном процессе, служил тозилхлорид. Подобный же подход был использован для создания пятичленного карбоцикла в реакциях присоединения ряда аллилсульфонов к производным винилциклопропана, где наблюдались перегруппировки, сопровождающиеся



разрывом трехчленного карбоцикла [14]:

В работах [15, 16] было показано, что некоторые аллил(арил)сульфоны в условиях радикального инициирования вступают во взаимодействие с терминальными алкенами и алкина-



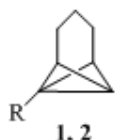
ми и образуют с ними моноаддукты. Авторы отмечают, что алкены с неконцевой связью C=C в реакциях присоединения не участвуют. Кроме того, определенные ограничения накладываются на природу заместителя в аллилсульфоне при атоме C<sup>2</sup>: в реакцию вступали лишь соединения с электроноакцепторной (CO<sub>2</sub>Me, CN, SO<sub>2</sub>Ar) группой и не реагировали с электронодонорным (Me, SAr) заместителем и H-атомом. Попытка введения в реакции с терминальными алкенами аллил(метил)-сульфона, содержащего у атома C<sup>2</sup> метоксикарбонильный заместитель, привела к образованию только продуктов димеризации самого сульфона.

Учитывая, что центральная связь C–C в бицикло[1.1.0]бутанах по строению и своим свойствам во многом напоминает π-связь в алкенах, можно было предположить возможность вовлечения соединений этого класса, в частности углеводородов **1** и **2**, в реакции с аллилсульфонами. В пользу такого предположения свидетельствовали также данные о радикальном присоединении к этим соединениям других сульфонирующих реагентов: галогенангидридов, тио- и селеноэфиров, арен- и метансульфоцианатов, с которыми получены аддукты состава 1 : 1 бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры [17].

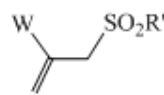
Цель настоящей работы – изучение реакций трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов **1** и **2** с аллил(фенил)- и аллил(метил)сульфонами **3а-д**, **4а-в** в условиях радикального инициирования, выделение и идентификация продуктов присоединения.

Реакции трициклогептана **1** с эквимольными количествами соединений **3а-г**, **4а** или **4в** проводили при кипячении в бензоле, толуоле или 1,2-дихлорэтане с каталитической добавкой пероксида бензоила в течение 16–36 ч (табл. 1). При этом были получены продукты присоединения по связи C<sup>1</sup>–C<sup>7</sup> – норпинаны **8а-г**, **9а** и **9в**, выделенные в индивидуальном виде флэш-хроматографией на силикагеле и/или кристаллизацией с выходами 28–45% (схема 2). УФ-облучение в кварцевых пробирках при 20°C эквимольных количеств трициклогептана **1** с сульфонами **3а** и **3б** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 32 ч привело лишь к следовым количествам соответствующих норпинанов **8а** и **8б**. Аналогичная термическая реакция углеводорода **2** с соединениями **3а-в**, **4а** и **4б** привела к образованию моноаддуктов **10а-в**, **11а** и **11б** с несколько большими выходами (38–55%). Аллилсульфон **3д**, в отличие от сульфонов **3а-г**, **4а** и **4б**, не реагировал с соединениями **1** и **2** ни в условиях фотолиза, ни в условиях термического инициирования.

Строение соединений **8а-г**, **9а**, **9в**, **10а-в**, **11а** и **11б** подтверждается данными ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии. Для соединений **9в**, **10б** проводились дополнительные исследования с использованием 1D и 2D методик ЯМР (DEPT, <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H HETCOR, <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY, <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H HMQC). Продукты **8б**, **10б**, **11а** и **11в** охарактеризованы также данными масс-спектрометрии. Определение конфигурации соединений **8** и **9** проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов H<sup>6</sup> и H<sup>7</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H с



1, 2



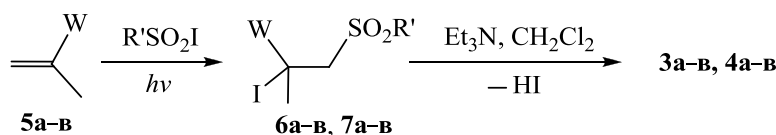
3а - д, 4а - в

R = H (**1**), Ph (**2**); R' = Ph (**3**), Me (**4**)

Здесь и далее: W = CO<sub>2</sub>Me (**а**), CN (**б**), CONHPh (**в**), Ph (**г**), H (**д**)

### Обсуждение результатов

Аллилсульфоны **3а-в**, **4а-в** были получены нами в две стадии, исходя из алкенов **5а-в**, которые вначале вводились в реакцию с бензол- и метансульфоидидами. Затем продукты присоединения **6а-в**, **7а-в** подвергались дегидрированию при действии избытка триэтиламина в безводном дихлорметане при 20°C [16], схема 1. Соединения **3г** [18] и **3д** [19] получены по литературным методикам.



R' = Ph (**6**), Me (**7**)

Схема 1

учетом известных структурно-спектральных корреляций в ряду 6,7-дизамещенных норпинанов [20]. Так, триплетный сигнал протона в области 3.51–3.68 м.д. с *J* 6.0 Гц при C-атоме, несущем сульфонильную группу, указывает на ее *анти*-ориентацию. С другой стороны, наблюдение триплетного сигнала в интервале 2.05–2.13 м.д. (из-за спин-спинового взаимодействия с соседней группой CH<sub>2</sub>) протона при C-атоме, несущем аллильную группу, свидетельствует о

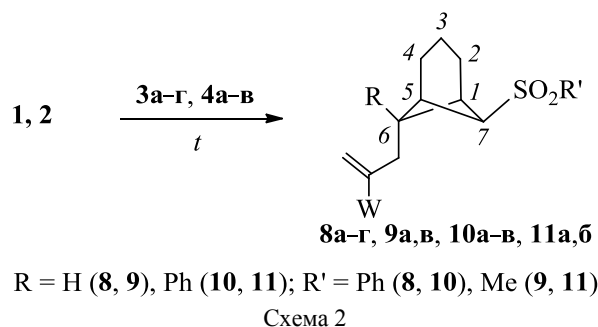
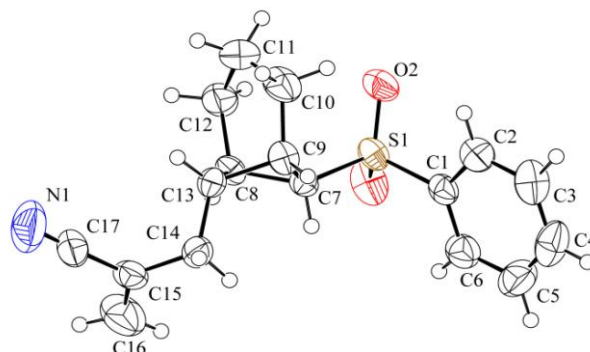


Таблица 1

**Условия проведения и выходы продуктов термических реакций трициклопептанов 1, 2 с аллилсульфонами 3, 4 в присутствии ВРО**

Трициклопептан	Сульфон	Растворитель и время реакции	Аддукт	Выход, %
1	3а	Бензол, 24 ч	8а	40
	3б	Бензол, 28 ч	8б	48
	3в	1,2-Дихлорэтан, 32 ч	8в	34
	3г	Бензол, 36 ч	8г	30
	3д	Бензол или толуол, 48 ч	–	–
	4а	Толуол, 26 ч	9а	37
	4в	1,2-Дихлорэтан, 34 ч	9в	28
2	3а	–	10а	50
	3б	Толуол, 20 ч	10б	55
	3в	Толуол, 24 ч	10в	38
	3д	1,2-Дихлорэтан, 30 ч	–	–
	4а	Толуол, 48 ч	11а	44
	4б	Толуол, 22 ч	11б	48

Рис. Пространственное строение соединения **8б** по данным РСА

*эндо*-ориентации этого протона; *анти*-ориентация геминального с сульфогруппой протона в соединениях **10** и **11** подтверждается проявлением в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  его триплетного сигнала при 3.85–4.20 м.д.

*экзо*-Расположение аллильной группы в соединениях **10** и **11** связывается нами с величиной химического сдвига *эндо*-протона  $\text{H}^3$  (~0.51–0.63 м.д.), попадающего в область экранирующего влияния *эндо*-ориентированного фенильного кольца [21, 22]. Кроме того, для норпинанов **10в** и **11б** были получены двухмерные спектры ЯМР  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  NOESY, в которых наблюдаются кросс-пики *эндо*- $\text{H}^{2,4}$  ( $\delta_{\text{H}}$  1.96 м.д.) – *орто*- $\text{H}_{\text{аром}}$  ( $\delta_{\text{H}}$  6.96 м.д.),  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.83 м.д.) –  $\text{H}^7$  ( $\delta_{\text{H}}$  4.20 м.д.) для соединения **10в** и *эндо*- $\text{H}^{2,4}$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.00 м.д.) – *орто*- $\text{H}_{\text{аром}}$  ( $\delta_{\text{H}}$  7.02 м.д.),  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.69 м.д.) –  $\text{H}^7$  ( $\delta_{\text{H}}$  3.92 м.д.) для со-

единения **11б**. Соотнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **10в** и **11б** проводили с использованием данных спектров DEPT,  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HETCOR,  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$  HMBSC. Однозначное подтверждение строения соединения **8б** получено нами методом РСА (рисунок, табл. 2).

Таким образом, можно констатировать, что реакции трициклопептанов **1, 2** с сульфонами **3а-г, 4а-в** по регио- и стереоселективности присоединения подобны другим изученным ранее реакциям их сульфонирования. Во всех случаях интермедиат выступает 6-норпинанильный радикал **A**, образующийся при строго *эндо*-направленной атаке сульфонильного радикала на узловой С-атом (для соединения **2** – на менее замещенный) трициклопептанового субстрата [23]. Далее радикал **A** стереоселективно присоединяется к терминальному С-атому аллиль-

ного соединения **3** или **4**, что приводит к углеводородцентрированному радикалу **Б**. Выброс сульфонильного радикала интермедиатом **Б** воссоздает аллильную систему в составе норпинанового производного **8–11** (схема 3).

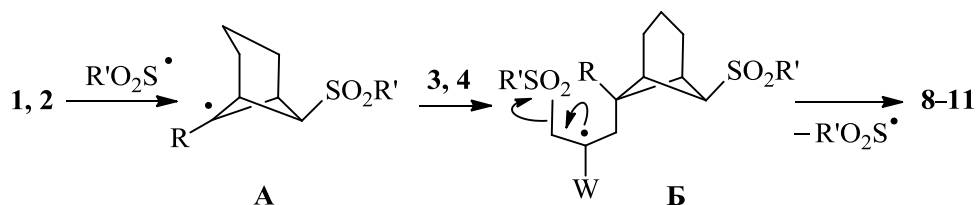


Схема 3

Преимущественное образование *анти*-аддукта связано, по-видимому, со стерическим фактором – экранированием триметиленовым мостиком подхода реагента к реакционному центру радикала **A**.

То, что углеводороды **1** и **2**, в отличие от алкенов, реагируют по пути присоединения – отщепления не только с аллил(фенил)сульфоном, но и с аллил(метил)сульфоном, по нашему мнению, связано с большей химической активностью в радикальных процессах центральной бициклобутановой связи C–C, по сравнению с олефиновой π-связью.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C растворов соединений в CDCl<sub>3</sub> записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (399.8 и 100.5 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 на фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе VarioMICRO. Масс-спектры получены прямым вводом на спектрометре KONIK MS Q12 с квадрупольным детектором при ионизации электронным ударом 70 eV. Аналитическую ТСХ проводили на адсорбенте Sorbfil, элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат 3 : 1, проявление в иодной камере или УФ-светом. Для флэш-хроматографии на сухой колонке использовали силикагель L 5/40, элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат 4:1:1. Трициклогептаны **1** [24] и **2** [25] получали по известным литературным методикам.

**Реакция трициклогептанов 1 и 2 с аллилсульфонами 3, 4. Общая методика.** Раствор 5 ммоль трициклогептана **1, 2** и 5 ммоль одного из аллилсульфонов **3, 4** в 30 мл соответствующего растворителя (см. табл. 1), кипятили в атмосфере сухого аргона в течение 15–30 ч, добавляя порциями по 60 мг (0.25 ммоль) ВРО каждые 4–6 ч до

завершения реакции (контроль методом ТСХ). Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Целевые продукты, представляющие собой бесцветные кристаллические вещества, выделяли флэш-хроматографией на силикагеле и/или

кристаллизацией.

**6-экзо-[(2'-Метоксикарбонил)пропен-2-ил]-7-син-фенилсульфонилбицикло[3.1.1]гептан 8а.** Выход 0.67 г (40%), т. пл. 97–98°C (ацетон–петролейный эфир). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 571 сл, 613 оч. с, 694 сл, 721 ср, 1092 сл, 1146 с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1192 сл, 1231 сл, 1285 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1447 сл, 1636 сл, 1725 с (C=O), 2948 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.81–1.92 м (3H, *эндо*-H<sup>3</sup> и *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.00–2.04 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 2.06 т (*J* 7.8 Гц, H<sup>7</sup>), 2.43–2.47 м (4H, H<sup>1,5</sup> и CH<sub>2</sub>C=), 2.59–2.65 (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 3.59 т (1H, *J* 5.9 Гц, H<sup>6</sup>), 3.70 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 5.42 д (1H, *J* 0.9 Гц), 6.16 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 7.53–7.57 м (2H), 7.61–7.65 (1H), 7.85–7.88 (2H), H<sub>аром</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.3, 24.7, 32.0, 39.9, 41.7, 52.1, 60.8, 125.6, 127.5, 129.4, 133.4, 138.6, 140.7, 167.5. Найдено, %: С 64.91, Н 6.61, S 9.64. С<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 64.64, Н 6.63, S 9.59.

**7-син-Фенилсульфонил-6-экзо-[(2'-циано)пропен-2-ил]бицикло-[3.1.1]гептан 8б.** Выход 0.72 г (48%), т. пл. 115–116°C (ацетон–бензол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 513 сл, 613 с, 691 ср, 721 ср, 756 сл, 957 ср, 1088 ср, 1150 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1285 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1447 ср, 2218 сл (CN), 2924 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.80–1.88 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.90–1.96 м (2H, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 1.99–2.07 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 2.13 т (1H, *J* 7.9 Гц, H<sup>7</sup>), 2.39 д (2H, *J* 7.9 Гц, CH<sub>2</sub>C=), 2.51 уш. д (2H, H<sup>1,5</sup>), 2.60–2.67 (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 3.51 т (1H, *J* 5.9 Гц, H<sup>6</sup>); 5.67 уш. с (1H), 5.86 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 7.54–7.58 м (2H), 7.62–7.66 м (1H), 7.85–7.87 м (2H), H<sub>аром</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.1, 24.5, 34.9, 39.6, 41.6, 60.5, 118.4, 121.3, 127.5, 129.5, 131.5, 133.6, 140.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 302 (0.6) [M+H], 301 (0.7) [M]<sup>+</sup>, 160 (74), 159 (33), 143 (51), 132 (61), 91 (51), 78 (34), 77 (100). Найдено, %: С 67.48, Н 6.38, N 4.46, S 10.68. С<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 67.74, Н 6.35, N 4.65, S 10.64.

**6-экзо-[(2'-Фениламинокарбонил)пропен-2-ил]-7-син-фенилсульфонилбицикло[3.1.1]гептан 8в.** Выход 0.67 г (34%), т. пл. 116–117°C (этанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 613 оч. с, 687 ср,

721 ср, 760 ср, 914 сл, 1088 сл, 1142 с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1242 сл, 1281 ср ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1311 ср, 1439 с, 1535 оч. с, 1601 ср, 1678 ср (C=O), 2939 сл, 3371 ср (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.79–1.91 м (3H, *эндо*-H<sup>3</sup> и *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 1.97–2.05 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 2.09 т (1H, *J* 7.8 Гц, H<sup>6</sup>), 2.47 уш. д (2H, *J* 5.4 Гц, H<sup>1,5</sup>), 2.51 д (2H, *J* 7.8 Гц, CH<sub>2</sub>C=), 2.56–2.65 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 3.62 т (1H, *J* 5.9 Гц, H<sup>7</sup>); 5.28 уш. с (1H), 5.68 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 7.09–7.13 м (1H), 7.29–7.33 м (2H), 7.50–7.56 м (4H), 7.61–7.64 м (1H), 7.85–7.87 м (2H), H<sub>аром</sub>; 7.70 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.2, 24.7, 32.6, 39.8, 41.9, 60.8, 118.0, 120.1, 124.7, 127.5, 129.1, 129.4, 133.5, 137.7, 140.7, 144.7, 166.8. Найдено, %: C 70.12, H 6.40, N 3.53, S 8.14. C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 69.84, H 6.37, N 3.54, S 8.11.

**6-экзо-[(2'-Фенил)пропен-2-ил]-7-син-фенилсульфонилбицикло[3.1.1]гептан 8г.** Выход 0.53 г (30%), т. пл. 113–114°C (CHCl<sub>3</sub>–петролейный эфир). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 617 с, 691 ср, 721 ср, 775 сл, 907 ср, 1088 ср, 1146 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1285 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1304 ср, 1331 ср, 1443 ср, 2928 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.74–1.87 м (3H, *эндо*-H<sup>3</sup> и *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 1.95–2.02 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 2.05 т (1H, *J* 7.7 Гц, H<sup>7</sup>), 2.51 уш. д (2H, *J* 5.3 Гц, H<sup>1,5</sup>), 2.57–2.67 м (4H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.62 д (2H, *J* 7.7 Гц, CH<sub>2</sub>C=), 3.61 т (1H, *J* 5.8 Гц, H<sup>6</sup>); 4.9 с (1H), 5.27 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 7.26–7.33 м (5H), 7.54–7.58 м (2H), 7.62–7.66 м (1H), 7.87–7.89 м (2H), H<sub>аром</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.3, 24.7, 35.6, 39.8, 41.9, 60.9, 113.0, 126.1, 127.5, 127.7, 128.5, 129.4, 133.4, 140.8, 141.2, 146.5. Найдено, %: C 74.67, H 6.89, S 9.06. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 74.96, H 6.86, S 9.10.

**7-син-Метилсульфонил-6-экзо-[(2'-метоксикарбонил)пропен-2-ил]бицикло[3.1.1]гептан 9а.** Выход 0.50 г (37%), т. пл. 93–94°C (ацетон–петролейный эфир). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 482 сл, 552 ср, 563 сл, 752 ср, 968 ср, 1134 с, 1154 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1188 ср, 1219 ср, 1281 оч. с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1335 ср, 1443 ср, 1721 с (C=O), 2870 сл, 2951 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.74–1.90 м (4H, H<sup>3</sup> и *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.05 т (1H, *J* 8.0 Гц), 2.41–2.48 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.54 д (2H, *J* 8.0 Гц, CH<sub>2</sub>C=), 2.59 уш. д (2H, *J* 5.7 Гц, H<sup>1,5</sup>), 2.79 с (3H, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 3.63 т (1H, *J* 5.9 Гц), 3.75 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 5.50 с (1H), 6.20 с (1H), H<sub>олеф</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.1, 24.2, 32.1, 40.3, 41.5, 41.6, 52.1, 58.8, 125.8, 138.6, 167.5. Найдено, %: C 57.56, H 7.43, S 11.72. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 57.33, H 7.40, S 11.77.

**7-син-Метилсульфонил-6-экзо-[(2'-фениламинокарбонил)пропен-2-ил]бицикло[3.1.1]гептан 9в.** Выход 0.47 г (28%), т. пл. 133–134°C (метанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 559 ср, 752 ср, 768 ср, 949 ср, 1134 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1284 ср ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1315 с, 1431 с, 1493 ср, 1535 с, 1597 ср,

1620 ср, 1659 с (C=O), 2939 сл, 2958 сл, 3371 ср (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.77–1.93 м (4H, H<sup>3</sup> и *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.11 т (1H, *J* 7.9 Гц), 2.44–2.51 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.64–2.67 м (4H, CH<sub>2</sub>C= и H<sup>1,5</sup>), 2.81 с (3H, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 3.68 т (1H, *J* 6.0 Гц); 5.39 с (1H), 5.73 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 7.12–7.16 м (1H), 7.32–7.37 м (2H), 7.54–7.56 м (2H), H<sub>аром</sub>; 7.60 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.1, 24.3, 32.8, 40.3, 41.69, 41.71, 58.8, 118.2, 120.1, 124.8, 129.3, 137.7, 144.9, 166.8. Найдено, %: C 69.12, H 6.92, N 4.22, S 9.58. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 68.84, H 6.95, N 4.20, S 9.62.

**6-экзо-[(2'-Метоксикарбонил)пропен-2-ил]-6-фенил-7-син-фенилсульфонилбицикло[3.1.1]гептан 10а.** Выход 1.02 г (50%), т. пл. 129–130°C (ацетон–петролейный эфир). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 540 ср, 617 с, 691 ср, 721 с, 756 ср, 949 ср, 1084 ср, 1142 с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1200 ср, 1289 ср, 1304 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1439 ср, 1725 оч. с (C=O), 2940 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.49–0.61 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.51–1.60 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 1.93–1.99 м (2H, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.52–2.59 (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.67 с (2H, CH<sub>2</sub>C=), 2.88 уш. д (2H, *J* 3.1 Гц H<sup>1,5</sup>), 3.36 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.11 т (1H, *J* 5.6 Гц); 4.68 с (1H), 6.00 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 6.88–6.90 м (2H), 7.16–7.20 м (1H), 7.24–7.27 м (2H), 7.57–7.61 м (2H), 7.63–7.67 м (1H), 7.95–7.97 м (2H), H<sub>аром</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.8, 22.1, 41.0, 44.5, 49.3, 51.8, 59.9, 126.1, 126.9, 127.7, 127.9, 129.3, 129.4, 133.4, 136.0, 141.0, 141.4, 167.9. Найдено, %: C 70.50, H 6.35, S 7.83. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 70.22, H 6.38, S 7.81.

**6-эндо-Фенил-7-син-фенилсульфонил-6-[(2'-циано)пропен-2-ил]бицикло[3.1.1]гептан 10б.** Выход 1.04 г (55%), т. пл. 174–175°C (этанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 540 сл, 610 с, 644 сл, 721 ср, 760 сл, 961 сл, 1088 сл, 1146 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1304 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1447 ср, 2222 сл (CN), 2924 сл, 2951 ср. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.55–0.68 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.56–1.65 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 2.00–2.06 м (2H, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.56 с (2H, CH<sub>2</sub>C=), 2.57–2.65 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 3.13 уш. д (2H, *J* 3.8 Гц H<sup>1,5</sup>), 3.85 т (1H, *J* 5.7 Гц, H<sup>7</sup>); 5.00 с (1H), 5.62 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 6.99–7.01 м (2H), 7.21–7.25 м (1H), 7.29–7.32 м (2H), 7.57–7.61 м (2H), 7.64–7.68 м (1H), 7.92–7.94 м (2H), H<sub>аром</sub>. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.74, 22.0, 44.3, 44.6, 49.1, 60.0, 118.8, 119.1, 126.6, 126.7, 127.6, 128.3, 129.6, 133.7, 134.6, 140.2, 140.6. Найдено, %: C 72.89, H 6.12, N 3.73, S 8.52. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 73.18, H 6.14, N 3.71, S 8.49.

**6-эндо-Фенил-6-[(2'-фениламинокарбонил)пропен-2-ил]-7-син-фенилсульфонилбицикло[3.1.1]гептан 10в.** Выход 0.90 г (38%), т. пл. 207–208°C (метанол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 610 ср, 687 ср, 718 ср, 752 с, 934 ср, 1088 ср, 1142 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1242 ср, 1285 ср ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>),

Таблица 2

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения **8б**

Параметр	Значение
Формула	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S
Молекулярная масса, а.е.м.	301.39
Внешний вид	Бесцветные пластины
Размеры кристалла, мм	0.2267×0.2119×0.0462
Тип решетки	Ромбический
Пр. гр.	<i>Pbca</i>
Число формульных единиц Z	8
<i>a</i> , Å	11.5836 (4)
<i>b</i> , Å	8.0608 (2)
<i>c</i> , Å	33.5333 (9)
Объем ячейки <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3131.11(16)
Плотность <i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.279
Коэффициент поглощения $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.211
<i>F</i> (000)	1280
Излучение	Mo <i>K<math>\alpha</math></i> ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Область съемки	$-13 \leq h \leq 13; -9 \leq k \leq 9; -39 \leq l \leq 39$
Количество рефлексов всего/независимых/ <i>c</i> >2 $\sigma$ <i>F</i>	26833/2668/2424
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0431
Тип/область сканирования по $\theta$ , град	$\omega/3.31-24.71$
<i>S</i> по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.206
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> ( <i>F</i> ) = 0.0508, <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) = 0.0994
<i>R</i> (весь массив)	<i>R</i> ( <i>F</i> ) = 0.0586, <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) = 0.1027
Остаточная электронная плотность (min/max), eÅ <sup>-3</sup>	-0.239/0.245

1319 ср, 1439 с, 1536 с, 1601 с, 1678 ср, 1624 ср, 1663 с (C=O), 2936 ср, 2963 ср, 3368 ср (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.50–0.63 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.52–1.61 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 1.96 т (2H, *J* 12.1 Гц, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.52–2.60 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.83 с (2H, CH<sub>2</sub>C=), 2.96 уш. д (2H, *J* 5.7 Гц, H<sup>1,5</sup>), 4.20 т (1H, *J* 5.7 Гц, H<sup>7</sup>); 4.73 с (1H), 5.51 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 6.95–6.97 м (2H), 7.08–7.12 м (1H), 7.14–7.19 м (2H, H<sub>аром.</sub> и NH), 7.25–7.30 м (6H), 7.52–7.57 м (2H), 7.60–7.65 м (1H), 7.95–7.98 м (2H), H<sub>аром.</sub> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.7 (C<sup>3</sup>), 22.1 (C<sup>2,4</sup>), 42.0 (CH<sub>2</sub>C=), 44.9 (C<sup>1,5</sup>), 49.1 (C<sup>6</sup>), 59.6 (C<sup>7</sup>); 120.0, 121.2, 124.5, 126.2, 126.7, 128.00, 127.6, 129.0, 129.4, 133.3, 137.7, 140.7, 141.6, 142.6, C<sub>аром.</sub> и C<sub>олеф</sub>; 166.7 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 471 (1) [M]<sup>+</sup>, 330 (68), 237 (44), 209 (36), 141 (32), 129 (34), 128 (36), 91 (100), 77 (56). Найдено, %: C 74.16, H 6.23, N 2.96, S 6.83. C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 73.86, H 6.20, N 2.97, S 6.80.

**7-син-Метилсульфонил-6-экзо-[(2'-метоксикарбонил)пропен-2-ил]-6-фенилбицикло-[3.1.1]гептан 11а.** Выход 0.77 г (44%), т. пл. 103–104°C (ацетон–петролейный эфир). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 563 сл, 706 ср, 756 сл, 953 ср, 1134 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1203 сл, 1257 сл, 1273 с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1288 ср, 1454 ср, 1724 с (C=O), 2947 ср, 2962 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.45–0.57 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.37–1.46 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 1.92 т

(2H, *J* 12.4 Гц, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.35–2.43 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.77 с (2H, CH<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 2.90 с (3H, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 3.02 уш. д (2H, *J* 4.5 Гц, H<sup>1,5</sup>), 3.60 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.17 т (1H, *J* 5.8 Гц, H<sup>7</sup>); 4.75 с (1H), 6.05 с (1H), H<sub>олеф</sub>; 6.90–6.92 м (2H), 7.16–7.18 м (1H), 7.24–7.28 м (2H), H<sub>аром.</sub> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.6, 21.6, 41.2, 41.9, 44.3, 49.4, 52.1, 58.0, 126.1, 126.8, 127.9, 129.5, 135.8, 141.3, 168.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 348 (0.1) [M]<sup>+</sup>, 316 (4), 269 (28), 236 (58), 209 (40), 169 (45), 141 (37), 129 (44), 128 (45), 115 (40), 91 (100). Найдено, %: C 65.75, H 6.97, S 9.16. C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 65.49, H 6.94, S 9.20.

**7-син-Метилсульфонил-6-эндо-фенил-6-[(2'-циано)пропен-2-ил]бицикло[3.1.1]гептан 11б.** Выход 0.76 г (48%), т. пл. 177–178°C (ацетон–бензол). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 540 сл, 559 ср, 710 ср, 745 ср, 965 ср, 1142 оч. с ( $\nu_s$  SO<sub>2</sub>), 1300 оч. с ( $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>), 1454 сл, 2222 сл (CN), 2940 ср, 2967 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.52–0.64 м (1H, *эндо*-H<sup>3</sup>), 1.42–1.51 м (1H, *экзо*-H<sup>3</sup>), 1.97–2.03 м (2H, *эндо*-H<sup>2,4</sup>), 2.41–2.49 м (2H, *экзо*-H<sup>2,4</sup>), 2.69 с (2H, CH<sub>2</sub>C=), 2.93 с (3H, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 3.29 уш. д (2H, *J* 5.8 Гц, H<sup>1,5</sup>), 3.92 т (1H, *J* 5.9 Гц, H<sup>7</sup>), 5.04 уш. с (1H, =CH), 5.70 с (1H, =CH), 7.01–7.04 м (2H, *орто*-H<sub>аром.</sub>), 7.22–7.26 м (1H, *пара*-H<sub>аром.</sub>), 7.30–7.34 м (2H, *мета*-H<sub>аром.</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.5 (C<sup>3</sup>), 21.5 (C<sup>2,4</sup>), 42.0 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), 44.2 (C<sup>1,5</sup>), 44.3 (CH<sub>2</sub>C=), 49.3

(C<sup>6</sup>), 57.9 (C<sup>7</sup>); 118.6, 119.4, 126.5, 126.7, 128.3, 134.8, C<sub>аром</sub> и C<sub>олеф</sub>; 140.11 (CN). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 317 (1), 316 (3), 315 (9) [M]<sup>+</sup>, 314 (10) [M-H], 236 (38), 235 (41), 208 (64), 207 (45), 196 (25), 195 (18), 169 (36), 141 (41), 129 (48), 128 (49), 115 (55), 91 (100). Найдено, %: C 68.81, H 6.74, N 4.42, S 10.21. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 68.54, H 6.71, N 4.44, S 10.17.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 86.** Эксперимент выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S (графитовый монохроматор, CCD детектор SAPHIRE III) при температуре 293 К. Определение параметров ячейки и измерение интенсивностей дифракционных отражений произведено с использованием пакета программ CrysAlisPro [26]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [27]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по *F*<sup>2</sup> в анизотропном для неводородных атомов приближении в комплексе программ SHELX-97 [28], WinGX [29]. Все атомы водорода локализованы из разностной электронной плотности и уточнены изотропно. Координаты атомов и тепловые параметры могут быть получены у авторов.

### Заключение

Предложен и реализован простой способ получения неизвестных ранее аллилзамещенных норпинанов в реакциях гомолитического сульфонирования углеводородов трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>] гептанового ряда по центральной связи C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> с использованием аллил(фенил)- и аллил(метил)-сульфонов. Такие норпинаны представляют интерес в качестве удобных предшественников сложных полициклических и каркасных соединений, а также моделей для структурно-спектральных исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 14.В37.21.0254).*

### Список литературы

1. Lesueur C., Nougier R., Bertrand M.P., Hoffmann P., Mesmaeker A. // *Tetrahedron*. 1994. V. 50. № 18. P. 5369–5380.
2. Guyader F., Quiclet-Sire B., Seguin S., Zard S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 31. P. 7410–7411.
3. Koreeda M., Wang Ya., Zhang L. // *Org. Lett.*

2002. V. 4. № 19. P. 3329–3332.

4. Nougier R., Gastaldi S., Stien D., Bertrand M., Renaud P. // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. № 17. P. 3371–3374.

5. Ueno Y., Aoki S., Okawara M. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980. № 15. P. 683–684.

6. Bickart P., Carson F.W., Jacobus J., Miller E.G., Mislow K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. № 18. P. 4869–4876.

7. Knight D.J., Lin P., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1987. P. 2707–2713.

8. Smith T.A., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1989. № 2. P. 313–317.

9. Smith T.A., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1989. № 2. P. 319–325.

10. Harvey I.W., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1993. № 2. P. 185–190.

11. Harvey I.W., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1993. № 2. P. 191–196.

12. Chuang C.-P. // *Synlett*. 1990. V. 9. P. 527–528.

13. Chuang C.-P. // *Tetrahedron*. 1991. V. 47. № 29. P. 5425–5426.

14. Chuang C.-P., Hou Sh.-Sh., Wu R.-R. // *Synth. Comm.* 1992. V. 22. № 3. P. 3939–3944.

15. Harvey I.W., Phillips E.D., Whitham G.H. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. № 6. P. 481–482.

16. Harvey I.W., Phillips E.D., Whitham G.H. // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. № 18. P. 6493–6508.

17. Васин В.А., Кострюков С.Г. // *Совр. проблемы орг. химии / Сб. статей. СПбГУ*, 1998. Т. 12. С. 60–78.

18. Harwood L.M., Julia M., Le Thuillier G. // *Tetrahedron*. 1980. V. 36. № 17. P. 2483–2487.

19. Sun X., Wang L., Zhang Yo. // *Synth. Commun.* 1998. V. 28. № 10. P. 1785–1791.

20. Wiberg K.B., Hess B.A. // *J. Org. Chem.* 1966. V. 31. № 7. P. 2250–2254.

21. Васин В.А., Романова Е.В., Кострюков С.Г., Разин В.В. // *Журн. орг. химии*. 1999. Т. 35. Вып. 8. С. 1189–1195.

22. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. // *Журн. орг. химии*. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 59–64.

23. Васин В.А. // *Журн. орг. химии*. 1995. Т. 31. Вып. 9. С. 1393–1407.

24. Разин В.В., Еременко М.В., Оглоблин К.А. // *Журн. орг. химии*. 1978. Т. 14. Вып. 5. С. 973–979.

25. Разин В.В., Задонская Н.Ю., Алексеев А.Г., Макарычев Ю.А. // *Журн. орг. химии*. 1992. Т. 28. Вып. 5. С. 972–976.

26. Oxford Diffraction Ltd (version 1.171.36.21, release 14-08-2012 CrysAlis171.NET).

27. Clark R.C., Reid J.S. // *Acta Cryst.* 1995. A. V. 51. P. 887–897.

28. Sheldrick G.M. Programs SHELXS97 (crystal structure solution) and SHELXL97 (crystal structure refinement). University of Gottingen, Germany, 1997.

29. Farrugia L.J. // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. Part 4. P. 837–838.

**REACTION OF ALLYL SULFONES WITH TRICYCLO[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]HEPTANE  
AND 1-PHENYLTRICYCLO[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]HEPTANE***V.A. Vasin, D.Yu. Korovin, N.V. Somov*

Allyl(phenyl)- and allyl(methyl)sulfones with electron-withdrawing substituent at vinyl atom C<sup>2</sup> under refluxing in benzene, toluene or 1,2-dichloroethane in the presence of benzoyl peroxide add to the central bicyclobutane C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> bond of tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane and 1-phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes with homolytic cleavage of the allylic carbon-sulfur bond and form monoadducts with tricyclo[3.1.1]heptane (norpinic) structure containing an *endo*-oriented phenyl- or methylsulfonyl group. The reaction mechanism and the structure of the adducts are discussed.

*Keywords:* allyl sulfone, homolysis, radical addition, sulfonyl-substituted norpinanes, bicyclo[3.1.1]heptane, tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane, X-ray analysis.