

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ Н.П. ОГАРЁВА»

На правах рукописи



Мастерова Юлия Юрьевна

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЁННЫХ
СУЛЬФОНОВ БИЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНОВОГО РЯДА**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент
Кострюков Сергей Геннадьевич

Саранск 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Реакции гомолитического сульфонирования в органическом синтезе (литературный обзор).....	13
1.1 Галогенангидриды сульфокислот как источники сульфонильных радикалов.....	14
1.2 Тιο- и селеносульфонаты как источники сульфонильных радикалов.....	23
1.3 Сульфонилгидразиды как источники сульфонильных радикалов.....	27
1.4 Сульфиновая кислота и её соли как источники сульфонильных радикалов.....	38
ГЛАВА 2. Обсуждение результатов.....	48
2.1 Синтез исходных соединений.....	48
2.2 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (фенилэтинил)сульфонов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0 ^{2,7}]гептанам.....	50
2.3 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонилэтинил)силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0 ^{2,7}]гептанам.....	56
2.4 Превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов 6b , 10a	61
2.5 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонил)диазенов к трицикло[4.1.0.0 ^{2,7}]гептану.....	64
2.6 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения 2-бромэтансульфобромида к 1-Х-трицикло[4.1.0.0 ^{2,7}]гептанам.....	69
2.7 Превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов 31 , 32	74
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....	82

3.1. Синтез соединений и их характеристики.....	82
3.2. Рентгеноструктурное исследование.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Сульфоны являются важным классом серасодержащих органических синтонов и применяются в синтезе многих природных и биологически активных молекул [1–13]. Широкое использование сульфонов в синтезе обусловлено сильным электроноакцепторным влиянием сульфонильной группы, что позволяет проводить депротонирование соседнего углеродного атома и вводить полученные стабилизированные карбанионы в разнообразные трансформации [2, 4]. С другой стороны, сульфонильная группа может быть легко и в мягких условиях удалена восстановительным десульфонилированием [14]. Несмотря на то, что сульфоны принадлежат к синтетически доступным соединениям, в последние годы наблюдается значительный рост количества публикаций, посвящённых синтезу сульфопроизводных с помощью реакций гомолитического сульфонирования как ненасыщенных, так и напряжённых циклических углеводородов.

Анализ литературных данных показывает, что удобным способом введения сульфонильной группы являются реакции радикального сульфонирования. В настоящее время изучено большое количество таких реакций с участием различных сульфопроизводных и непредельных соединений. Так, ретроспективный поиск в библиографической базе Scopus по ключевому термину «sulfonyl radical» выдаёт более 400 результатов за последние 10 лет. Чаще всего в качестве сульфонирующих реагентов используются сульфонилгалогениды, тогда как об использовании для этих целей, например, ацетиленовых сульфонов и диазосульфонов имеются единичные упоминания. Реакции гомолитического сульфонирования проводятся в мягких условиях и характеризуются хорошей совместимостью с присутствием других функциональных групп.

Несомненный интерес в качестве объектов исследования представляют производные трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана, обладающие уникальным строением и необычными химическими свойствами, в частности, высокой склонностью к

раскрытию центральной бициклобутановой связи C–C под действием радикальных реагентов. Ожидается, что высокая реакционная способность трициклогептановых субстратов по отношению сульфонильным радикалам, генерированным из различных сульфопроизводных, позволит получать новые функционально-замещённые сульфоны бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда. Высокая реакционная способность и значительный синтетический потенциал норпинанилсульфонов обусловлены акцепторным свойством сульфогруппы, которая эффективно стабилизирует α -карбанион, образующийся при действии оснований и участвующий в дальнейших превращениях, например, в реакциях элиминирования и внутримолекулярной циклизации. Сульфонилзамещённые норпинаны, являющиеся сравнительно малоизученными соединениями, представляют интерес в качестве синтетических аналогов биологически активных природных терпенов пинанового ряда и строительных блоков в многостадийных синтезах полициклических структур. Известно, что многие природные терпены пинанового ряда обладают широким спектром биологической активности: проявляют противогистаминное, ранозаживляющее, антимикробное, иммуномодулирующее [15] и противоопухолевое [16–18] действие, демонстрируют значительную ингибиторную активность в отношении ряда протеин-тирозинфосфатаз, в частности, цитоплазматической фосфатазы РТР1В [19], что является перспективным направлением поиска новых лекарственных средств для терапии сахарного диабета 2-го типа. Эффективность биологического действия соединений пинанового ряда, как правило, повышается при их химической модификации.

Сформированная в последние годы на кафедре органической химии Мордовского государственного университета бициклобутановая стратегия целенаправленного синтеза норпинановых соединений, основанная на регио- и стереоселективном раскрытии центральной связи C–C в относительно доступных производных бицикло[1.1.0]бутана – трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанах, оказывается одним из действенных инструментов создания норпинанового углеродного остова. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в указанном направлении,

необходимы дополнительные исследования по поиску новых реагентов и условий реакций для получения неизвестных ранее производных норпинана, которые далее могут быть применены как строительные блоки в многостадийных синтезах сложных веществ, в том числе, проявляющих и биологическую активность.

Цель исследования состояла в изучении возможности прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда в реакциях свободнорадикального присоединения и получения на этой основе новых функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда с исследованием возможности их дальнейшей трансформации.

Для осуществления поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подобраны и синтезированы исходные соединения – 1-Х-замещённые трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаны, а также сульфонирующие реагенты – (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфоны, (арилсульфонилэтинил)силаны, 2-бромэтансульфобромид.

2. Проведены реакции сульфонирующих реагентов с трициклогептанами, выделены и охарактеризованы соответствующие аддукты – сульфоны бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда, изучена регио- и стереохимия присоединения.

3. Отработаны методики для различных направлений функционализации полученных сульфонилзамещённых норпинанов с вовлечением в данные превращения этинильного, диазенильного и 2-бромэтильного фрагментов.

Научная новизна и практическая значимость работы

– впервые изучены регио-, стереохимия и механизм реакций присоединения (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфонов, (арилсульфонилэтинил)силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам, выделены и охарактеризованы сульфонилзамещённые *син*- и *анти*-аддукты бицикло[3.1.1]гептановой структуры;

- осуществлена дальнейшая функционализация норпинанилсульфонов с этинильным фрагментом, при этом получены кетоны и дикетоны, а также новая система 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5;
- изучены превращения аддуктов с диазенилсульфонами, приводящие к сульфонилзамещённым бицикло[3.1.1]гептанонам-6 и их фенилгидразонам;
- впервые в качестве реагента гомолитического сульфонирования был использован 2-бромэтансульфобромид и изучены регио-, стереохимия и механизм его присоединения к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам;
- показано, что продукты присоединения 2-бромэтансульфобромиды могут быть превращены в винилсульфоны бицикло[3.1.1]- и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда;
- для винилсульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда изучены реакции нуклеофильного присоединения;
- для 7-бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана изучено конкурентное нуклеофильное присоединение к двойной и центральной бициклобутановой связи и показана более высокая реакционная способность винилсульфонильного фрагмента;
- сформулированы принципы отнесения конфигурации атомов C⁶ и C⁷ сульфонилзамещённых бицикло[3.1.1]гептанов и родственных соединений на основе сравнительного анализа их спектров ЯМР ¹H и ¹³C.
- в процессе выполнения диссертационной работы получено, выделено и охарактеризовано 67 новых соединений.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационного исследования были использованы методы классической синтетической органической химии. Для характеристики и подтверждения строения новых полученных соединений применены инструментальные методы исследования (ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА).

Положения, выносимые на защиту

1. Возможность использования (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфонов, (арилсульфонилэтинил)силанов и 2-бромэтансульфобромида в качестве сульфонирующих реагентов для производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана.
2. Влияние заместителя у атома C¹ трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановой системы на регио- и стереохимию присоединения сульфонирующих реагентов.
3. Новое направление реагирования диазенилсульфонов с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном с сохранением диазенильного фрагмента в продукте реакции.
4. Необычная внутримолекулярная конденсация Кневенагеля, приводящая к неизвестной ранее системе 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5.
5. Использование аддуктов 2-бромэтансульфобромида для синтеза винилсульфонов бицикло[3.1.1]- и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда.
6. Сходство и различие в поведении аддуктов 2-бромэтансульфобромида в реакциях с различными основаниями и нуклеофилами.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов разделения и установления строения синтезированных продуктов, их согласованностью с литературными данными.

Исследования, проведённые в рамках диссертационной работы, опираются на результаты опубликованных ранее работ учёных, представленных в списке цитируемой литературы.

Основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту, представлены в статьях, опубликованных в журналах, входящих в

рекомендованный перечень научных изданий ВАК РФ, и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях.

Апробация работы

Основные положения работы опубликованы в тезисах Международных и Всероссийских конференций и статьях, в том числе, статьях в Журнале Органической химии, входящем в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская молодёжная конференция-школа, посвящённая 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (2010 г, Санкт-Петербург); XIII Молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (2010 г, Новосибирск); V Международный симпозиум «Химия алифатических diazo-соединений: достижения и перспективы», посвящённый 100-летию со дня рождения профессора И.А. Дьяконова / The 5th International Symposium «The Chemistry of Aliphatic Diazo Compounds: Advances and Outlook» (2011 г, Санкт-Петербург); XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (2020 г, Нижний Новгород, 2020).

Личный вклад

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, обработке и интерпретации их спектральных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, анализе полученных результатов и подготовке материалов к публикации.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 12 печатных работах, из них 7 – статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, в том числе, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Vasin, V.A. Reactions of (phenyethynyl)sulfones with tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes / V.A. Vasin, **Yu.Yu. Masterova**, V.V. Razin, N.V. Somov // Canadian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol.91. – №6. – P. 465–471.

2. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.3. – С. 456–463.

3. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазенами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.4. – С. 522–529.

4. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(арилсульфонилэтинил)силанами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова**, Д.Ю. Коровин // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.4. – С. 530–537.

5. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с (фенилэтинил)сульфонами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.5. – С. 679–684.

6. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.5. – С. 685–692.

7. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана и 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.6. – С. 909–919.

8. Васин, В.А. О продуктах радикального присоединения некоторых (фенилэтинил)сульфонов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану / В.А. Васин, **Ю.Ю. Мас-**

терова, В.В. Разин // Всероссийская молодёжная конференция-школа, посвящённая 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 53.

9. **Мастерова, Ю.Ю.** О продуктах фотоприсоединения (фенилэтинил)-сульфонов к углеводородам трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда / **Ю.Ю. Мастерова, В.А. Васин** // XIII Молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». Тезисы докладов. – Новосибирск, 2010. – С. 55.

10. **Masterova, Yu.Yu.** About reaction of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with phenylazo aryl sulfones / **Yu.Yu. Masterova, V.A. Vasin** // The 5th International Symposium “The Chemistry of Aliphatic Diazo Compounds: Advances and Outlook”. Abstracts. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 82.

11. **Коровин, Д.Ю.** О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(тозилэтинил)силаном / **Д.Ю. Коровин, Ю.Ю. Мастерова, С.Г. Кострюков** // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2020. – С. 115.

12. **Мастерова, Ю.Ю.** О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / **Ю.Ю. Мастерова, С.Г. Кострюков** // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2020. – С. 136.

Структура и объём работы

Диссертационная работа содержит 141 страницу, включая 6 рисунков и 1 таблицу, и состоит из трёх глав. В первой главе представлен аналитический обзор по реакциям и реагентам гомолитического сульфонирования в органическом синтезе. Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. В третьей главе приведены описания экспериментальных методик и характеристики полученных веществ. Рукопись завершается выводами и библиографией, содержащей 169 источников

Соответствие диссертации паспорту специальности

Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне и методам исследования соответствуют п. 1. «Выделение и очистка новых соединений», п.2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования» и п.10 «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений» паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия (химические науки).

ГЛАВА 1. Реакции гомолитического сульфонирования в органическом синтезе (литературный обзор)

Химия сульфонов привлекает большое внимание исследователей в связи с их практической значимостью, биологической активностью и широкими синтетическими возможностями [1–13]. В частности, сульфоны широко используются в синтезе биологически активных соединений [5, 8]. Сульфоны принадлежат к синтетически доступным соединениям, при этом реакции гомолитического сульфонирования непредельных углеводородов являются одними из наиболее важных [3]. Сульфонильные радикалы являются универсальными интермедиатами, которые могут быть использованы в качестве как входящих, так и уходящих групп. Благодаря их способности к дальнейшей фрагментации они также находят применение как источник алкильных радикалов, в основном, перфторалкильных радикалов [20]. В последние годы наблюдается всплеск количества публикаций, посвященных синтезу сульфонов с помощью радикальных реакций с участием разнообразных сульфонильных производных, при этом имеются примеры трёх- и даже четырёх компонентных реакций, позволяющих из относительно простых исходных соединений получать циклические молекулы в одну стадию.

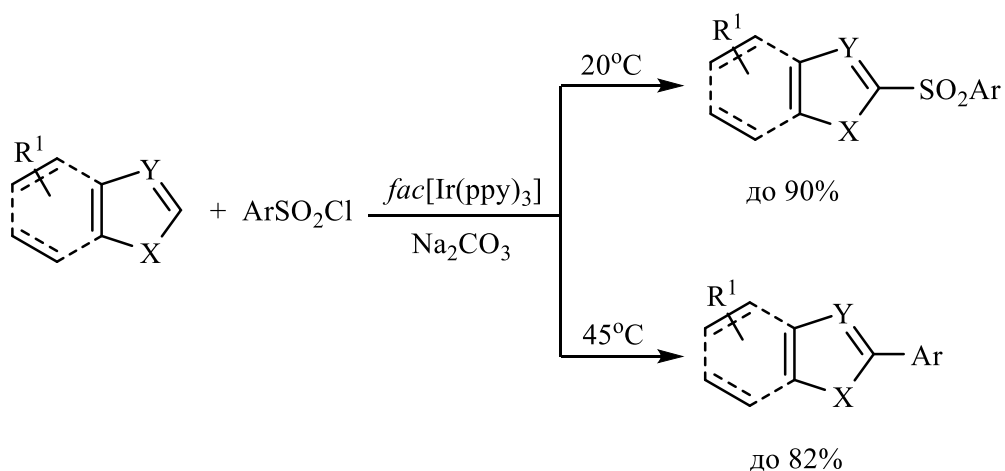
В соответствии с целью настоящего исследования в представленном литературном обзоре будет проведена некоторая систематизация и дан краткий анализ публикаций последних лет, посвящённых применению сульфонильных радикалов в органическом синтезе. В каждом из разделов обзора обсуждаются соответствующие сульфопроизводные, используемые как источники сульфонильных радикалов: галогенангидриды сульфокислот; тио- и селеносульфонаты; сульфогидразиды; сульффиновая кислота и её соли.

1.1 Галогенангидриды сульфокислот как источники сульфонильных радикалов

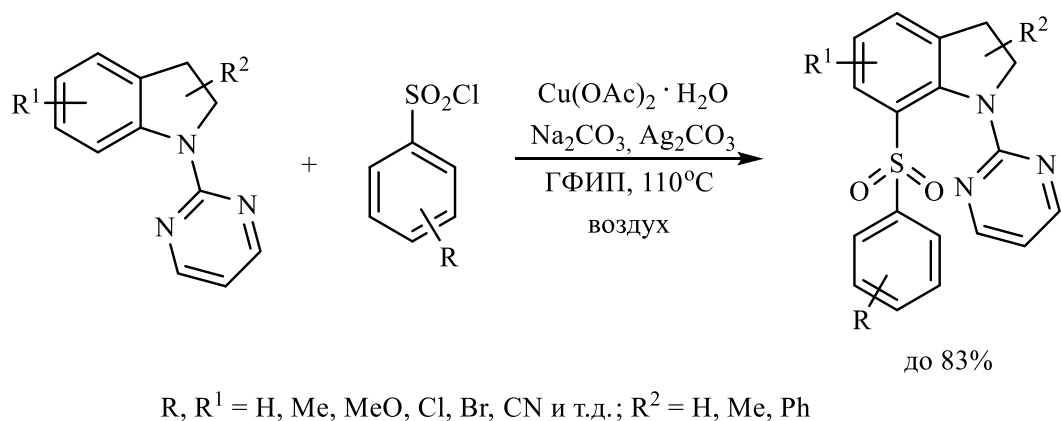
Наиболее широко в качестве источников сульфонильных радикалов применяются галогенангидриды арен- и алкансульфокислот. Гомолитический разрыв связи галоген–сера может быть спонтанным или инициироваться УФ облучением, термолизом, различными источниками радикалов [21]. В настоящее время широкое применение находит метод генерирования сульфонильных радикалов из сульфонилхлоридов под действием фоторедокс-систем, на основе комплексов рутения или иридия при облучении видимым светом [22]. В этом разделе будут рассмотрены, в основном, реакции сульфонилхлоридов с соединениями, содержащими кратные углерод–углеродные связи, опубликованные в последние 5 лет.

В настоящее время интерес к использованию сульфонилхлоридов как реагентов сульфонирования обусловлен разработкой различных способов инициирования реакций.

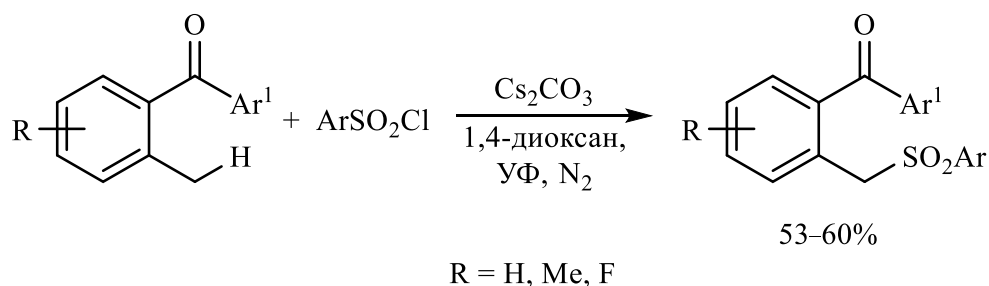
Так, арилсульфохлориды также позволяют эффективно проводить сульфонирование/арилирование гетероциклов с высокими выходами в фотокаталитическом процессе при облучении видимым светом. Сульфонирование осуществляется при комнатной температуре, в то время как арилирование – при повышенной [23].



Zhi и др [24] сообщили о прямом Cu-катализируемом сульфонировании индолинов. Процесс представляет собой эффективный региоселективный путь к C⁷-функционализированным индолинам и характеризуется хорошими выходами.

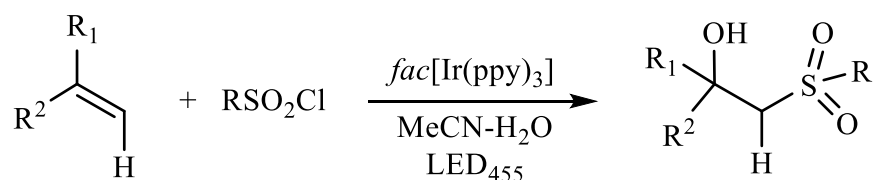


В работе [25] показана возможность сульфонирования бензильного положения арил(*o*-толил)кетонов. Предполагается, что в реакции участвуют енолы, генерируемые *in situ* из арил(*o*-толил)кетонов при УФ облучении.



Зачастую сульфонилхлориды выступают как реагенты, позволяющие в определённых условиях проводить не только сульфонирование, но и дополнительную функционализацию субстратов.

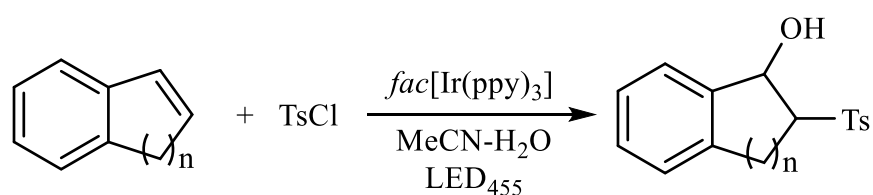
Так, предложен способ получения β -гидроксисульфонов из соответствующих стиролов и сульфонилхлоридов [26]. Реакция осуществляется в присутствии воды и фотокатализатора при облучении видимым светом в мягких условиях и протекает по механизму, подобному радикальному присоединению с переносом атома (ATRA).



до 97%

R = Me, Ar, Nh; R¹ = H, Me; R² = Ar, Nh

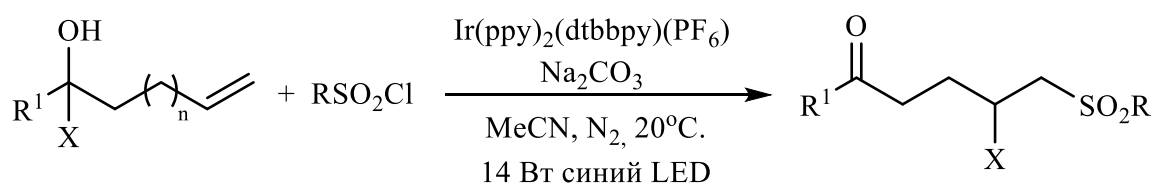
В случае циклических алкенов процесс характеризуется высокой стереоселективностью.



n = 1 - 66%, транс/цис = 95/5

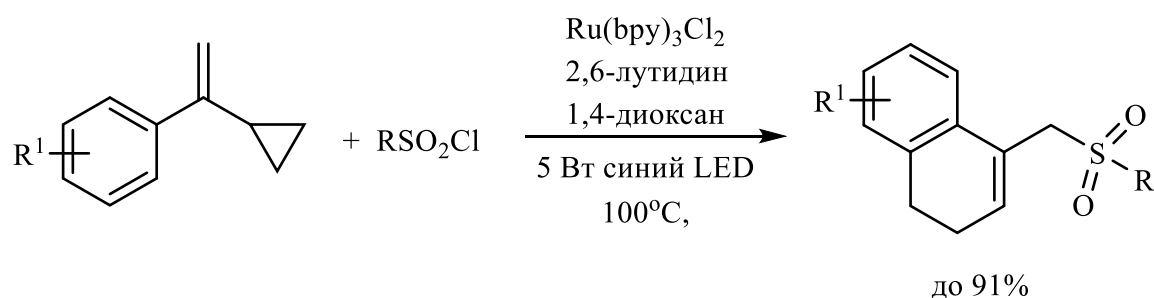
n = 2 - 88%, транс/цис = 90/10

Tang и др. [27] осуществили каталитическое вицинальное гетероарил-/оксиминосальфонирование по двойной неактивированной связи в условиях облучения видимым светом. Присоединение сульфонильного радикала к алкену вызывает внутримолекулярную миграцию гетероарил-/оксиминогруппы с разрывом C–C связи. Процесс характеризуется хорошими выходами и протекает в мягких условиях, возможно проведение реакции в присутствии других функциональных групп.

R = Alk, Ar; R¹ = Het, имино; n = 1, 3

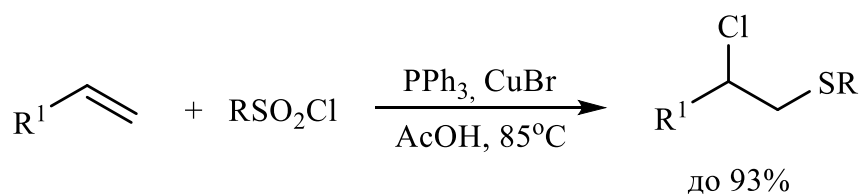
Предложен метод эффективного сульфирования винилциклопропанов при взаимодействии с сульфонилахлоридами при облучении видимым светом [28].

Механизм реакции включает присоединение сульфонильного радикала, раскрытие циклопропанового кольца и последующее образование новой С–С связи.

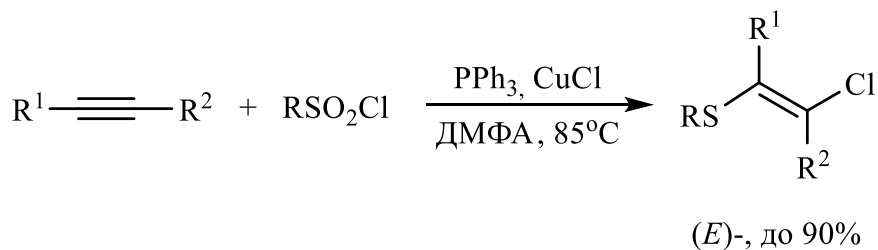


R = Alk, Bn, Ar, Nh, Tr; R¹ = H, Me, MeO и т.д.

Liang, Wei и др осуществили региоселективное хлортиолирование алкенов [29] и алкинов [30] при взаимодействии с сульфонилахлоридами и трифенилфосфином в качестве восстановителя. Реакции совместимы с различными функциональными группами, протекают в мягких условиях по радикальному механизму и могут быть масштабированы без потери в выходах.



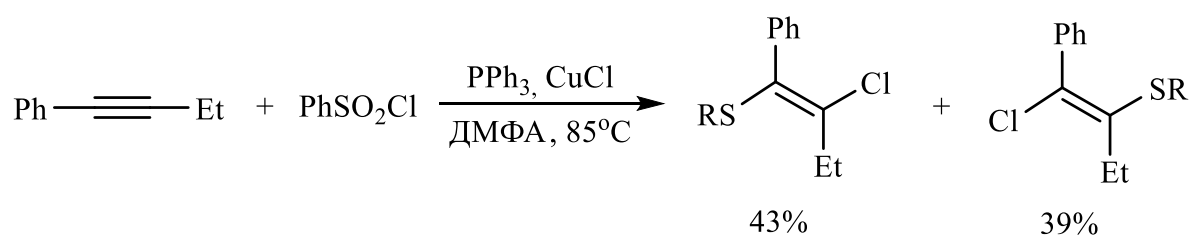
R = Ar, c-Pr, Het; R¹ = Alk, Ar



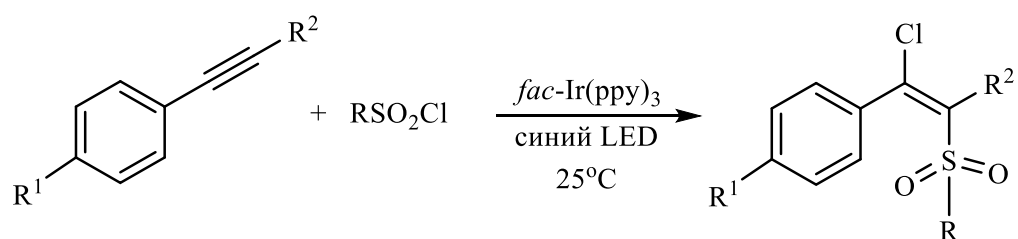
R = Alk, Ar, c-Pr, Het; R¹ = Alk, Ar; R² = H, Alk, Ar, TMS

Следует отметить, что в случае несимметричных дизамещённых алкинов лишь в одном случае (R¹ = Ph, R² = Et) наблюдалось образование смеси региоизомеров в соотношении ~ 1 : 1, в то время как для двух других

несимметричных субстратов ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$ или TMS) в каждом случае наблюдалось образование единственных продуктов хлортиолирования.

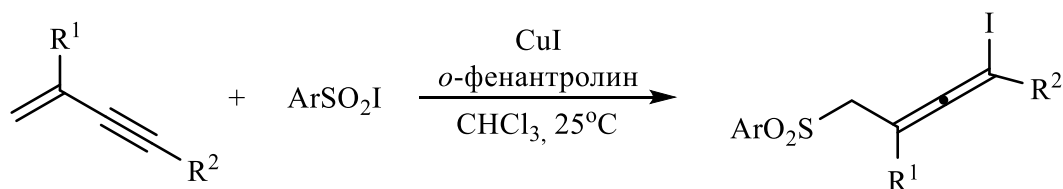


Новый одностадийный метод регио- и стереоселективного хлорсульфонирования алкинов осуществлён в фотокаталитическом редокс-процессе при облучении видимым светом. Реакция протекает в мягких условиях при комнатной температуре и позволяет эффективно получать β -хлорвинилсульфоны с выходами до 90% [31].



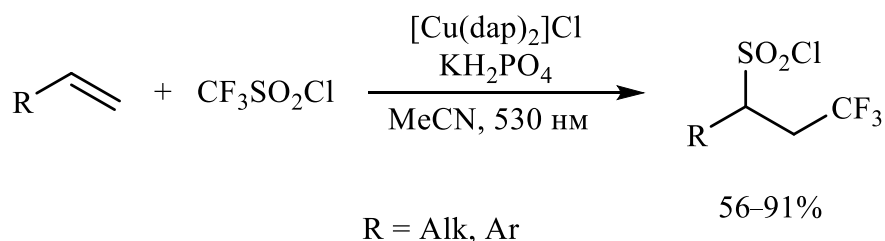
$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}$; $\text{R}^1 = \text{AcNH}, \text{TsNH}, \text{MeO}, \text{HO}, \text{CO}_2\text{Me}$ и т.д.

Song и др [32] разработали эффективный синтетический путь к алленилиодидам, заключающийся в Cu-катализируемом присоединении сульфонилиодидов к 1,3-енинам. Реакция протекает с высокими выходами (до 97%) в мягких условиях и совместима с различными функциональными группами. Полученные алленилиодиды представляют интерес в плане дальнейшей трансформации в (Z)-1,3-енины или замены атома иода на углеводородный радикал.



$\text{R}^1 = \text{Alk}; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{TMS}, \text{Ar}, \text{Tr}$ и т.д.

Значительный интерес для синтеза представляет хлорангидрид трифторметансульфокислоты. Например, генерируемый из данного соединения сульфонильный радикал может реагировать с алкенами как по направлению введения трифторметильной группы с потерей SO_2 [33, 34, 35], так и по пути образования β -трифторметилзамещённых сульфонилгалогенидов [34].

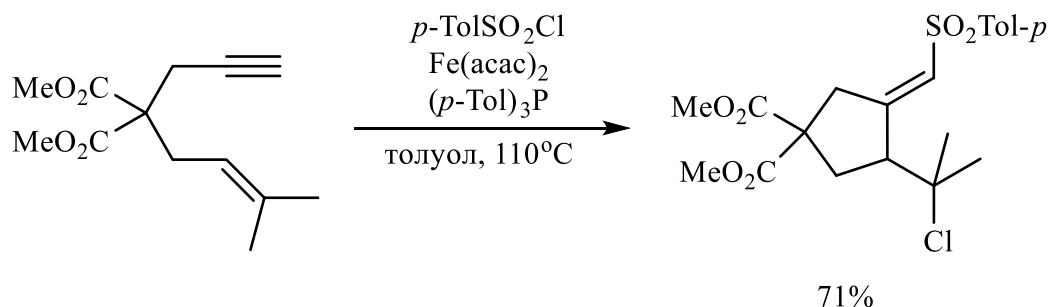


В последние годы сульфонилгалогениды успешно находят применение в каскадных реакциях, в том числе, радикальной циклизации с переносом атома (ATRC) полиненасыщенных соединений, содержащих электроноакцепторные группы. Такая стратегия открывает эффективный путь к циклическим соединениям, в том числе, представляющим интерес для медицинской химии и органического синтеза [36, 37]. В качестве полиненасыщенных субстратов в рамках данного подхода часто выступают 1,6-енинины.

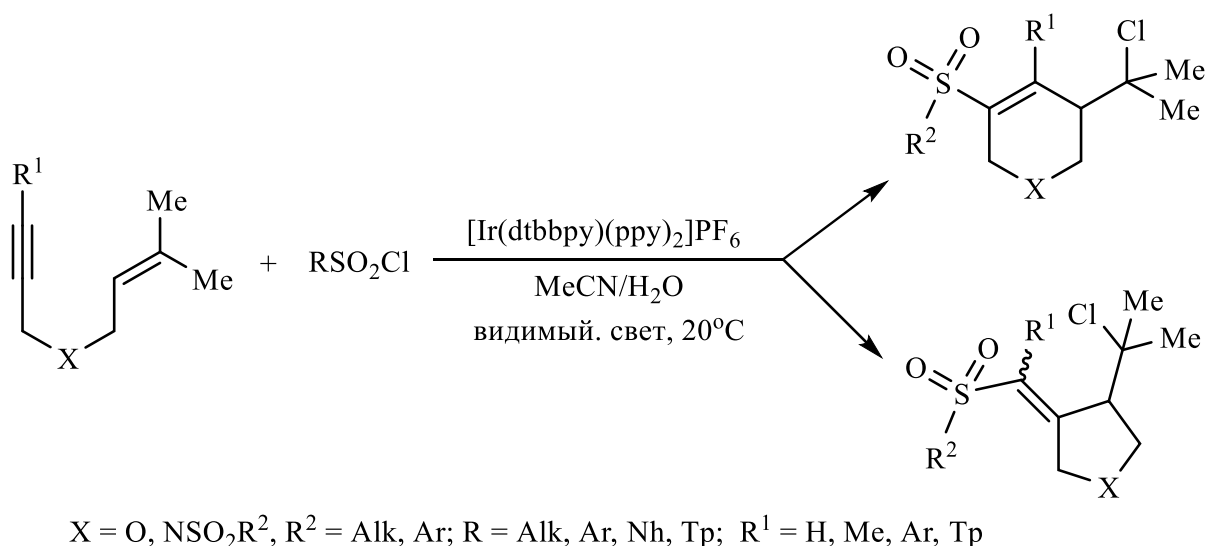
В результате взаимодействия 1,6-енинов с алкил- и арилсульфонилхлоридами в присутствии фотокатализатора могут быть получены с высокими выходами хлоралкилзамещённые циклические сульфоны различного строения.

Так, Zeng и др. осуществили 5-экзо-триг-циклизацию 1,6-енина, инициируемую присоединением генерируемого *in situ* из тозилхлорида

сульфонильного радикала [38]. Кроме того, авторы провели исследование влияния на регио-, стереоселективность и выход продукта в реакции хлорсульфонирования фенилацетилена ряда катализаторов с различными лигандами и остановили свой выбор на показавшей наибольшую эффективность каталитической системе на основе ацетилацетатного комплекса железа (II) и три(*n*-толил)фосфина.

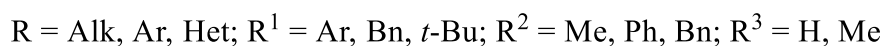
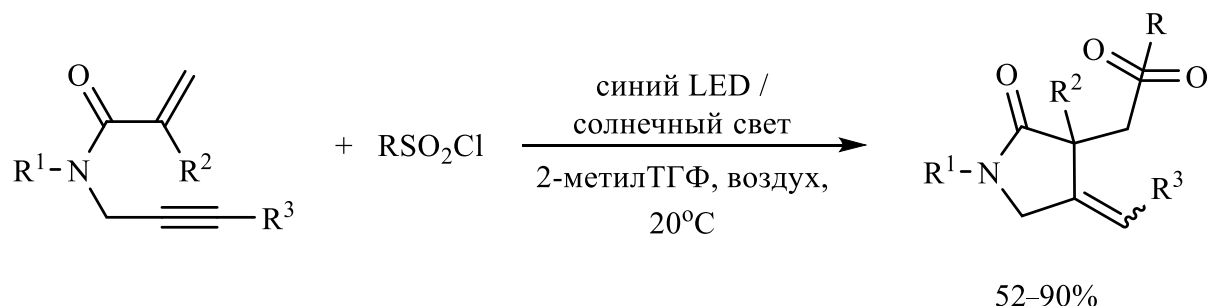


В случае 1,6-енинов, содержащих в цепи гетероатом [39], основным продуктом реакции выступает образующийся по пути 6-экзо-циклизации шестичленный гетероцикл. В случае $\text{R}^1 = \text{Me}$ в качестве побочного продукта был получен и пятичленный гетероцикл, являющийся результатом 5-экзо-триг-циклизации; данный путь реакции становится основным при $\text{R}^1 = \text{H}$.

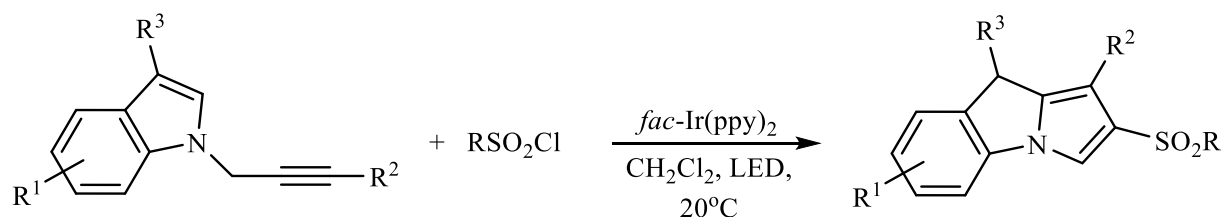


Разработан подход к каскадной циклизации 1,6-енинов при взаимодействии с алкил- и арилсульфонилхлоридами и в условиях облучения видимым светом без

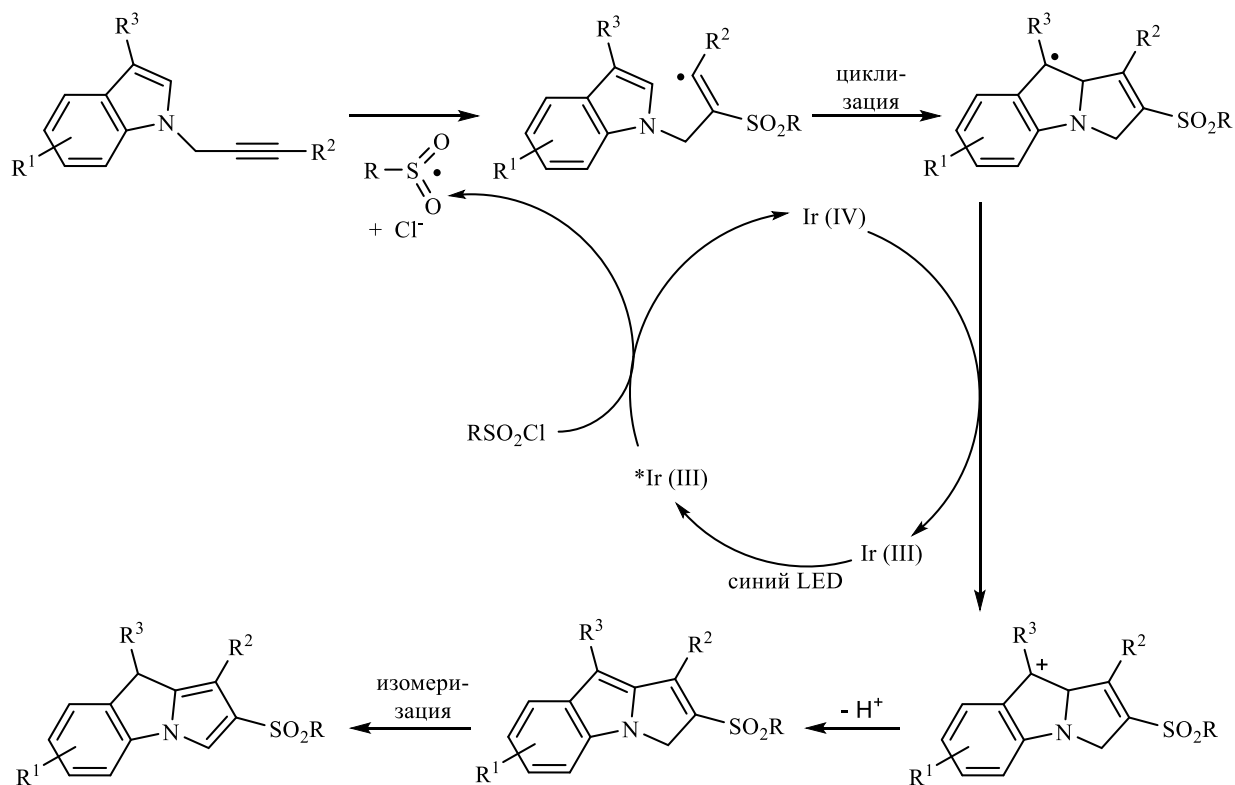
применения фотокатализатора [40]. Преимуществами данного процесса являются высокая региоселективность, мягкие реакционные условия, высокая экономичность и экологичность («зелёный» растворитель – 2-метилтетрагидрофуран).



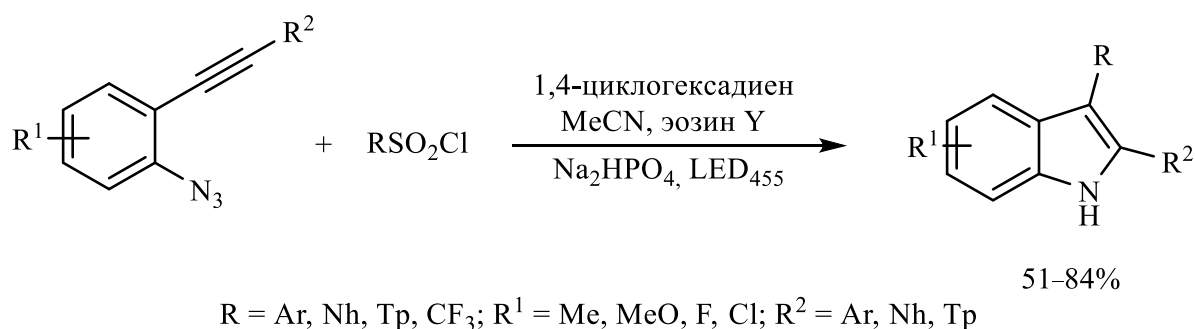
Эффективный подход к 9H-пирроло[1,2-а]индолам был разработан на основе каскадного аннелирования N-пропаргилиндолов в реакции с сульфонилхлоридами при облучении видимым светом в присутствии фотокатализатора [41]. Метод характеризуется простотой и доступностью реагентов, мягкими условиями и возможностью осуществления реакции в присутствии различных функциональных групп, высокими выходами целевых продуктов (до 81%).



Данная тандемная реакция инициируется присоединением сульфонильного радикала; предполагаемый механизм включает также циклизацию, окисление образующегося циклического радикала, испытывающего далее выброс протона, и изомеризацию. Образование продукта полностью подавляется в присутствии радикальных ловушек (ТЕМРО, ВНТ), что подтверждает радикальный механизм процесса.

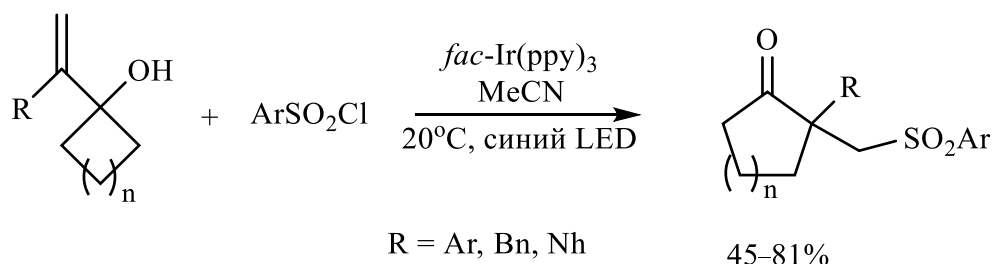


Gu и др. [42] сообщили о синтезе несимметричных 2,3-диарилзамещённых индолов из (*o*-азидоарил)алкинов и сульфонилхлоридов. Реакция протекает при комнатной температуре и облучении видимым светом, в качестве фотокатализатора используется эозин Y.



На основе реакции сульфонилхлоридов с 1-винилзамещёнными циклобутанолами разработан эффективный метод получения циклопентанонов, содержащих сульфонильную группу [43]. Процесс представляет интерес

благодаря возможности расширения цикла и использовании сульфонилхлоридов в качестве доступных источников сульфонильной группы.



Таким образом, не претендуя на полноту охвата информации по радикальным реакциям сульфонилгалогенидов, можно утверждать, что в настоящее время имеет место неослабевающий интерес к использованию в органическом синтезе сульфонилхлоридов (как наиболее доступных галогенангидридов сульфокислот) с различными вариациями условий осуществления химических превращений. Применение каталитических систем и фотоинициаторов позволят проводить реакции в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью.

1.2 Тио- и селеносульфонаты как источники сульфонильных радикалов

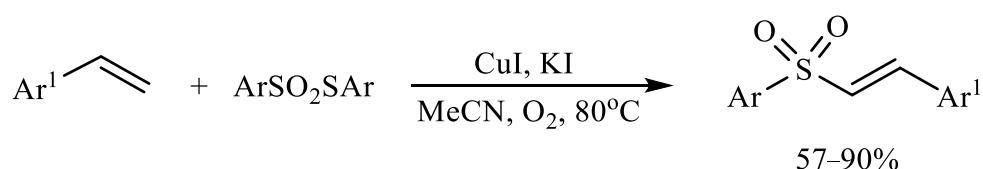
В качестве реагентов для радикального сульфонирования селеносульфонаты стали применяться с 1980 г [44]. Так, например, было изучено селеносульфонирование алкенов [45] ацетиленов [46, 47, 48], алленов [49, 50], 1,6-диенов [51, 52].

Однако в настоящее время интерес к реакциям гомолитического селеносульфонирования, на наш взгляд, уменьшился в связи с тем, что селеносульфонаты являются синтетически относительно малодоступными соединениями.

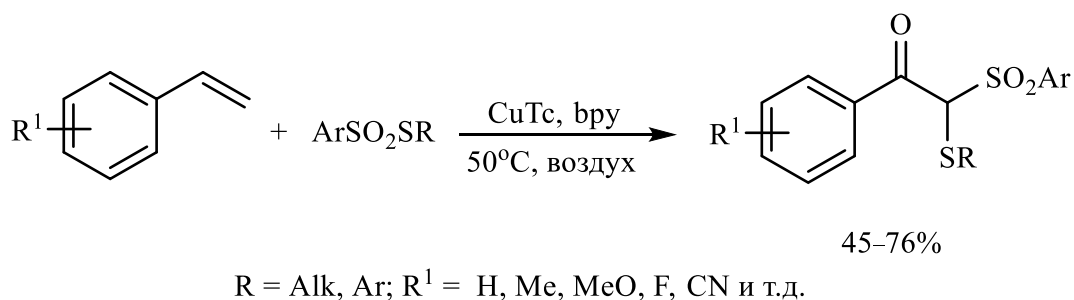
Первая работа свободнорадикальному присоединению тиосульфатов была выполнена в 1993 г. на примере реакции фенилбензолтиосульфата с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном [53], а уже затем стали появляться публикации,

описывающие присоединение тиосульфонов к непредельным углеводородам. В последние годы наблюдается устойчивый интерес к химии тиосульфонов в целом, и их радикальным реакциям, в частности [54].

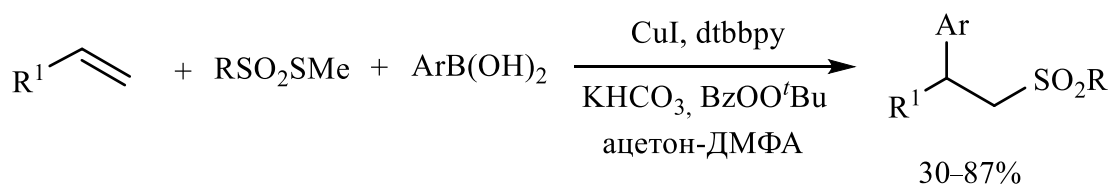
Если говорить о последних работах в этой области, то можно отметить исследование Shyam и др [55], которые сообщили о Cu-катализируемом сульфонировании алкенов в реакциях с тиосульфатами. Предполагаемый механизм включает разрыв связи S–S под действием внешнего нуклеофила, генерирования сульфонильного радикала под действием катализатора с последующим присоединением к алкену и восстановлением кратной связи.



Huang и др. [56] предложили метод получения функционализированных β -кетосульфонов в реакции тиосульфатов с алкенами. Процесс протекает в мягких условиях Cu-катализа при активации молекулярным кислородом и характеризуется хорошими выходами.

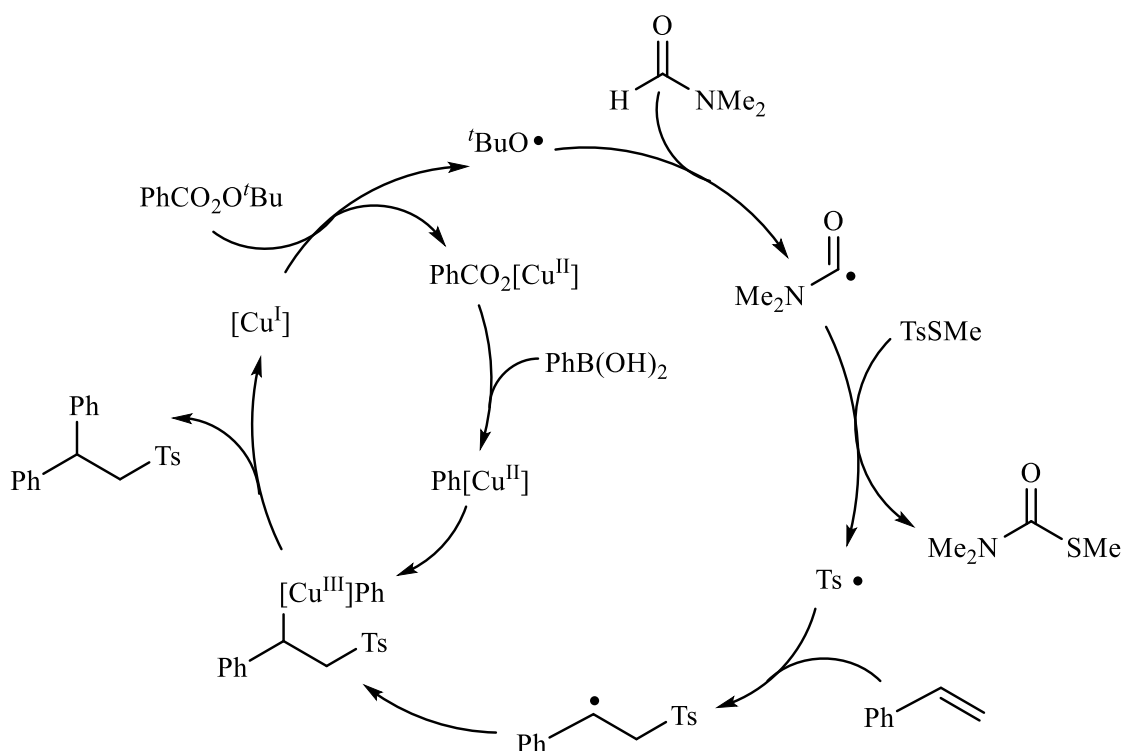


Стратегия дифункционализации алкенов с применением тиосульфатов и арилборониевых кислот в условиях Cu-катализа оказывается эффективным синтетическим методом получения производных (2,2-диарилэтил)сульфонов [57].

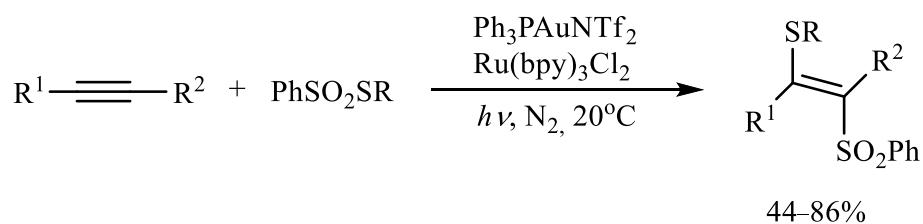


R = Me, Ar, Trp; R¹ = Ar, Het

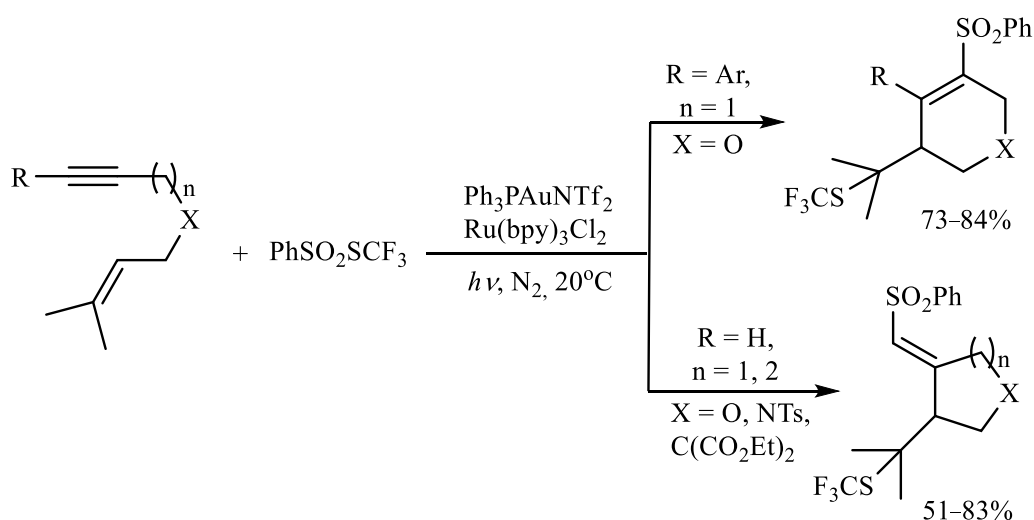
Радикальный механизм реакции подтверждён экспериментами с радикальной ловушкой (TEMPO) с применением хроматографических и спектральных методов.



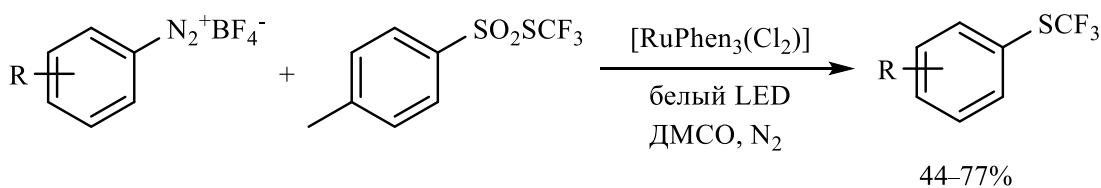
Значительный интерес вызывают фторсодержащие тиосульфонизирующие реагенты. Так, в работе Li и др. [58] изучены синтетические возможности реакции присоединения с переносом атома (ATRA) с участием тиосульфонов и Au-содержащего катализатора. В случае алкинов данный метод позволяет стереоселективно получать различные трифторметилтио- и дифторметилтио-замещённые винилсульфоны с хорошими выходами, а использование енинов приводит к функционализированным карбо- и гетероциклам за счёт радикальной каскадной циклизации.



$R = \text{CF}_2\text{H}, \text{CF}_3$; $R^1 = \text{Ar}, \text{Het}, \text{циклопропил}$; $R^2 = \text{H}, \text{Me}, n\text{-Bu}$

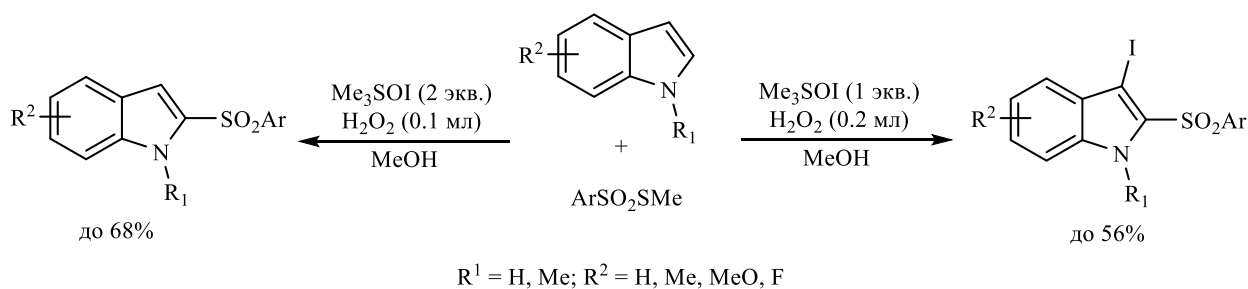


Ghiazza и др [59] осуществили синтез трифторметилтиозамещённых аренов с выходами до 77% при действии трифторметил толуолтиосульфоната на соответствующие диазониевые соли при комнатной температуре в присутствии фотокатализатора.



$R = \text{Me}, \text{MeO}, \text{HO}, \text{CN}, \text{F}$ и т.д.

Park и др [60] разработали хемоселективный метод функционализации индолов с использованием тиосульфатов, триметилсульфоксонийиодида и пероксида водорода. Направление процесса регулируется соотношением реагентов.



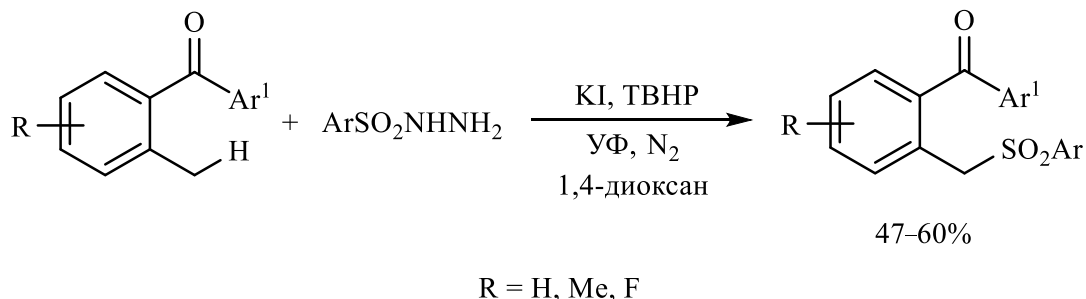
Таким образом, использование тиосульфатов в реакциях гомолитического сульфонирования открывает удобные пути как к получению функциональнозамещённых сульфонов, так и тиозамещённых аренов.

1.3 Сульфонилгидразиды как источники сульфонильных радикалов

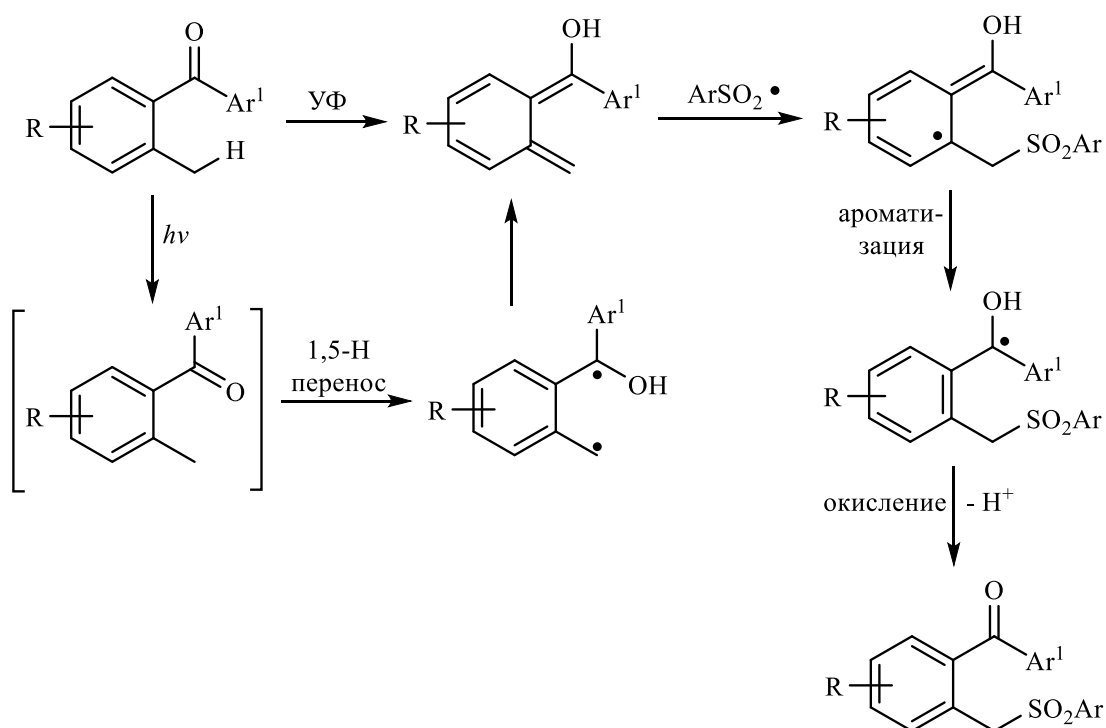
Несмотря на то, что о первом примере генерирования сульфонильного радикала из гидразида сообщалось ещё в 1961 г [61], применение сульфонилгидразидов в качестве источника сульфонильных радикалов – это новый тренд в реакциях гомолитического сульфонирования [62]. Образование сульфонильных радикалов из сульфонилгидразидов может происходить при термоллизе, окислении или при действии катализаторов на основе переходных металлов [62]. В большинстве случаев этот подход используется для образования связей C–S с получением различных сульфонов.

Использование сульфонилгидразидов в реакциях сульфонирования по сравнению с сульфонилхлоридами представляет альтернативный подход, позволяющий получать сульфоны в совершенно иных условиях. При этом важно отметить способность данных реагентов образовывать связи C–S с широким спектром органических субстратов. В этом разделе будут рассмотрены, в основном, реакции сульфонилгидразидов с соединениями, содержащими кратные углерод–углеродные связи, опубликованные за последние 4 года, так как более ранние работы можно найти в обзоре [62].

В работе [25] показана возможность сульфонирования бензильного положения арил(*o*-толил)кетонов. Предполагается, что в реакции участвуют енолы, генерируемые *in situ* из арил(*o*-толил)кетонов при УФ облучении.

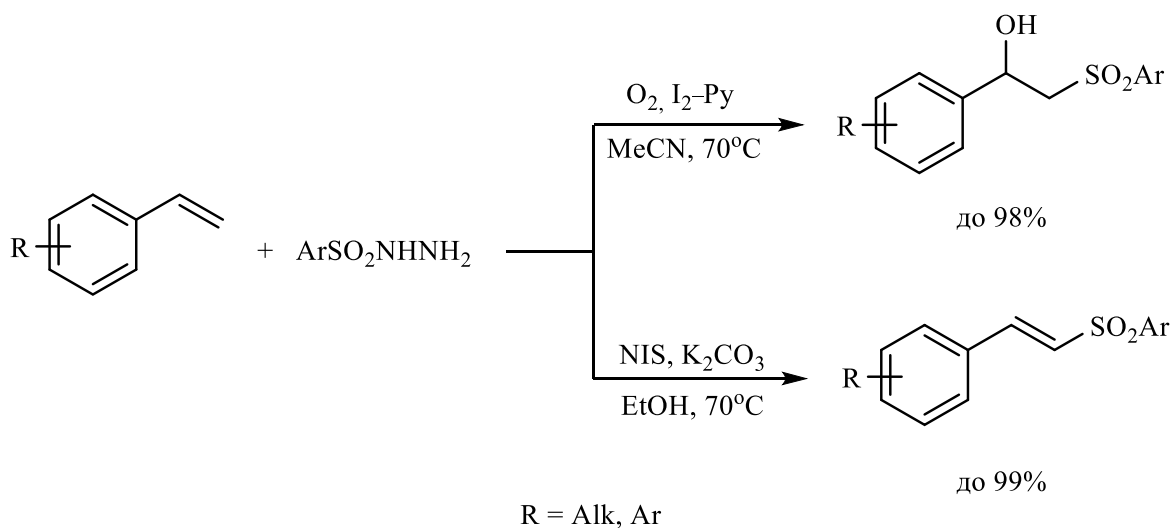


Арилсульфонильный радикал генерируется из гидразида под действием KI и TBHP. Далее, согласно предложенному механизму, радикал присоединяется к енольной форме исходного кетона, а конечный продукт образуется в результате процессов ароматизации и окисления.

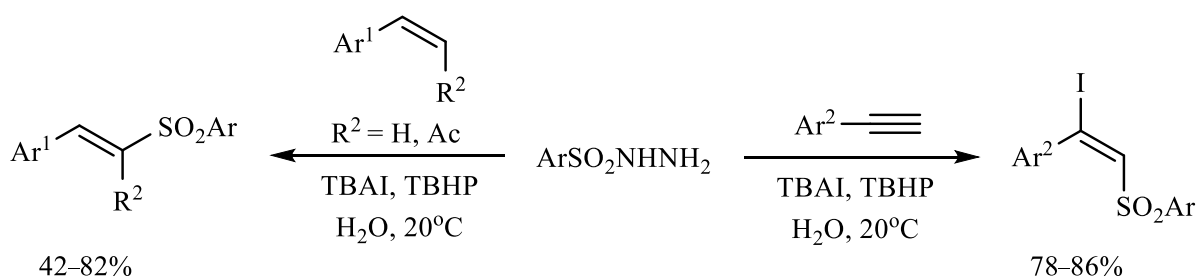


Choudhuri и др сообщили о региоселективном гидроксисульфонировании [63], а также о регио- и (*E*)-стереоселективном сульфонировании [64] замещённых стиролов. В первом случае для генерирования сульфонильного радикала из

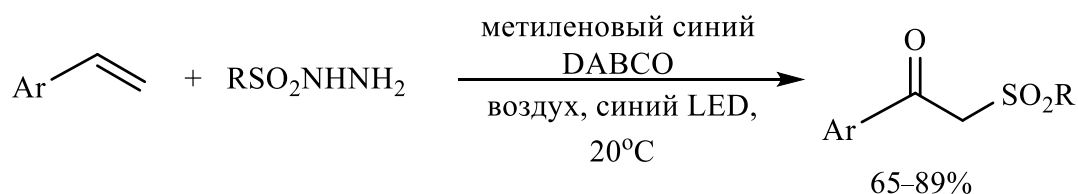
сульфонилгидразидов использовали кислород в присутствии системы I_2 – пиридин, а во втором – *N*-иодсукцинимид.



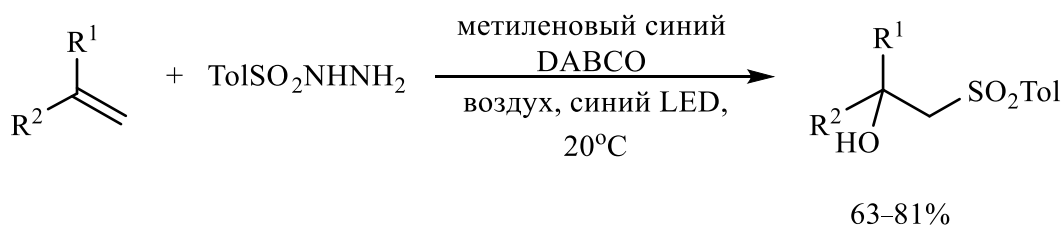
В работе [65] описан способ получения винилсульфонов в реакции стиролов с сульфонилгидразидами при использовании окислительной системы ТВАИ–ТВНР. Кроме того, установлено, что на основе алкинов в качестве субстратов в тех же условиях образуются β -иодзамещённые винилсульфоны.



Разработан метод получения β -кетосульфонов на основе стиролов и β -гидроксисульфонов из 1,1-дизамещённых алкенов [66] без использования металлсодержащих катализаторов. В качестве конечного окислителя используется O_2 , реакция инициируется видимым светом и приводит к H_2O и N_2 в качестве побочных продуктов. В работе предложен и обсуждается радикальный механизм реакции.

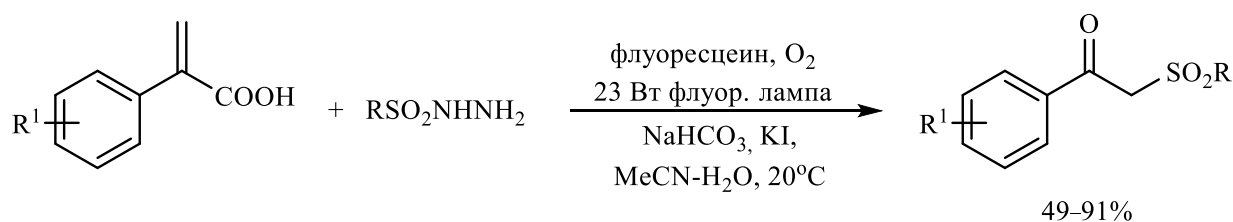


$\text{R} = \text{Ar}, \text{Tp}$



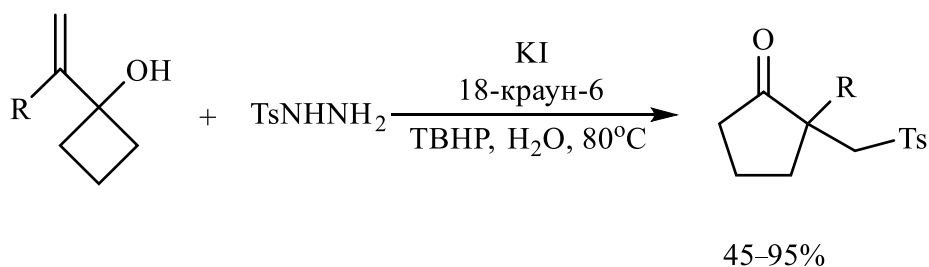
$\text{R}^1 = \text{Ar}, \text{Nh}, \text{Py}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$

Chen и др. [67] предложили метод получения β -кетосульфонов в реакции атроповых кислот с сульфонилгидразидами без использования металлокатализаторов; в качестве окислителя также выступает молекулярный кислород. Предполагаемый радикальный механизм включает генерирование сульфонильного радикала с последующим его присоединением к субстрату, захват молекулы кислорода образующимся углеродцентрированным радикалом, финальное декарбоксилирование и дегидратация с образованием β -кетосульфона.



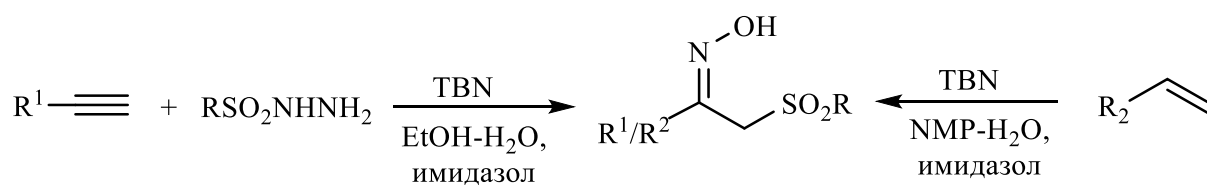
$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Nh}, \text{Tp}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3$

В работе [68] представлен синтез β -сульфонилзамещённых циклических кетонов на основе винилциклобутанолов. Согласно предложенному механизму, генерируемый из сульфонилгидрида радикал присоединяется по кратной связи, индуцируя 1,2-алкильную миграцию с расширением цикла.



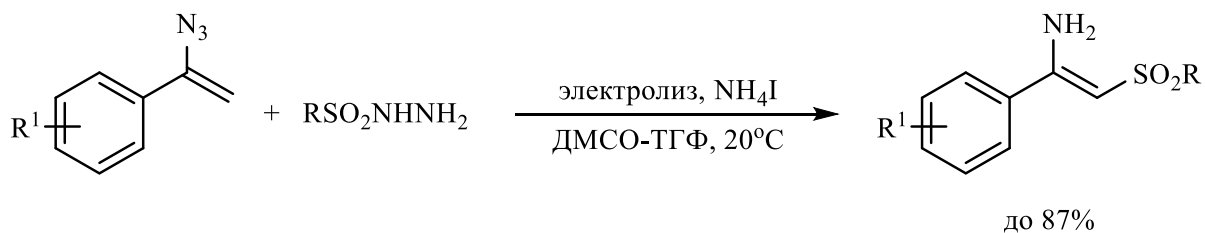
$R = \text{Ar, Bn, Nh}$

Монозамещённые алкены [69] и алкины [70] могут быть легко трансформированы в α -сульфонилзамещённые оксимы реакцией с сульфонилгидразидами в присутствии *трет*-бутилнитрита. Предложенный радикальный механизм реакций подтверждается экспериментами с ТЕМРО и ВНТ с применением хроматографических и спектральных методов.



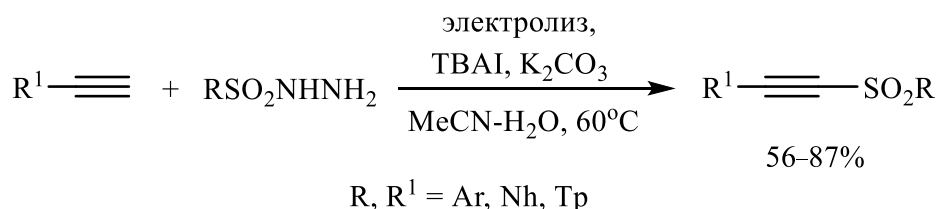
$R = \text{Bn, Ar, Nh, Tp}; R^1 = \text{Ar, Py, Tp}; R^2 = n\text{-Bu, Ar, Nh}$

Сульфонилгидразиды находят эффективное применение и в электрохимическом синтезе. Мулина и др. [71] изучили реакцию винилазидов с сульфонилгидразидами в условиях электролиза с графитовым анодом и стальным катодом. При этом были получены *N*-незамещённые енамины с сульфонильной группой, необычность реакции состоит в том, что двойная связь реагирует и в конечном итоге сохраняется.

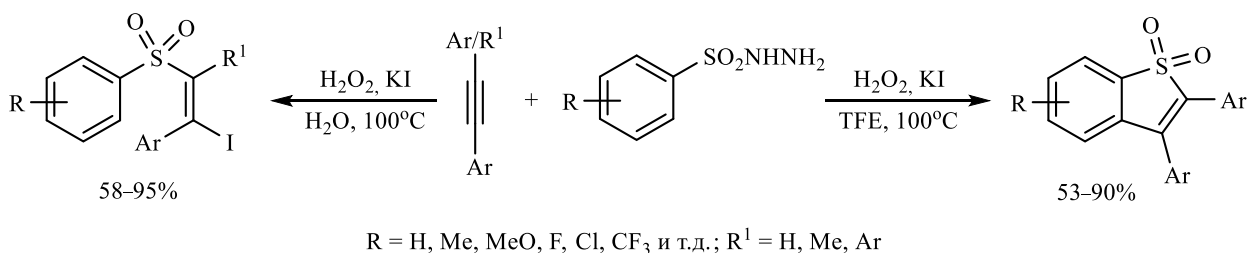


$R = \text{Me, Ar, Nh, Het}; R^1 = \text{H, Alk, F, Cl, MeO, CH}_2\text{N}_3$

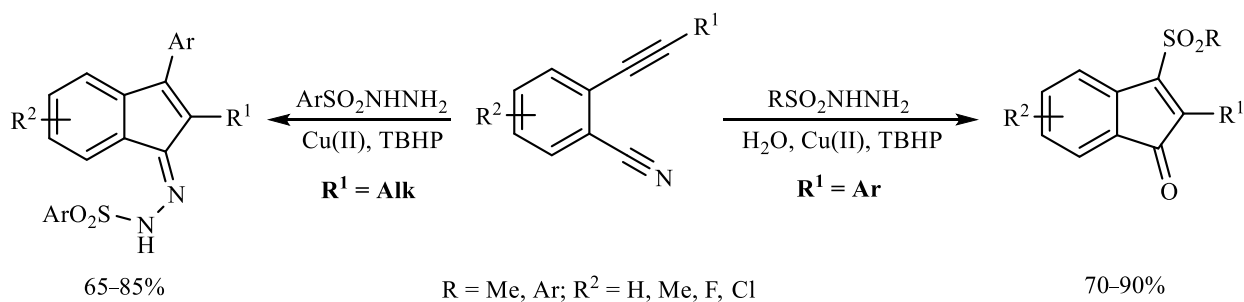
Мо и др. осуществили электрохимическое (угольный анод, платиновый катод) сульфонирование терминальных алкинов сульфонилгидразидами [72]. Преимуществами метода являются отсутствие необходимости в металлокатализаторе и окислителе.



Применение сульфонилгидразидов в качестве сульфонирующих реагентов является также эффективным методом построения различных карбо- и гетероциклических систем. Так, при взаимодействии диарилзамещённых алкинов с сульфогидами в присутствии H_2O_2 и KI приводит к циклическому продукту с системой бензо[*b*]тиофендиоксида-1,1 или β -иодзамещённому (*E*)-винилсульфону [73]. Хемоселективность реакции определяется растворителем: вода способствует образованию продукта иодсульфонирования, а 2,2,2-трифторэтанол – протеканию последующей циклизации.

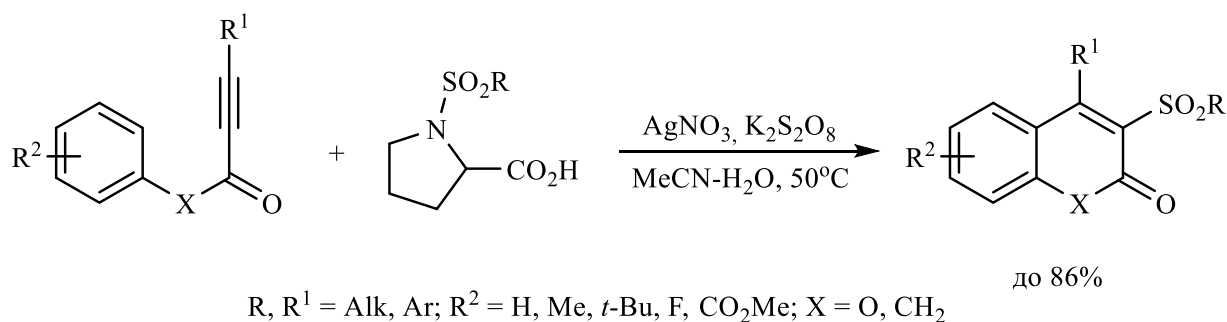


Zhu и др [74] сообщили о синтезе сульфоно инденового ряда. Так, в результате каскадной радикальной циклизации *o*-алкилбензонитрилов с сульфонилгидразидами с использованием каталитической системы Cu(II) –ТВНР были получены 3-сульфонилзамещённые инденоны-1 и 3-этинилзамещённые (*Z*)-индены. Направление функционализации зависит от природы заместителя R^1 при тройной связи субстрата.

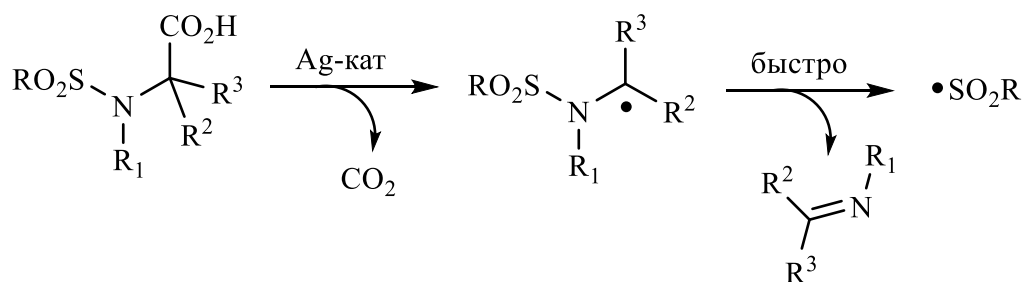


Механизм реакции получения инденонов подробно обсуждается в работе [75].

Каны́ва и др. разработали метод получения 3-сульфонилзамещённых кумаринов и нафталинов [76] с использованием Ag-содержащего катализатора.

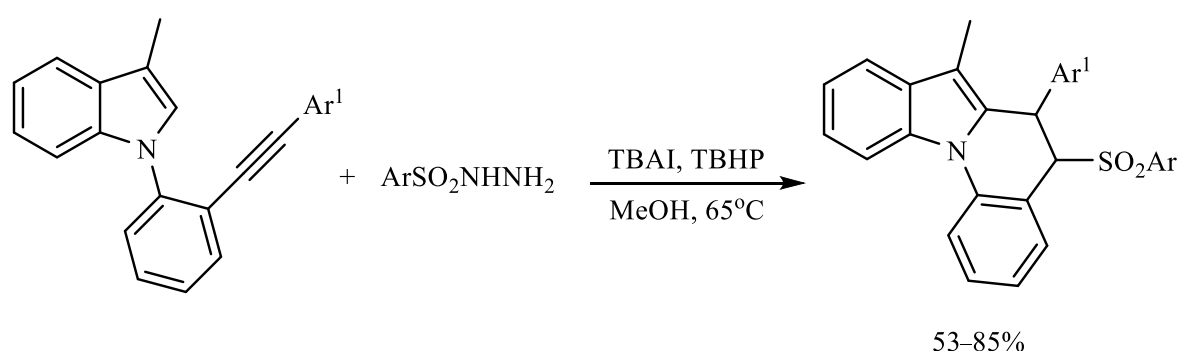


Сульфонильный радикал генерируется из *N*-сульфонилзамещённых α -аминокислот; реакционный процесс включает декарбоксилирование и разрыв связи N–S образующегося α -аминоалкильного радикала с образованием сульфонильного радикала, который далее вовлекается в реакцию радикальной циклизации субстрата.

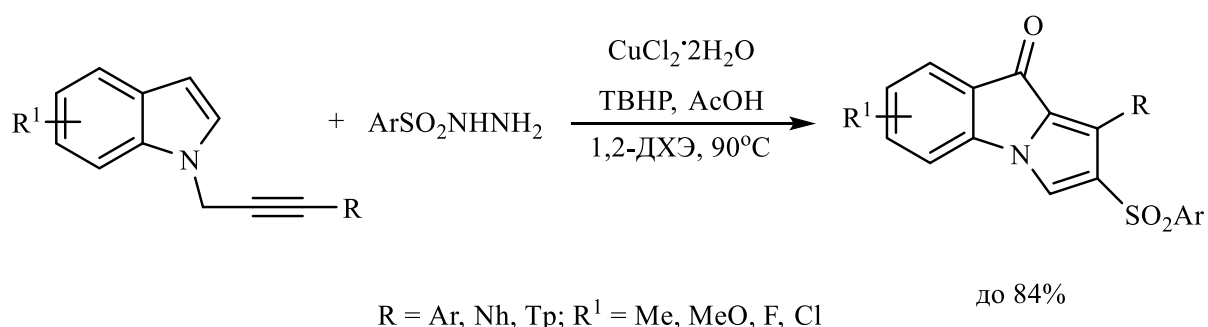


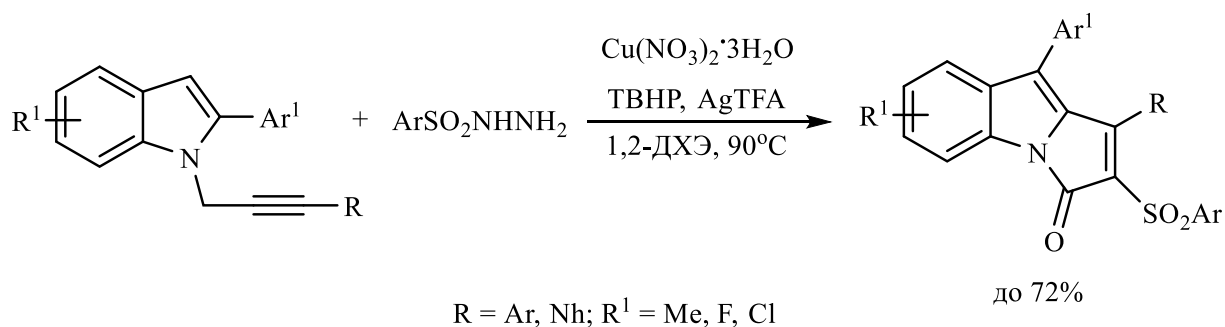
Возможности синтеза могут быть расширены за счёт использования соответствующих алкенов, что позволит получать сульфонилзамещённые оксиндолы и изохинолиндионы. Хотя используемый в данной работе реагент не является сульфонилгидразидом, мы посчитали, что данный пример представляет интерес за счёт нового метода генерирования сульфонильных радикалов.

Предложен способ синтеза производных индоло[1,2- α]хинолин каскадной реакцией 1-(2-(арилэтинил)фенил)индолов с арилсульфонилгидразидами в присутствии системы TBAI–TBHP без применения металлокатализатора [77].

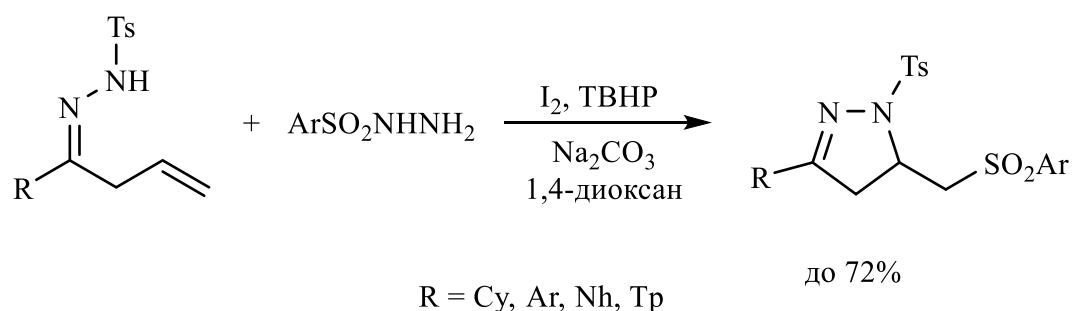
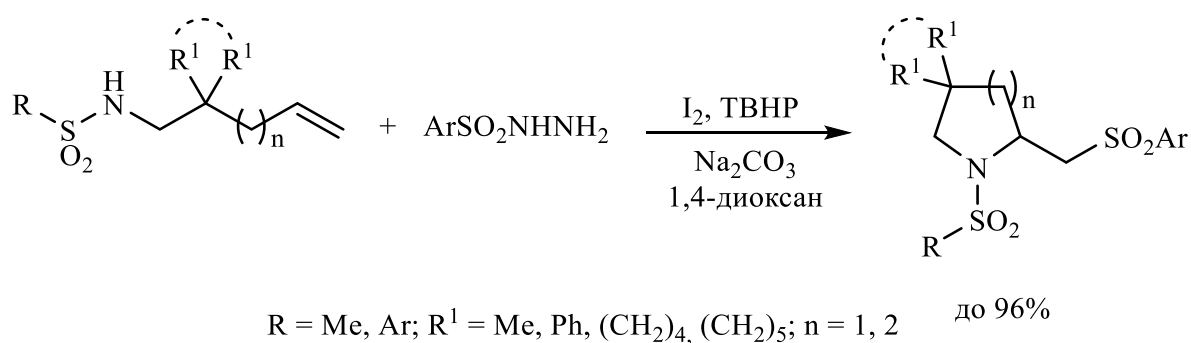


Cu-катализируемое радикальное сульфонирирование *N*-пропаргилиндолов приводит к 2-сульфонилзамещённым пирроло[1,2- α]индолонам [78, 79]. Синтетическая ценность метода заключается в одностадийном создании новых C–S, C–C и C=O связей.

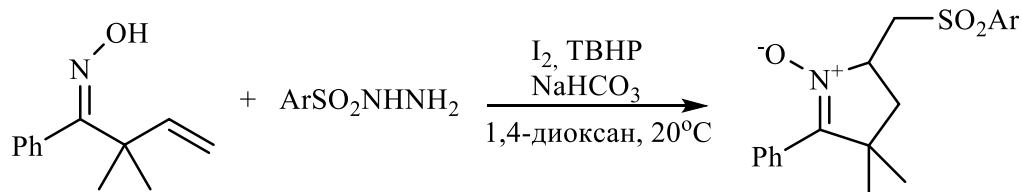
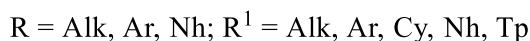
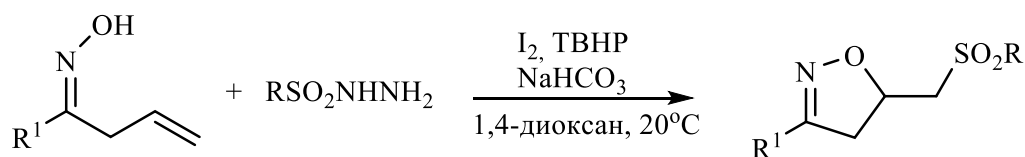




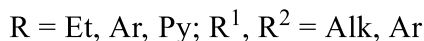
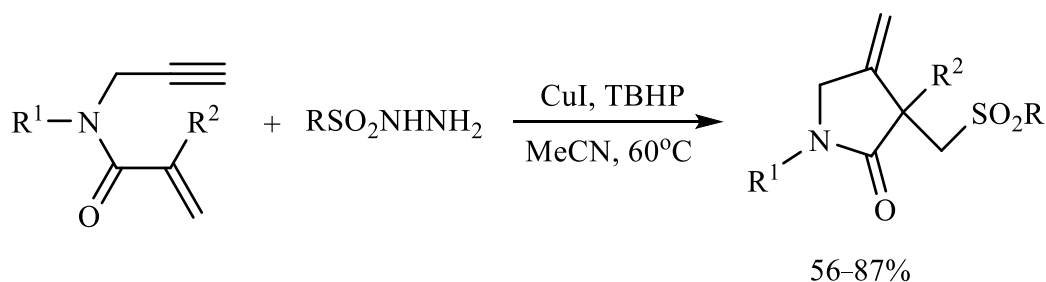
Хи и др. [80] осуществили аминосульфони́рование по кратной связи сульфонамидов с помощью сульфонилгидразидов в присутствии иода и ТВНР. В зависимости от структуры субстрата, в качестве продуктов могут быть получены функционализированные пиперидины, пирролидины и пиразолины с высокими выходами.



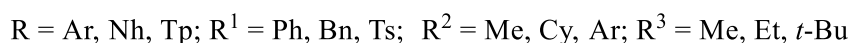
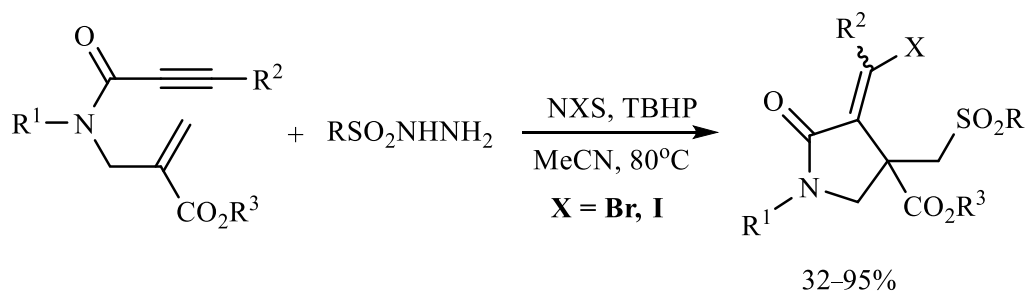
Сходным образом осуществляется и оксосульфони́рование оксимов, содержащих двойную связь [81]. Продуктами реакций в этом случае являются изоксазолины и циклические нитроны, содержащие сульфонильную группу.



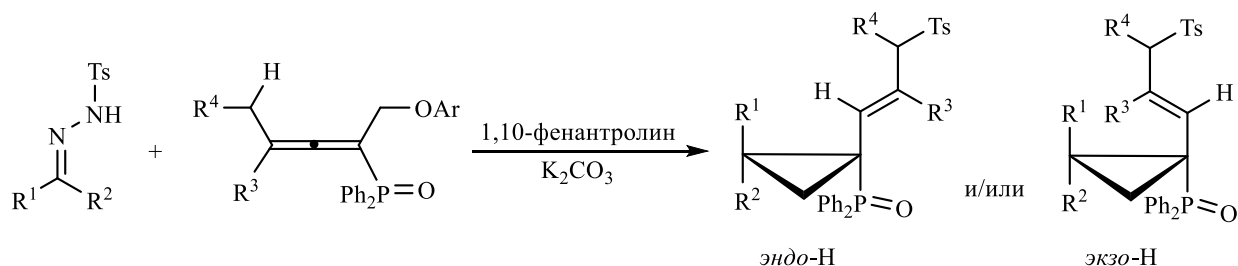
Использование в реакции с сульфонилгидразидами 1,н-енинов ($n=5, 6, 7$) в качестве субстратов приводит к индуцируемой присоединением сульфонильного радикала циклизации, результатом которой являются различные карбо- и гетероциклические системы [62]. Так, каскадная циклизация 1,6-енинов с сульфонилгидразидами является эффективным методом получения сульфонилзамещённых γ -лактамов с высокими выходами [82, 83]. В зависимости от условий, реакция позволяет создавать не только новые C–C и C–S связи [83],



но и новые C–Hal связи [82].

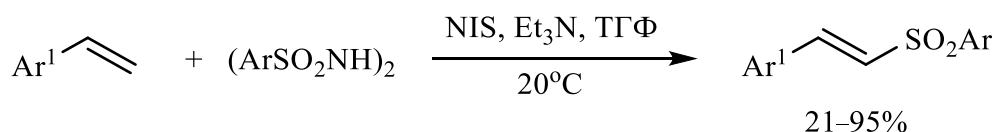


Взаимодействие сульфонилгидразидов с фосфинилзамещёнными алленами в присутствии каталитической системы 1,10-фенантролина и K_2CO_3 приводит к новым атропоизомерным производным циклопропилдифенилфосфиноксида с высокой диастерео- и (*E*)-селективностью [84].

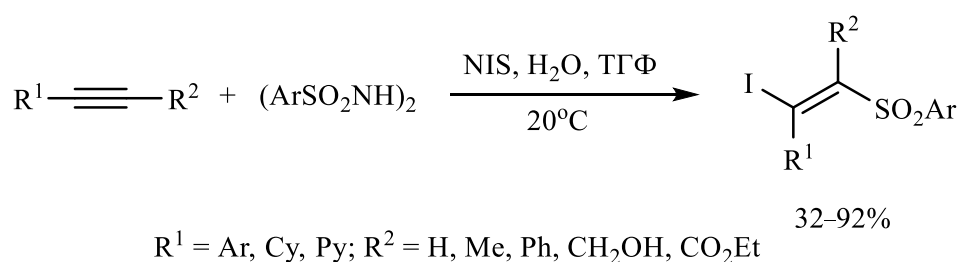


Как показало исследование механизма, данная каскадная реакция включает генерирование сульфонильного радикала из сульфонилгидразида, разрыв связи $C(sp^3)-OAr$ по радикальному типу, перегруппировку и атропоизомерное циклопропанирование.

Альтернативные сульфонирующие реагенты – *N, N'*-дисульфонилгидразиды, – применяются в качестве источника сульфонильных радикалов с 1970 г [85] и в настоящее время также привлекают внимание исследователей. Так, например, в 2020 г Luo и др. осуществили трансформацию стиролов в винилсульфоны при комнатной температуре [86],



а при использовании в качестве субстратов алкинов в тех же условиях были получены β -иодзамещённые (*E*)-виниларилсульфоны [87].

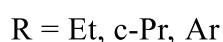
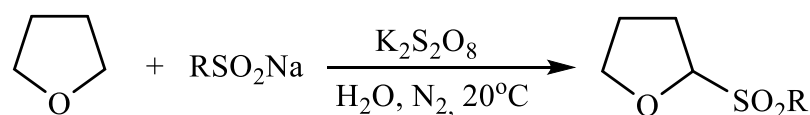


Таким образом, сульфонилгидразиды являются удобными источниками сульфонильных радикалов, которые генерируются в термических, основных, окислительных, радикальных и/или катализируемых переходными металлами условиях. На сегодняшний день использование сульфонилгидразидов в качестве источника сульфо-группы обеспечивает новые подходы для получения сульфонов, сульфонамидов, сульфонилгалогенидов, тиосульфонов и селеносульфонов. Кроме того, некоторые из реакций образования связи C–S успешно применяются для построения карбо- и гетероциклов, а также соединений, содержащих стереогенные центры.

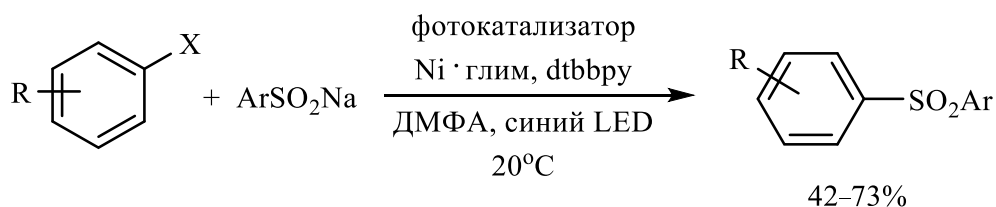
1.4 Сульфиновая кислота и её соли как источники сульфонильных радикалов

Соли сульфоновых кислот (RSO_2H) в последнее время находят все более широкое применение в синтезе сульфонов. Так, в обзоре [88] суммированы последние достижения в получении и использовании сульфонов в органическом синтезе, опубликованные до 2014 года. В обзоре [89] обобщены работы, в которых радикальные реакции с участием алкилсульфонов использовались для синтеза биологически активных веществ. Не претендуя на полноту охвата работ об использовании сульфоновых кислот и их солей в радикальных реакциях, нами в этом разделе рассмотрены наиболее значимые публикации за последние 5 лет.

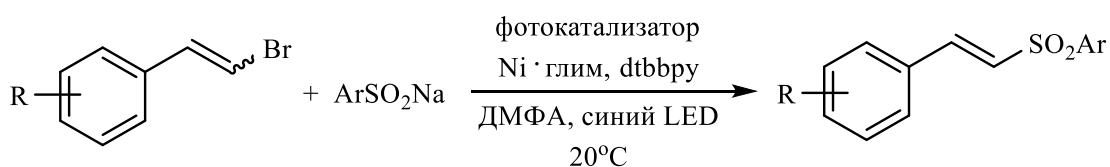
Singh и др. [90] осуществили прямое радикальное сульфонирование тетрагидрофурана сульфидом натрия с использованием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве мягкого окислителя. Процесс протекает с высокой региоселективностью и приводит к получению 2-алкил- или 2-арилзамещённых продуктов с выходом до 95%.



Предложен эффективный фоторедокс- и Ni-катализируемый процесс сульфонирования арил-, гетероарил- и винилгалогенидов с помощью бензолсульфинатов [91]. Реакция протекает при комнатной температуре и приводит к соответствующим сульфонам.



R = H, HO, NH₂, CN и т.д.; X = Cl, Br, I

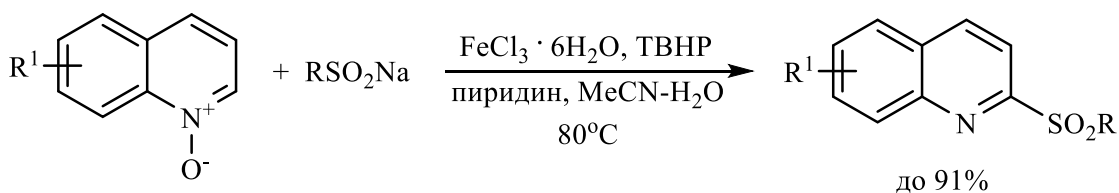


транс-, 93–99%

R = H, MeO, CF₃

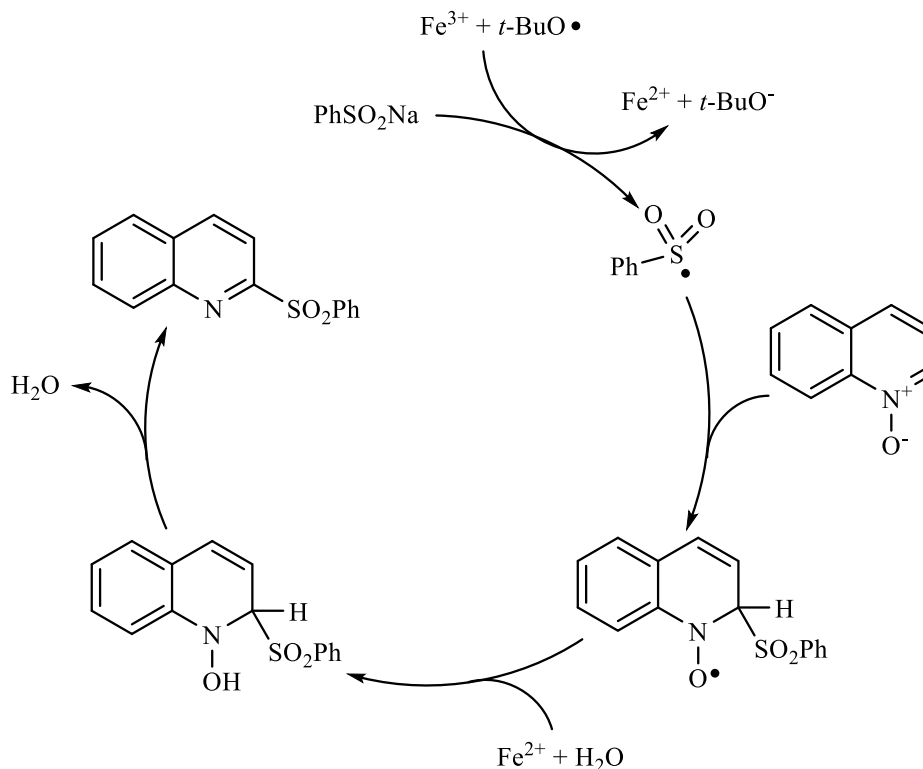
Для получения арил- и гетероарилсульфонов из соответствующих галогенидов в работе [92] предложена альтернативная каталитическая система на основе Ni.

Ping и др. сообщили о методе получения 2-сульфонилзамещённых хинолинов реакцией соответствующих N-оксидов с арил- и гетероарилсульфинатами [93]. Данное превращение интересно тем, что окислителем одновременно является субстрат. Процесс осуществляется в присутствии Fe-содержащего катализатора и характеризуется выходами до 91%.

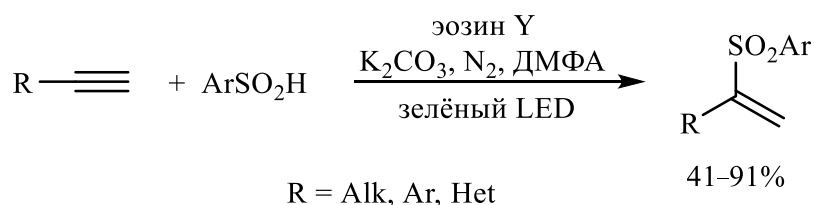


R = Et, Ar, Nh, Py, Tp; R¹ = H, Me, MeO, F, Cl, Br, NO₂

Радикальный механизм реакции подтверждается контрольными экспериментами с ТЕМРО и ВНТ в качестве радикальных ловушек, которые полностью подавляют образование продукта сульфонирования.

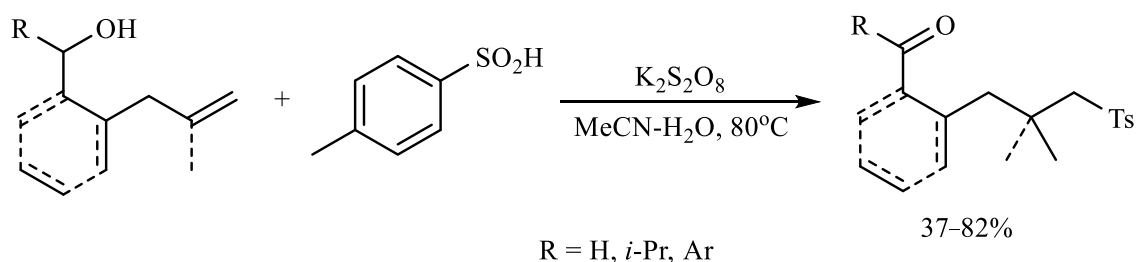


Wang и др. [94] провели региоселективное (в соответствии с правилом Марковникова) сульфонирование алкил-, арил- или гетероарилзамещённых терминальных алкинов сульфоновой кислотой в присутствии эозина. Радикальный реакции подтверждён с помощью ЭПР.

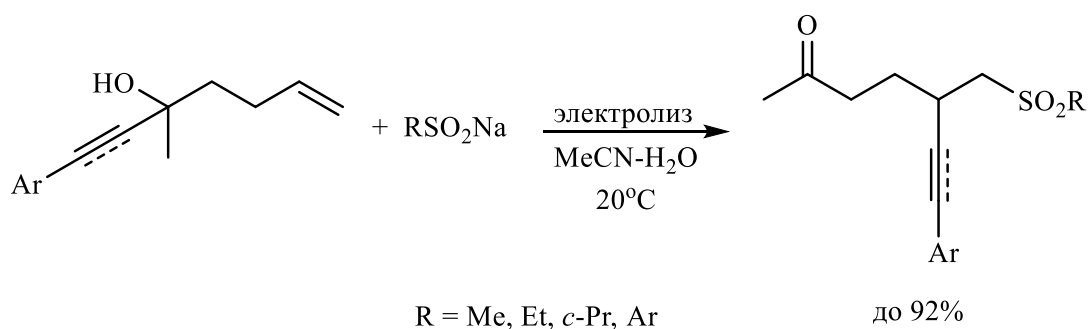


Взаимодействие сульфоновой кислоты с алкенами, содержащими гидроксигруппу, приводит к сульфонилзамещённым кетонам или альдегидам [95]. Сульфонильный радикал генерируется при действии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, присоединяется по двойной связи, а затем происходит окисление гидроксильной группы за счёт

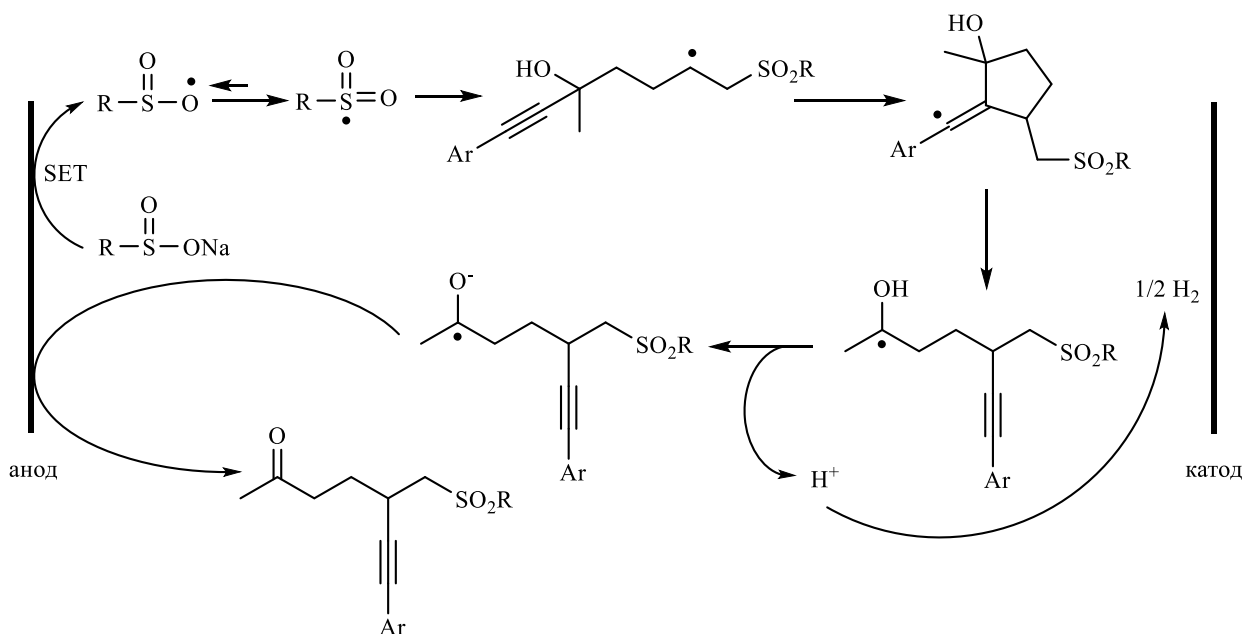
внутримолекулярного 1,5- или 1,6-переноса атома водорода, что подтверждается экспериментом с дейтерированным субстратом.



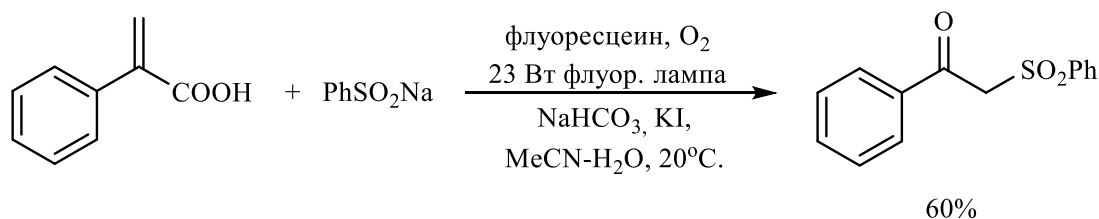
Реакция третичных спиртов сходного строения, содержащих двойную связь, с алкил- или арилсульфинатами в условиях электрохимического окисления также приводит к сульфонилзамещённым кетонам [96].



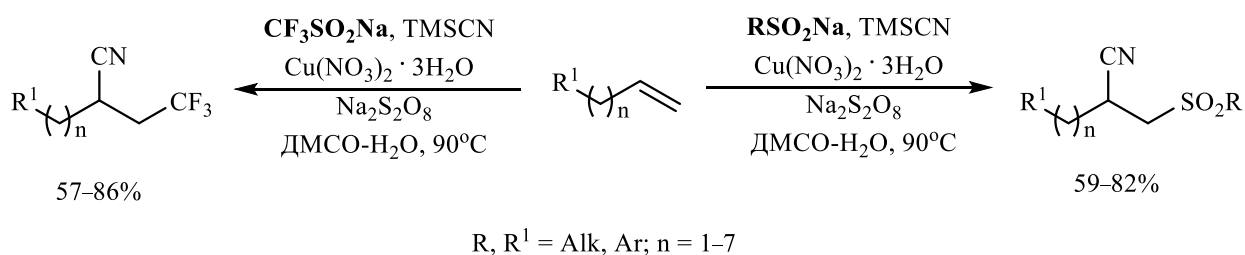
Интересной особенностью процесса является 1,4-миграция алкенил- или алкинильного радикалов, предположительно протекающая через образование циклического интермедиата.



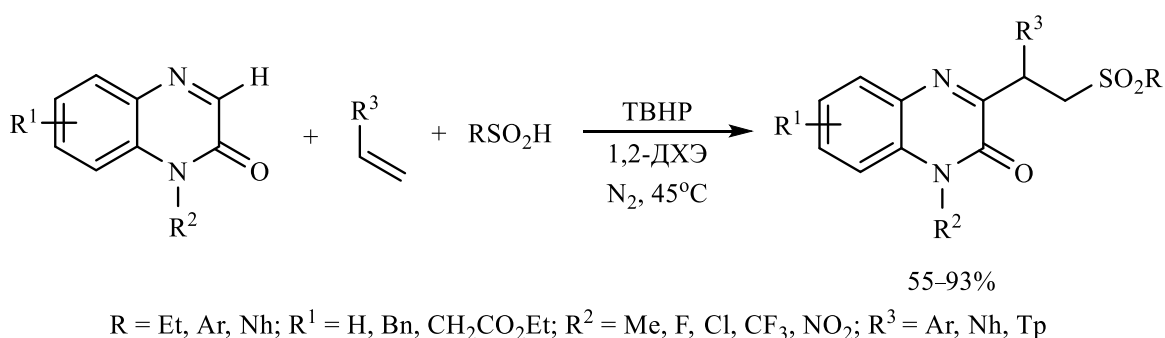
Предложен также метод синтеза β -кетосульфонов на примере взаимодействия атроповой кислоты с бензолсульфинатом [67] в присутствии флуоресцеина.



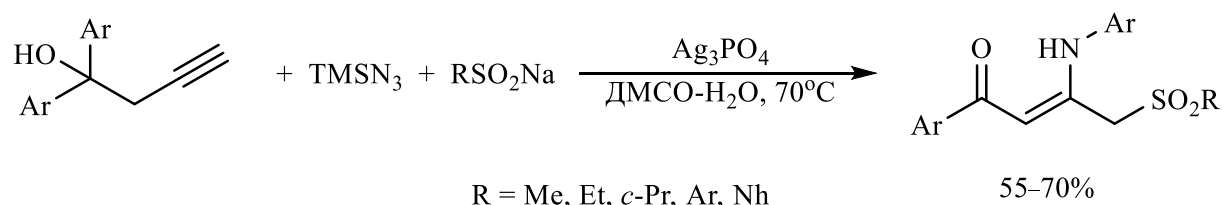
Zhu и др. [97] провели Cu-катализируемое цианосульфони́рование алкенов реакцией с алкил- или арилсульфинатом и триметилсилилцианидом. Метод является эффективным способом получения β -сульфонилзамещённых (в случае арилсульфинатов) и β -трифторметилзамещённых (в случае трифторметансульфината) нитрилов.



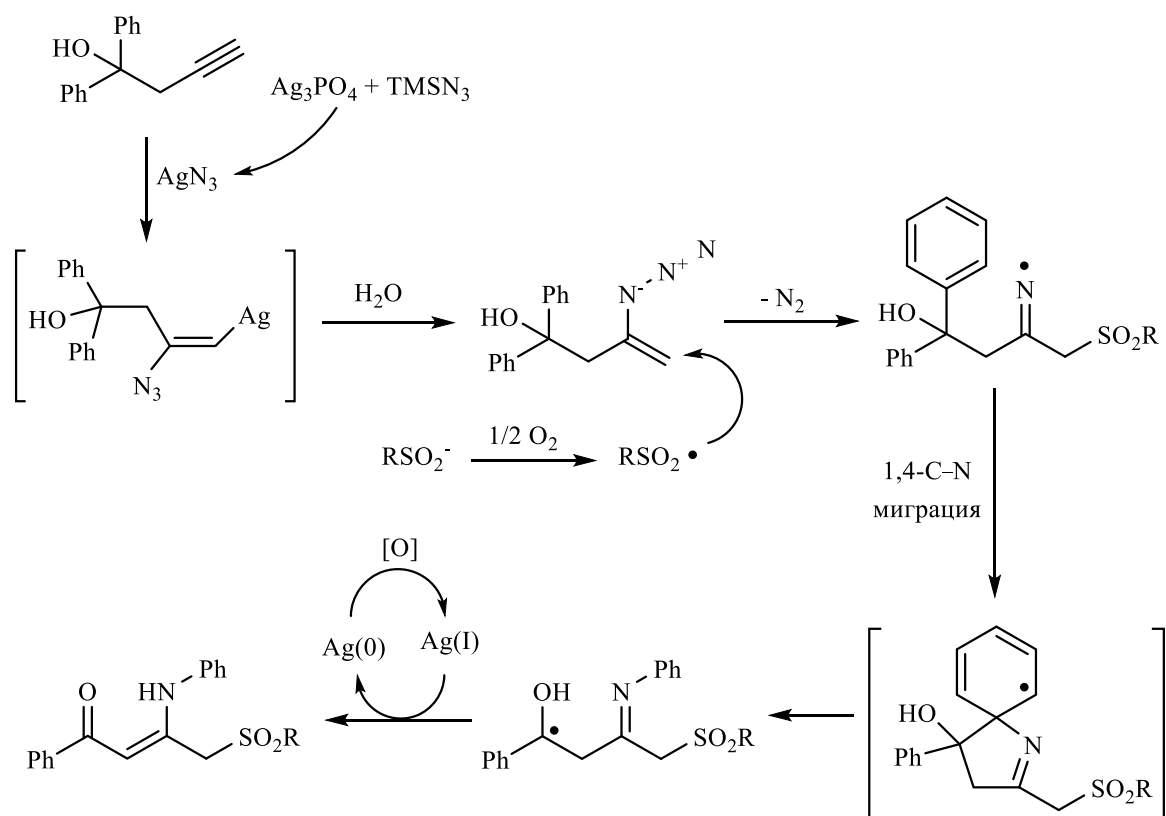
На примере хиноксалин-2(1*H*)-онов реализована «домино»-реакция с алкенами, инициируемая присоединением генерируемого из сульфоновой кислоты сульфони́льным радикалом [98]. Наиболее высокие выходы (до 90%) достигаются в 1,2-дихлорэтано́ле при использовании ди-*трет*-бутилпероксида в качестве окислителя.



Новый подход к синтезу сульфонилзамещённых β -енаминокетонов разработан на примере реакции 1,1-дифенилбутин-3-ола-1 с тозилсульфинатом натрия и триметилсилилазидом [99].

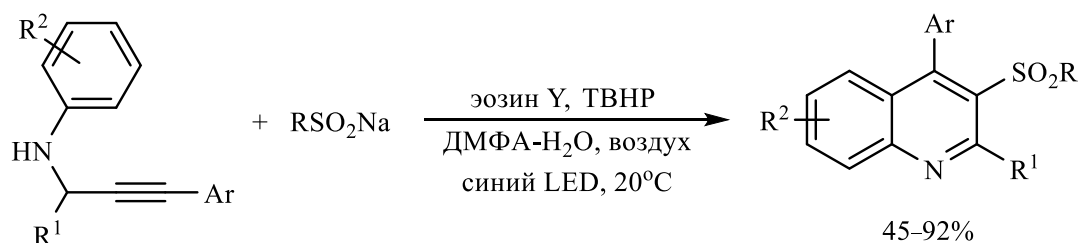


Согласно предложенному механизму, генерируемый из сульфината сульфонильный радикал присоединяется к промежуточно образующемуся винилазиду, последующий выброс молекулы азота из которого приводит к иминильному радикалу. Затем следует 1,4-миграция арильного заместителя от атома углерода к атому азота и окисление (с участием Ag-катализатора) до продукта реакции. Радикальный механизм реакции подтверждается экспериментом с ТЕМРО в качестве радикальной ловушки, в присутствии которого образуется исключительно винилазид.

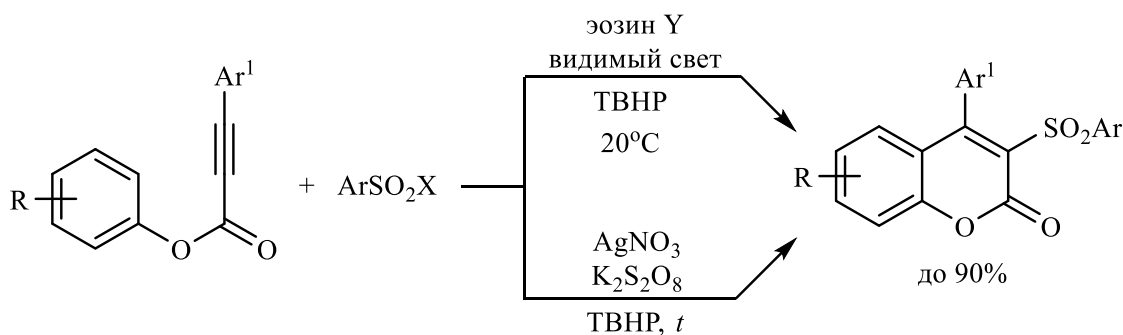


Применение сульфоновых кислот и их солей в качестве сульфонирующих реагентов с успехом применяется для построения новых карбо- и гетероциклических систем.

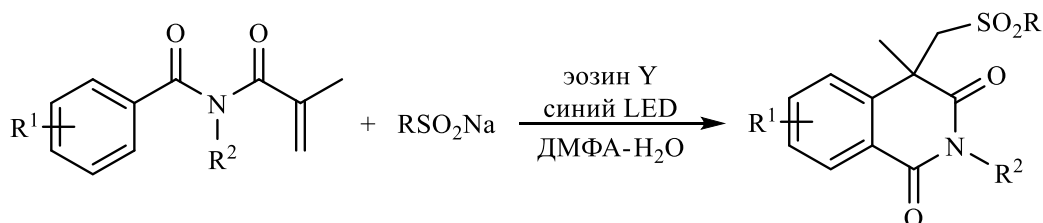
Так, инициируемая видимым светом каскадная реакция *N*-пропаргил-анилинов с алкил-, арил- или гетероарилсульфинатом натрия приводит к 3-сульфонилзамещённым хинолинам с выходом до 92% [100]. Радикальный механизм реакции подтверждается экспериментом с TEMPO в качестве радикальной ловушки, в присутствии которого продукт циклизации не был получен.



Родственная циклизация наблюдалась для фенилового эфира фенилацетиленкарбоновой кислоты: при действии на него сульфоновых кислот или сульфидов в присутствии эозина Y при облучении видимым светом [101] или в условиях Ag-катализа [102] образуются сульфонилзамещенные производные 2*H*-хромена.

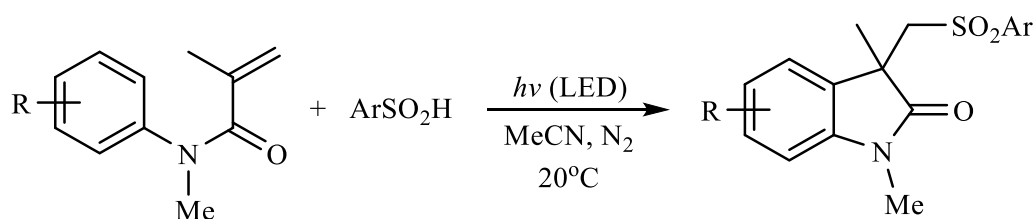


Zuo и др. [103] осуществили каскадную циклизацию *N*-метакрилоил-бензамидов, инициируемую присоединением сульфонильных радикалов, источниками которых также выступили алкил- или арилсульфинаты. Метод позволяет получать сульфонилзамещённые изохинолиндионы с выходом до 82%.



$R, R^2 = \text{Alk, Ar}; R^1 = \text{H, Me, MeO, F, Cl и т.д.}$

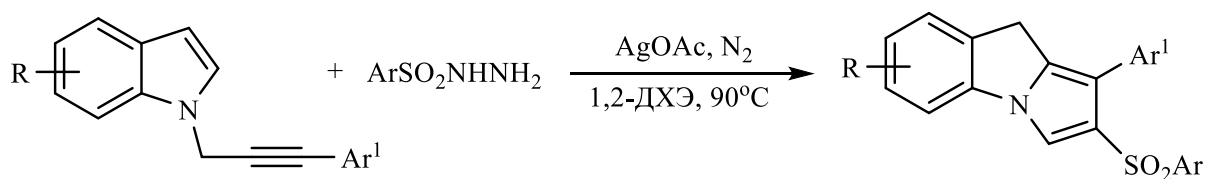
Стратегия сульфирования алкенильного фрагмента с последующей циклизацией была применена и для получения сульфонилзамещённых оксоиндолов с высокими выходами при облучении без применения фотокаталитических или редокс-систем [104].



$R = \text{H, Me, } t\text{-Bu, MeO, F, Cl, I}$

61–97%

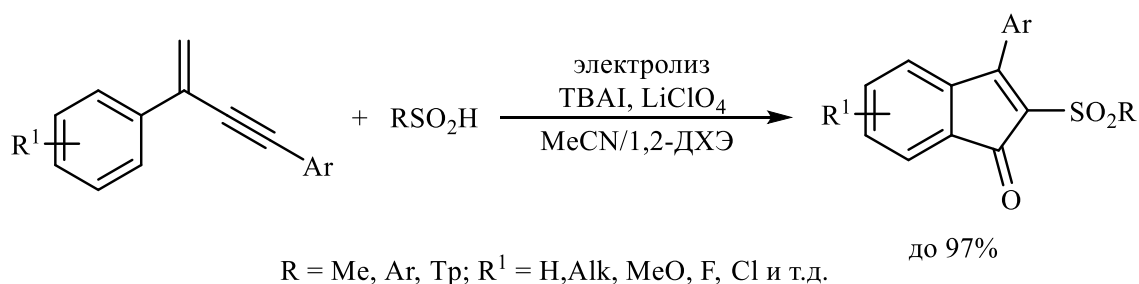
Ag-катализируемое радикальное сульфирование *N*-пропаргилиндов приводит к 2-сульфонилзамещённым 9*H*-пирроло[1,2-*a*]индолам с высокими выходами [105].



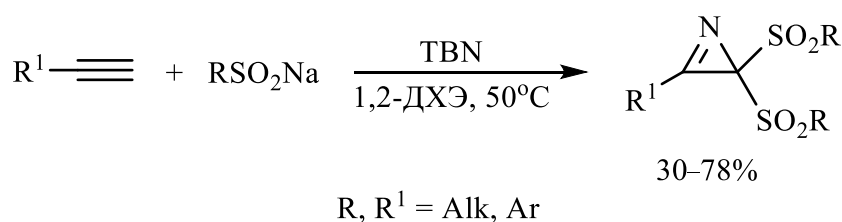
до 93%

$R = \text{H, Me, MeO, Cl}$

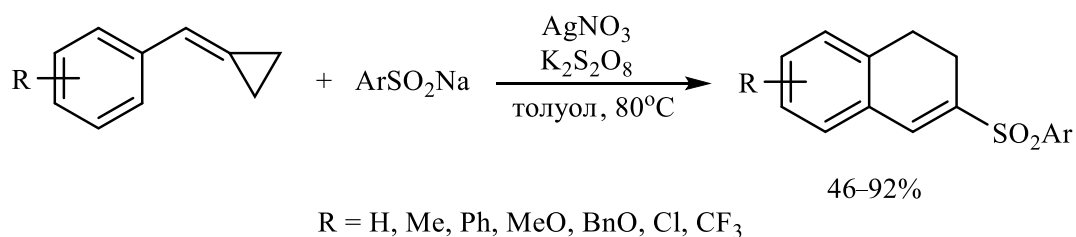
Wen и др. [106] осуществили электрохимический синтез сульфонилзамещённых инденонов из активированных алкинов и сульфиновых кислот. Радикальный механизм реакции подтверждается экспериментами с ловушками радикалов (TEMPO, ВНТ).



В работе [107] предложен новый эффективный метод синтеза 2,2-дисульфонилзамещённых 2H-азиринов реакцией терминальных алкинов с сульфινатами натрия и *трет*-бутилнитритом.



Сульфонирование–арилирование C–C σ-связи производных метиленициклопропанов сульфинатом натрия в присутствии AgNO₃ позволяет получать 3-сульфонилзамещённые 1,2-дигидронафталены [108]. Данный процесс включает присоединение сульфонильного радикала, разрыв C–C σ-связи циклопропанового фрагмента и внутримолекулярную циклизацию.



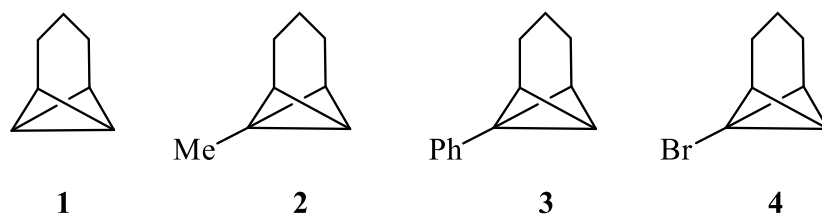
Таким образом, приведённые примеры дают представление о широких синтетических возможностях использования сульфоновых кислот и их солей в радикальных реакциях, открывающих новый путь к сульфонам; при этом оказывается возможным получать не только ациклические производные, но и карбо- и гетероциклы. Кроме того, мягкие условия проведения реакций, а также хорошая совместимость с присутствием других функциональных групп делают сульфоновые кислоты и их соли универсальными инструментами в органическом синтезе.

ГЛАВА 2. Обсуждение результатов

Известно, что трицикло[4.1.0.^{02,7}]гептан и его монозамещенные производные относительно легко вступают в реакции радикального присоединения по центральной связи C¹–C⁷, которая по строению и реакционной способности во многом сходна с π-связью алкенов [109–111]. В продолжение работ по изучению реакций радикального сульфонирования трицикло[4.1.0.^{02,7}]гептановых производных мы обратились к поиску новых сульфонирующих реагентов с перспективой получения новых функциональнозамещенных сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда. Известно, что трицикло[4.1.0.^{02,7}]гептановая стратегия целенаправленного синтеза норпинановых соединений, основанная на регио- и стереоселективном раскрытии центральной связи C¹–C⁷ в субстрате, является наиболее эффективным способом получения их функциональнозамещенных производных, среди которых важное место занимают сульфоны бицикло[3.1.1]гептанового ряда.

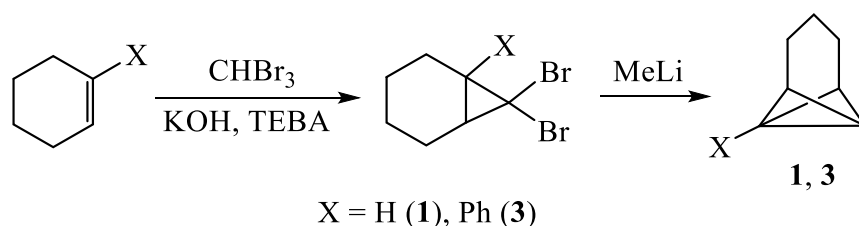
2.1 Синтез исходных соединений

В качестве исходных субстратов нами были выбраны незамещенный **1** и 1-монозамещенные трициклогептаны **2–4**, различающиеся по характеру заместителей у атома C¹. Наличие триметиленового мостика делает эти объекты удобными для изучения стереохимических аспектов присоединения.

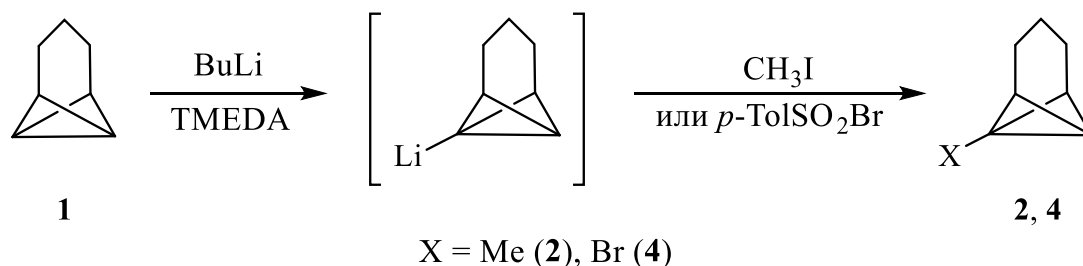


Соединения **1–4** описаны в литературе и синтезированы по известным методикам. Незамещенный трициклогептан **1** и 1-фенилтрициклогептан **3**

получали из соответствующих 7,7-дибромноркаранов по схеме, предложенной в работах [112, 113].

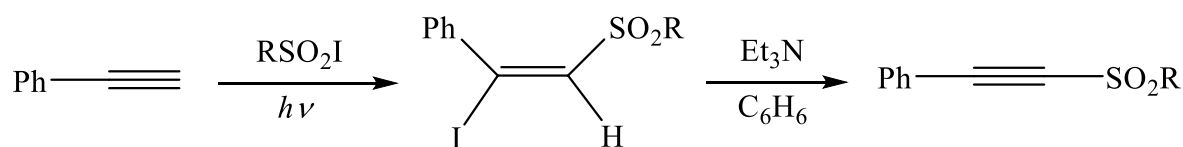


Трициклогептаны **2** [114] и **4** [115] синтезировали из углеводорода **1** через трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептил-1-литий, который обрабатывали иодистым метилом или *n*-толуолсульфобромидом соответственно.

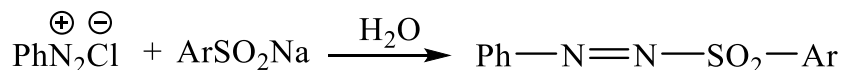


Трициклогептаны **1–4** выделяли и очищали фракционной перегонкой, их константы и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

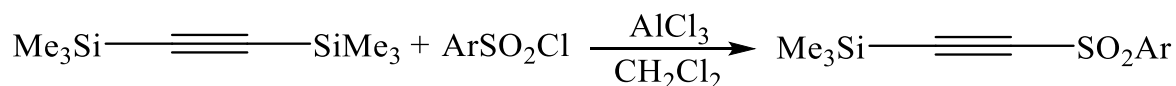
Кроме того, для решения поставленных задач нами был осуществлен синтез ряда сульфолирующих реагентов. (Фенилэтинил)сульфоны могут быть получены различными способами [6]; но мы остановили свой выбор на реакциях сульфоиодирования – дегидроиодирования фенилацетилена [116, 117].



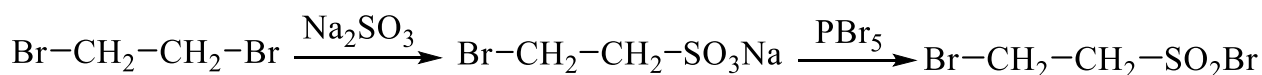
Арил(фенилдиазенил)сульфоны получали взаимодействием водных растворов фенилдиазоний хлорида и соответствующего арилсульфината натрия [118].



Триметил(арилсульфонилэтинил)силаны синтезировали из *бис*(триметилсилил)ацетилена и соответствующего арилсульфонилхлорида согласно литературной методике [119].



С целью расширения ассортимента галогеналкансульфогалогенидов нами был синтезирован 2-бромэтансульфобромид; следует отметить, что данное соединение не описано в литературе. Для его синтеза мы применили метод, предложенный ранее для получения иодметансульфобромида, заключающийся в обработке натриевой соли сульфокислоты PBr_5 [120]. 2-Бромэтансульфонат натрия получали реакцией избытка 1,2-дибромэтана с сульфитом натрия [121].



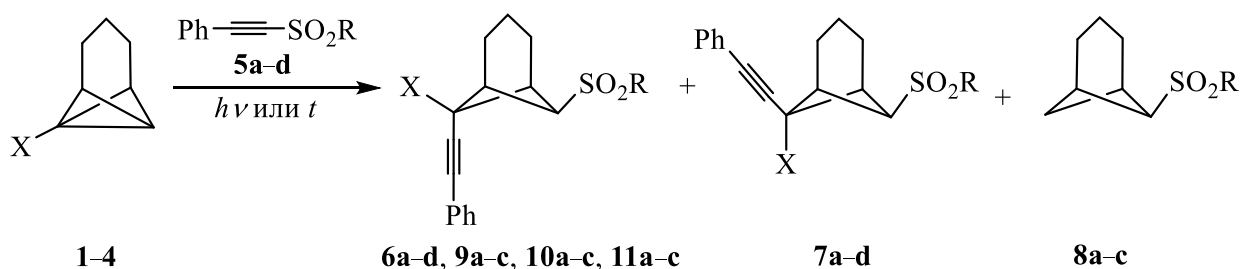
2-Бромэтансульфобромид очищали фракционной перегонкой в вакууме, его строение однозначно подтверждают спектры ЯМР ^1H и ^{13}C .

2.2 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (фенилэтинил)сульфонов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

Интерес к использованию (фенилэтинил)сульфонов в качестве сульфонирующих реагентов был обусловлен имеющимися в литературе единичными примерами радикальных реакций фенил(арилсульфонил)ацетиленов с полициклическими алкенами (норборнен, фенантрен, инден, β -пинен и др.), протекающих с образованием продуктов присоединения [122, 123].

Учитывая сходство в строении центральной бициклобутановой связи C–C и π -связи C=C в алкенах, а также высокую склонность к раскрытию бициклобутановой связи под действием радикальных реагентов, можно было рассчитывать, что и соединения трициклогептанового ряда будут способны подобным образом реагировать с (фенилэтинил)сульфонами, что в действительности подтвердилось.

При УФ облучении в кварцевых пробирках при 20°C эквимольных количеств трициклогептана **1** с (фенилэтинил)сульфонами **5a–c** в CH₂Cl₂ в течение 15–20 ч были получены продукты сульфонирования по связи C¹–C⁷ норпинановой структуры в виде смеси *анти*- и *син*-изомеров **6a–c** и **7a–c** с примесью сульфонорпинанов **8a–c** в соотношении 4.9 : 1 : 0.3, 4.9 : 1 : 0.2, 3.9 : 1 : 0.2 соответственно (по данным спектроскопии ЯМР ¹H реакционных смесей) [124]. При аналогичном взаимодействии трициклогептана **1** с (фенилэтинил)сульфоном **5d** наблюдалось образование *анти*- и *син*-изомеров **5d** и **6d** в соотношении 5.5 : 1. Конверсия исходных ацетиленов **5a–d** при этом составила 60–70%, а суммарный выход продуктов сульфонирования – 40–45%.



X=H (**1**, **6-8**), Me (**2**, **9**), Ph (**3**, **10**), Br (**4**, **11**); R= Me (**a**), Ph (**b**), *p*-Tol (**c**), *p*-ClC₆H₄ (**d**)

Фотолиз (фенилэтинил)сульфонов **5a–c** в присутствии полуторакратного избытка углеводородов **2**, **3** в CH₂Cl₂ (15–20 ч, 20°C) привел к единственному продукту присоединения в каждом случае – *анти*-аддуктам **9a–c**, **10a–c**; выход 50–55% [124]. При этом не исключается присутствие в реакционных смесях и соответствующих *син*-аддуктов на уровне микропримесей.

Реакции 1-бромтрицикло[4.1.0.^{0,2,7}]гептана **4** с эквимольным количеством этинилсульфонов **5a–c** также проводили при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH₂Cl₂. После облучения реакционных смесей в течение 20 ч были получены исключительно *анти*-аддукты **11a–c** [125].

Термолиз (фенилэтинил)сульфонов **5a–c** в двукратном избытке углеводорода **1** в запаянных стеклянных ампулах при 110°C в течение 6–8 ч привёл к тем же соединениям **6**, **7** в близких с продуктами фотолиза соотношениях. При кипячении эквимольных количеств (фенилэтинил)сульфонов **5a–c** и трициклогептана **1** в толуоле в инертной атмосфере в течение 10 ч наблюдается образование аддуктов **6**, **7** с повышенным содержанием примеси **8**. Использование толуола в качестве реакционной среды благоприятствует увеличению доли продуктов **8a–c** в смеси, по-видимому, из-за высокой подвижности атома водорода его метильной группы.

Соединения **6a–d**, **7a**, **9a–c**, **10a–c**, **11a–c** выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле и кристаллизацией и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами, а также данными элементного анализа. Норпинаны **7b–d** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы данными ЯМР ¹H и ¹³C спектров в смеси с изомерами **6b–d**. Доказательство строения соединений **6–11** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при ~1320 и ~1150 см⁻¹, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям SO₂-группы, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещённой тройной связи при 2134–2350 см⁻¹ слабой интенсивности [126]. Норпинановый остов соединений **6–11** подтверждается наличием в сильнополюсной части спектра ЯМР ¹³C пяти сигналов ожидаемого положения и интенсивности. Этинильный фрагмент надёжно идентифицируется по сигналам двух *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C в области ~80–95 м.д.

Отнесение конфигурации заместителей при норпинановом остове молекул проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H⁶ и H⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных

корреляций [109, 110, 127]. Так, триплетный сигнал протона при атоме углерода, несущем сульфонильную группу, указывает на его *анти*(*экзо*)-ориентацию во всех соединениях. Аналогичным образом по триплетному или синглетному сигналу атома H^7 определяется, соответственно, его *анти*- или *син*-направленность в соединениях **6** и **7** (Рисунок 2.1, Рисунок 2.2).

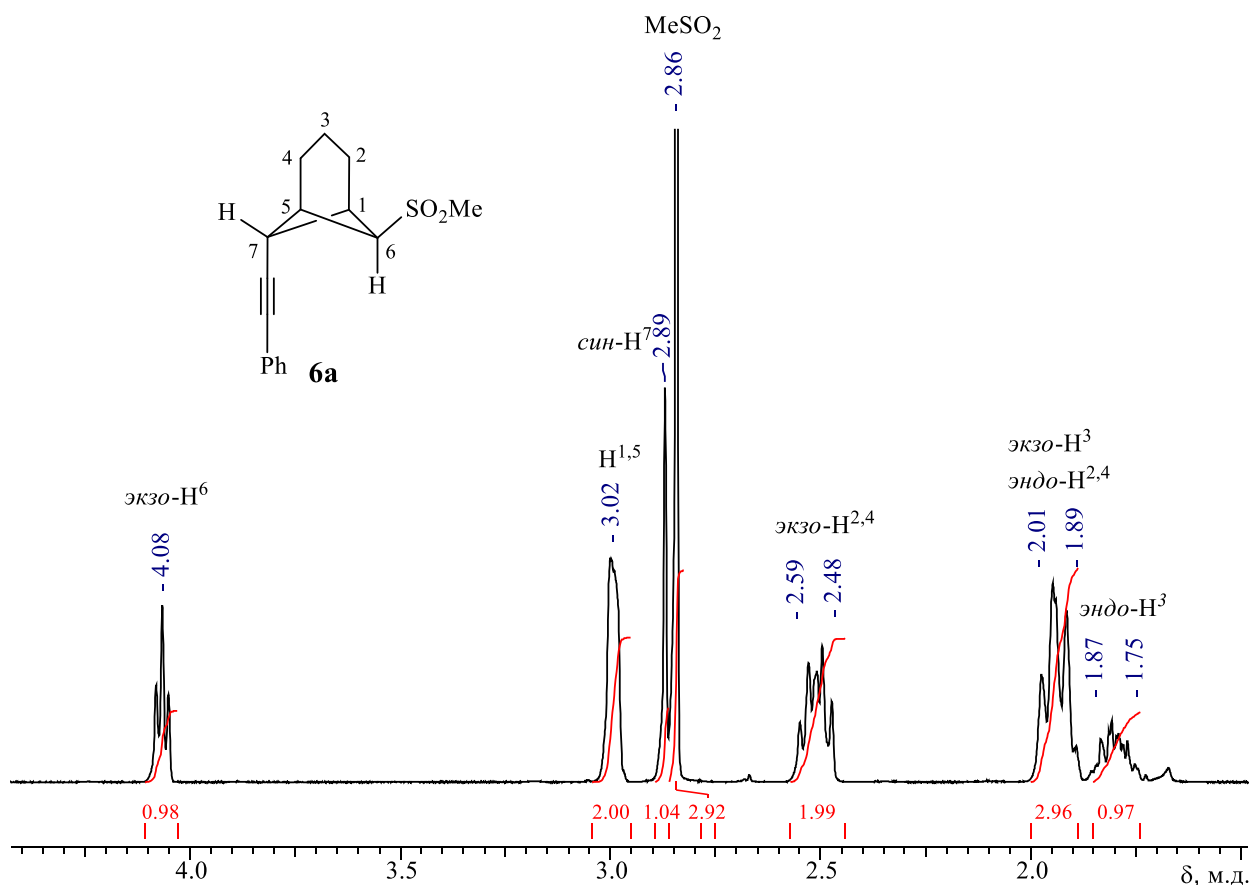


Рисунок 2.1 – Фрагмент спектра ЯМР 1H соединения **6a**

В случае невозможности определения мультиплетности сигнала протона H^7 норпинанов **7** (Рисунок 2.2) вследствие наложения его на сигнал атомов $H^{1,5}$, его *син*-ориентация подтверждается величиной химического сдвига (~ 3.4 м.д.). Эта величина оказывается на ~ 0.6 м.д. меньше химического сдвига аналогичного протона *анти*-изомеров **6** (Рисунок 2.1) из-за наблюдающегося для них разэкранирующего эффекта фенилэтинильного фрагмента. *эндо*-Расположение метильной группы у атома соединений **9** принимается на основании литературных аналогий [127, 128].

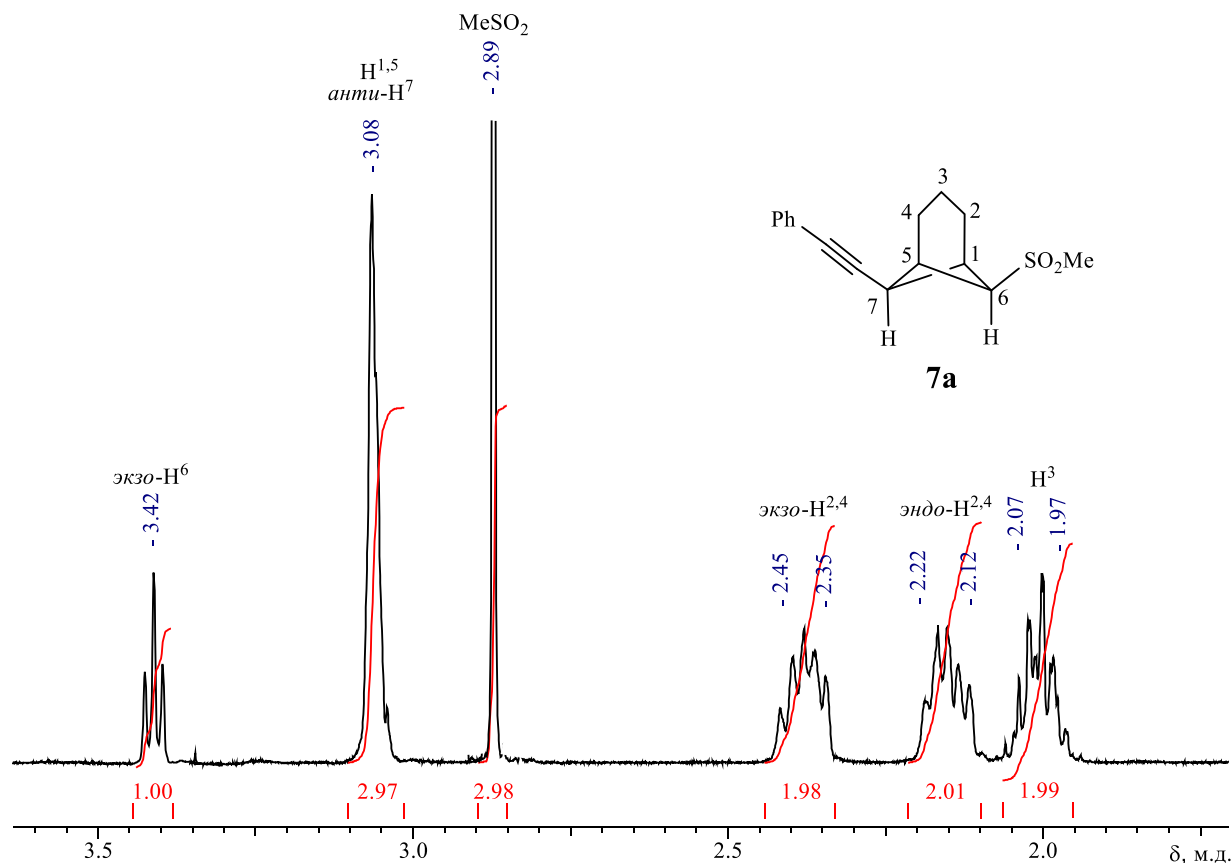
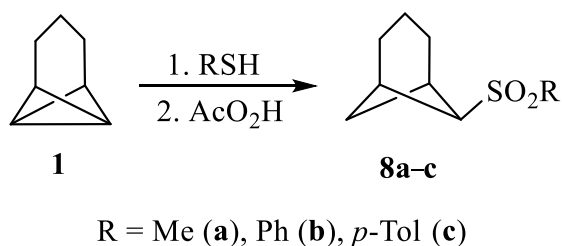


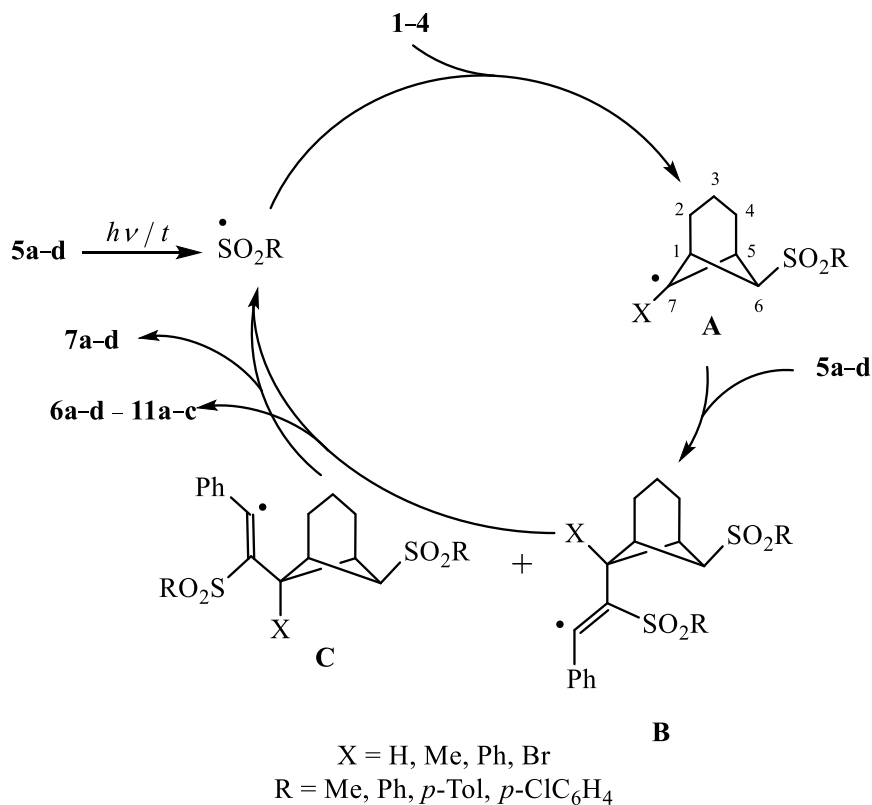
Рисунок 2.2 – Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения **7a**

Конфигурация заместителей при C^6 норпинанов **10** выводится из наблюдения в спектрах ЯМР ^1H сильнополюного сигнала атома H^3 , попадающего в область экранирующего влияния *эндо*-ориентированного фенильного кольца, ср. [128, 129]. Соединения **8** идентифицированы в реакционных смесях сравнением с заведомыми образцами, полученными по известным методикам при окислении пероксидом водорода в уксусной кислоте аддуктов трициклогептана **1** с тиофенолом [130], *n*-тиокрезолом [110] и метантиолом [131], соответственно.



Осуществлённая нами реакция сульфозетинилирования по своей регио- и стереоселективности полностью соответствует другим осуществленным ранее в

нашей лаборатории реакциям гомолитического сульфонирования углеводородов **1–4**, например, с использованием галогенангидридов, селено- и тиоцианатов арил- и метансульфокислот и *n*-толилсульфоцианида [109, 110, 127, 129]. Таким образом, есть основания полагать, что присоединение и в этом случае происходит по гомолитическому пути. При объяснении полученных результатов мы исходим из того, что при УФ облучении в этинилсульфонах **5** происходит гомолиз по связи S–C_{sp}, в результате чего высвобождается арилсульфонильный радикал. Строго *эндо*-направленная атака сульфонильного радикала на узловой атом трицикло-гептанов **1–4** приводит к 6-норпинанильному радикалу **A**, который, в свою очередь, присоединяется по тройной связи C≡C соответствующего этинилсульфона с образованием углеродцентрированных радикалов **B** и **C**. Преимущественное образование диастереомеров **6**, **9–11** может быть объяснено конформационным контролем реакции: подход реагента к реакционному центру интермедиата **A** с экваториального направления шестичленного цикла C¹C²C³C⁴C⁵C⁷ оказывается более выгодным по сравнению с аксиальным подходом [132].



На последней стадии происходит воссоздание связи C≡C за счет выброса арилсульфонильного радикала, участвующего далее в присоединении к

трициклогептанам **1–4**, т.е. конечные диастереомерные продукты образуются по пути присоединения–отщепления [133].

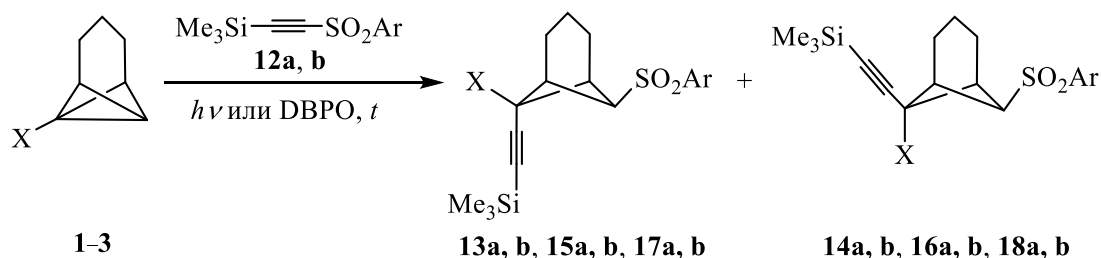
Учитывая большую прочность связи сера–углерод по сравнению со связями сера–гетероатом, изначально можно было ожидать, что (фенилэтинил)сульфоны окажутся малоэффективными переносчиками цепи в гомолитическом процессе. На это указывает, в частности, то, что с обычными алкенами они не реагируют [122, 123]. Кроме того, образование сульфонов **8** в реакциях с трициклогептаном **1** мы также связываем с пониженной способностью (фенилэтинил)сульфонов участвовать в передаче цепи, благодаря чему промежуточный норпинанильный радикал **A** успевает оторвать Н-атомы из молекул растворителя или исходного углеводорода **1**. Мы считаем, что в нашем случае протеканию реакции способствует, с одной стороны, повышенная, по сравнению с π -связью алкенов, активность центральной связи C^1-C^7 трициклогептанов **1–4**, которая легко раскрывается при *эндо*-направленной атаке арилсульфонильного радикала по узловому С-атому с образованием норпинанильного радикала **A** [134]. С другой стороны, этому же способствует высокая активность связи $C\equiv C$ в электронодефицитных ацетиленовых соединениях **5** по отношению к алкильным радикалам, что позволяет предложить для объяснения полученных результатов указанный механизм присоединения. В пользу возможности его реализации свидетельствуют литературные данные по обратимости присоединения сульфонильных радикалов по кратным $C=C$ связям [135].

2.3 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонилэтинил)силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

Продолжая исследования в области радикального сульфонирования, мы обратились к изучению взаимодействия трициклогептанов **1–3** с триметил(фенилсульфонилэтинил)- и триметил(*n*-толилсульфонилэтинил)-силанами **12a, b** в условиях фотохимического и термического инициирования.

Интерес к силильным производным **12a, b** был вызван тем, что аналогичные реакции с алкенами демонстрируют введение лишь этинильного фрагмента [136, 137]. Учитывая, что производные трициклогептана более активны в реакциях радикального присоединения по сравнению с алкенами, можно ожидать, что и этинилсульфоны **12a, b**, также как и изученные ранее сульфоны $\text{PhC}\equiv\text{CSO}_2\text{R}$, будут присоединяться по связи $\text{C}^1\text{--C}^7$ углеводородов трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда. Возможно, что наличие электронодонорного триметилсилильного заместителя скажется на результатах реакции.

Реакции трициклогептанов **1–4** с этинилсульфонами **12a, b** проводили в двух вариантах: при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH_2Cl_2 и при кипячении реагентов в абсолютном бензоле в присутствии пероксида бензоила. Как при облучении, так и при термоллизе были получены продукты присоединения по связи $\text{C}^1\text{--C}^7$ трициклогептанов **1–4** – норпинаны **13a–b – 18a–b** [138].



$\text{X} = \text{H}$ (**1, 13, 14**), Me (**2, 15, 16**), Ph (**3, 17, 18**); $\text{Ar} = \text{Ph}$ (**a**), $p\text{-Tol}$ (**b**)

В **Таблице 2.1** приведены сведения об условиях проведения реакций, выходах и соотношении стереоизомеров в реакционных смесях.

Соединения **13–15a, b** и **17a, b** выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами, а также данными элементного анализа. Норпинаны **16a, b** и **18a, b** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами в смеси с изомерами **15a, b** и **17a, b**, соответственно.

Таблица 2.1 – Условия проведения реакций, выходы и соотношения стереоизомеров.

R	Ar	Условия	Продолжительность реакции, ч	Выход продуктов, %		Соотношение <i>анти</i> -/ <i>син</i>
				<i>анти</i> - присоединение	<i>син</i> - присоединение	
H	Ph	$h\nu$	10	23.8	9.6	67/33
H	Ph	DBPO, t	4	23.0	9.0	67/33
H	<i>p</i> -Tol	$h\nu$	10	21.9	9.5	70/30
H	<i>p</i> -Tol	DBPO, t	4	20.0	8.5	70/30
Me	Ph	$h\nu$	7	39	—	85/15
Me	Ph	DBPO, t	3	37	—	85/15
Me	<i>p</i> -Tol	$h\nu$	7	40	—	87/13
Me	<i>p</i> -Tol	DBPO, t	3	38	—	87/13
Ph	Ph	$h\nu$	5	41	—	90/10
Ph	Ph	DBPO, t	2	37	—	80/20
Ph	<i>p</i> -Tol	$h\nu$	5	43	—	92/8
Ph	<i>p</i> -Tol	DBPO, t	2	38	—	83/17

Соединения **13–15a, b** и **17a, b** выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами, а также данными элементного анализа. Норпинаны **16a, b** и **18a, b** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами в смеси с изомерами **15a, b** и **17a, b**, соответственно. Доказательство строения соединений **13–18** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при ~ 1320 и 1150 см^{-1} , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям SO_2 -группы, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещённой тройной связи при $2134\text{--}2350\text{ см}^{-1}$ слабой интенсивности [126]. Норпинановый остов соединений **13–18** подтверждается наличием в сильнополюсной части спектра ЯМР ^{13}C пяти сигналов ожидаемого положения и

интенсивности. Этинильный фрагмент надёжно идентифицируется по сигналам двух *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C в области $\sim 80\text{--}110$ м.д., триметилсилильный фрагмент – по сигналу около 0 м.д. как в спектрах ЯМР ^1H , так и в спектрах ЯМР ^{13}C .

Отнесение конфигурации заместителей у стереоизомеров проводили по спектрам ЯМР ^1H с учетом известных структурно-спектральных корреляций [109, 127]. Так, *эндо(син)*-расположение сульфонильной группы при атоме $\text{C}^{(7)}$ в соединениях **13–18** вытекает из наблюдения в спектрах триплетных сигналов протонов *экзо*- H^6 (**13**, **14**) в области 3.2–4.0 м.д. и *анти*- H^7 (**15–18**) с химическим сдвигом в области 3.3–4.3 м.д. В норпинанах **13a, b** *анти*-расположение этинильного фрагмента обнаруживается по наблюдению синглетных сигналов протонов *син*- H^7 при 2.66 и 2.59 м.д. (**Рисунок 2.3**) соответственно.

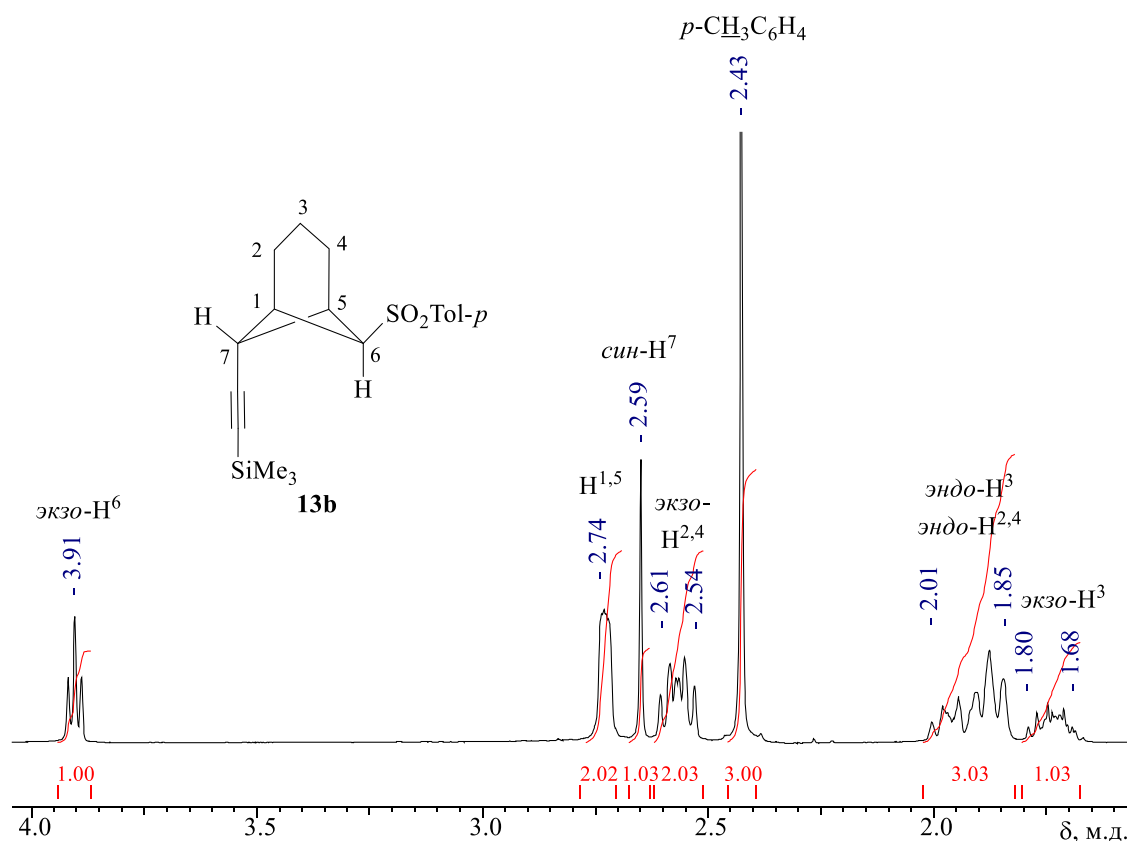


Рисунок 2.3 – Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения **13b**

В соединениях **14a, b** сигналы протонов *анти*- H^7 , наблюдаемые при 2.71 и 2.69 м.д. (**Рисунок 2.4**), оказываются триплетными (J 5.7 Гц), что позволяет сделать вывод о *син*-расположении этинильного остатка.

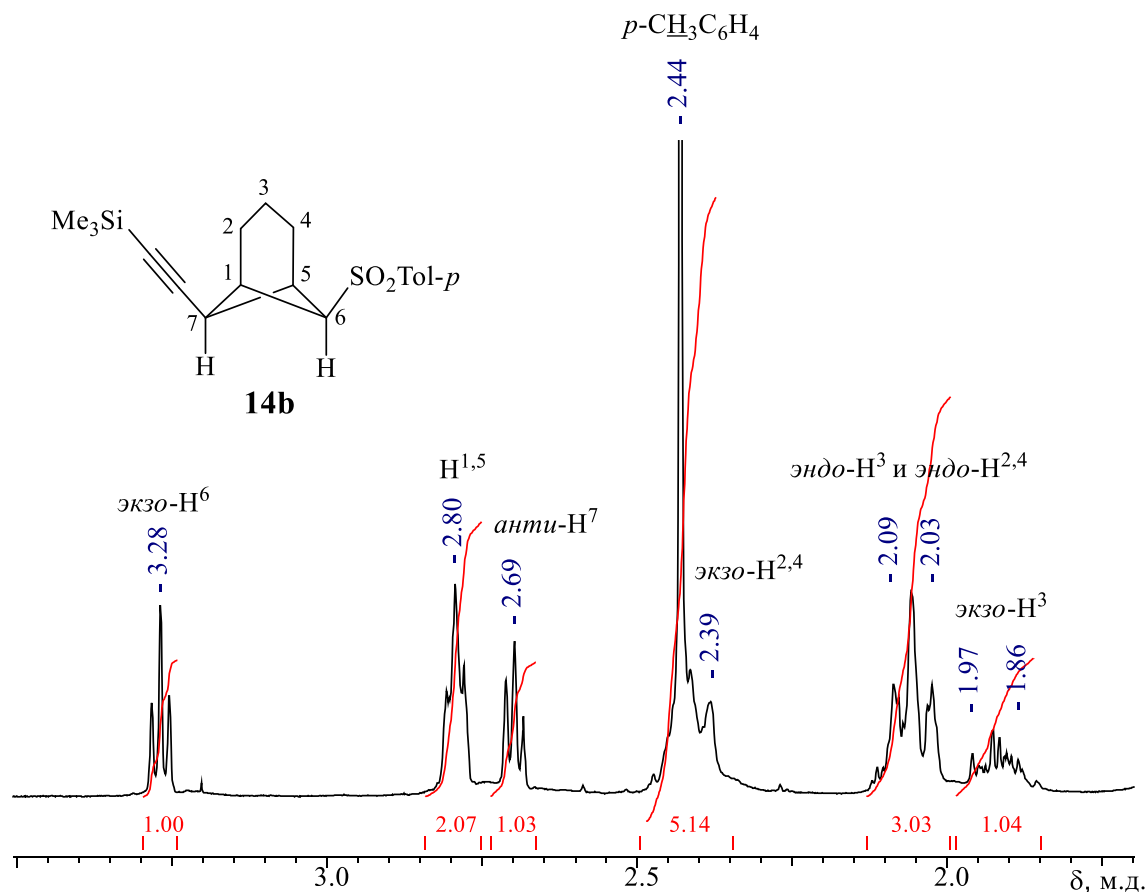
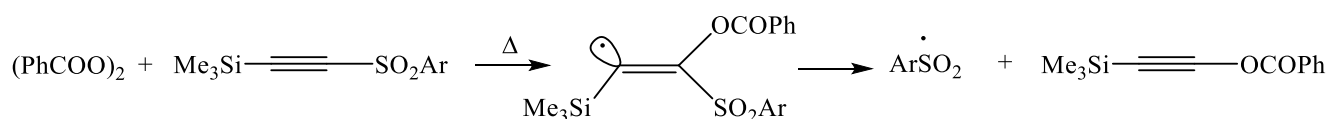


Рисунок 2.4 – Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения **14b**

Положение фенильного заместителя в соединениях **17a, b** определяли по наличию в спектрах ЯМР ^1H сильнополюсных однопротонных сигналов ($\delta \sim 0.6\text{--}0.7$ м.д.) атома H^3 , попадающего в область экранирующего влияния эндо-ориентированного фенильного кольца [128, 129, 139]. Экзо-ориентация заместителей X в соединениях **16a, b** и **18a, b** следует из меньших значений химических сдвигов сигналов протонов анти- H^7 по сравнению с соединениями **15a, b** и **17a, b**, что обусловлено меньшим разэкранирующим действием метильного и фенильного заместителей по сравнению с этинильным фрагментом.

При объяснении полученных результатов мы исходим из того, что этинилсиланы **12a, b** реагируют с трициклопентанами **1–3** по радикальному механизму, который обсуждался ранее в разделе 2.2. Таким образом, сульфонилзамещённые норпинаны **13–18** образуются в каскадных реакциях радикального присоединения–отщепления, причём стереохимический результат незначительно зависит от природы заместителя в этинилсульфоне.

При проведении реакций в условиях термоллиза в присутствии пероксида бензоила наблюдается схожая стереоселективность присоединения. При термоллизе арилсульфонильный радикал генерируется по схеме «присоединение–отщепление» [133] из этинилсиланов **12a, b** и образовавшихся из пероксида бензоила бензоксильного или фенильного радикала.



В дальнейшем арилсульфонильный радикал воспроизводится, как и при фотолизе, в ходе каскадной реакции.

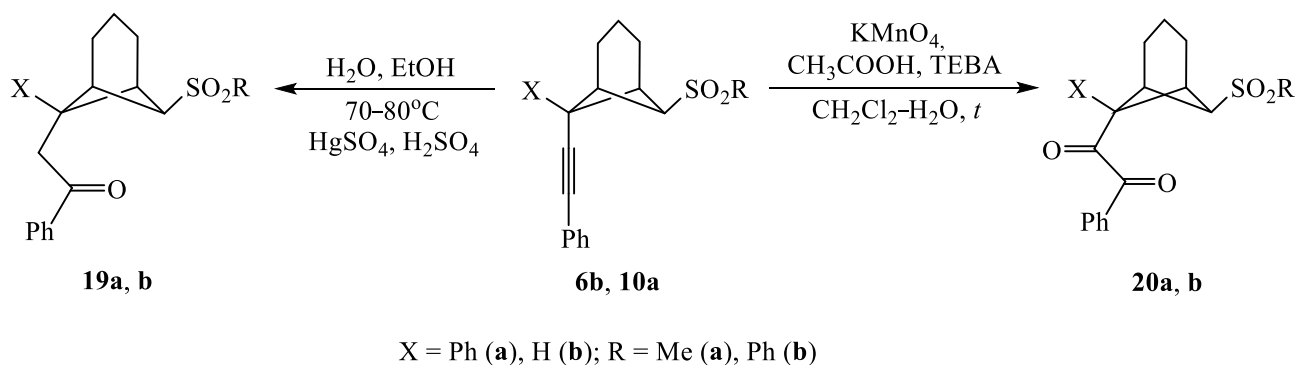
Следует отметить, что увеличение продолжительности фотолиза или термоллиза не приводит к увеличению выхода продуктов присоединения. При более продолжительных временах реакций наблюдается образование более сложных реакционных смесей, что можно объяснить вовлечением в радикальные реакции образовавшихся продуктов **13–18**.

2.4 Превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов **6b, 10a**

Реализованные нами реакции сульфэтинирования трициклогептановых соединений служат удобным способом получения функциональнoзамещённых норпинанов, содержащих сульфонильную и этинильную группы, химическая модификация которых способна расширить круг препаративно доступных соединений с остовом бицикло[3.1.1]гептана. С целью определения возможностей и ограничений химической модификации мы подвергли некоторые аддукты превращениям в условиях реакций гидратации, окисления и десульфонирования [124].

анти-Аддукты **6b, 10a** вводились в реакцию гидратации по Кучерову (95%-ный водный этанол, HgSO_4 , H_2SO_4 , 70–80°C, 20 ч), ср. [140], в результате были получены кетоны **19a, b**.

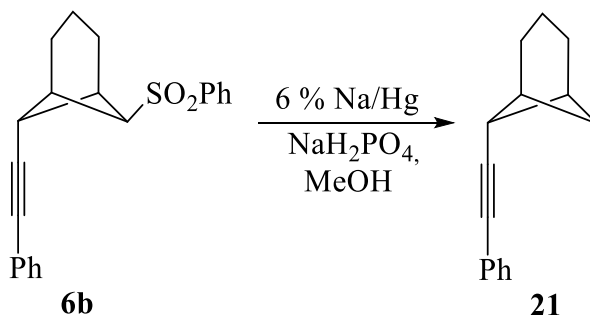
Структура этих соединений следует из данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. В частности, в ИК спектрах продуктов **19a, b** обнаруживаются две интенсивные характеристические полосы поглощения группы SO_2 приблизительно при ~ 1140 и $\sim 1315\text{ см}^{-1}$, а также интенсивные характеристические полосы поглощения карбонильной группы при 1678 и 1655 см^{-1} соответственно [126]. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы карбонильных атомов углерода в интервале $198\text{--}199$ м.д. Отнесение конфигурации заместителей у атомов C^6 и C^7 этих соединений производили по спектрам ЯМР ^1H согласно известным структурно-спектральным корреляциям [141]. Так триплетный сигнал атома $\text{H}^{(7)}$ ($J \sim 6$ Гц) указывает на *анти*-направленность этого протона в данных соединениях.



Нами обнаружено также, что соединения **6b, 10a** при действии KMnO_4 в кипящем водном CH_2Cl_2 в присутствии CH_3COOH и ТЕВА практически количественно превращаются в α -дикетоны **20a, b**, ср. [142].

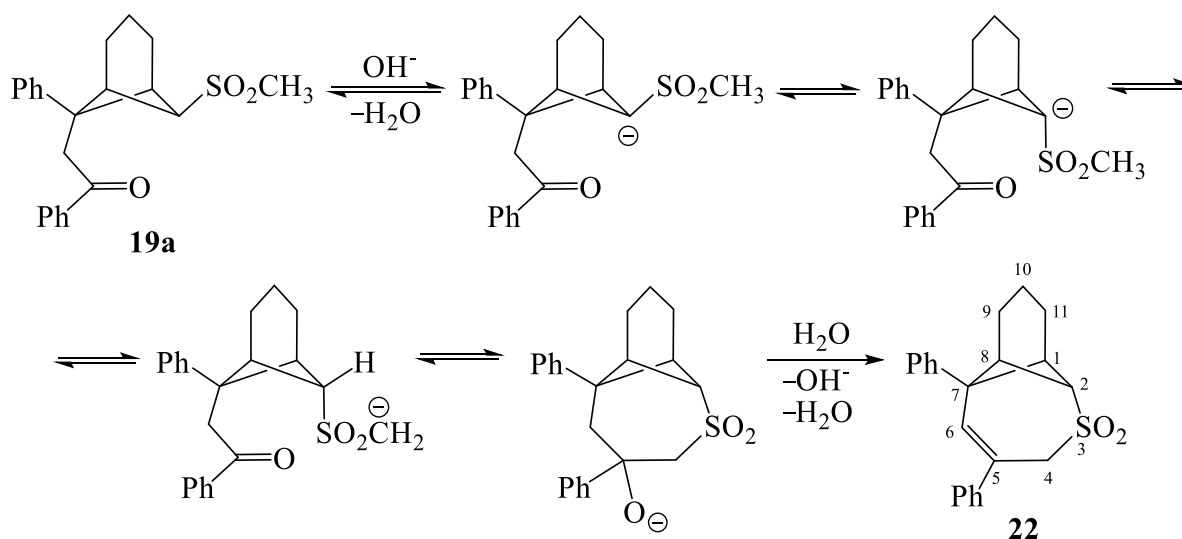
Строение соединений **20a, b**, выделенных в индивидуальном виде кристаллизацией, надежно подтверждается данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. Так, в ИК спектрах продуктов **20a, b** обнаруживаются две интенсивные характеристические полосы поглощения группы SO_2 при ~ 1140 и $\sim 1300\text{ см}^{-1}$, а также две интенсивные характеристические полосы поглощения карбонильных групп в области $1660\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ [126]. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы двух карбонильных атомов углерода в интервале $190\text{--}200$ м.д.

Обработка *анти*-аддукта **6b** 6%-ной амальгамой натрия в метаноле в присутствии NaH_2PO_4 приводит к продукту десульфирования – 6-экзо-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептану **21**.



Структура соединения **21** подтверждается данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров и элементного анализа. Так, в ИК спектре продукта **21**, по сравнению со спектром исходного соединения **6b**, наблюдается более интенсивная полоса поглощения при 2222 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям фрагмента $\text{C}\equiv\text{C}$, который также надежно идентифицируется по двум сигналам в спектре ЯМР ^{13}C при 81.33 и 93.97 м.д.

Кипячение раствора кетона **19a** в толуоле в присутствии гранулированного КОН в течение 5 ч привело к образованию гетероциклической системы 3,3-диоксо-5,7-дифенил-3-тиатрицикло[5.4.0. $0^{2,8}$]ундецена-5 **22**, ср. [143]. Это превращение включает катализируемую основанием эпимеризацию у атома C^7 и внутримолекулярную конденсацию Кневенагеля. Отличительной особенностью данного превращения является необычное расположение двойной связи.



Строение соединения **22**, выделенного в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на силикагеле, находится в полном согласии с его

спектральными характеристиками. Так, в спектре ЯМР ^1H продукта **22** наблюдаются синглетные сигналы: *эндо*- H^2 (3.24 м.д.), протонов C^4H_2 -группы (4.50 м.д.) и олефинового атома водорода H^6 (5.95 м.д.). Строгое подтверждение структуры трицикла **22** получено методом РСА (Рисунок 2.5).

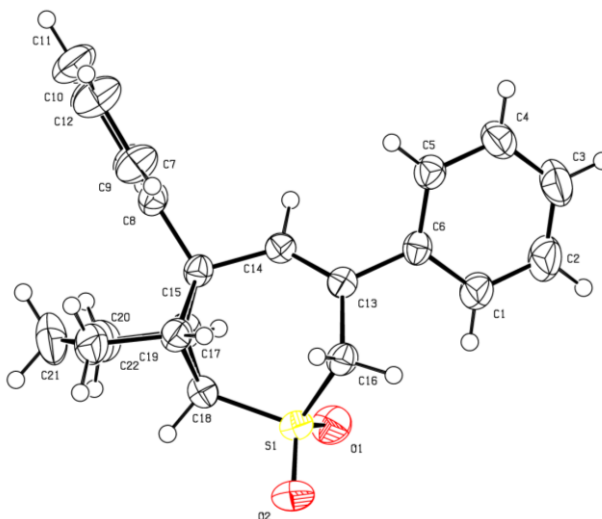


Рисунок 2.5 – Пространственное строение соединения **22** по данным РСА

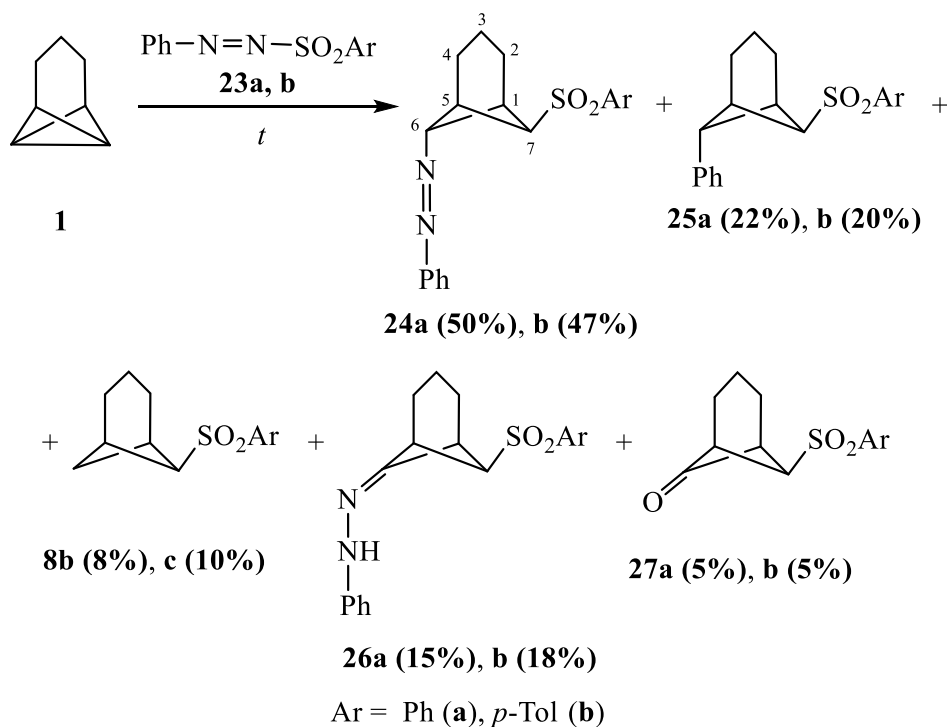
Таким образом, представленные выше превращения некоторых из синтезированных этинилнорпинанилсульфонов демонстрируют значительные возможности для их дальнейшей функционализации.

2.5 Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонил)диазенов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану

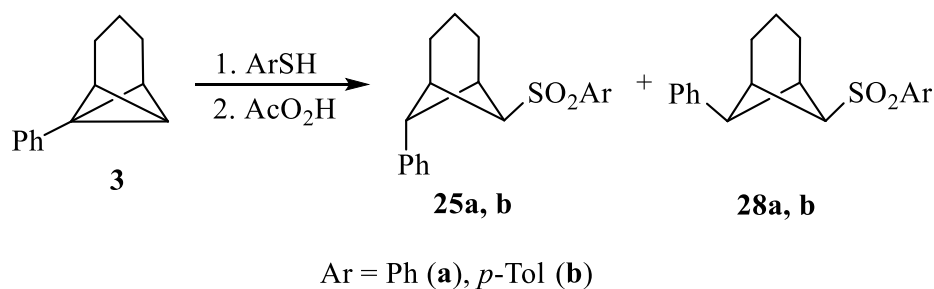
Известно [144–146], что 1-арил-2-(арилсульфонил)дiazены реагируют с некоторыми алкенами в условиях катализа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, образуя в качестве основных продукты арилирования и арилсульфонирования. В случае α,β -ненасыщенных эфиров карбоновых кислот основными продуктами являются β -арилзамещенные алкены, а для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается как арилирование, так и арилсульфонирование [145]. Однако в случае стирола в аналогичных условиях, наряду с продуктами арилирования, образуются также сульфонилазамещенные

азосоединения [146], а в условиях фотохимического и термического инициирования наблюдается радикальная полимеризация стирола [147]. Обнаружено также, что (арилазо)арилсульфоны при фотохимическом разложении образуют арилсульфонильные и арильные радикалы [148]. Описан синтез замещённых аллиларенов, основанный на фотогенерации арильных радикалов из арилазосульфонон с их последующей реакцией с аллилсульфонами [149]. В последние годы 1-арил-2-(метилсульфонил)дiazены были использованы для фотохимического арилирования диарилэтиленов [150]. Учитывая сходство в строении π -связи алкенов и центральной связи C–C бицикло[1.1.0]бутанов, мы предположили, что 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazены будут реагировать и с этими соединениями. В качестве углеводорода бицикло[1.1.0]бутанового ряда было выбрано одно из наиболее доступных производных – трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1**.

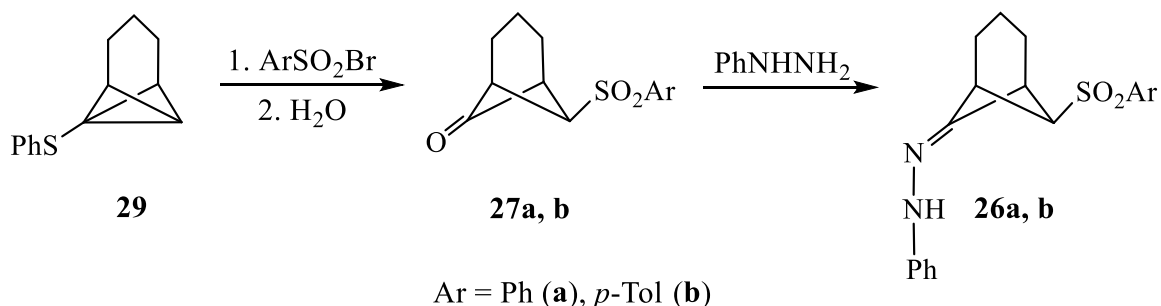
Действительно, при взаимодействии 2-фенилсульфонил- **23a** и 2-(*n*-толилсульфонил)фенилдиазена **23b** с соединением **1** при 60–70°C в бензоле были получены многокомпонентные смеси продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры **24a**, **b**–**27a**, **b** и **8b**, **c** [151]. Состав реакционной смеси был определён на основании спектров ЯМР ¹H.



Соединения **24a, b** выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al_2O_3 и охарактеризованы ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами, а также данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Остальные соединения **8b, c** и **25a, b–27a, b** идентифицированы в реакционных смесях сравнением с заведомыми образцами, полученными встречными синтезами. Так, сульфоны **25a, b** были получены окислением продуктов присоединения тиофенола и тио-*n*-крезола к 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану **3** надуксусной кислотой [129], сульфоны **8b, c** – аналогичным образом из углеводорода **1** [109]. В случае соединения **3** сульфоны были получены в виде пары стереоизомеров **25a, b** и **28a, b** в соотношении $\sim 1 : 5.5$ и выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al_2O_3 .



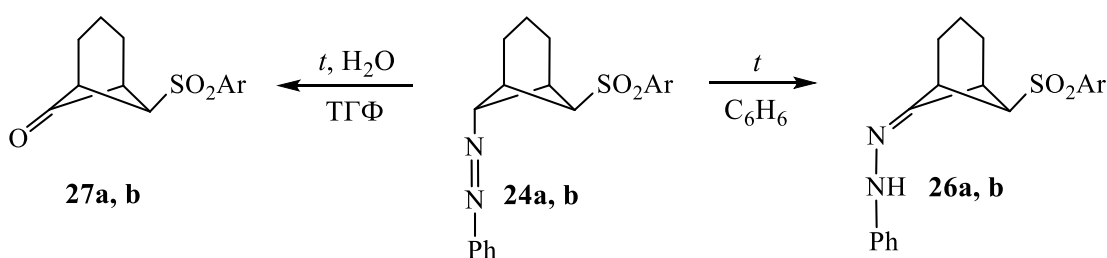
Фенилгидразоны **26a, b** были синтезированы из кетонов **27a, b**, которые, в свою очередь, были получены согласно работе [152] из 1-фенилтиотрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **29**, причём кетон **27b** с *n*-толилсульфонильной группой и соответствующий гидразон **26b** получены впервые.



Бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений **24a, b–27a, b** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^{13}C 5 пиков с ожидаемыми интенсивностью и химическими сдвигами. Отнесение конфигурации заместителей

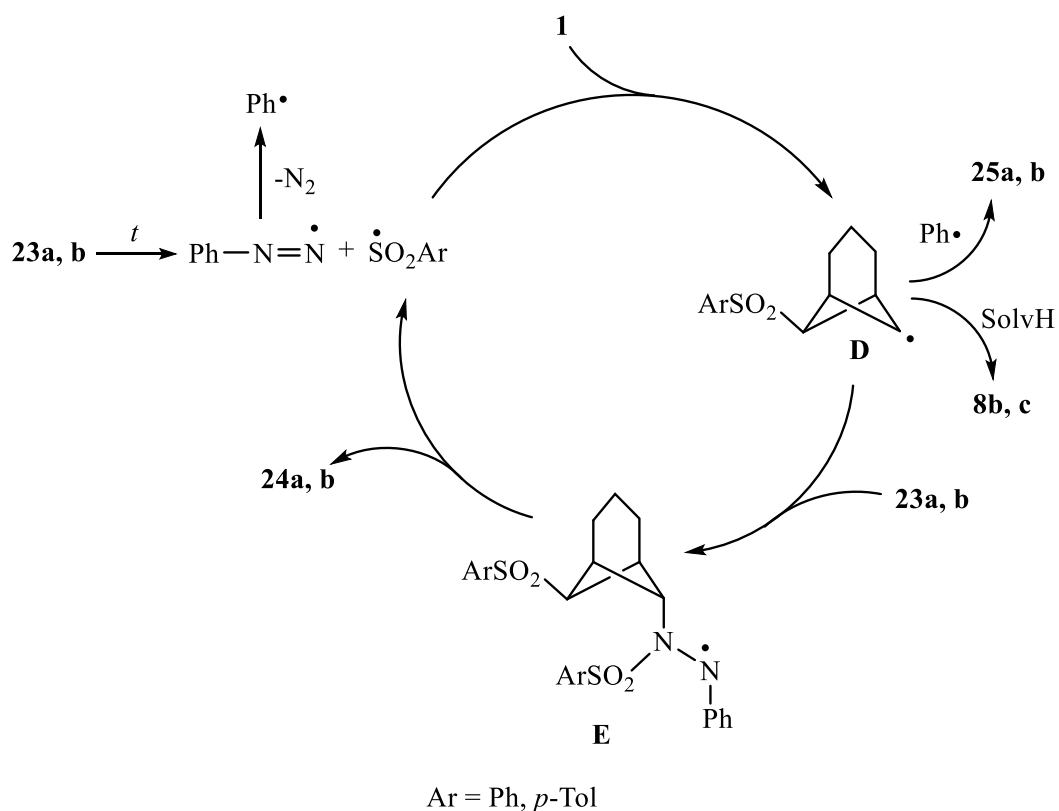
проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов H^6 и H^7 в спектрах ЯМР 1H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [109, 129, 152]. Так, триплетный сигнал атома H^7 в соединениях **24a, b–27a, b** указывает на *анти*-направленность этого протона по отношению к триметиленовому мостику. Аналогичным образом по синглетному сигналу атома H^6 в соединениях **24a, b–25a, b** определяется его *син*-ориентация. Диазенильный фрагмент проявляется в ИК спектрах полосой в области 1477 см^{-1} , а группа SO_2 – интенсивными характеристическими полосами в области ~ 1145 и $\sim 1310\text{ см}^{-1}$ [126].

Образование соединений **26a, b**, по нашему мнению, является результатом термической прототропной перегруппировки азосоединений **24a, b** в фенилгидразоны. Данная изомеризация была подтверждена независимым опытом с индивидуальными образцами соединений **24a, b**: после нагревания при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в бензоле в течение 10 ч по данным ЯМР 1H конверсия азопроизводных **24a, b** в гидразоны **26a, b** составила 35–40%. Присутствие кетонов **27a, b** в реакционных смесях может быть объяснено параллельно идущей термической прототропной перегруппировкой соединений **24a, b** в фенилгидразоны **26a, b** и гидролизом последних при наличии следовых количеств воды. Для подтверждения данного предположения мы осуществили целенаправленное превращение бициклогептанов **24a, b** в кетоны **27a, b** нагреванием при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ в водном ТГФ течение 4 ч. Целевые продукты выделяли в индивидуальном виде кристаллизацией, строение кетона **27b** подтверждали данными ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектров с учётом аналогичных характеристик для известного аналога **27a** [152].



Ar = Ph (**a**), *p*-Tol (**b**)

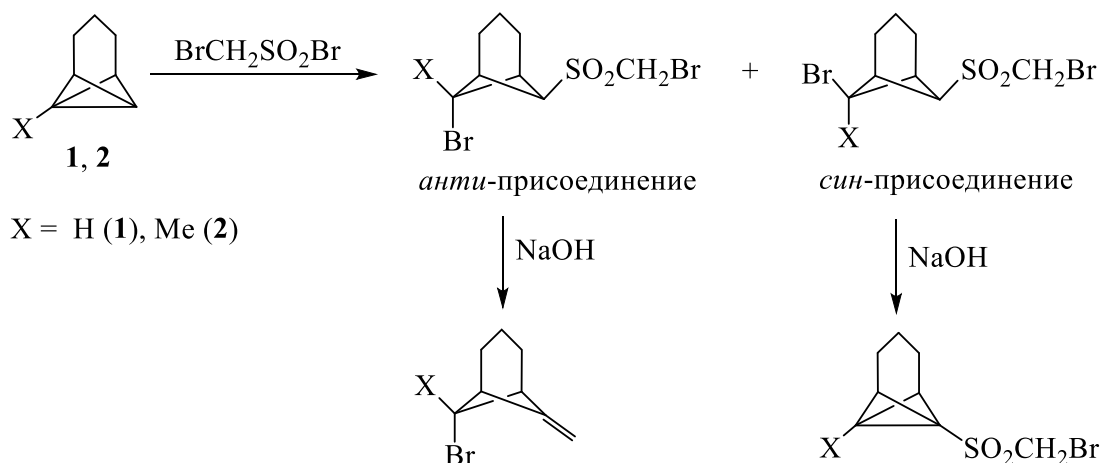
Таким образом, основными продуктами реакций соединения **1** с азосульфонами **23a, b** являются аддукты состава 1:1 с сохранением азо-фрагмента, что, по сравнению с реакциями алкенов, является несколько неожиданным. По нашему мнению, бицикло[3.1.1]гептаны **24a, b**, **25a, b** и **8b, c** образуются в гомолитическом процессе, начинающемся с разрыва связи N–S реагента. Затем следует *эндо*-направленная атака высвобождающегося сульфонильного радикала по узловому С-атому трициклогептана **1**. Далее промежуточный бициклогептильный радикал **D** присоединяется к азосульфону **23a, b** с образованием гидразинильного радикала **E**, последующее элиминирование из которого арилсульфонильного радикала приводит к продуктам **24a, b**. Образование соединений **25a, b** происходит в результате рекомбинации радикала **D** с фенильным радикалом, образовавшимся при потере азота фенилдиазенильным радикалом. Присутствие в реакционной смеси незначительных количеств соединений **8b, c** связано с возможностью протекания конкурентной реакции отрыва атома водорода радикалом **D** из среды, как, например, в случае присоединения к трициклогептану **1** сульфохлоридов [109] и (фенилэтинил)сульфонов [124].



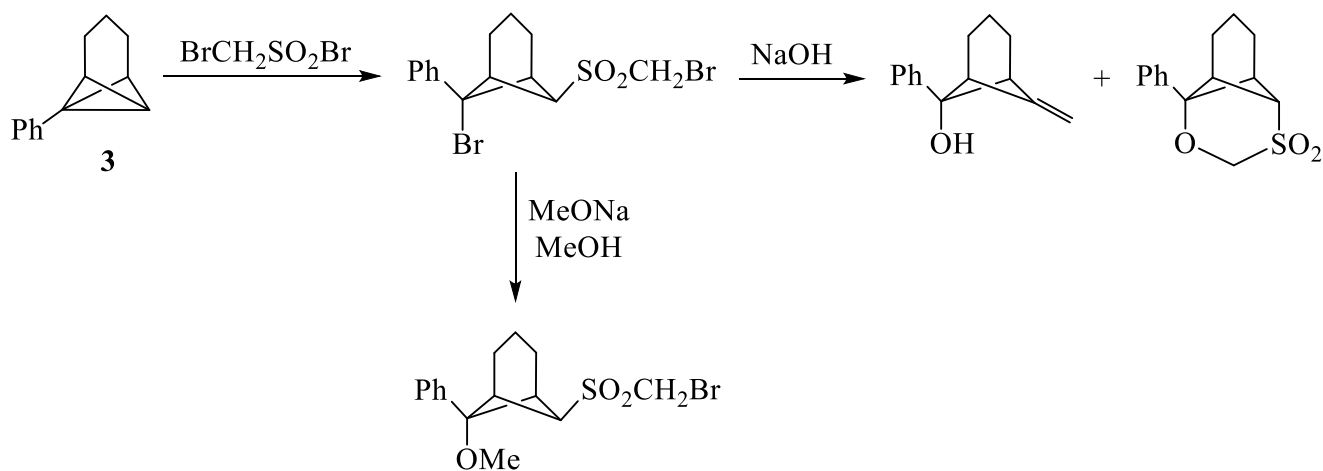
Таким образом, 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazены **23a, b** реагируют с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном **1**, преимущественно образуя продукты бицикло[3.1.0]гептановой структуры с сохранением diaзенильного фрагмента. Данная реакция по своей регио- и стереоселективности полностью соответствует другим осуществленным ранее реакциям сульфонирования углеводорода **1**.

2.6 Получение сульфов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения 2-бромэтансульфобромида к 1-X-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

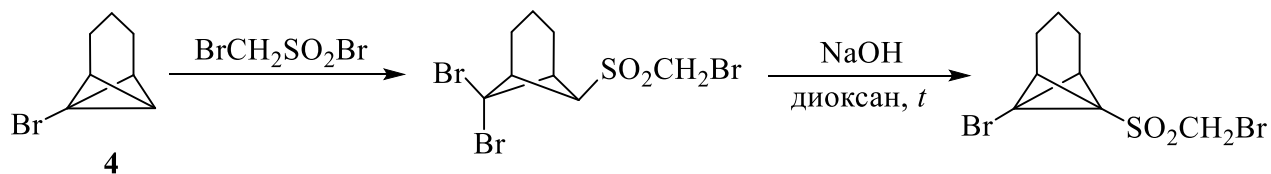
Известно [120, 153–155], что бромметансульфобромид способен присоединяться по двойной связи алкенов с образованием α,β' -дибромсульфов, которые при действии оснований претерпевают процессы дегидробромирования и десульфирования, приводящие к образованию сопряженных диенов. Подобным образом бромметансульфобромид реагирует и с соединениями трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда **1–4** [128, 156, 157], при этом образуются продукты *анти*- и *син*-присоединения бицикло[3.1.1]гептановой (норпинановой) структуры с *эндо*(*син*)-ориентацией бромметилсульфонильной группы. Продукты *анти*-присоединения к субстратам **1, 2** 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 [156].



В случае *анти*-аддукта бромметансульфобромида и трициклогептана **3** при обработке NaOH в водном диоксане также протекает реакция Рамберга–Беклунда, которая приводит к производному 6-метиленбицикло[3.1.1]гептана, но, кроме того, образуется и продукт необычной гетероциклизации – 3-окса-2-фенил-5-тиатрицикло[4.4.0.0^{2,7}]декан-*S,S*-диоксид; при взаимодействии полученного аддукта с метилатом натрия происходит нуклеофильное замещение атома брома в положении 6 норпинанового остова молекулы [128, 157].



Продукт присоединения бромметансульфобромида к субстрату **4** при обработке NaOH в водном диоксане испытывает 1,3-дегидробромирование и превращается в 2-бром-1-(бромметилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан [156].



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

С целью получения новых сульфонилзамещённых норпинановых соединений нами были исследованы реакции 2-бромэтансульфобромида **30** с

трициклогептанами **1–4** [158, 159, 160]. Реакции проводили при простом смешении реагентов в абсолютном CH_2Cl_2 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 **30** по ТСХ.

В случае субстратов **1–3** наблюдали образование с высокими preparative выходами продуктов присоединения реагента по связи $\text{C}^1\text{--C}^7$ трициклогептанов **1–4** – соединений бицикло[3.1.1]гептановой структуры в виде смеси двух диастереомеров **31**, **32** с преобладанием продукта *анти*-присоединения **31a–c**. Соотношение изомеров **31a** и **32a** по данным ЯМР ^1H спектров реакционных смесей составило 65 : 35 (**Рисунок 2.6**), изомеров **31b** и **32b** – 85 : 15, а изомеров **31c** и **32c** – 95 : 5.

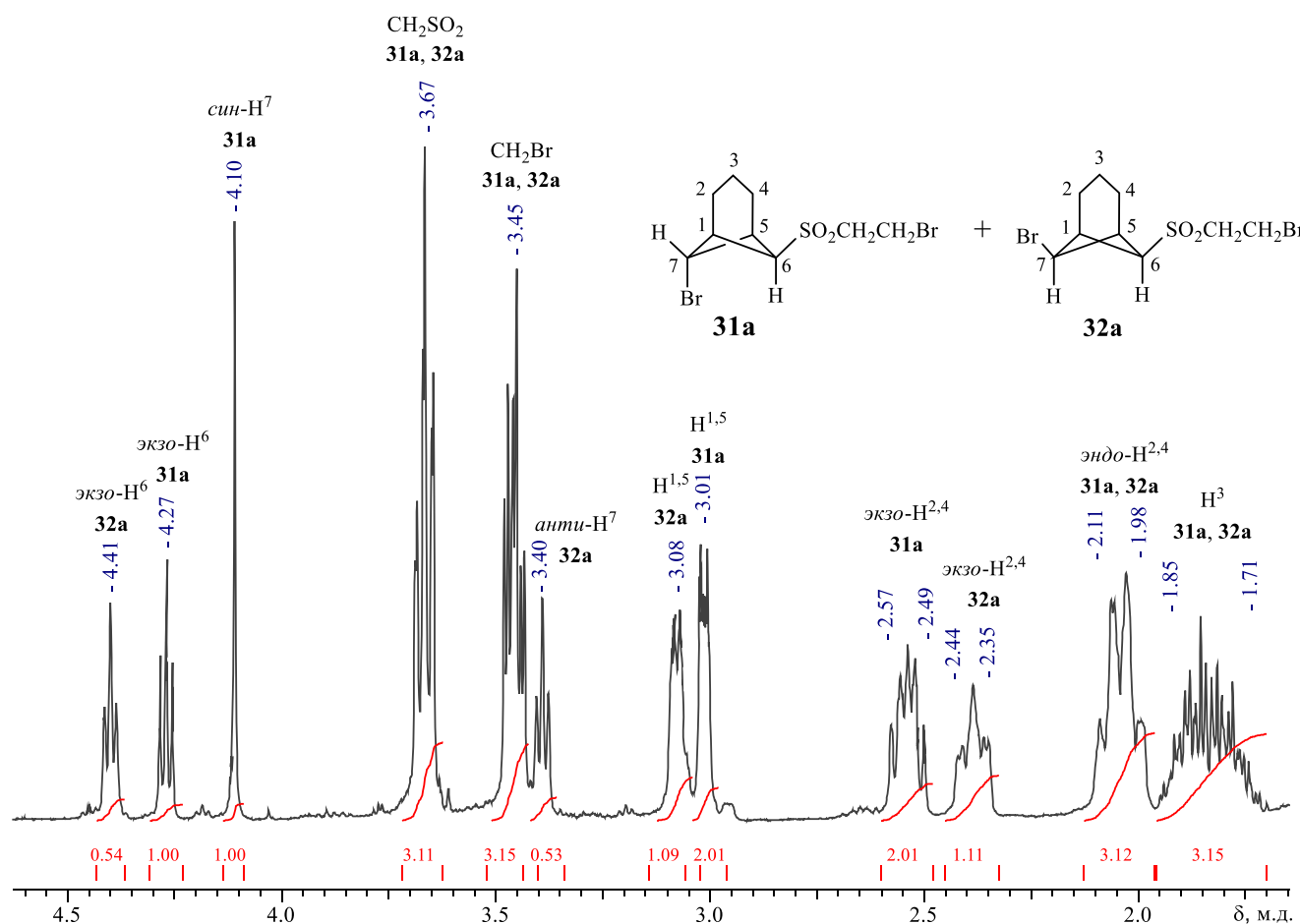
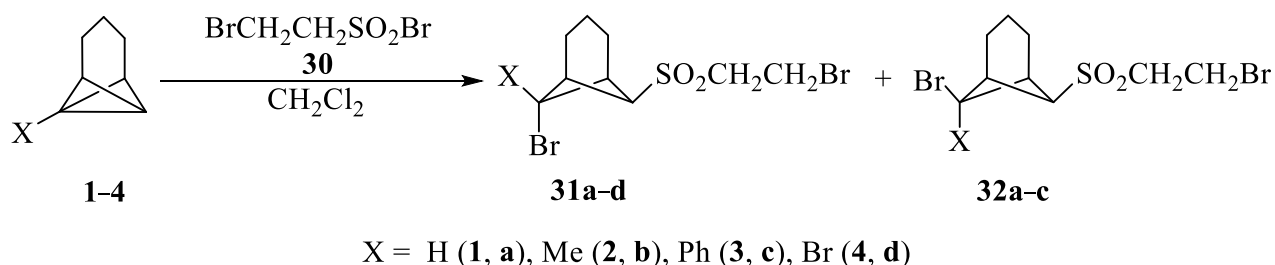


Рисунок 2.6 – Спектр ЯМР ^1H реакционной смеси трициклогептана **1** и 2-бромэтансульфобромида **30**

При взаимодействии 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **4** и реагента **30** был получен единственный продукт – трибромзамещённый бицикло[3.1.1]гептан **31d**.



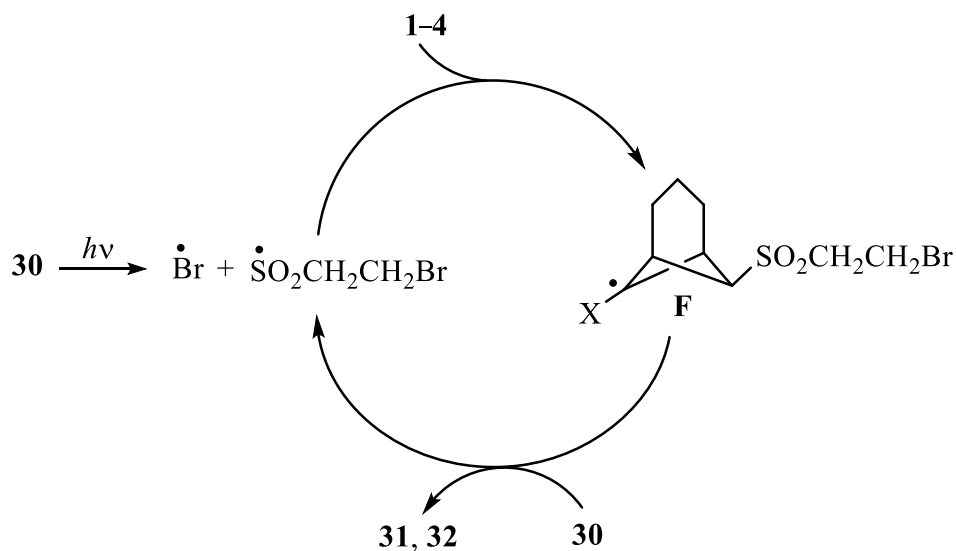
Соединения **31a, b** и **32a, b** были выделены в индивидуальном состоянии с помощью колоночной хроматографии на Al_2O_3 , продукты **31c, d** – кристаллизацией, а продукт *син*-присоединения **32c** охарактеризован в реакционной смеси с изомером **31c**.

Строение, в том числе и конфигурацию, сульфонов **31, 32** определяли с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Так, бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений **31, 32** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^{13}C 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 H^6 и H^7 в спектрах ЯМР ^1H с учётом известных структурно-спектральных корреляций в ряду норпинанов [109, 110, 127, 156, 161, 162]. Так, триплетный сигнал атома H^6 в соединениях **31a, 32a** и атома H^7 в соединениях **31b–d, 32b–c** указывает на *анти*-направленность этого протона по отношению к триметиленовому мостику. Аналогичным образом *син*-ориентация атома H^7 в соединении **31a** определяется по синглетному сигналу в спектре ЯМР ^1H . Различие в химических сдвигах атома H^7 для *экзо,син*- **31c** и *эндо,син*-изомера **32c** составляет 1.1 м.д., при этом в случае *эндо,син*-изомера **32c** триплетный сигнал атома H^7 находится в более сильном поле вследствие экранирующего влияния противостоящего бензольного кольца в положении 6.

эндо-Ориентация фенильного заместителя в *экзо,син*-изомере **31c** следует из наличия в спектре ЯМР ^1H сильнополюсного однопротонного сигнала атома *эндо*- H^3

(δ 0.60–0.90 м.д.), попадающего под экранирующее влияние бензольного кольца [128, 129, 139]. Наличие сульфо-группы подтверждается интенсивными характеристическими полосами в ИК спектрах в областях ~ 1130 и ~ 1330 см^{-1} [126].

Таким образом, можно констатировать, что присоединение 2-бромэтансульфобромида к трициклогептанам **1–4**, подобно присоединению бромметансульфобромида [156], арилсульфогалогенидов [109, 127, 129] и ряда других сульфопроизводных [110], осуществляется исключительно по центральной связи $\text{C}^1\text{--C}^7$. На основании аргументов, обсуждаемых в работах [109, 110, 127], для рассматриваемых реакций следует принять радикальный механизм. При этом, как и в других случаях [156], реакция инициируется *эндо*-стереонаправленной атакой сульфонильного радикала. Такая атака для замещённых трициклогептанов **2–4** происходит региоспецифично по стерически более доступному незамещённому атому C^7 . Последующая стадия переноса атома брома на бицикло[3.1.1]гептильный интермедиат **F** осуществляется преимущественно в *экзо*-положение; впрочем, для бромзамещённого субстрата **4** это оказывается не столь важным, так как в любом случае образуется единственный продукт **31d**.

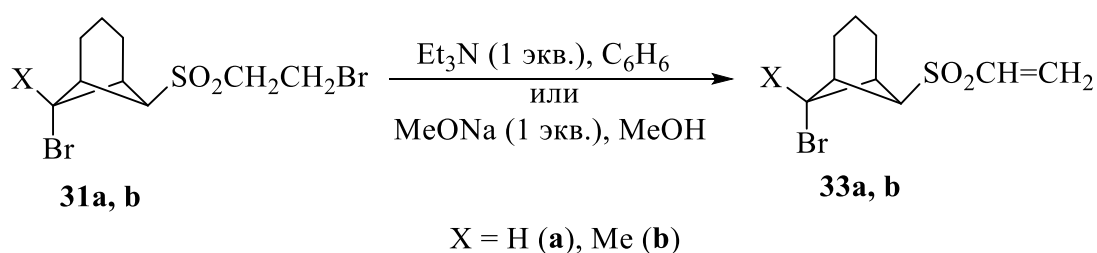


Как видно из приведенных выше данных о составе реакционных смесей, доля продукта *анти*-присоединения возрастает при увеличении стерического объёма заместителя X в трициклогептановом субстрате.

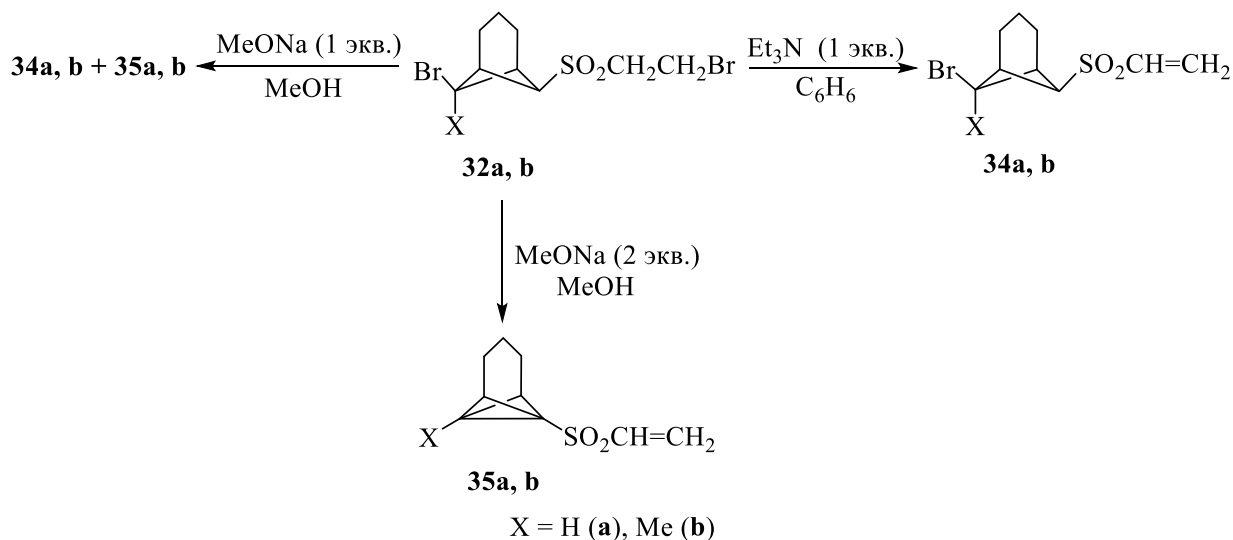
2.7 Превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов 31, 32

2-Бромэтилсульфонильный фрагмент в сульфонах **31**, **32** позволяет проводить различные трансформации при действии нуклеофилов и оснований.

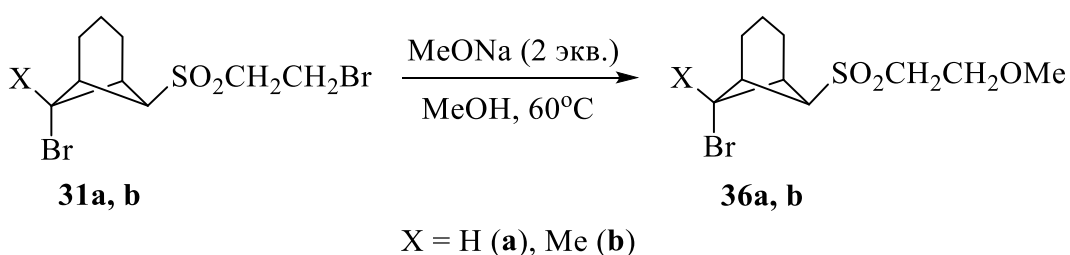
Нами было установлено, что продукты *анти*-присоединения **31a**, **b** в реакции с эквимольным количеством триэтиламина в бензоле или метилата натрия в метаноле при 0°C легко превращаются в результате 1,2-дегидробромирования в винилсульфоны **33a**, **b**.



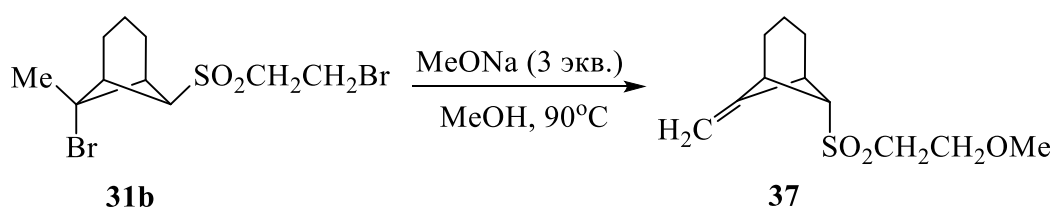
Аналогичное превращение происходит и при обработке продуктов *син*-присоединения **32a**, **b** триэтиламино. Однако в реакции с метилатом натрия (1 экв.) при 0°C наряду с винилсульфонами **34a**, **b** также образуются сульфонилзамещённые трициклогептаны **35a**, **b**. Соотношение продуктов реакции **34a** и **35a** по данным ЯМР ^1H спектров реакционных смесей составило 2.5 : 1, а соединений **34b** и **35b** – 2.3 : 1. В то же время, при использовании 2-х кратного количества метилата натрия в тех же условиях были получены только трициклогептаны **35a**, **b**.



При действии двух эквивалентов метилата натрия на норпинаны **31a, b** при кипячении в метаноле наблюдалось образование соединений **36a, b** 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.

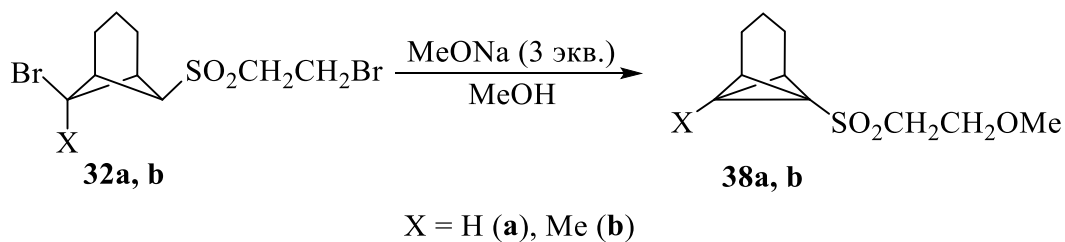


При обработке сульфона **31a** 3-х и 4-х кратным избытком метилата натрия также наблюдали образование метоксипроизводного **36a** в качестве единственного продукта, однако при нагревании сульфона **31b** с тремя эквивалентами метилата натрия в запаянной ампуле при 90°C был получен норпинан **37**, *экзо*-ориентация сульфониальной группы в котором подтверждается наличием синглетного сигнала *эндо*-ориентированного атома H⁶ в спектре ЯМР ¹H.

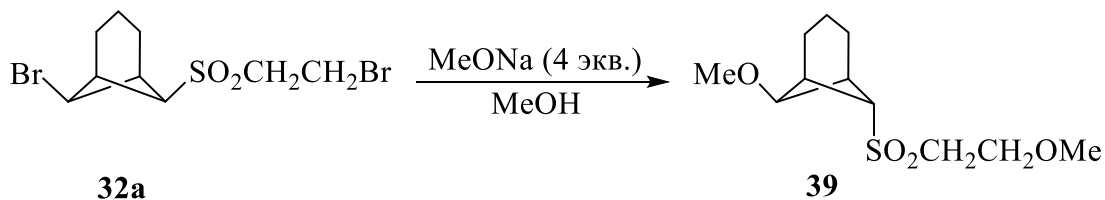


Наблюдаемое превращение является результатом 1,2-дегидробромирования промежуточно образующегося соединения **36b** с последующей эписмеризацией при атоме углерода, несущем сульфониальную группу. Данный результат не является неожиданным, так как ранее была показана термодинамическая предпочтительность *экзо(анти)*-ориентации сульфониальной группы в 6,7-дизамещённых бицикло[3.1.1]гептанах [130].

При действии на норпинаны **32a, b** трёх эквивалентов метилата натрия наблюдали образование сульфонилзамещённых трициклогептанов **38a, b**, которые являются продуктами нуклеофильного присоединения метоксид-иона по двойной связи винилсульфонильного фрагмента промежуточно образующихся трициклогептанов **35a, b**.

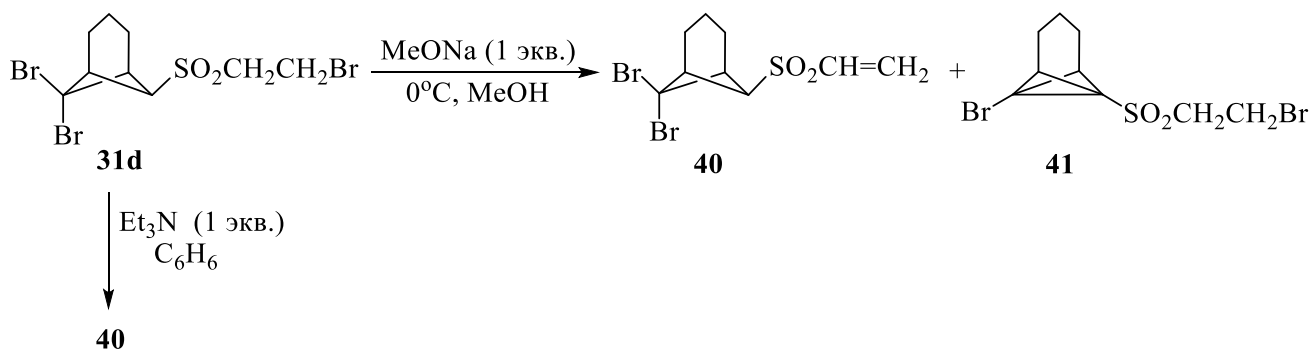


Соединение **38b** оказывается устойчивым к дальнейшей обработке метилатом натрия, вероятно, вследствие стерического экранирования метильным заместителем реакционного центра для нуклеофильной атаки по атому C⁷. При нагревании же соединения **32a** в запаянной ампуле до 90°C с четырьмя эквивалентами метилата натрия было получено диметоксипроизводное **39**, что явилось результатом последовательно и параллельно протекающих реакций 1,2- и 1,3-элиминирования и дальнейшего нуклеофильного присоединения по двойной связи винилсульфонильного фрагмента и бициклобутановой связи C¹–C⁷. Экзо-ориентация сульфонильной группы в норпинане **39** подтверждается наличием синглетного сигнала в спектре ЯМР ¹H, соответствующего *эндо*-ориентированному атому H⁶.

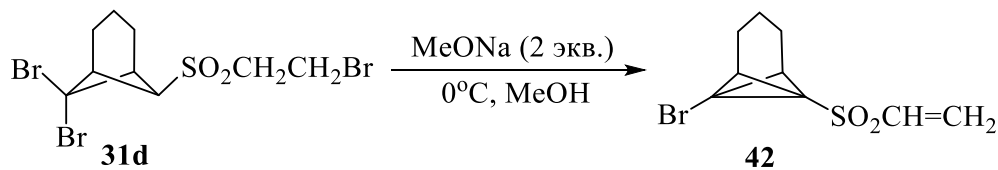


Все сульфоны **33–39** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа.

При действии на соединение **31d** эквимольного количества триэтиламина в бензоле в результате 1,2-дегидробромирования образуется винилсульфон **40**. Аналогичное превращение происходит и при действии на сульфон **31d** эквимольного количества метилата натрия в метаноле при 0°C, однако в этом случае наряду с соединением **40** образуется также трициклогептан **41**. Соотношение продуктов реакции **40** и **41** по данным спектроскопии ЯМР ^1H составило 65 : 35.



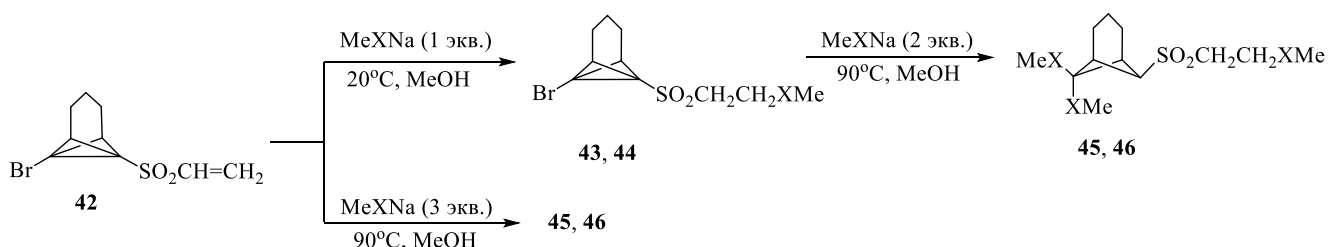
При использовании 2-х кратного избытка метилата натрия при 0°C был получен единственный продукт – трициклогептан с винилсульфонильной группой **42**.



Трициклогептан **42** представляет собой интересную систему, которая содержит бициклобутановый фрагмент и кратную $\text{C}=\text{C}$ связь. На данном объекте можно провести сравнительное исследование реакционной способности бициклобутановой системы и двойной связи по отношению к нуклеофилам. Ранее было показано [163], что не существует линейной корреляции между реакционной способностью производных бициклобутана и аналогичных винильных производных. В случае соединений со сложноэфирной, сульфо- и нитрильной

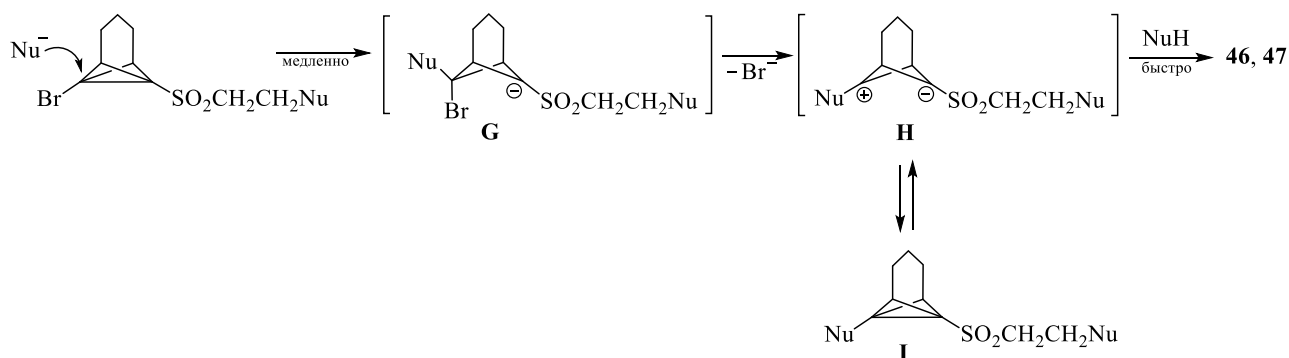
группой олефиновая система по сравнению с бициклобутановой оказывается более реакционноспособной [163].

Мы исследовали реакции трициклогептана **42** с метилатом и метантиолатом натрия. Для того чтобы определить, какая связь более активна для нуклеофильного присоединения, нуклеофил использовали в эквимольном количестве. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ, строение продуктов устанавливали на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Было найдено, что в указанных условиях в реакциях как с метилатом, так и с метантиолатом натрия участвует исключительно винилсульфонильный фрагмент, при этом были получены продукты **43**, **44** с сохранением центральной бициклобутановой связи $\text{C}^1\text{--C}^7$.



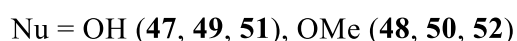
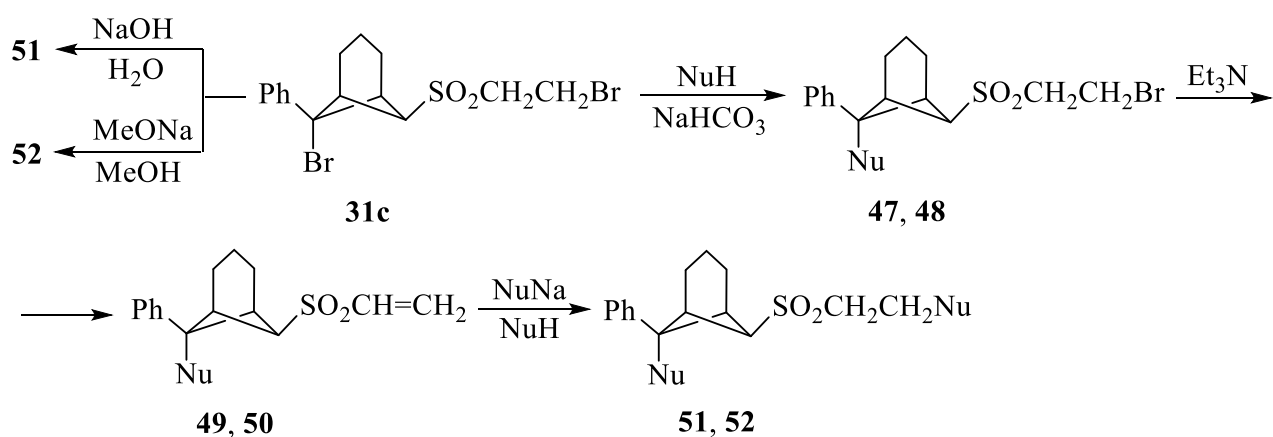
При проведении реакций с двумя эквивалентами нуклеофила бициклобутановый фрагмент также оказывается устойчивым, и лишь при 3-х кратном избытке нуклеофила при проведении реакций в более жёстких условиях (нагревание в запаянной ампуле при 90°C) были получены продукты раскрытия и связи $\text{C}^1\text{--C}^7$ – бициклогептаны **45**, **46**. Соединения **45** и **46** могут быть получены также из трициклогептанов **43** и **44** в аналогичных условиях.

Образование соединений **45**, **46** мы объясняем последовательным протеканием следующих процессов: первоначально в результате нуклеофильной атаки по положению C^7 образуется карбанион **G**, затем происходит отщепление бромид-аниона и образование высоко реакционноспособного цвиттер-иона **H**, из которого образуются бициклогептаны **45**, **46**. Косвенным доказательством образования цвиттер-иона **H** является тот факт, что при использовании 1 экв. нуклеофила следовало ожидать образование трициклогептанов **I**, в то время как в реакционной смеси были обнаружены только соединения **45**, **46**.



Все сульфоны **40–46** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа.

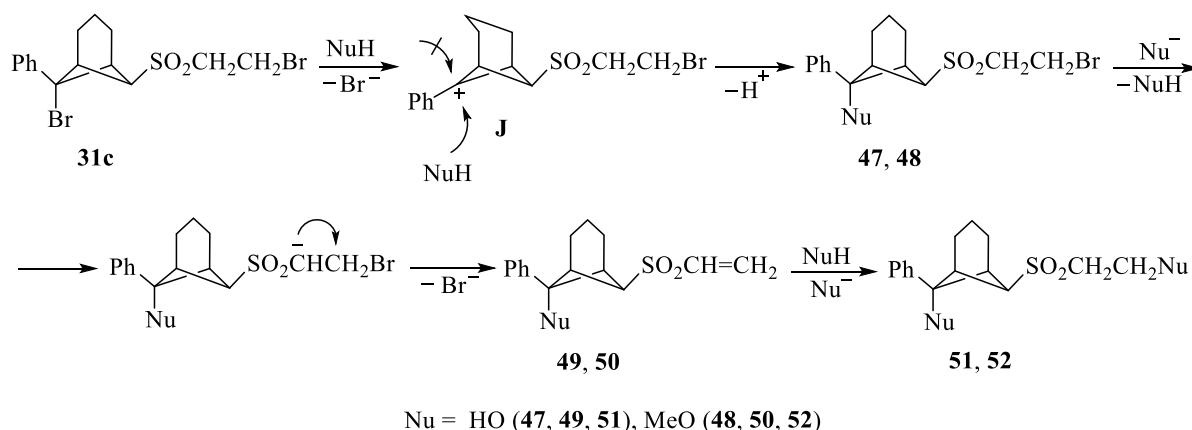
На примере стереоизомера **31c** нами были изучены трансформации в условиях гидролиза и метанолиза. При этом установлено, что соединение **31c** подвергается гидролизу по бензильному атому брома при нагревании в водном ТГФ в присутствии NaHCO_3 . При этом гидролиз происходит с полным сохранением конфигурации и приводит к получению спирта **47**. Так же легко протекает и метанолиз сульфона **31c** до метоксипроизводного **48**. При действии на соединения **47** и **48** триэтиламина наблюдается 1,2-дегидробромирование, в результате которого образуются соответствующие винилсульфоны **49** и **50**.



Интересно отметить, что при кипячении дибромида **31c** в водно-диоксановом растворе NaOH наблюдали образование дигидроксипроизводного **51**, а при

обработке трёхкратным избытком метилата натрия при кипячении в метаноле в качестве единственного продукта был получен сульфон **52**. Также было показано, что двухатомный спирт **51** образуется и при обработке водно-диоксановым раствором NaOH винилсульфона **49**, в то время как диметоксипроизводное **52** может быть получено из винилсульфона **50** при действии на последний метилата натрия в условиях кипячения в метаноле.

Предполагаем, что замещение бензильного атома брома в дибромиде **31c** протекает через образование карбкатиона **J**, в котором имеются обусловленные триметиленовым мостиком стерические препятствия для подхода нуклеофила с *эндо*-направления.



Образование соединений **51** и **52** в реакциях аддукта **31c** с гидроксидом и метилатом натрия соответственно можно объяснить как результат последовательно протекающих реакций нуклеофильного замещения атома брома в положении C⁶ 1,2-дегидробромирования в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте и нуклеофильного присоединения по двойной связи образовавшегося винилсульфона. Легкость протекания нуклеофильного присоединения подтверждают реакции винилсульфонов **49** и **50** с гидроксидом и метилатом натрия, приводящие к соединениям **51** и **52** соответственно.

Все сульфоны **47–52** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа. Отметим, что в спектрах ЯМР ¹H соединений **47–52** наблюдается

сильнопольный однопротонный сигнал *эндо*-H³, подтверждающий *эндо*-ориентацию фенильного заместителя. Таким образом, гидролиз и метанолиз аддукта **31с** происходят с сохранением конфигурации реакционного центра. Аналогично данным спектра ЯМР ¹H дибромида **31с**, в спектрах ЯМР ¹H сульфонов **47–52** присутствуют триплетные сигналы атомов H⁷ с ожидаемыми химическими сдвигами. Наличие двойной связи в винилсульфонах **49**, **50** подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ¹H характерных мультиплетных сигналов в области ~6.5–7.6 м.д. Примечательно, что при замещении атома брома в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте на гидрокси- и метоксигруппы наблюдается значительное уменьшение вицинальных констант спин-спинового взаимодействия с 8.0 до 4.5 Гц, обусловленное большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с бромом [126].

Таким образом, (2-бромэтил)бицикло[3.1.1]гептилсульфоны **31**, **32** демонстрируют высокую реакционную способность в реакциях с основаниями и нуклеофилами. Для всех соединений **31**, **32** легко протекает реакция 1,2-дегидробромирования в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте, а в случае соединений с *эндо*-ориентированным атомом брома и реакция 1,3-дегидробромирования, приводящая к образованию ранее неизвестных 1-винилсульфонилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов. Кроме того, в случае сульфона **31с** с фенильным заместителем протекают реакции нуклеофильного замещения бензильного атома брома.

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез соединений и их характеристики

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометрах Bruker AMX-400 и JNM-ESX400 JEOL (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в CDCl_3 (если не указано иное). В качестве реперных точек при измерении химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов (δ_{H} 7.26) и углеродных атомов (δ_{C} 77.16) дейтерированного растворителя.

Масс-спектры получены ионизацией электронным ударом (EI, 70 эВ) с использованием системы KONIKRBK-HRGC5000B-MSQ12 фирмы KONIXBERTHNI-TECH, S.A. (Испания) методом прямого ввода.

ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 (Россия).

Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе VarioMICRO (Германия).

Аналитическую ТСХ проводили на пластинках Sorbfil, элюент: легкий петролейный эфир–ацетон, 6:1 (если не указано иное), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck 60 ($0.040\text{--}0.063\text{ мм}^{-1}$) и оксид алюминия ООО «ХромЛаб» (II степень активности, фракция $0.04\text{--}0.2\text{ мм}$).

Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления Mettler Toledo MP-50 (Швейцария).

Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1** [112], 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **2** [113], 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **3** [114] и 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **4** [115] получены по литературным данным. Константы и характеристики чистоты соединений **1–4** по данным ГЖХ совпадают с приведенными в литературе. Анализы ГЖХ выполнены на хроматографе Кристаллюкс-4000. Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель – азот, 30 мл/мин. Колонка: стеклянная $1200 \times 3\text{ мм}$, жидкая фаза – 3% OV–225 на носителе Inerton N–Super ($0.125\text{--}0.160$

мм). Расчёт состава смесей осуществляли методом внутренней нормализации площадей пиков, принимая калибровочные множители для всех соединений за единицу. Обработку хроматограмм проводили с помощью программы NetChrom 1.5.

(Фенилэтинил)сульфоны **5a–d** получали реакцией арилсульфоiodирования–дегидроiodирования по методу, предложенному в работах [116, 117].

Триметил(фенилсульфонилэтинил)силан **12a** и триметил(*n*-толилсульфонилэтинил)силан **12b** получены по методике, приведённой в работе [119].

1-Фенил-2-(фенилсульфонил)дiazен **23a** и 1-фенил-2-(*n*-толилсульфонил)–diazен **23b** получены по методике [118].

2-Бромэтансульфобромид **30** получали, руководствуясь методикой [120] из 2-бромэтансульфоната натрия [121].

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: фенилгидразин солянокислый ($\geq 99\%$), тиофенол (97%), тио-*n*-крезол (98%), триэтиламин ($\geq 99\%$), 1,2-дибромэтан (98 %) и PBr_5 (95 %) производства «Sigma-Aldrich».

Хлористый метилен, диэтиловый эфир, толуол, метанол, гексан и другие растворители, используемые в реакциях, очищали по описаниям, представленным в руководстве [164].

Фотохимическая реакция трициклогептанов 1–4 с (фенилэтинил)сульфонами 5a–d. К раствору 3 ммоль одного из трициклогептанов **1**, **4** или 4.5 ммоль одного из трициклогептанов **2**, **3** в 6 мл абсолютного CH_2Cl_2 добавили 3 ммоль одного из (фенилэтинил)сульфонов **5a–d** в 6 мл того же растворителя. Смесь выдерживали в кварцевой пробирке и облучали при 20°C в течение 15–20 ч (лампа ДРТ-400). Растворитель удалили в вакууме, целевые продукты выделяли из остатка колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – лёгкий петролейный эфир–ацетон, 10–6:1, и кристаллизацией из диэтилового эфира.

6-эндо-Метилсульфонил–7-анти-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 6a. Выход 41%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 125–126°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955 с, 2870 сл, 2222 о.сл, 1489 сл, 1315 ср, 1281 оч.с, 1157 ср, 960 сл, 764 оч.с, 694 ср.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75–1.87 м (1H, *эндо*-H³), 1.89–2.01 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.48–2.59 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.86 с (3H, CH₃), 2.89 с (1H, *син*-H⁷), 2.98–3.04 м (2H, H^{1,5}), 4.08 т (1H, *экзо*-H⁶, J 5.8 Гц), 7.30–7.31 м (3H, H_{аром.}), 7.40–7.43 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.7 (C³), 23.0 (C^{2,4}), 32.3 (C⁷), 41.6 (CH₃), 45.2 (C^{1,5}), 59.3 (C⁶), 82.8 (C_{этин.}), 89.9 (C_{этин.}), 123.0 (C_{аром.}), 128.0 (C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 131.5 (2C_{аром.}). Найдено, %: С 69.91; Н 6.49; S 11.69. C₁₆H₁₈O₂S. Вычислено, %: С 70.04; Н 6.61; S 11.68.

6-эндо-Метилсульфонил-7-син-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 7а.

Выход 8%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 161–162°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959 сл, 2218 оч.сл, 1489 оч.с, 1443 ср, 1323 с, 1293 ср, 1254 ср, 1142 с, 1096 ср, 961 ср, 756 оч.с, 691 ср, 544 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.97–2.07 м (2H, H³), 2.12–2.22 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.35–2.45 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.89 с (3H, CH₃), 3.06–3.10 м (3H, H^{1,5} и *анти*-H⁷), 3.42 т (1H, *экзо*-H⁶, J 5.3 Гц), 7.30–7.33 м (3H, H_{аром.}), 7.41–7.44 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.6 (C³), 20.7 (C^{2,4}), 31.6 (C⁷), 41.9 (CH₃), 43.1 (C^{1,5}), 59.5 (C⁶), 84.5 (C_{этин.}), 85.9 (C_{этин.}), 123.1 (C_{аром.}), 128.1 (C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 131.6 (2C_{аром.}). Найдено, %: С 69.92; Н 6.70; S 11.59. C₁₆H₁₈O₂S. Вычислено, %: С 70.04; Н 6.61; S 11.68.

6-эндо-Фенилсульфонил-7-анти-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 6б.

Выход 44%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 129–130°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951 ср, 2222 сл, 1489 ср, 1447 ср, 1316 с, 1285 с, 1150 о.с, 756 ср, 729 с, 691 с, 621 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.78–1.93 м (1H, *эндо*-H³), 1.95–2.14 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.62–2.75 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.84–2.92 м (2H, H^{1,5}), 2.89 с (1H, *син*-H⁷), 4.04 т (1H, *экзо*-H⁶, J 5.7 Гц), 7.25–7.32 м (3H, H_{аром.}), 7.33–7.40 м (2H, H_{аром.}), 7.58 т (2H, H_{аром.}, J 7.5 Гц), 7.65 т (1H, H_{аром.}, J 7.3 Гц), 7.92 д (2H, H_{аром.}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C³), 23.3 (C^{2,4}), 32.0 (C⁷), 45.3 (C^{1,5}), 61.1 (C⁶), 82.6 (C_{этин.}), 90.0 (C_{этин.}), 123.0 (C_{аром.}), 127.5 (2C_{аром.}), 128.0 (C_{аром.}), 128.2 (2C_{аром.}), 129.3 (2C_{аром.}), 131.5 (2C_{аром.}), 133.4 (C_{аром.}), 140.2 (C_{аром.}). Найдено, %: С 74.86; Н 6.12; S 9.31. C₂₁H₂₀O₂S. Вычислено, %: С 74.97; Н 5.99; S 9.53.

6-эндо-Фенилсульфонил-7-син-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 7б.

Фрагмент спектра ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.37 т (1H, *экзо*-H⁶, J 5.6 Гц). Фрагмент спектра

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 21.2 ($\text{C}^{2,4}$), 31.6 (C^7), 43.5 ($\text{C}^{1,5}$), 61.5 (C^6), 84.5 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 86.2 ($\text{C}_{\text{этин.}}$).

6-эндо-(*n*-Толилсульфонил)-7-анти-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 6с. Выход 42%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 139–140°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2951 сл, 2222 оч.сл, 1597 сл, 1489 сл, 1316 с, 1285 оч.с, 1150 с, 814 ср, 756 ср, 679 с, 602 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.79–1.92 м (1H, *эндо*- H^3), 1.94–2.12 м (3H, *экзо*- H^3 и *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.46 с (3H, *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 2.63–2.74 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.85–2.89 м (m, 2H, $\text{H}^{1,5}$), 2.89 с (1H, *син*- H^7), 4.02 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.9 Гц), 7.27–7.31 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.34–7.39 м (4H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.79 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 21.5 (*n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 23.3 ($\text{C}^{2,4}$), 31.9 (C^7), 45.2 ($\text{C}^{1,5}$), 61.1 (C^6), 82.5 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 90.1 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 75.35; Н 6.34; S 8.82. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 75.40; Н 6.33; S 9.15.

6-эндо-(*n*-Толилсульфонил)-7-син-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 7с. Фрагмент спектра ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.34 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.3 Гц). Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 21.2 (*n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 23.4 ($\text{C}^{2,4}$), 31.6 (C^7), 43.4 ($\text{C}^{1,5}$), 61.5 (C^6), 84.5 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 88.2 ($\text{C}_{\text{этин.}}$).

7-анти-(Фенилэтинил)-6-эндо-(*n*-хлорфенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 6d. Выход 38%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 160–161°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2951 сл, 2226 оч.сл, 1574 сл, 1473 сл, 1319 ср, 1277 ср, 1149 оч.с, 1088 ср, 756 с, 644 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.80–1.90 м (1H, *эндо*- H^3), 1.96–2.09 м (3H, *экзо*- H^3 и *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.61–2.65 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.86–2.89 м (3H, $\text{H}^{1,5}$ и H^7), 3.99 т (1H, *экзо*- H^6 , J 6.0 Гц), 7.27–7.29 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.34–7.35 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.54 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.9 Гц), 7.84 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.0 (C^3), 23.5 ($\text{C}^{2,4}$), 32.2 (C^7), 45.5 ($\text{C}^{1,5}$), 61.6 (C^6), 82.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 90.0 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 68.11; Н 5.26; S 8.53. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S}$ (%). Вычислено, %: С 68.01; Н 5.16; S 8.64.

7-син-(Фенилэтинил)-6-эндо-(*n*-хлорфенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 7d. Фрагмент спектра ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.30 т (1H, *экзо*- H^6 , J

5.7 Гц). Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 21.2 ($\text{C}^{2,4}$), 31.7 (C^7), 43.5 ($\text{C}^{1,5}$), 61.5 (C^6), 85.1 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 86.1 ($\text{C}_{\text{этин.}}$).

6-эндо-Метил-7-син-метилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 9a. Выход 51%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 122–123°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2948 ср, 1489 сл, 1304 ср, 1447 сл, 1284 оч.с, 1142 с, 760 с, 694 ср, 559 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.39 с (3H, CH_3C^6), 1.55–1.69 м (1H, *эндо*- H^3), 1.90–1.97 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.05–2.15 м (1H, *экзо*- H^3), 2.31–2.37 уш.т (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$, J 11.1 Гц), 2.90 уш.с (5H, CH_3SO_2 и $\text{H}^{1,5}$), 4.22 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.6 Гц), 7.29–7.31 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.39–7.42 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 (CH_3C^6), 16.5 (C^3), 20.4 ($\text{C}^{2,4}$), 37.2 (C^6), 42.0 ($\text{C}^{1,5}$), 47.9 (CH_3SO_2), 60.2 (C^7), 80.7 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 95.6 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.3 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 70.71; H 7.07; S 11.02. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 70.80; H 6.99; S 11.12.

6-эндо-Метил-7-син-фенилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 9b. Выход 54%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 88–89°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2967 ср, 1447 ср, 1485 ср, 1304 с, 1281 с, 1150 оч.с, 1088 ср, 764 с, 721 с, 691 с, 606 оч.с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.39 с (3H, CH_3C^6), 1.62–1.73 м (1H, *эндо*- H^3), 1.93–2.00 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.24–2.35 м (1H, *экзо*- H^3), 2.44–2.51 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.79–2.80 м (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.22 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.6 Гц), 7.26–7.28 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.31–7.34 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.55–7.58 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.62–7.66 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$) и 7.92–7.94 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.2 (CH_3C^6), 16.6 (C^3), 20.7 ($\text{C}^{2,4}$), 37.1 (C^6), 48.0 ($\text{C}^{1,5}$), 61.9 (C^7), 80.4 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 95.6 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.3 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.3 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 75.40; H 6.32; S 9.36. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 75.40; H 6.33; S 9.15.

6-эндо-Метил-7-син-(*n*-толилсульфонил)-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 9c. Выход 53%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 118–119°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2874 сл, 1597 сл, 1489 сл, 1439 сл, 1311 ср, 1281 ср, 1146 оч.с, 1088 ср, 760 с, 671 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.39 с (3H, CH_3C^6), 1.62–1.72 м (1H, *эндо*- H^3), 1.93–2.00 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.24–2.27 м (1H, *экзо*- H^3), 2.45 уш.с (3H, *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 2.45–2.50 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.78–2.79 м (2H, $\text{H}^{1,5}$) 4.20 т (1H, *анти*-

H^7 , J 5.7 Гц), 7.27–7.28 м (3H, $H_{\text{аром.}}$), 7.32–7.37 м (4H, $H_{\text{аром.}}$), 7.80–7.82 м (2H, $H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.2 (CH_3C^6), 16.6 (C^3), 20.7 ($\text{C}^{2,4}$), 21.5 ($n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 37.1 (C^6), 47.9 ($\text{C}^{1,5}$), 62.0 (C^7), 80.4 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 95.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: 75.71; H 6.62; S 8.97. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 75.79; H 6.64; S 8.80.

7-син-Метилсульфонил-6-эндо-фенил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 10a. Выход 54%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 160–161°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2948 сл, 1489 сл, 1455 сл, 1304 ср, 1285 с, 1142 оч.с, 957 ср, 764 ср, 710 ср, 548 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.61–0.74 м (1H, *эндо*- H^3), 1.48–1.57 м (1H, *экзо*- H^3), 2.02–2.08 уш.т (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$, J 12.2 Гц), 2.48–2.56 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.95 с (3H, CH_3SO_2), 3.51 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.37 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.6 Гц), 7.27–7.36 м (8H, $H_{\text{аром.}}$), 7.39–7.42 м (2H, $H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.8 (C^3), 20.6 ($\text{C}^{2,4}$), 41.9 ($\text{C}^{1,5}$), 43.5 (C^6), 48.2 (CH_3SO_2), 58.5 (C^7), 82.97, 94.06 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 122.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 75.12; H 6.27; S 8.93. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 75.40; H 6.33; S 9.15.

6-эндо-Фенил-7-син-фенилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 10b. Выход 54%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 182–183°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 сл, 1489 сл, 1447 ср, 1312 ср, 1285 ср, 1150 оч.с, 1088 ср, 764 с, 721 с, 617 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.66–0.78 м (1H, *эндо*- H^3), 1.63–1.71 м (1H, *экзо*- H^3), 2.07–2.13 уш.т (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$, J 12.0 Гц), 2.65–2.74 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.38 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.36 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.7 Гц), 7.25–7.33 м (8H, $H_{\text{аром.}}$), 7.38–7.42 м (2H, $H_{\text{аром.}}$), 7.61–7.64 м (2H, $H_{\text{аром.}}$), 7.68–7.71 м (1H, $H_{\text{аром.}}$), 7.98–8.00 м (2H, $H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 (C^3), 21.0 ($\text{C}^{2,4}$), 43.5 (C^6), 48.3 ($\text{C}^{1,5}$), 60.4 (C^7), 82.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 94.2 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.5 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 78.65; H 5.80; S 7.79. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 78.61; H 5.86; S 7.77.

7-син-(*n*-Толилсульфонил)-6-эндо-фенил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 10с. Выход 50%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 162–163°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 ср, 1597 ср, 1493 сл, 1447 сл, 1312 ср, 1285 с, 1150 оч.с, 1088 ср, 760 ср, 671 оч.с, 602 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.61–0.74 м (1H, *эндо*-H³), 1.59–1.67 м (1H, *экзо*-H³), 2.02–2.08 уш.т (2H, *эндо*-H^{2,4}, J 12.4 Гц), 2.47 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.61–2.69 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.34 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.31 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.7 Гц), 7.22–7.30 м (8H, H_{аром.}), 7.35–7.40 м (4H, H_{аром.}), 7.83–7.85 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.1 (C³), 21.0 (C^{2,4}), 21.6 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 43.5 (C⁶), 48.3 (C^{1,5}), 60.5 (C⁷), 82.76 (C_{этин.}), 94.27 (C_{этин.}), 123.1 (C_{аром.}), 125.8 (2C_{аром.}), 126.7 (C_{аром.}), 127.6 (2C_{аром.}), 127.9 (C_{аром.}), 128.1 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 130.0 (2C_{аром.}), 131.5 (2C_{аром.}), 137.6 (C_{аром.}), 139.3 (C_{аром.}), 144.4 (C_{аром.}). Найдено, %: С 78.75; Н 6.19; S 7.59. C₂₈H₂₆O₂S. Вычислено, %: С 78.84; Н 6.14; S 7.52.

6-эндо-Бром-7-син-метилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 11а. Выход 43%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 140–141°C (гексан–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 ср, 2870 ср, 2221 о.сл, 1467 ср, 1315 ср, 1281 о.с, 1158 о.с, 951 ср, 739 с, 693 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75–1.87 м (1H, *эндо*-H³), 1.99–2.12 м (1H, *экзо*-H³), 2.17–2.30 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.64–2.77 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.87 с (3H, CH₃), 3.09 уш.д (2H, H^{1,5}, J 5.5 Гц), 4.11 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.5 Гц), 7.30–7.33 м (3H, H_{аром.}), 7.40–7.43 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.5 (C³), 25.3 (C^{2,4}), 34.6 (C⁶), 46.7 (CH₃), 49.5 (C^{1,5}), 61.8 (C⁷), 82.8 (C_{этин.}), 89.9 (C_{этин.}), 122.8 (C_{аром.}), 127.7 (2C_{аром.}), 129.1 (2C_{аром.}), 130.2 (C_{аром.}). Найдено, %: С 54.44; Н 4.89; S 9.05. C₁₆H₁₇BrO₂S. Вычислено, %: С 54.40; Н 4.85; S 9.08.

6-эндо-Бром-7-син-фенилсульфонил-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 11б. Выход 44%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 156–157°C (гексан–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2961 ср, 2222 сл, 1489 ср, 1451 ср, 1316 ср, 1284 с, 1150 о.с, 738 с, 691 с, 621 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.76–1.90 м (1H, *эндо*-H³), 1.98–2.11 м (1H, *экзо*-H³), 2.20–2.33 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.63–2.76 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.07 уш.д (2H, H^{1,5}, J 5.5 Гц), 4.06 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.5 Гц), 7.25–7.32 м (3H, H_{аром.}), 7.33–7.41 м (2H, H_{аром.}), 7.58 т (2H, H_{аром.}, J 7.5 Гц), 7.65 т (1H, H_{аром.}, J 7.3 Гц), 7.92 д (2H, H_{аром.}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.9 (C³), 25.3 (C^{2,4}), 33.7 (C⁶), 50.2

(C^{1,5}), 62.4 (C⁷), 82.6 (C_{этин.}), 90.1 (C_{этин.}), 123.0 (C_{аром.}), 127.6 (2C_{аром.}), 128.0 (2C_{аром.}), 128.2 (2C_{аром.}), 129.5 (C_{аром.}), 131.4 (2C_{аром.}), 133.4 (C_{аром.}), 140.3 (C_{аром.}). Найдено, %: С 60.69; Н 4.59; S 7.75. C₂₁H₁₉BrO₂S. Вычислено, %: С 60.73; Н 4.61; S 7.72.

6-эндо-Бром-7-син-(*n*-толилсульфонил)-6-экзо-(фенилэтинил)-бицикло[3.1.1]гептан 11с. Выход 45%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 161–162°C (гексан–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 ср, 2222 сл, 1491 ср, 1447 ср, 1312 ср, 1285 с, 1151 о.с, 768 с, 671 с, 605 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.79–1.91 м (1H, *эндо*-H³), 2.00–2.13 м (1H, *экзо*-H³), 2.14–2.25 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.43 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.57–2.68 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.10 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.4 Гц), 4.03 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц), 7.27–7.31 м (3H, H_{аром.}), 7.34–7.40 м (4H, H_{аром.}), 7.79 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.6 (C³), 21.5 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 23.9 (C^{2,4}), 31.7 (C⁶), 51.2 (C^{1,5}), 60.1 (C⁷), 82.9 (C_{этин.}), 90.2 (C_{этин.}), 123.1 (C_{аром.}), 127.5 (2C_{аром.}), 127.9 (2C_{аром.}), 128.2 (2C_{аром.}), 129.9 (C_{аром.}), 131.5 (2C_{аром.}), 137.3 (C_{аром.}), 144.3 (C_{аром.}). Найдено, %: С 61.51; Н 4.91; S 7.52. C₂₂H₂₁BrO₂S. Вычислено, %: С 61.54; Н 4.93; S 7.47.

Термическая реакция трициклогептана 1 с (фенилэтинил)сульфонами 5а–с.

Метод А. В ампулу из термостойкого стекла поместили 0.564 г (6 ммоль) трициклогептана **1** и 3 ммоль одного из (фенилэтинил)сульфонов **5а–с**, запаяли в атмосфере аргона и нагревали в течение 6–8 ч при 110°C. Реакционную смесь анализировали методами ТСХ и ЯМР ¹H. Основные продукты выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – лёгкий петролейный эфир–ацетон, 10–6:1, и кристаллизацией из диэтилового эфира.

Метод Б. К раствору 0.282 г (3 ммоль) трициклогептана **1** в 10 мл абсолютного толуола добавили 3 ммоль одного из (фенилэтинил)сульфонов **5а–с** в 15 мл того же растворителя. Смесь нагревали при кипении в атмосфере сухого аргона в течение 10 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ¹H. Основные продукты выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – лёгкий петролейный эфир–ацетон, 10–6:1, и кристаллизацией из диэтилового эфира.

Фотохимическая реакция трициклогептанов 1–3 с триметил(арил-сульфонилэтинил)силанами 12a, b. В кварцевой пробирке смешивали раствор 5 ммоль трициклогептана 1–3 в 5 мл абсолютного CH_2Cl_2 и раствор 5 ммоль этинилсульфона 12a, b в 10 мл того же растворителя. Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 15 мин для удаления растворённого кислорода, пробирку герметично закрывали и облучали (лампа ДРТ-400) в течение 5–10 ч в зависимости от исходного трициклогептана (Таблица 2.1). Растворитель удалили в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ (гексан–*t*-BuOMe, 7:1) и ЯМР ^1H , ^{13}C , продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле, элюент – гексан–*t*-BuOMe, 20–12:1, и кристаллизацией. Выходы соединений 13–15a, b и 17a, b приведены в Таблице 2.1.

Термическая реакция трициклогептанов 1–3 с триметил(арил-сульфонилэтинил)силанами 12a, b. Смешивали раствор 5 ммоль одного из трициклогептанов 1–3 в 10 мл абсолютного бензола и раствор 5 ммоль одного из этинилсульфонов 12a, b в 10 мл того же растворителя и добавляли 60 мг бензоила пероксида. Реакционную смесь барботировали аргоном в течение 15 мин и кипятили в атмосфере сухого аргона в течение 2–4 ч (Таблица 2.1). Растворитель удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ^1H , ^{13}C , продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле, элюент – гексан–*t*-BuOMe, 20–12:1, и кристаллизацией. Выходы соединений 13–15a, b и 17a, b приведены в Таблице 2.1.

7-анти-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 13a. Бесцветные кристаллы с т.пл. 96–97°C (гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2965 ср, 2165 сл, 2138 сл, 1318 ср, 1290 с, 1256 ср, 1156 о.с, 840 с, 670 с, 590 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.11 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.67–1.78 м (1H, *экзо*- H^3), 1.84–1.94 м (1H, *эндо*- H^3), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.52–2.58 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.66 с (1H, *син*- H^7), 2.76 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.96 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.9 Гц), 7.32–7.41 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.87–7.96 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 14.6 (C^3), 23.9 ($\text{C}^{2,4}$), 33.0 (C^7), 45.8 ($\text{C}^{1,5}$), 61.3 (C^6), 87.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 107.9 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 127.6

(2C_{аром.}), 130.1 (2C_{аром.}), 137.4 (C_{аром.}), 148.4 (C_{аром.}). Найдено, %: С 64.97; Н 7.31; S 9.61. C₁₈H₂₄O₂SSi. Вычислено, %: С 65.02; Н 7.28; S 9.64.

7-син-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 14a. Бесцветные кристаллы с т.пл. 129–130°C (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2964 ср, 2161 сл, 2136 сл, 1316 ср, 1288 с, 1251 ср, 1151 о.с, 844 с, 671 с, 589 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.18 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.70–1.79 м (2H, H³), 1.90–2.01 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.41–2.52 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.71 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.7 Гц), 2.79 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.39 т (1H, экзо-H⁶, *J* 5.7 Гц), 7.33–7.42 м (3H, H_{аром.}), 7.88–7.97 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.14 ((CH₃)₃Si), 14.4 (C³), 23.7 (C^{2,4}), 32.7 (C⁷), 45.7 (C^{1,5}), 61.5 (C⁶), 88.8 (C_{этин.}), 104.7 (C_{этин.}), 127.6 (2C_{аром.}), 130.2 (2C_{аром.}), 137.6 (C_{аром.}), 148.5 (C_{аром.}). Найдено, %: С 65.06; Н 7.22; S 9.71. C₁₈H₂₄O₂SSi. Вычислено, %: С 65.02; Н 7.28; S 9.64.

7-анти-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(*n*-толилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 13b. Бесцветные кристаллы с т.пл. 109–110°C (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2963 ср, 2164 сл, 2134 о.сл, 1316 ср, 1285 с, 1150 о.с, 841 с, 814 ср, 679 о.с, 590 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.10 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.68–1.80 м (1H, экзо-H³), 1.85–2.01 м (3H, эндо-H³ и эндо-H^{2,4}), 2.43 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.54–2.61 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.59 с (1H, син-H⁷), 2.74 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.91 т (1H, экзо-H⁶, *J* 5.9 Гц), 7.35 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.75 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.12 ((CH₃)₃Si), 14.0 (C³), 21.7 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 23.3 (C^{2,4}), 32.2 (C⁷), 45.2 (C^{1,5}), 61.0 (C⁶), 87.1 (C_{этин.}), 107.2 (C_{этин.}), 127.6 (2C_{аром.}), 130.1 (2C_{аром.}), 137.4 (C_{аром.}), 144.4 (C_{аром.}). Найдено, %: С 66.05; Н 7.44; S 9.46. C₁₉H₂₆O₂SSi. Вычислено, %: С 65.85; Н 7.56; S 9.25.

7-син-(Триметилсилилэтинил)-6-эндо-(*n*-толилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 14b. Бесцветные кристаллы с т.пл. 146–147°C (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2964 ср, 2164 сл, 2157 сл, 1319 ср, 1289 с, 1151 о.с, 1119 ср, 849 с, 671 с, 591 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.17 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.86–1.97 м (1H, экзо-H³), 2.03–2.09 м (3H, эндо-H³ и эндо-H^{2,4}), 2.39–2.44 с (5H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂ и экзо-H^{2,4}), 2.69 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.7 Гц), 2.80 м (2H, H^{1,5}), 3.28 т (1H, экзо-H⁶, *J* 5.7 Гц), 7.34 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.75 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.14

((CH₃)₃Si), 13.8 (C³), 21.1 (C^{2,4}), 21.8 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 31.8 (C⁷), 43.3 (C^{1,5}), 61.5 (C⁶), 89.5 (C_{этин.}), 103.2 (C_{этин.}), 127.5 (2C_{аром.}), 130.1 (2C_{аром.}), 137.8 (C_{аром.}), 144.5 (C_{аром.}).
Найдено, %: С 65.96; Н 7.56; S 9.35. C₁₉H₂₆O₂SSi. Вычислено, %: С 65.85; Н 7.56; S 9.25.

6-эндо-Метил-6-экзо-триметилсилилэтинил-7-син-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 15а. Бесцветные кристаллы с т.пл. 128–129°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2965 ср, 2166 сл, 2140 сл, 1319 ср, 1289 с, 1154 о.с, 871 ср, 839 с, 671 с, 589 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.09 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.44 с (3H, CH₃), 1.65–1.77 м (1H, *экзо*-H³), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.08–2.20 м (1H, *эндо*-H³), 2.47–2.58 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.76 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.5 Гц), 4.06 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.30–7.36 м (3H, H_{аром.}), 7.86 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.12 ((CH₃)₃Si), 13.2 (C³), 16.4 (CH₃), 20.9 (C^{2,4}), 34.6 (C⁶), 46.5 (C^{1,5}), 61.8 (C⁷), 84.8 (C_{этин.}), 106.5 (C_{этин.}), 127.5 (2C_{аром.}), 130.7 (2C_{аром.}), 138.1 (C_{аром.}), 149.1 (C_{аром.}).
Найдено, %: С 66.02; Н 7.59; S 9.36. C₁₉H₂₆O₂SSi. Вычислено, %: С 65.85; Н 7.56; S 9.25.

6-экзо-Метил-6-эндо-триметилсилилэтинил-7-син-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 16а. Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **16а**, содержание 65%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.16 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.45 с (3H, CH₃), 1.66–1.79 м (2H, H³), 1.93–2.07 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.33–2.45 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.82 м (2H, H^{1,5}), 4.06 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.30–7.36 м (3H, H_{аром.}), 7.86 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.13 ((CH₃)₃Si), 13.2 (C³), 16.9 (CH₃), 22.1 (C^{2,4}), 33.9 (C⁶), 44.1 (C^{1,5}), 62.1 (C⁷), 85.1 (C_{этин.}), 107.2 (C_{этин.}), 127.3 (2C_{аром.}), 129.9 (2C_{аром.}), 138.2 (C_{аром.}), 149.9 (C_{аром.}).

6-эндо-Метил-6-экзо-триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 15б. Бесцветные кристаллы с т.пл. 118–119°C (эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2966 ср, 2930 ср, 2164 сл, 2135 о.сл, 1320 ср, 1288 с, 1153 о.с, 841 с, 670 с, 588 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.10 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.44 с (3H, CH₃C⁶), 1.64–1.75 м (1H, *экзо*-H³), 1.93–2.04 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.18–2.30 м (1H, *эндо*-H³), 2.46–2.58 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.49 с (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.78 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.6 Гц), 4.11 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.35 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.76 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 13.1 (C^3), 16.5 (CH_3C^6), 20.7 ($\text{C}^{2,4}$), 21.5 ($n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 35.4 (C^6), 46.9 ($\text{C}^{1,5}$), 62.1 (C^7), 82.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 104.7 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 127.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 66.58; Н 7.90; S 8.86. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 66.62; Н 7.83; S 8.89.

6-экзо-Метил-6-эндо-триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 16b. Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **16b**, содержание 60%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.41 с (3H, CH_3C^6), 1.64–1.75 м (2H, H^3), 1.94–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.35–2.46 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.48 с ($n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 2.88 м (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.6 Гц), 4.03 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.33 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.72 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.13 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 13.0 (C^3), 16.4 (CH_3C^6), 21.6 ($\text{C}^{2,4}$), 21.4 ($n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), 34.1 (C^6), 45.3 ($\text{C}^{1,5}$), 61.9 (C^7), 85.9 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 106.9 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 127.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 148.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$).

6-экзо-Триметилсилилэтинил-6-эндо-фенил-7-син-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 17a. Бесцветные кристаллы с т.пл. 166–167°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2960 ср, 2169 сл, 2140 о.сл, 1489 ср, 1320 ср, 1288 с, 1150 о.с, 840 с, 667 с, 590 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.10 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.66–0.80 м (1H, *экзо*- H^3), 1.58–1.70 м (1H, *эндо*- H^3), 1.99–2.12 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.51–2.72 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.16–3.22 м (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.27 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.38 т (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц), 7.61 т (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц), 7.68 т (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.3 Гц), 7.98 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.11 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 13.0 (C^3), 20.9 ($\text{C}^{2,4}$), 38.8 (C^6), 47.6 ($\text{C}^{1,5}$), 60.8 (C^7), 85.1 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 105.8 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 123.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 149.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 70.58; Н 6.89; S 7.86. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 70.54; Н 6.91; S 7.85.

6-эндо-Триметилсилилэтинил-6-экзо-фенил-7-син-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 18a. Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **18a**, содержание 55%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.03–1.15 м (1H, *эндо*- H^3), 1.32–1.40 м (1H, *экзо*- H^3), 1.88–2.00 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.22–2.34 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.90 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$, J 5.9 Гц), 3.36 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.15–7.28 м

(3H, H_{аром.}), 7.25 т (2H, H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 7.61 т (2H, H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 7.68 т (1H, H_{аром.}, *J* 7.3 Гц), 7.98 д (2H, H_{аром.}, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 0.10 ((CH₃)₃Si), 14.0 (C³), 22.1 (C^{2,4}), 35.2 (C⁶), 45.7 (C^{1,5}), 60.1 (C⁷), 85.9 (C_{этин.}), 107.2 (C_{этин.}), 122.6 (2C_{аром.}), 124.4 (2C_{аром.}), 126.7 (C_{аром.}), 127.3 (2C_{аром.}), 128.5 (C_{аром.}), 130.7 (2C_{аром.}), 137.5 (C_{аром.}), 149.1 (C_{аром.}).

6-экзо-Триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 17b. Бесцветные кристаллы с т.пл. 174–175°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2959 ср, 2174 сл, 2145 о.сл, 1597 ср, 1318 ср, 1285 с, 1149 о.с, 841 с, 668 с, 589 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.10 с (9H, (CH₃)₃Si), 0.62–0.75 м (1H, экзо-H³), 1.55–1.66 м (1H, эндо-H³), 1.99–2.13 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.46 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.55–2.76 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.21–3.27 м (2H, H^{1,5}), 4.28 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H, H_{аром.}), 7.33–7.41 м (4H, H_{аром.}), 7.75 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 0.14 ((CH₃)₃Si), 13.1 (C³), 21.0 (C^{2,4}), 21.6 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 40.1 (C⁶), 47.7 (C^{1,5}), 60.1 (C⁷), 83.5 (C_{этин.}), 104.3 (C_{этин.}), 123.4 (2C_{аром.}), 126.1 (2C_{аром.}), 127.0 (C_{аром.}), 127.9 (2C_{аром.}), 128.8 (C_{аром.}), 130.9 (2C_{аром.}), 138.3 (C_{аром.}), 150.2 (C_{аром.}). Найдено, %: C 71.08; H 7.11; S 7.56. C₂₅H₃₀O₂SSi. Вычислено, %: C 71.04; H 7.15; S 7.59.

6-эндо-Триметилсилилэтинил-7-син-(*n*-толилсульфонил)-6-экзо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 18b. Охарактеризован в составе смеси со стереоизомером **18b**, содержание 50%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.15 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.02–1.14 м (1H, эндо-H³), 1.30–1.42 м (1H, экзо-H³), 1.99–2.11 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.20–2.31 м (2H, экзо-H^{2,4}), 2.46 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 3.04 уш.д (2H, H^{1,5}, *J* 5.9 Гц), 3.42 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.18–7.31 м (3H, H_{аром.}), 7.33–7.41 м (4H, H_{аром.}), 7.75 д (2H, H_{аром.}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 0.16 ((CH₃)₃Si), 14.2 (C³), 21.6 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 22.8 (C^{2,4}), 37.1 (C⁶), 46.4 (C^{1,5}), 60.7 (C⁷), 86.7 (C_{этин.}), 106.6 (C_{этин.}), 123.4 (2C_{аром.}), 126.1 (2C_{аром.}), 127.0 (C_{аром.}), 127.9 (2C_{аром.}), 128.8 (C_{аром.}), 131.6 (2C_{аром.}), 139.6 (C_{аром.}), 149.4 (C_{аром.}).

Реакция гидратации аддуктов 6b, 10a. Раствор 3 ммоль одного из соединений **6b**, **10a** в 60 мл 95%-ного водного этанола в присутствии каталитических количеств HgSO₄ и H₂SO₄ нагревали при 70°C в течение 20 ч.

Растворитель удалили в вакууме, целевые продукты очищали кристаллизацией из этанола.

7-син-Метилсульфонил-6-эндо-фенил-6-экзо-(2-оксо-2-фенилэтил)-бицикло[3.1.1]гептан 19a. Выход 63%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2971 ср, 2951 ср, 1655 оч.с, 1455 ср, 1319 ср, 1289 с, 1269 ср, 1134 оч.с, 760 с, 706 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.54–0.66 м (1H, *эндо*-H³) 1.45–1.54 м (1H, *экзо*-H³), 2.03–2.10 уш.т (2H, *эндо*-H^{2,4}, J 12.1 Гц), 2.45–2.53 м (2H, *экзо*-H^{2,4}) 2.94 с (3H, CH₃SO₂) 3.41 с (2H, CH₂COPh), 3.47 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.98 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.8 Гц), 7.13 т (3H, H_{аром.}, J 6.7 Гц), 7.20 т (2H, H_{аром.}, J 7.4 Гц), 7.27 т (2H, H_{аром.}, J 7.8 Гц), 7.43 т (1H, H_{аром.}, J 7.4 Гц), 7.51–7.53 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.3 (C³), 21.4 (C^{2,4}), 41.8 (C^{1,5}), 44.5 (CH₃SO₂), 46.4 (CH₂COPh), 48.0 (C⁶), 57.8 (C⁷), 126.1 (C_{аром.}), 126.5 (2C_{аром.}), 127.8 (2C_{аром.}), 128.0 (2C_{аром.}), 128.2 (2C_{аром.}), 132.8 (C_{аром.}), 137.4 (C_{аром.}), 141.5 (C_{аром.}), 199.0 (CH₂COPh). Найдено, %: С 71.69; Н 6.37; S 8.42. C₂₂H₂₄O₃S. Вычислено, %: С 71.71; Н 6.57; S 8.69.

6-экзо-(2-Оксо-2-фенилэтил)-7-син-(фенилсульфонил)-бицикло[3.1.1]гептан 19b. Выход 68%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 149–150°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2948 ср, 1678 с, 1447 ср, 1316 ср, 1280 ср, 1146 оч.с, 1088 ср, 722 ср, 691 ср, 617 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.87–2.09 м (4H, H³ и *эндо*-H^{2,4}; 2.45 т (1H, *эндо*-H⁶, J 7.5 Гц), 2.54 уш.с (2H, H^{1,5}), 2.60–2.68 м (2H, *экзо*-H^{2,4}) 3.16 д (2H, CH₂COPh, J 7.5 Гц), 3.58 т (1H, *анти*-H⁷), 7.44 т (2H, H_{аром.}, J 5.9 Гц), 7.52–7.56 м (3H, H_{аром.}), 7.60–7.63 м (1H, H_{аром.}), 7.86–7.90 м (4H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1 (C³), 24.3 (C^{2,4}), 36.8 (C⁶), 38.9 (C^{1,5}), 42.17 (CH₂COPh), 60.5 (C⁷), 127.3 (2C_{аром.}), 127.8 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 129.2 (2C_{аром.}), 133.24 (2C_{аром.}), 136.5 (C_{аром.}), 140.5 (C_{аром.}), 198.39 (CH₂COPh). Найдено, %: С 71.08; Н 6.20; S 9.00. C₂₁H₂₂O₃S. Вычислено, %: С 71.16; Н 6.26; S 9.04.

Реакция окисления аддуктов 6b, 10a. К раствору, содержащему 3 ммоль одного из соединений **6b**, **10a**, 7.4 мл CH₃COOH и 0.34 г (1.5 ммоль) ТЕВА в 25 мл CH₂Cl₂ добавили раствор 1.90 г (12 ммоль) KMnO₄ в 40 мл H₂O. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 12 ч. Избыток KMnO₄ и образующийся MnO₂ удалили добавлением небольших порций Na₂SO₃. Органический слой

отделили, промыли водой, водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (2x15 мл), объединенный экстракт сушили MgSO_4 . Растворитель удалили в вакууме, целевые продукты очищали кристаллизацией.

7-син-Метилсульфонил-6-эндо-фенил-6-экзо-(2-оксо-2-фенилацетил)-бицикло[3.1.1]гептан 20a. Выход 91%. Светло-жёлтые кристаллы с т.пл. 189–190°C (CHCl_3 –петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2963 сл, 1694 ср, 1663 с, 1451 ср, 1304 ср, 1285 ср, 1142 оч.с, 752 ср, 706 ср, 648 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.64–0.77 м (1H, *эндо*- H^3), 1.52–1.61 м (3H, *экзо*- H^3), 2.05–2.11 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.56–2.64 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.93 с (3H, CH_3SO_2), 3.69 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.7 Гц), 4.08 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 7.15–7.29 м (9H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.44 д (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.28 (C^3), 20.6 ($\text{C}^{2,4}$), 41.9 ($\text{C}^{1,5}$), 43.8 (CH_3SO_2), 57.1 (C^7), 60.8 (C^6), 128.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.2 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.3 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.1 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 132.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 132.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 194.7 (COCOPh), 200.3 (COCOPh). Найдено, %: C 68.27; H 5.83; S 8.62. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 69.09; H 5.80; S 8.38.

7-син-Фенилсульфонил-6-экзо-(2-оксо-2-фенилацетил)-бицикло[3.1.1]гептан 20b. Выход 87%. Светло-жёлтые кристаллы с т.пл. 117–118°C (CHCl_3 –петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2959 сл, 1694 ср, 1678 с, 1447 ср, 1281 ср, 1150 оч.с, 725 ср, 691 ср, 610 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.86–1.95 м (1H, *эндо*- H^3), 2.00–2.17 м (3H, *экзо*- H^3 и *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.69–2.76 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$) 3.13 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.45 с (1H, *эндо*- H^6), 3.85 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.7 Гц), 7.49 т (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.6 Гц), 7.57 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.5 Гц), 7.63–7.64 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.88 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.3 Гц), 7.93 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.39 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.2 (C^3), 23.9 ($\text{C}^{2,4}$), 41.7 ($\text{C}^{1,5}$), 48.1 (C^6), 59.5 (C^7), 127.5 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.9 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.4 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.2 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 191.3 (COCOPh), 202.06 (COCOPh). Найдено, %: C 68.39; H 5.40; S 8.67. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 68.47; H 5.47; S 8.70.

Десульфонирование соединения 6b. К раствору 0.84 г (2.5 ммоль) соединения **6b** 30 мл абсолютного метанола при перемешивании в атмосфере аргона добавили 5.2 г (43.3 ммоль) NaH_2PO_4 . Через 15 мин к реакционной смеси добавляли небольшими порциями в течение 1 ч 7.66 г 6%-ной амальгамы натрия

(изб. 8), полученной из 0.02 моль (0.46 г) Na и 0.036 моль (7.2 г) Hg по методике [165]. Перемешивание продолжали 10 ч, после чего к реакционной смеси добавляли сначала 5.2 г (43.3 ммоль) NaH_2PO_4 , а затем небольшими порциями в течение 1 ч еще 7.66 г 6%-ной амальгамы натрия. Перемешивали ещё в течение 8 ч, раствор отделили от осадка декантацией, растворитель удалили в вакууме. Остаток растворили в CH_2Cl_2 , осадок в колбе промывали CH_2Cl_2 . Объединённые органические растворы промыли водой до нейтральной реакции, сушили MgSO_4 , растворитель удалили в вакууме.

6-экзо-(Фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептан 21. Выход 78%. Бесцветное маслообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2943 с, 2858 ср, 2222 сл, 1597 сл, 1489 ср, 1443 сл, 756 оч.с, 690 с, 536 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48 дд (1H, *син*- H^7 , J 5.9 и 9.2 Гц), 1.72–1.80 м (1H, *экзо*- H^3), 1.82–2.00 м (5H, *эндо*- H^3 и *экзо*-, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.51–2.53 м (2H, $\text{H}^{1,5}$), 2.56 д (1H, *эндо*- H^6 , J 5.9 Гц), 2.66 дт (1H, *анти*- H^7 , J 6.3 и 9.2 Гц), 7.27–7.23 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.44–7.46 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.4 (C^3), 29.2 ($\text{C}^{2,4}$), 29.7 ($\text{C}^{1,5}$), 37.9 (C^6), 40.5 (C^7), 81.3 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 94.0 ($\text{C}_{\text{этин.}}$), 124.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 196 (8) $[\text{M}]^+$, 168 (40), 167 (58), 155 (19), 154 (30), 153 (36), 152 (18), 141 (35), 128 (72), 115 (100), 77 (18). Найдено, %: C 91.70; H 8.30. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$. Вычислено, %: C 91.78; H 8.22.

Реакция внутримолекулярной циклизации соединения 19а. К раствору 0.74 г (2 ммоль) соединения **19а** в 35 мл толуола добавили 0.79 г (14 ммоль) гранулированного КОН и 70 мг ТЕВА и кипятили в течение 5 ч. Растворитель удалили в вакууме, продукт выделяли из остатка колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – лёгкий петролейный эфир–ацетон, 10–6:1.

3,3-Диоксо-5,7-дифенил-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецен-5 22. Выход 11%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 193–194°C (ацетон–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2939 сл, 2862 сл, 1493 сл, 1446 ср, 1311 с, 1296 с, 1246 сл, 1119 оч.с, 756 ср, 702 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.74–0.87 м (1H, *эндо*- H^{10}), 1.37–1.50 м (1H, *экзо*- H^{10}), 2.06–2.19 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{9,11}$), 2.24–2.36 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{9,11}$), 3.24 с (1H, *эндо*- H^2), 3.64 уш.с (2H, $\text{H}^{1,8}$), 4.50 с (2H, H^4), 5.95 с (1H, H^6), 7.15 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.6 Гц), 7.24–7.33 м (6H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.40 т (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.8

(C¹⁰), 28.9 (C^{9,11}), 46.0 (C^{1,8}), 52.2 (C⁷), 53.6 (C⁴), 70.8 (C²), 125.1 (2C_{аром.}), 126.1 (C_{этен.}), 126.3 (2C_{аром.}), 127.6 (C_{аром.}), 128.4 (C_{этен.}), 128.5 (2C_{аром.}), 128.9 (2C_{аром.}), 141.6 (C_{аром.}), 142.6 (C_{аром.}), 145.4 (C_{аром.}). Найдено, %: С 75.38; Н 6.37; S 9.11. C₂₂H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 75.40; Н 6.33; S 9.15.

Реакция трициклогептана 1 с 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazенами 23a, b. Смешивали раствор 0.51 г (5.4 ммоль) трициклогептана 1 в 12 мл абсолютного бензола и раствор 2.7 ммоль соединения 23a, b в 12 мл того же растворителя. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в атмосфере сухого аргона при 60–70°C в течение 14 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ (Silufol UV-245, элюент – лёгкий петролейный эфир – этилацетат, 4:1) и ЯМР ¹H. Основные продукты 24a, b выделяли колоночной хроматографией на Al₂O₃, элюент – лёгкий петролейный эфир – этилацетат, 6–3:1.

6-экзо-Фенилдиазенил-7-син-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

24a. Выход 26%. Жёлтые кристаллы с т.пл. 130–131°C (с разл.) (ацетон–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 сл, 1477 сл (N=N), 1447 ср, 1308 с, 1285 с, 1146 о.с, 1088 ср, 721 о.с, 687 с, 617 о.с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.87–1.98 м (1H, *эндо*-H³), 2.05–2.21 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.82–2.89 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.04 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.20 с (1H, *эндо*-H⁶), 4.60 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.42–7.44 м (3H, H_{аром.}), 7.56–7.65 м (5H, H_{аром.}), 7.94–7.96 м (2H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 23.3 (C^{2,4}), 44.2 (C^{1,5}), 60.4 (C⁷), 79.5 (C⁶), 122.2 (2C_{аром.}), 127.5 (2C_{аром.}), 129.0 (2C_{аром.}), 129.3 (2C_{аром.}), 130.8 (C_{аром.}), 133.4 (C_{аром.}), 140.5 (C_{аром.}), 151.7 (C_{аром.}). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 340 (2) [M]⁺, 235 (20), 199 (33), 142 (68), 105 (68), 93 (100). Найдено, %: С 67.09; Н 5.88; N 8.29. C₁₉H₂₀N₂SO₂. Вычислено, %: С 67.03; Н 5.92; N 8.23.

6-экзо-Фенилдиазенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

24b. Выход 21%. Жёлто-оранжевые кристаллы с т.пл. 159–161°C (с разл.) (ацетон–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955 сл, 1477 сл (N=N), 1448 сл, 1311 с, 1285 с, 1142 с, 1088 ср, 818 ср, 764 сл, 671 о.с, 606 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.86–1.97 м (1H, *эндо*-H³), 2.03–2.201 м (3H, *экзо*-H³ и *эндо*-H^{2,4}), 2.44 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.81–2.88 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.03 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.20 с (1H, *эндо*-H⁶), 4.58 т (1H,

анти-H⁷, J 5.9 Гц), 7.36 д (2H, H_{аром.}, J 7.9 Гц), 7.42–7.44 м (3H, H_{аром.}), 7.62–7.65 м (2H, H_{аром.}), 7.82 д (2H, H_{аром.}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 21.6 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 23.3 (C^{2,4}), 44.2 (C^{1,5}), 60.5 (C⁷), 79.5 (C⁶), 122.3 (2C_{аром.}), 127.6 (2C_{аром.}), 129.0 (2C_{аром.}), 130.0 (2C_{аром.}), 130.8 (C_{аром.}), 137.6 (C_{аром.}), 144.3 (C_{аром.}), 151.7 (C_{аром.}). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 300 (30) [M]⁺, 285 (25), 272 (33), 246 (34), 194 (100), 167 (40), 103 (40), 63 (50). Найдено, %: С 67.80; Н 6.29; N 7.88. C₂₀H₂₂N₂SO₂. Вычислено, %: С 67.77; Н 6.26; N 7.90.

Встречный синтез 6-экзо-фенил- 25b и 6-эндо-фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептана 28b. Смешивали раствор 1.70 г (10 ммоль) 1-фенилтрициклогептана **3** в 12 мл CCl₄ и раствор 1.51 г (12 ммоль) тию-*n*-крезола в 12 мл того же растворителя и выдерживали в плотно закрытой колбе при 20°C в течение 24 ч. Затем реакционную смесь промыли 10 мл 5% NaOH для удаления избытка тиола, сушили CaCl₂, растворитель удалили в вакууме. К полученному остатку прибавили при –10°C 10 мл уксусной кислоты, 10 мл уксусного ангидрида и 5 мл 30% H₂O₂. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре от –10 до 0°C в течение 5 ч, а затем – при 20°C в течение 24 ч. Уксусную кислоту удалили в вакууме, остаток растворили в 20 мл CHCl₃, промыли насыщенным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. После удаления растворителя в вакууме твёрдый остаток хроматографировали на Al₂O₃, элюент – лёгкий петролейный эфир – этилацетат, 6–3:1.

6-экзо-Фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 25b. Выход 6.1%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 134–135°C (хлороформ–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{–1}: 2956 ср, 1599 сл, 1312 с, 1290 с, 1144 с, 1084 ср, 827 ср, 770 сл, 680 о.с, 601 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.88–1.97 м (1H, *эндо*-H³), 2.04–2.26 м (1H, *экзо*-H³), 2.43 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 2.66–2.79 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.81–2.88 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.02 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.19 с (1H, *эндо*-H⁶), 3.61 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.9 Гц), 7.33 д (2H, H_{аром.}, J 7.9 Гц), 7.40–7.44 м (3H, H_{аром.}), 7.60–7.64 м (2H, H_{аром.}), 7.79 д (2H, H_{аром.}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (C³), 21.6 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 24.6 (C^{2,4}), 43.0 (C^{1,5}), 44.8 (C⁶), 60.0 (C⁷), 122.3 (2C_{аром.}), 126.9 (2C_{аром.}), 127.5 (2C_{аром.}), 130.0 (2C_{аром.}), 130.8 (C_{аром.}), 137.6 (C_{аром.}), 139.3 (C_{аром.}), 144.7 (C_{аром.}). Масс-спектр,

m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 326 (4) $[M]^+$, 171 (45), 156 (38), 145 (20), 129 (22), 91 (100). Найдено, %: С 73.55; Н 6.76. $C_{20}H_{22}O_2S$. Вычислено, %: С 73.58; Н 6.79.

6-эндо-Фенил-7-син-(*n*-толилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 28b.

Выход 51%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 150–151°C (хлороформ–петролейный эфир). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2957 ср, 1600 сл, 1315 с, 1291 с, 1147 с, 1085 ср, 830 ср, 775 сл, 685 о.с, 608 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.63–0.86 м (1H, *эндо*-H³), 1.44–1.59 м (1H, *экзо*-H³), 2.44 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 1.78–1.95 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.42–2.65 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.15 уш.д (2H, H^{1,5}), 2.91 т (1H, *экзо*-H⁶, J 5.9 Гц), 3.38 т (1H, *анти*-H⁷, J 5.9 Гц), 7.28 д (2H, H_{аром.}, J 7.9 Гц), 7.36–7.42 м (3H, H_{аром.}), 7.57–7.61 м (2H, H_{аром.}), 7.71 д (2H, H_{аром.}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.6 (C³), 21.0 (*n*-CH₃C₆H₄SO₂), 20.4 (C^{2,4}), 40.4 (C⁶), 41.8 (C^{1,5}), 60.7 (C⁷), 121.9 (2C_{аром.}), 126.4 (2C_{аром.}), 127.0 (2C_{аром.}), 129.8 (2C_{аром.}), 130.1 (C_{аром.}), 136.2 (C_{аром.}), 138.9 (C_{аром.}), 142.0 (C_{аром.}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 326 (4) $[M]^+$, 171 (40), 156 (35), 145 (25), 129 (30), 91 (100). Найдено, %: С 73.55; Н 6.76. $C_{20}H_{22}O_2S$. Вычислено, %: С 73.58; Н 6.79.

Встречный синтез 7-эндо-(*n*-толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона 27b. Смешивали раствор 1.01 г (5 ммоль) 1-фенилтиотрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **29** в 4 мл абсолютного CH₂Cl₂ и раствор 1.17 г (5 ммоль) *n*-толуолсульфобромида в 4 мл того же растворителя и облучали в герметично закрытой кварцевой пробирке в течение 10 ч. Растворитель удалили в вакууме, полученный остаток подвергли гидролизу; для этого весь продукт растворили в 20 мл ТГФ, добавили раствор 1 г Na₂CO₃ в 10 мл H₂O. Затем реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Растворитель удалили в вакууме, полученный остаток растворили в 15 мл CHCl₃ и промыли 5 мл 5%-ного NaOH для удаления образовавшегося тиола, сушили CaCl₂. Растворитель удалили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси ацетон–петролейный эфир. Выход 62%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 136–137°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 сл, 1782 о.с (C=O), 1597 сл, 1319 ср, 1288 с, 1146 о.с, 1088 ср, 694 ср, 671 с, 586 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.68–1.77 м (1H, *эндо*-H³), 2.91–1.98 м (1H, *экзо*-H³), 2.22–2.27 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.45 с (3H, *n*-CH₃C₆H₄SO₂), 3.25–3.30 м (2H, *экзо*-H^{2,4} и

$H^{1,5}$), 3.45 т (1H, *анти*- H^7 , J 6.0 Гц), 7.37 д (2H, $H_{аром.}$, J 8.0 Гц), 7.80 д (2H, $H_{аром.}$, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.7 (C^3), 21.6 ($n\text{-}\underline{CH}_3C_6H_4SO_2$), 27.5 ($C^{2,4}$), 53.1 ($C^{1,5}$), 60.2 (C^7), 127.3 ($2C_{аром.}$), 130.2 ($2C_{аром.}$), 138.0 ($C_{аром.}$), 145.0 ($C_{аром.}$), 206.1 ($C^6=O$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 264 (3) $[M]^+$, 249 (10), 156 (41), 109 (50), 91 (100). Найдено, %: C 63.59; H 6.13. $C_{14}H_{16}SO_3$. Вычислено, %: C 63.61; H 6.10.

Фенилгидразоны 26a, b. К раствору 477 мг (3.3 ммоль) солянокислого фенилгидразина и 250 мг (3 ммоль) безводного ацетата натрия в 7 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 3 ммоль кетона **27a, b** в 7 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровали, сушили на воздухе и перекристаллизовали из этанола.

Фенилгидразон 7-эндо-(фенилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона 26a. Выход 82%. Жёлтые кристаллы с т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961 сл, 1602 с., 1505 сл, 1449 ср, 1312 с, 1291 с, 1150 о.с, 1091 ср, 720 о.с, 680 с, 622 о.с. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.32–1.36 м (1H, *эндо*- H^3), 1.44–1.49 м (1H, *экзо*- H^3), 1.52–1.74 м (4H, *эндо*- $H^{2,4}$), 2.02–2.11 м (2H, *экзо*- $H^{2,4}$), 3.44 уш.д (2H, $H^{1,5}$), 3.68 т (1H, *экзо*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.42–7.44 м (3H, $H_{аром.}$), 7.06–7.31 м (5H, $H_{аром.}$), 7.94–7.96 м (2H, $H_{аром.}$), 9.87 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 24.3 ($C^{2,4}$), 42.2 ($C^{1,5}$), 58.1 (C^7), 118.2 ($2C_{аром.}$), 125.2 ($2C_{аром.}$), 128.1 ($2C_{аром.}$), 129.2 ($2C_{аром.}$), 129.8 ($C_{аром.}$), 138.4 ($C_{аром.}$), 144.7 ($C_{аром.}$), 151.7 ($C_{аром.}$), 153.6 ($C^6=N$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 340 (4) $[M]^+$, 235 (15), 222 (34), 199 (58), 157 (39), 142 (100), 107 (50). Найдено, %: C 67.09; H 5.88; N 8.29. $C_{19}H_{20}N_2SO_2$. Вычислено, %: C 67.03; H 5.92; N 8.23.

Фенилгидразон 7-эндо-(*n*-толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанона 26b. Выход 85%. Жёлтые кристаллы с т.пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2959 ср, 1599 с., 1504 сл, 1450 ср, 1316 с, 1290 с, 1156 о.с, 1094 ср, 718 о.с, 675 с, 620 о.с. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.30–1.34 м (1H, *эндо*- H^3), 1.41–1.45 м (1H, *экзо*- H^3), 1.53–1.70 м (4H, *эндо*- $H^{2,4}$), 2.06–2.14 м (2H, *экзо*- $H^{2,4}$), 2.45 с (3H, $n\text{-}\underline{CH}_3C_6H_4SO_2$), 3.14 уш.д (2H, $H^{1,5}$), 3.48 т (1H, *экзо*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.28 д (2H, $H_{аром.}$, J 7.9 Гц), 7.28–7.39 м (3H, $H_{аром.}$), 7.47–7.51 м (2H, $H_{аром.}$), 7.71 д (2H, $H_{аром.}$, J 8.2 Гц), 9.86 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.9 (C^3), 21.3 ($n\text{-}\underline{CH}_3C_6H_4SO_2$), 25.3 ($C^{2,4}$), 50.2 ($C^{1,5}$), 59.6

(C⁷), 118.2 (2C_{аром.}), 124.2 (2C_{аром.}), 126.7 (2C_{аром.}), 129.7 (2C_{аром.}), 130.1 (C_{аром.}), 136.4 (C_{аром.}), 138.7 (C_{аром.}), 142.7 (C_{аром.}), 152.9 (C⁶=N). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 354 (4) [M]⁺, 339 (18), 199 (45), 171 (30), 156 (100), 107 (43). Найдено, %: С 67.75; Н 6.28; N 7.87. C₂₀H₂₂N₂SO₂. Вычислено, %: С 67.77; Н 6.26; N 7.90.

Изомеризация бицикло[3.1.1]гептанов 24a, b в фенилгидразоны 26a, b. Раствор 0.1 ммоль соединения **24a, b** в 2 мл бензола нагревали в запаянной ампуле при 60–70°C в течение 10 ч. Затем ампулу вскрыли, растворитель удалили в вакууме, остаток анализировали методами ЯМР ¹H и ¹³C.

Гидролиз соединений 24a, b. Раствор 0.3 ммоль соединения **24a, b** в смеси 15 мл ТГФ и 1 мл воды при перемешивании нагревали при 50–55°C в течение 4 ч (контроль с помощью ТСХ). Растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон–петролейный эфир.

7-эндо-(Фенилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанон 27a. Выход 82%.

7-эндо-(*n*-Толилсульфонил)-6-бицикло[3.1.1]гептанон 27b. Выход 80%.

2-Бромэтансульфобромид 30. В круглодонную колбу ёмкостью 500 мл, снабжённую обратным холодильником, помещали 21.1 г (0.1 моль) 2-бромэтансульфоната натрия, 51.7 г (0.12 моль) PBr₅ и 150 мл абсолютного CH₂Cl₂. Реакционную смесь кипятили в течение 6 ч, после чего при наружном охлаждении до 0°C в реакционную смесь вносили примерно 250 г толченого льда. После плавления льда отделили органическую фазу, сушили CaCl₂, растворитель удалили в вакууме (10–20 мм рт.ст.), продукт перегоняли в вакууме (не более 1 мм рт. ст.), собирая фракцию при 80–90°C, которую перегоняли повторно. Выход 17 г (67.5 %). Т.кип. 88–89 °C (0.5 мм рт. ст.). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 2950 сл, 1364 с, 1153 о.с. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.75 т (2H, J 8.0 Гц), 4.18 т (2H, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.7 (C²), 48.7 (C¹). Найдено, %: С 9.59; Н 1.58. C₂H₄Br₂O₂S. Вычислено, %: С 9.54; Н 1.60.

Реакция трициклогептанов 1–4 с 2-бромэтансульфобромидом 30. К раствору 10 ммоль одного из трициклогептанов **1–4** в 15 мл абсолютного CH₂Cl₂, содержащего 0.5 г безводного Na₂CO₃ и охлажденного до 0°C, добавили 2.52 г (10 ммоль) соединения **30**. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 0°C, а

затем при комнатной температуре до 10 ч, контролируя исчезновение сульфобромида по ТСХ. Растворитель удалили в вакууме, остаток анализировали методами ТСХ и ЯМР ^1H . Основные продукты выделяли колоночной хроматографией на Al_2O_3 , элюент – гексан–диэтиловый эфир, 1–3:1 (**31a**, **b–32a**, **b**), и кристаллизацией (**31c**, **d**).

7-анти-Бром-6-эндо-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 31a.

Выход 48%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 112–113°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955 ср, 1454 ср, 1308 с (асимм. SO_2), 1290 с, 1137 о.с, 1025 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.71–1.80 м (1H, *эндо*- H_3), 1.84–1.94 м (1H, *экзо*- H^3), 1.99–2.11 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.49–2.57 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.01 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.45 т (2H, CH_2Br , J 8.0 Гц), 3.65 т (2H, CH_2SO_2 , J 7.9 Гц), 4.10 с (1H, *син*- H^7), 4.27 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.4 (C^3), 20.6 (CH_2Br), 25.0 ($\text{C}^{2,4}$), 48.7 ($\text{C}^{1,5}$), 51.2 (C^7), 57.0 (CH_2SO_2), 57.9 (C^6). Найдено, %: С 31.23; Н 4.06. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 31.24; Н 4.08.

7-син-Бром-6-эндо-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 32a.

Выход 30%, т.пл. 99–100°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2951 ср, 1450 ср, 1304 с, 1288 с, 1134 о.с, 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75–1.84 м (2H, H^3), 1.98–2.08 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.35–2.44 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.08 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.39 т (2H, CH_2Br , J 7.8 Гц), 3.40 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.7 Гц), 3.68 т (2H, CH_2SO_2 , J 8.0 Гц), 4.41 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.5 (C^3), 20.7 (CH_2Br), 21.6 ($\text{C}^{2,4}$), 45.2 ($\text{C}^{1,5}$), 48.6 (C^7), 56.8 (C^6), 57.2 (CH_2SO_2). Найдено, %: С 31.29; Н 4.11. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 31.24; Н 4.08.

6-экзо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-эндо-метил-бицикло[3.1.1]гептан 31b. Выход 71%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 126–127°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2963 ср, 1456 ср, 1308 с, 1290 с, 1129 о.с, 1027 ср, 743 с, 681 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45–1.55 м (1H, *эндо*- H^3), 1.57–1.69 м (1H, *экзо*- H^3), 1.92 с (3H, CH_3), 1.94–2.17 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.28–2.50 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.09 уш.д (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.44 т (2H, CH_2Br , J 7.9 Гц), 3.61 т (2H, CH_2SO_2 , J 7.9 Гц), 4.59 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.3 (C^3), 20.6 (CH_2Br), 23.8 ($\text{C}^{2,4}$),

23.8 (CH₃), 53.4 (C^{1,5}), 57.1 (CH₂SO₂), 57.8 (C⁷), 68.1 (C⁶). Найдено, %: С 33.39; Н 4.51. C₁₀H₁₆Br₂O₂S. Вычислено, %: С 33.35; Н 4.48.

6-эндо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-экзо-метил-бицикло[3.1.1]гептан 32b. Выход 8.0%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 95–96°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2961 ср, 1450 ср, 1304 с, 1288 с, 1134 о.с, 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C, 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, %: С 33.39; Н 4.51. C₁₀H₁₆Br₂O₂S. Вычислено, %: С 33.35; Н 4.48.

6-экзо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 31c. Выход 75%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 135–136°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951 ср, 1489 ср, 1454 ср, 1331 с, 1280 с, 1207 ср, 1134 о.с, 1111 с, 1060 ср, 744 с, 648 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.60–0.90 м (1H, эндо-H³), 1.45–1.59 м (1H, экзо-H³), 2.08–2.26 м (2H, эндо-H^{2,4}), 2.48–2.58 м (2H, экзо-H^{2,4}), 3.55 т (2H, CH₂Br, *J* 8.0 Гц), 3.65 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.74 т (2H, CH₂SO₂, *J* 8.0 Гц), 4.63 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.28–7.43 м (5H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.4 (C³), 20.6 (CH₂Br), 23.5 (C^{2,4}), 51.6 (C^{1,5}), 57.2 (CH₂SO₂), 58.4 (C⁷), 70.2 (C⁶), 125.2 (C_{аром.}), 128.2 (2C_{аром.}), 128.8 (2C_{аром.}), 140.1 (C_{аром.}). Найдено, %: С 42.69; Н 4.31. C₁₅H₁₈Br₂O₂S. Вычислено, %: С 42.68; Н 4.30.

6-эндо-Бром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)-6-экзо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 32c. Фрагмент спектра ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.12 уш.д (2H, H^{1,5}), 3.43 т (2H, CH₂Br, *J* 8.0 Гц), 3.54 т (1H, анти-H⁷, *J* 5.7 Гц), 3.63 т (2H, CH₂SO₂, *J* 8.0 Гц). Фрагмент спектра ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.8 (C³), 20.5 (CH₂Br), 24.2 (C^{2,4}), 49.8 (C^{1,5}), 57.1 (C⁷), 57.2 (CH₂SO₂), 68.9 (C⁶).

6,6-Дибром-7-син-(2-бромэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 31d. Выход 79%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 119–120°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, см⁻¹: 2951 ср, 1450 ср, 1304 с, 1288 с, 1134 о.с, 1030 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.86–0.99 м (1H, эндо-H³), 1.03–1.14 м (1H, экзо-H³), 1.43–1.55 м (2H,

эндо-H^{2,4}), 1.58–1.70 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.57 уш.д (2H, H^{1,5}), 2.72 т (2H, CH₂Br, *J* 7.5 Гц), 2.88 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.5 Гц), 3.56 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 11.8 (C³), 20.7 (CH₂Br), 25.8 (C^{2,4}), 57.1 (C⁶), 57.3 (C^{1,5}), 57.6 (CH₂SO₂), 65.8 (C⁷). Найдено, %: С 25.46; Н 3.10. C₉H₁₃Br₃O₂S. Вычислено, %: С 25.44; Н 3.08.

Реакция бициклогептанов 31a, b, 32a, b с триэтиламином. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **31a, b, 32a, b** в 5 мл абсолютного бензола добавили 0.069 мл (0.5 ммоль) триэтиламина в 2 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, выпавший осадок бромид триэтиламмония отфильтровали, промыли 10 мл бензола. Бензольный раствор промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на ротаторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 33a. Выход 69%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 98–99°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3091 ср, 2950 ср, 1648 ср (C=C), 1451 ср, 1311 с, 1291 с, 1142 о.с, 1041 ср, 746 с, 695 с. Спектр ЯМР ¹H, δ, 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 дд (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.08 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.60 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.5 (C³), 25.1 (C^{2,4}), 49.3 (C^{1,5}), 51.8 (C⁷), 58.1 (C⁶), 130.5 (CH₂=), 137.2 (=CHSO₂). Найдено, %: С 40.71; Н 4.90. C₉H₁₃BrO₂S. Вычислено, %: С 40.77; Н 4.94.

7-син-Бром-6-эндо-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 34a. Выход 65%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 81–82°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090 ср, 2949 ср, 1647 ср (C=C), 1448 ср, 1310 с, 1295 с, 1139 о.с, 1031 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ¹H, 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 дд (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.06 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.65 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 12.5 (C³), 20.7

(C^{2,4}), 44.8 (C^{1,5}), 47.2 (C⁷), 55.4 (C⁶), 130.5 (CH₂=), 137.1 (=CHSO₂). Найдено, %: С 40.71; Н 4.90. C₉H₁₃BrO₂S. Вычислено, %: С 40.77; Н 4.94.

6-экзо-Бром-7-син-винилсульфонил-6-эндо-метилбицикло[3.1.1]гептан

33b. Выход 67%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 74–75°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3092 ср, 2959 ср, 1644 ср (C=C), 1452 ср, 1314 с, 1289 с, 1140 о.с, 1037 ср, 745 с, 680 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.65–1.75 м (1H, *эндо*-H³), 1.80–1.90 м (1H, *экзо*-H³), 2.13 с (3H, CH₃), 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 Гц), 6.61 дд (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.10 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.63 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.7 (C³), 25.2 (C^{2,4}), 29.5 (CH₃), 51.9 (C^{1,5}), 54.3 (C⁷), 65.3 (C⁶), 129.9 (CH₂=), 138.0 (=CHSO₂). Найдено, %: С 43.06; Н 4.47. C₁₀H₁₅BrO₂S. Вычислено, %: С 43.02; Н 5.42.

6-эндо-Бром-7-син-винилсульфонил-6-экзо-метилбицикло[3.1.1]гептан

34b. Выход 94 мг 67%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 74–75°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3089 ср, 2956 ср, 1646 ср (C=C), 1453 ср, 1310 с, 1290 с, 1135 о.с, 1040 ср, 740 с, 686 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.70–1.80 м (1H, *эндо*-H³), 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 дд (1H, CH₂=, *J* 10.7, 1.8 Гц), 7.08 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.8 Гц), 7.60 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.8 (C³), 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. C₁₀H₁₅BrO₂S. Вычислено, %: С 43.02; Н 5.42.

Реакции бициклогептанов 31a, b, 32a, b с эквимольным количеством метилата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **31a, b, 32a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 1 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на ротаторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Реакции бициклогептанов 32a, b с 2-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **32a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 2 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

1-(Винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 35a. Выход 72%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 55–56°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090 сл, 2950 ср, 1642 ср (C=C), 1485 ср, 1450 ср, 1331 с, 1210 ср, 1140 о.с, 1120 ср, 755 с, 661 ср. Спектр ЯМР ¹H, 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 дд (1H, CH₂=, J 10.7, 1.8 Гц), 7.01 дд (1H, CH₂=, J 17.1, 1.8 Гц), 7.61 дд (1H, SO₂CH=, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 19.6 (C^{3,5}), 20.1 (C⁴), 21.8 (C⁷), 30.4 (C¹), 49.0 (C^{2,6}), 130.3 (CH₂=), 136.8 (=CHSO₂). Найдено, %: С 58.70; Н 6.54. C₉H₁₂O₂S. Вычислено, %: С 58.67; Н 6.56.

1-Винилсульфонил-7-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 35b. Выход 71%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 49–50°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3093 сл, 2950 ср, 1643 ср (C=C), 1487 ср, 1454 ср, 1334 с, 1215 ср, 1143 о.с, 1122 ср, 760 с, 665 ср. Спектр ЯМР ¹H, 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 дд (1H, CH₂=, J 10.7, 1.8 Гц), 6.91 дд (1H, CH₂=, J 17.1, 1.8 Гц), 7.59 дд (1H, SO₂CH=, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, 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; Н 7.14. C₁₀H₁₄O₂S. Вычислено, %: С 60.58; Н 7.12.

Реакция бициклогептанов 31a, b с 2-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **31a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 2 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄.

Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

36a. Выход 65%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 68–69°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2950 ср, 2858 ср, 1450 ср, 1335 с, 1261 ср, 1215 ср, 1133 о.с, 1109 с, 1091 с, 1048 ср, 749 с, 660 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.70–1.80 м (1H, *эндо*- H^3), 1.83–1.94 м (1H, *экзо*- H^3), 2.00–2.08 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.52–2.59 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.98 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.38с (3H, CH_3O), 3.16 т (2H, CH_2SO_2 , J 5.4 Гц), 3.80 т (2H, CH_2O , J 5.1 Гц), 4.09 с (1H, *син*- H^7), 4.38 т (1H, *экзо*- H^6 , J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 23.7 ($\text{C}^{2,4}$), 41.2 ($\text{C}^{1,5}$), 51.3 (CH_2SO_2), 57.9 (C^7), 58.8 (CH_3O), 59.6 (CH_2O), 63.2 (C^6). Найдено, %: С 40.43; Н 5.76. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 40.41; Н 5.77.

6-экзо-Бром-6-эндо-метил-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)-

бицикло[3.1.1]гептан 36b. Выход 78.0%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 139–140°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2950 ср, 1453 ср, 1330 с, 1267 ср, 1210 ср, 1139 о.с, 1110 с, 1093 с, 1059 ср, 745 с, 659 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34–1.49 м (1H, *эндо*- H^3), 1.53–1.64 м (1H, *экзо*- H^3), 1.92 с (3H, CH_3), 1.93–2.15 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.24–2.43 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.06 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.21 с (3H, CH_3O), 3.56 т (2H, CH_2SO_2 , J 4.8 Гц), 3.75 т (2H, CH_2O , J 4.9 Гц), 4.56 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.2 (C^3), 22.8 ($\text{C}^{2,4}$), 23.8 (CH_3), 52.3 ($\text{C}^{1,5}$), 57.2 (CH_3O), 57.3 (CH_2SO_2), 58.0 (C^7), 65.5 (CH_2O), 67.8 (C^6). Найдено, %: С 42.49; Н 6.17. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 42.45; Н 6.15.

Реакция бициклогептанов 31a, b с 3-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 1 ммоль одного из соединений **31a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 6 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 2 ч. После окончания нагрева ампулу вскрыли, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 20 мл CH_2Cl_2 и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на

ротормом испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

36a. Выход 61%.

7-Метилен-6-экзо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 37.

Выход 63%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 94–95°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095 ср, 2950 ср, 1660 ср, 1451 ср, 1332 с, 1266 ср, 1211 ср, 1133 о.с, 1117 с, 1090 с, 1059 ср, 890 ср, 749 с, 661 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37–1.44 м (1H, *эндо*-H³), 1.50–1.60 м (1H, *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*-H⁶), 3.61 т (2H, CH₂SO₂, J 4.9 Гц), 3.78 т (2H, CH₂O, J 5.0 Гц), 5.09 с (2H, CH₂=). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.5 (C³), 23.1 (C^{2,4}), 53.0 (C^{1,5}), 58.5 (CH₂SO₂), 58.1 (C⁶), 59.4 (CH₃O), 65.5 (CH₂O), 115.6 (CH₂=), 130.1 (C⁷). Найдено, %: C 57.34; H 7.81. C₁₁H₁₈O₃S. Вычислено, %: C 57.36; H 7.88.

Реакция бициклогептанов 32a, b с 3-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **32a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 3 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при кипячении, после чего метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на ротормом испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и затем очищали кристаллизацией.

1-(2-Метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 38a. Выход 75%.

Бесцветные кристаллы с т.пл. 48–49°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095 сл, 2856 ср, 1451 ср, 1332 с, 1212 ср, 1142 о.с, 1120 ср, 1091 с, 1058 ср, 890 ср, 665 ср. Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C , δ , м.д.: 20.1 (C^{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, %: C 55.59; H 7.44. C₁₀H₁₆O₃S. Вычислено, %: C 55.53; H 7.46.

7-Метил-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 38b.

Выход 69%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 52–53°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3098 сл, 2859 ср, 1460 ср, 1335 с, 1210 ср, 1146 о.с, 1121 ср, 1091 с, 1058 ср, 890 ср, 665 ср. Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C, δ , м.д.: 20.3 (C^{3,5}), 21.0 (C⁴), 21.9 (CH₃), 27.5 (C⁷), 44.8 (C¹), 47.5 (C^{2,6}), 52.7 (CH₂SO₂), 58.2 (CH₃O), 59.8 (CH₂O). Найдено, %: C 57.39; H 7.85. C₁₁H₁₈O₃S. Вычислено, %: C 57.36; H 7.88.

Реакция бициклогептанов 31a, b, 32a, b с 4-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **31a, b, 32a, b** в 10 мл абсолютного метанола добавили 4 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 10 ч, после чего ампулу вскрыли, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

7-анти-Бром-6-эндо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

36a. Выход 61%.

6-Метилен-7-анти-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 37.

Выход 70%.

7-Метил-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 38b.

Выход 65%.

7-син-Метокси-6-экзо-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан

39. Выход 65%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 48–49°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095 ср, 2950 ср, 1450 ср, 1330 с, 1262 ср, 1204 ср, 1130 о.с, 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 ¹³C, 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, %: С 53.22; Н 8.11. С₁₁Н₂₀О₄С. Вычислено, %: С 53.20; Н 8.12.

Реакция бициклогептана 31d с триэтиламином. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **31d** в 5 мл абсолютного бензола добавили 0.069 мл (0.5 ммоль) триэтиламина в 2.0 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, выпавший осадок бромид триэтиламмония отфильтровали, промыли 10 мл бензола. Бензольный раствор промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на ротормном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и очищали кристаллизацией.

6,6-Дибром-7-син-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 40. Выход 81%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 94–95°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3092 ср, 2951 ср, 1648 ср (C=C), 1448 ср, 1310 с, 1295 с, 1139 о.с, 1031 ср, 745 с, 690 с. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.91–1.02 м (1Н, *эндо*-H³), 1.10–1.20 м (1Н, *экзо*-H³), 1.55–1.67 м (2Н, *эндо*-H^{2,4}), 1.76–1.88 м (2Н, *экзо*-H^{2,4}), 2.91 уш.д (2Н, H^{1,5}), 3.59 т (1Н, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц), 6.19 дд (1Н, CH₂=, *J* 10.5, 1.7 Гц), 6.51 дд (1Н, CH₂=, *J* 17.1, 1.7 Гц), 6.78 дд (1Н, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 12.5 (C³), 23.5 (C^{2,4}), 47.8 (C^{1,5}), 58.3 (C⁷), 57.5 (C⁶), 130.5 (CH₂=), 137.2 (=CHSO₂). Найдено, %: С 31.41; Н 3.50. С₉Н₁₂Br₂О₂С. Вычислено, %: С 31.42; Н 3.52.

Реакции бициклогептана 31d с эквимольным количеством метилата натрия. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **31d** в 10 мл абсолютного метанола добавили 1 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на ротормном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии. Продукты выделяли флеш-хроматографией на сухой колонке с силикагелем, элюент – гексан–диэтиловый эфир, 1–3:1.

6,6-Дибром-7-син-(винилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 40. Выход 45%.

7-Бром-1-(2-бромэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 41. Выход 21%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 59–60°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3040 сл, 2945 ср, 1485 ср, 1450 ср, 1331 с, 1210 ср, 1140 о.с, 1120 ср, 755 с, 661 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.21–1.48 м (2H, H⁴), 1.50–1.64 м (4H, H^{3,5}), 3.29 уш.с (2H, H^{2,6}), 3.12 т (2H, CH₂Br, *J* 7.5 Гц), 3.34 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 20.6 (C^{3,5}), 23.7 (CH₂Br), 24.2 (C⁴), 31.9 (C⁷), 35.6 (C¹), 49.1 (C^{2,6}), 57.6 (CH₂SO₂). Найдено, %: С 31.41; Н 3.50. C₉H₁₂Br₂O₂S. Вычислено, %: С 31.42; Н 3.52.

Реакции бициклогептана 31d с 2-х кратным количеством метилата натрия. К раствору 212 мг (0.5 ммоль) соединения **31d** в 10 мл абсолютного метанола добавили 2 мл 0.5 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 0°C, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

7-Бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 42. Выход 65%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 47–48°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3090 сл, 2944 ср, 1642 ср (C=C), 1484 ср, 1445 ср, 1335 с, 1208 ср, 1142 о.с, 1118 ср, 750 с, 663 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.18–1.39 м (2H, H⁴), 1.45–1.60 м (4H, H^{3,5}), 3.21 уш.с (2H, H^{2,6}), 6.11 дд (1H, CH₂=, *J* 10.5, 1.7 Гц), 6.46 дд (1H, CH₂=, *J* 17.1, 1.7 Гц), 6.65 дд (1H, SO₂CH=, *J* 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.1 (C^{3,5}), 24.2 (C⁴), 31.5 (C⁷), 35.8 (C¹), 49.0 (C^{2,6}), 130.3 (CH₂=), 136.8 (=CHSO₂). Найдено, %: С 41.10; Н 4.24. C₉H₁₁BrO₂S. Вычислено, %: С 41.08; Н 4.21.

Реакция трициклогептана 42 с эквимольным количеством метилата или метантиолата натрия. К раствору 263 мг (1 ммоль) соединения **42** в 10 мл абсолютного метанола добавили 2 мл 0.5 М раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при 20°C, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ¹H и

^{13}C спектроскопии. Продукты выделяли флеш-хроматографией на сухой колонке с силикагелем, элюент – гексан–диэтиловый эфир, 1–3:1.

7-Бром-1-(2-метоксиэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 43. Выход 75%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 53–54°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3035 сл, 2944 ср, 1481 ср, 1439 ср, 1330 с, 1212 ср, 1141 о.с, 1109 ср, 753 с, 660 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.23–1.49 м (2H, H^4), 1.65–1.87 м (4H, $\text{H}^{3,5}$), 2.91 уш.с (2H, $\text{H}^{2,6}$), 3.18 с (3H, CH_3O), 3.37 т (2H, CH_2SO_2 , J 5.8 Гц), 3.78 т (2H, CH_2O , J 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.6 ($\text{C}^{3,5}$), 24.3 (C^4), 32.2 (C^7), 36.3 (C^1), 50.2 ($\text{C}^{2,6}$), 56.0 (CH_3O), 58.6 (CH_2SO_2), 65.5 (CH_2O). Найдено, %: С 41.71; Н 5.14. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 40.69; Н 5.12.

7-Бром-1-(2-метилтиоэтилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан 44. Выход 76%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 71–72°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3040 сл, 2951 ср, 1481 ср, 1439 ср, 1334 с, 1215 ср, 1142 о.с, 1105 ср, 753 с, 660 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.16–1.41 м (2H, H^4), 1.52–1.72 м (4H, $\text{H}^{3,5}$), 2.53 уш.с (2H, $\text{H}^{2,6}$), 2.12 с (3H, CH_3S), 3.61 т (2H, CH_2SO_2 , J 6.5 Гц), 2.98 т (2H, CH_2S , J 6.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.0 (CH_3S), 19.3 ($\text{C}^{3,5}$), 23.5 (C^4), 26.1 (C^7), 28.5 (CH_2S), 35.2 (C^1), 38.0 ($\text{C}^{2,6}$), 58.7 (CH_2SO_2). Найдено, %: С 38.60; Н 4.87. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 38.59; Н 4.86.

Реакция трициклогептана 48 с 3-х кратным количеством метилата или метантиолата натрия. К раствору 263 мг (1 ммоль) соединения **3** в 10 мл абсолютного метанола добавили 6 мл 0.5 М раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 5 ч, после чего ампулу вскрыли, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH_2Cl_2 и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и очищали кристаллизацией.

6,6-Диметокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 45. Выход 77%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 78–79°C (диэтиловый эфир–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3093 ср, 2949 ср, 1453 ср, 1334 с, 1267 ср, 1210 ср, 1133 о.с, 1110 с,

1095 с, 1060 ср, 883 ср, 744 с, 657 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.49–1.61 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}), 3.15 с (3H, CH₃O), 3.31 с (3H, CH₃O), 3.20 т (2H, CH₂SO₂, *J* 5.4 Гц), 3.79 т (2H, CH₂O, *J* 5.4 Гц), 3.36 с (3H, CH₃O), 4.32 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.3 (C³), 23.1 (C^{2,4}), 40.8 (C^{1,5}), 53.4 (CH₂SO₂), 55.9 (CH₃O), 56.5 (CH₃O), 66.1 (C⁷), 58.8 (CH₃O), 59.7 (CH₂O), 73.2 (C₆). Найдено, %: C 53.22; H 8.11. C₁₁H₂₀O₄S. Вычислено, %: C 53.20; H 8.12.

6,6-Диметилтио-7-син-(2-метилтиоэтилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан 46. Выход 84%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 134–135°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095 ср, 2951 ср, 1454 ср, 1330 с, 1261 ср, 1211 ср, 1132 о.с, 1138 с, 1091 с, 1061 ср, 880 ср, 740 с, 651 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.19–1.34 м (1H, *эндо*-H³), 1.55–1.66 м (1H, *экзо*-H³), 1.75–1.85 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 1.95–2.10 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.95 уш.с (2H, H^{1,5}), 2.01 с (3H, CH₃S), 2.15 с (3H, CH₃S), 2.21 с (3H, CH₃S), 2.70 т (2H, CH₂S, *J* 7.5 Гц), 3.19 т (2H, CH₂SO₂, *J* 7.5 Гц), 3.35 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 11.9 (C³), 13.0 (CH₃S), 13.9 (CH₃S), 14.8 (CH₃S), 22.1 (C^{2,4}), 39.8 (C^{1,5}), 42.6 (CH₂S), 51.2 (CH₂SO₂), 65.1 (C⁷), 63.0 (C⁶). Найдено, %: C 44.16; H 6.77. C₁₂H₂₂O₂S₄. Вычислено, %: C 44.14; H 6.79.

Реакция трициклогептанов 43, 44 с 2-х кратным количеством метилата или метантиолата натрия. К раствору 0.5 ммоль одного из соединений **43, 44** в 10 мл абсолютного метанола добавляли 2 мл 0.5 М раствора метилата или метантиолата натрия в метаноле. Реакционную смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 5 ч, после чего ампулу вскрыли, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Гидролиз бициклогептана 31с. К раствору 422 мг (1 ммоль) соединения **31с** в 20 мл смеси ТГФ–H₂O (2 : 1) добавили 200 мг NaHCO₃ и кипятили в течение 30 мин. Затем растворитель удалили в вакууме, продукт извлекали CH₂Cl₂ (3×5 мл),

органические вытяжки сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

7-син-(2-Бромэтилсульфонил)-6-экзо-гидрокси-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 47. Выход 60%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 128–129°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3441 ср, 2944 ср, 1643 ср, 1454 ср, 1280 с, 1238 ср, 1207 ср, 1114 о.с, 1084 с, 702 с, 648 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.65–0.89 м (1H, *эндо*- H^3), 1.45–1.59 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.10 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.25 уш.с (1H, OH), 2.38–2.55 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.45 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 3.56 т (2H, CH_2Br , J 8.0 Гц), 3.73 т (2H, CH_2SO_2 , J 8.0 Гц), 4.36 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.25–7.42 (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.1 (C^3), 20.6 (CH_2Br), 23.1 ($\text{C}^{2,4}$), 47.6 ($\text{C}^{1,5}$), 51.2 (CH_2SO_2), 57.3 (C^7), 81.8 (C^6), 126.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 50.19; Н 5.35. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 50.15; Н 5.33.

Метанолиз бициклогептана 31с. К раствору 422 мг (1 ммоль) соединения **31с** в 20 мл абсолютного метанола добавили 200 мг NaHCO_3 и кипятили в течение 30 мин. Затем растворитель удалили в вакууме, продукт извлекали CH_2Cl_2 (3×5 мл), органические вытяжки сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

7-син-(2-Бромэтилсульфонил)-6-экзо-метокси-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 48. Выход 60%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 116–117°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2949 ср, 2860 ср, 1642 ср, 1453 ср, 1335 с, 1278 с, 1207 ср, 1123 о.с, 1095 с, 730 с, 650 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.62–0.89 м (1H, *эндо*- H^3), 1.39–1.57 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.06 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.95 с (3H, CH_3), 2.40–2.62 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.55 т (2H, CH_2Br , J 8.0 Гц), 3.67 т (2H, CH_2SO_2 , J 8.0 Гц), 3.38 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.33 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 7.15–7.40 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.9 (C^3), 20.5 (CH_2Br), 23.2 ($\text{C}^{2,4}$), 46.1 ($\text{C}^{1,5}$), 51.2 (CH_2SO_2), 50.8 (CH_3O), 57.6 (C^7), 80.2 (C^6), 126.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: С 51.44; Н 5.65. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 51.48; Н 5.67.

Дегидробромирование соединений 47 и 48. К раствору 1 ммоль одного из соединений **47**, **48** в 10 мл абсолютного бензола добавили 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина в 2 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при

0°C, выпавший осадок бромида триэтиламмония отфильтровали и промыли 10 мл бензола. Объединённый бензольный раствор промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

7-син-Винилсульфонил-6-экзо-гидрокси-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 49. Выход 58%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 101–102°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3443 ср, 2945 ср, 1652 ср, 1644 ср, 1451 ср, 1330 с, 1278 с, 1240 ср, 1209 ср, 1120 о.с, 1084 с, 710 с, 651 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.64–0.88 м (1H, *эндо*- H^3), 1.44–1.57 м (1H, *экзо*- H^3), 1.85–2.10 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.24 уш.с (1H, OH), 2.33–2.51 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 3.40 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.39 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 6.56 дд (1H, $\text{CH}_2=$, J 10.7, 1.8 Гц), 7.11 дд (1H, $\text{CH}_2=$, J 17.1, 1.8 Гц), 7.21–7.53 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.61 дд (1H, $\text{SO}_2\text{CH}=$, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 (C^3), 23.2 ($\text{C}^{2,4}$), 47.5 ($\text{C}^{1,5}$), 57.2 (C^7), 81.7 (C^6), 126.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.2 ($\text{CH}_2=$), 136.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.2 ($=\text{CHSO}_2$). Найдено, %: С 64.69; Н 6.54. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 64.72; Н 6.52.

7-син-Винилсульфонил-6-экзо-метокси-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 50. Выход 61%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 109–110°C (CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2948 ср, 2881 ср, 1651 ср, 1643 ср, 1458 ср, 1335 с, 1277 с, 1219 ср, 1123 о.с, 1093 с, 1051 ср, 730 с, 650 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.63–0.90 м (1H, *эндо*- H^3), 1.38–1.56 м (1H, *экзо*- H^3), 1.84–2.03 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.40–2.62 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{2,4}$), 2.94 с (3H, CH_3), 3.42 уш.с (2H, $\text{H}^{1,5}$), 4.35 т (1H, *анти*- H^7 , J 5.8 Гц), 6.56 дд (1H, $\text{CH}_2=$, J 10.7, 1.8 Гц), 7.07 дд (1H, $\text{CH}_2=$, J 17.1, 1.8 Гц), 7.20–7.50 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.60 дд (1H, $\text{SO}_2\text{CH}=$, J 17.1, 10.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.8 (C^3), 22.9 ($\text{C}^{2,4}$), 48.2 ($\text{C}^{1,5}$), 50.7 (CH_3O), 56.9 (C^7), 81.5 (C^6), 126.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.2 ($\text{CH}_2=$), 136.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.1 ($=\text{CHSO}_2$). Найдено, %: С 66.70; Н 6.85. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 65.73; Н 6.89.

Реакция бициклогептана 31с с NaOH. К раствору 420 мг (1 ммоль) соединения **31с** в 7 мл диоксана добавили 3 мл 1 М водного раствора NaOH. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 2 ч, охладили, продукт извлекали эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки промыли водой (2×5 мл), сушили

MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Гидрокси-7-син-(2-гидроксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 51. Выход 56%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 111–112°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3480 с, 3443 ср, 2943 ср, 1644 ср, 1454 ср, 1280 с, 1238 ср, 1115 о.с, 1084 с, 702 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.66–0.92 м (1H, *эндо*-H³), 1.45–1.58 м (1H, *экзо*-H³), 1.90–2.10 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.31 уш.с (1H, OH), 2.46–2.61 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 3.17 т (2H, CH₂SO₂, *J* 4.5 Гц), 3.25 уш.с (2H, H^{1,5}), 3.42 уш.с (1H, OH), 4.05 т (2H, CH₂O, *J* 4.5 Гц), 4.36 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.22–7.52 м (5H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.1 (C³), 23.3 (C^{2,4}), 47.5 (C^{1,5}), 52.4 (CH₂SO₂), 56.7 (C⁷), 60.7 (CH₂O), 84.6 (C₆), 126.3 (C_{аром.}), 128.5 (2C_{аром.}), 128.7 (2C_{аром.}), 138.8 (C_{аром.}). Найдено, %: С 60.75; Н 6.81. C₁₅H₂₀O₄S. Вычислено, %: С 60.79; Н 6.80.

Реакция бициклогептана 31с с метилатом натрия. К раствору 420 мг (1 ммоль) соединения **31с** в 10 мл абсолютного метанола добавили 3 мл 1 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 2 ч, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 15 мл CH₂Cl₂ и промыли водой (2×5 мл), сушили MgSO₄. Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Метокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 52. Выход 59%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 148–149°C (CH₂Cl₂–гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2945 с, 1645 ср, 1450 ср, 1286 с, 1236 ср, 1119 о.с, 1084 с, 702 с. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.66–0.93 м (1H, *эндо*-H³), 1.44–1.56 м (1H, *экзо*-H³), 1.91–2.12 м (2H, *эндо*-H^{2,4}), 2.47–2.63 м (2H, *экзо*-H^{2,4}), 2.94 с (3H, CH₃), 3.08 с (3H, CH₃), 3.16 т (2H, CH₂SO₂, *J* 4.5 Гц), 3.31 уш.с (2H, H^{1,5}), 4.01 т (2H, CH₂O, *J* 4.5 Гц), 4.30 т (1H, *анти*-H⁷, *J* 5.8 Гц), 7.22–7.52 м (5H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 12.9 (C³), 23.2 (C^{2,4}), 47.0 (C^{1,5}), 50.2 (CH₃O), 51.7 (CH₃O), 52.5 (CH₂SO₂), 56.8 (C⁷), 60.1 (CH₂O), 83.5 (C⁶), 126.3 (C_{аром.}), 128.5 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 139.0 (C_{аром.}). Найдено, %: С 62.97; Н 7.47. C₁₇H₂₄O₄S. Вычислено, %: С 62.94; Н 7.46.

Реакция винилсульфона 49 с NaOH. К раствору 139 мг (0.5 ммоль) соединения **49** в 5 мл диоксана добавили 1 мл 1 М водного раствора NaOH.

Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 2 ч, охладили, продукт извлекали эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки промыли водой (2×3 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили твёрдый продукт, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Гидрокси-7-син-(2-гидроксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 51. Выход 55%.

Реакция винилсульфона 50 с метилатом натрия. К раствору 146 мг (0.5 ммоль) соединения **50** в 5 мл абсолютного метанола добавили 1 мл 1 М раствора метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 2 ч, метанол удалили в вакууме, остаток растворили в 10 мл CH_2Cl_2 и промыли водой (2×3 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель отогнали на роторном испарителе и получили кристаллический продукт, который очищали кристаллизацией.

6-экзо-Метокси-7-син-(2-метоксиэтилсульфонил)-6-эндо-фенил-бицикло[3.1.1]гептан 52. Выход 59.2%.

3.2 Рентгеноструктурное исследование

Для рентгеноструктурного исследования соединения **22** был использован прозрачный бесцветный монокристалл размером 0.5×0.31×0.28 мм, выращенный из смеси ацетон–лёгкий петролейный эфир (1:7). Массив дифракционных отражений (всего 25574 рефлексов) получен на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S при 293(2) К (графитовый монохроматор, CCD детектор Sapphire III, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, λ 0.71073 Å, ω -сканирование). Область сканирования по θ 3.51–26.37, диапазон индексов $-7 \leq h \leq 8$; $-13 \leq k \leq 13$; $-15 \leq l \leq 15$). После усреднения эквивалентных отражений получено 3684 (R_{int} 0.0386) независимых отражения и 3344 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Определение параметров ячейки и измерение интенсивностей дифракционных отражений произведено с использованием пакета программ *CrysAlisPro* [166]. Поглощение

учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [166]. Кристаллы соединения **22** моноклинные, a 8.9080(4) Å, b 17.3582(7) Å, c 12.1245(6) Å, β 101.415(5)°, V 1837.69(14) Å³, Z 4, $d_{\text{выч.}}$ 1.267 г/см³, μ 0.188 мм⁻¹, $F(000)$ 744, пространственная группа $P\ 2_1/c$. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении в комплексе программ SHELX'97 [167], WinGX [168]. Число независимых уточняемых параметров 227, $GOOF$ 1.074. Остаточная электронная плотность $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$ -0.303 / 0.293 е·Å⁻³. Окончательные факторы недоверности: R_1 0.0412 [для $I > 2\sigma(I)$], wR_2 0.107 (для всех независимых отражений). Положение атомов водорода были определены геометрически и уточнялись по модели *наездника* с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Молекулярная графика выполнена с помощью программы ORTEP-3 [169]. Данные рентгеноструктурного исследования соединения **22** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 873094).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы были сформулированы следующие выводы:

1. Присоединение (фенилэтинил)сульфонов и (арилсульфонилэтинил)-силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам осуществляется по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ *анти*-стереоселективно с образованием аддуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры, содержащих сульфонильную группу.

2. Впервые для реакции гомолитического сульфонирования применён 2-бромэтансульфобромид, который реагирует с 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанами с образованием продуктов как *анти*-, так и *син*-присоединения по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ норпинановой структуры.

3. Заместитель в голове моста трициклогептанового субстрата оказывает существенное влияние на стереохимию присоединения: в случае незамещённого трициклогептана образуются смеси *син*- и *анти*-изомеров с преобладанием последнего, в случае замещённых субстратов доля *анти*-изомеров существенно возрастает.

4. Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан реагирует с (арилсульфонил)диазенами с образованием продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры. В отличие от алкенов, реакции протекают без использования катализатора с образованием продуктов арилазосульфонирования, которые способны претерпевать термическую прототропную перегруппировку в фенилгидразоны 7-эндо-(арилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептанов-6.

5. На основе аддукта метил(фенилэтинил)сульфона с 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном осуществлен двухстадийный синтез неизвестной ранее системы 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5.

6. Изучены направления реагирования аддуктов 2-бромэтансульфобромидов с 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанами при действии оснований и нуклеофилов в различных условиях.

7. На примере 7-бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана изучено конкурентное нуклеофильное присоединение по двойной и центральной бициклобутановой связи и показана более высокая реакционная способность винилсульфонильного фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patai, S. The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides / S. Patai, Z. Rappoport, C. J. M. Stirling. – Wiley: New York, 1988. – 1226 p.
2. Simpkins, N.S. Sulfones in Organic Synthesis / N.S. Simpkins. – Pergamon Press: Oxford, UK, 1993. – 381 p.
3. Kupwade R.V. A Concise Review on Synthesis of Sulfoxides and Sulfones with Special Reference to Oxidation of Sulfides / R.V. Kupwade // Journal of Chemical Reviews. – 2019. – V.1, Iss.2. – P. 99–113.
4. Whitham, G.H. Organosulfur Chemistry / G.H. Whitham. – Oxford University Press: Oxford/New York, 1995. – 92 p.
5. Прилежаева, Е.Н. Сульфоны и сульфоксиды в полном синтезе биологически активных природных соединений / Е.Н. Прилежаева // Успехи химии. – 2000. – Т.69, №5. – С. 403–446.
6. Back, T.G. The chemistry of acetylenic and allenic sulfones / T.G. Back // Tetrahedron. – 2001. – V.57, №25. – P. 5263–5301.
7. Forristal, I. The chemistry of α,β -unsaturated sulfoxides and sulfones: an update / I. Forristal // Journal of Sulfur Chemistry. – 2005. – Vol.26, №2. – P. 163–185.
8. De Rosa, T.F. Sulfones. Advances in Synthetic Organic Chemistry and Methods Reported in US Patents / T.F. De Rosa. – Elsevier Science, 2006. – 704 p.
9. Back, T. G. Cycloadditions and Cyclizations of Acetylenic, Allenic, and Conjugated Dienyl Sulfones / T.G. Back, K.N. Clary, D. Gao // Chemical Reviews. – 2010. – V.110, №8. – P. 4498–4553.
10. Alba, A.-N. R. Sulfones: new reagents in organocatalysis / A.-N. R. Alba, X. Companyó, R. Rios // Chemical Society Reviews. – 2010. – V.39, №6. – 2018–2033.
11. Ahmad, I. Sulfones: An important class of organic compounds with diverse biological activities / I. Ahmad, Shagufta // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2015. – V.7, Iss.3. – P. 19–27.

12. Alam, Md.A. Synthesis, Reactions and Medicinal Importance of Cyclic Sulfone Derivatives: A Review / Md.A. Alam, K. Shimada, A. Jahan, Md.W. Khan et al. // *Natural Products Chemistry and Research*. – 2018. – V.6, №6. – P. 3–8.

13. Trost, B.M. Sulfones as Chemical Chameleons: Versatile Synthetic Equivalents of Small Molecule Synthons / B.M. Trost, C.A. Kalnmals // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – V.25, Iss.48. – 11193–11213.

14. Alonso, D. A. Desulfonylation Reactions. / D.A. Alonso, C.N. Ájera // *Organic Reactions*. – 2009. – P. 367–656.

15. Bishayee, A. Triterpenoids as potential agents for the chemoprevention and therapy of breast cancer / A. Bishayee, S. Ahmed, N. Brankov, M. Perloff // *Frontiers in bioscience (Landmark edition)*. – 2011. – V.16. – P. 980–996.

16. Kikuchi, H. Lemnalol, a New Sesquiterpenoid from The Soft Coral *Lemnalia Tenuis* Verseveldt / H. Kikuchi, Y. Tsukitani, Y. Yamada, K. Iguchi, S.A. Drexler, J. Clardy // *Tetrahedron Letters*. – 1982. – V.23, №10. – P. 1063–1066.

17. Kikuchi, H. Anti-tumor Activity of Lemnalol isolated from Soft Coral *Lemnalia Tenuis* Verseveldt / H. Kikuchi, T. Manda, K. Kobayashi, Y. Yamada, K. Iguchi // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. – 1983. – V.31, №3. – P. 1086–1088.

18. Duh, C.-Y., El-Gamal, A. A. H., Song, P.-Y., Wang, S.-K., & Dai, C.-F. (2004). Steroids and Sesquiterpenoids from the Soft Corals *Dendronephthya gigantea* and *Lemnalia cervicorni* / C.-Y. Duh, A. A. H. El-Gamal, P.-Y. Song, S.-K. Wang, C.-F. Dai // *Journal of Natural Products*. – 2004. – V.67, №10. – P. 1650–1653.

19. Fan, Q.-Y. Two new ylangene-type sesquiterpenoids from cultures of the fungus *Postia* sp. / Q.-Y. Fan, Z.-J. Dong, Z.-H. Li, X. Yin et al. // *Journal of Asian Natural Products Research*. – 2013. – V.16, №3. – P. 254–258.

20. Kamigata, N. Novel perfluoroalkylation of alkenes with perfluoroalkanesulphonyl chlorides catalysed by a ruthenium (II) complex / N. Kamigata, T. Fukushima, Y. Terakawa, M. Yoshida, H. Sawada // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1991. – Iss.3. – P. 627–633.

21. Patai, S. The chemistry of sulphonic acids, esters and their derivatives / S. Patai, Z. Rappoport. – New York: Wiley, 1991. – 1138 p.

22. Chaudhary, R. Visible Light Photoredox Activation of Sulfonyl Chlorides: Applications in Organic Synthesis / R. Chaudhary, P. Natarajan // *Chemistry Select.* – 2017. – V.2, №22. – P. 6458–6479. doi:10.1002/slct.201701156
23. Pagire, S. K. Temperature Controlled Selective C–S or C–C Bond Formation: Photocatalytic Sulfonylation versus Arylation of Unactivated Heterocycles Utilizing Aryl Sulfonyl Chlorides / S.K. Pagire, A. Hossain, O. Reiser // *Organic Letters.* – 2018. – V.20, №3. – P. 648–651.
24. Zhi, C. Cu-Catalyzed Direct C⁷ Sulfonylation of Indolines with Arylsulfonyl Chlorides / C. Zhi, Q. Wang, S. Liu, Y. Xue et al. // *Journal of Organic Chemistry.* – 2020. – V.85, №2. – P. 1022–1032.
25. Gong, X. Sulfonylation of Benzylic C–H Bonds through the Reaction of Aryl(*o*-tolyl)methanones with Sulfonyl Hydrazides or Sulfonyl Chlorides / X. Gong, J. Chen, X. Li, W. Xie, J. Wu // *Chemistry – An Asian Journal.* – 2018. – V.13, Iss.17. – P. 2543–2548.
26. Pagire, S.K. Synthesis of β -Hydroxysulfones from Sulfonyl Chlorides and Alkenes Utilizing Visible Light Photocatalytic Sequences / S.K. Pagire, S. Paria, O. Reiser // *Organic Letters.* – 2016. – V.18, №9. – P. 2106–2109.
27. Tang, N. Visible-light-induced carbosulfonylation of unactivated alkenes via remote heteroaryl and oximino migration / N. Tang, S. Yang, X. Wu, C. Zhu // *Tetrahedron.* – 2018. – V.75, №12. – P. 1639–1646.
28. Wang, Q.-L. Visible-light-mediated difunctionalization of vinylcyclopropanes for the synthesis of 1-sulfonylmethyl-3,4-dihydronaphthalenes / Q.-L. Wang, W.-Z. Zhang, Q. Zhou, C.-S. Zhou et al. // *Organic and Biomolecular Chemistry.* – 2019. – V.17, Iss.34. – P. 7918–7926.
29. Wei, J. Regioselective Chlorothioloation of Alkenes with Sulfonyl Chlorides / J. Wei, S. Liang, L. Jiang, Y. Mumtaz, W. Yi, // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2019. – V.85, №2. – P. 977–984.
30. Liang, S. Copper-Catalyzed Vicinal Chlorothioloation of Alkynes with Sulfonyl Chlorides/ S. Liang, L. Jiang, W.-b. Yi, J. Wei // *Organic Letters.* – 2018. – V.20, №22. – P. 7024–7028.

31. Chakrasali, P. Visible-Light-Mediated Photoredox-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Alkynes / Chakrasali, P., Kim, K., Jung, Y.-S., Kim, H., & Han, S. B. // *Organic Letters*. – 2018. – V.20, №23. – P. 7509–7513.
32. Song, Y. Copper-Catalyzed Radical Approach to Allenyl Iodides / Y. Song, S. Song, X. Duan, X. Wu et al. // *Chemical Communications*. – 2019. – V.55, Iss.78. – P. 11774–11777.
33. Tang, X.-J. Efficient Cu-catalyzed Atom Transfer Radical Addition Reactions of Fluoroalkylsulfonyl Chlorides with Electron-deficient Alkenes Induced by Visible Light / X.-J. Tang, W.R. Dolbier // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V.54, №14. – P. 4246–4249.
34. Bagal, D. B. Trifluoromethylchlorosulfonylation of Alkenes: Evidence for an Inner-Sphere Mechanism by a Copper Phenanthroline Photoredox Catalyst / D.B. Bagal, G. Kachkovskiy, M. Knorn, T. Rawner et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V.54, №24. – P. 6999–7002.
35. Oh, S.H. Vicinal Difunctionalization of Alkenes: Chlorotrifluoro-methylation with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ by Photoredox Catalysis / S.H. Oh, Y.R. Malpani, N. Ha, Y.-S. Jung, S.B. Han // *Organic Letters*. – 2014. – V.16, №5. – P. 1310–1313.
36. Feng, M. Sulfur Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry / M. Feng, B. Tang, S.H. Liang, X. Jiang // *Current Topics in Medicinal Chemistry*. – 2016. – V.16, №11. – P. 1200–1216.
37. Ilardi, E.A. Data-Mining for Sulfur and Fluorine: An Evaluation of Pharmaceuticals To Reveal Opportunities for Drug Design and Discovery / E.A. Ilardi, E. Vitaku, J.T. Njardarson // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – V.57, №7. – P. 2832–2842.
38. Zeng, X. Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides / X. Zeng, L. Ilies, E. Nakamura // *Organic Letters*. – 2012. – V.14, №3. – P. 954–956.
39. Hou, H. Visible Light-mediated Chlorosulfonylative Cyclizations of 1,6-Enynes / H. Hou, H. Li, Y. Xu, C. Song et al. // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2018. – V.360, Iss.22. – P. 4325–4329.

40. Meng, X.-X. Visible-light-initiated regioselective sulfonylation/cyclization of 1,6-enynes under photocatalyst- and additive-free conditions / X.-X. Meng, Q.-Q. Kang, J.-Y. Zhang, Q. Li et al. // *Green Chemistry*. – 2020. – V.22, №4. – P. 1388–1392.
41. Zhang, P. Photoredox-catalyzed cascade annulation of *N*-propargylindoles with sulfonyl chlorides: Access to 2-sulfonated 9*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indoles / P. Zhang, S. Shi, X. Gao, S. Han et al. // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – V.17, №11. – P. 2873–2876.
42. Gu, L. Transition-metal-free, visible-light induced cyclization of arylsulfonyl chlorides with *o*-azidoarylalkynes: a regiospecific route to unsymmetrical 2,3-disubstituted indoles / L. Gu, C. Jin, W. Wang, Y. He et al. // *Chemical Communications*. – 2017. – V.53, Iss.3. – P. 4203–4206.
43. Kim, J.H. Photocatalytic reductive sulfonylation and 1,2-alkyl migration cascades of vinyl cyclobutanols: A synthesis of β -sulfonated cyclopentanones / J.H. Kim, D.Y. Kim // *Synthetic Communications*. – 2020. – V.50, Iss.2. – P. 207–216.
44. Gancarz, R.A. Photodecomposition of selenosulfonates and their facile photoaddition to alkenes / R.A. Gancarz, J.L. Kice // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – V.21, №43. – P. 4155–4158.
45. Barton, D.H.R. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -mediated addition of Se-phenyl *p*-toluene-selenosulfonate to electron rich olefins / D.H.R. Barton, M.A. Csiba, J.C. Jaszberenyi // *Tetrahedron Letters*. – 1994. – V.35, №18. – P. 2869–2872.
46. Back, T.G. Selenosulfonation of acetylenes. Preparation of novel β -(phenyl-seleno)vinylsulfones / T.G. Back, S. Collins // *Tetrahedron Letters*. – 1981. – V.22, №51. – P. 5111–5114.
47. Back, T.G. Preparation of allenic sulfones and allenes from the selenosulfonation of acetylenes / T.G. Back, M.V. Krishna, K.R. Muralidharan // *Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – V.54, №17. – P. 4146–4153.
48. Back, T.G. Selenosulfonation of disubstituted acetylenes: reactions of corresponding vinyl selenoxides and anomalous formation of a ketene diselenoacetal / T.G. Back, S. Collins, U. Gokhale, K.W. Law // *Journal of Organic Chemistry*. – 1983. – V.48, №24. – P. 4776–4779.

49. Kang, Y.-H. Selenosulfonation of allenes and subsequent rearrangement of the adducts: a facile synthetic route to β -arylsulfonyl-substituted allylic alcohols / Y.-H. Kang, J.L. Kice // *Tetrahedron Letters*. – 1982. – V.23, №51. – P. 5373–5374.

50. Kang, Y.-H. Selenosulfonation of allenes / Y.-H. Kang, J.L. Kice // *Tetrahedron*. – 1985. – V.41, №21. – P. 4739–4746.

51. Kang, Y.-H. Further studies of selenosulfonation. Photo-addition of bis(*p*-tolylsulfonyl)selenide and alkylselenosulfonates to alkenes and the selenosulfonation of β -pinene and 1,6-heptadiene / Y.-H. Kang, J.L. Kice // *Journal of Organic Chemistry*. – 1984. – V.49, №9. – P. 1507–1511.

52. Chuang, C.-P. The free-radical cyclization reaction of 1,6-dienes with selenosulfonate / C.-P. Chuang // *Synthetic Communication*. – 1992. – V.22, №21. – P. 3151–3158.

53. Васин, В.А. Фотохимическое тиосульфони́рование трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, С.Г. Кострюков // *Журнал органической химии*. – 1993. – Т.29, вып.7. – С. 1497–1498.

54. Mampuys, P. Thiosulfonates as Emerging Reactants: Synthesis and Applications / P. Mampuys, R. McElroy, J. Clark, R. Orru, B. Maes // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020. – V.362, Iss.1. – P. 3–64.

55. Shyam, P.K. Copper-Catalyzed Sulfonylation of Alkenes and Amines by Using Thiosulfonates as a Sulfonylating Agent / P.K. Shyam, S. Son, H.-Y. Jang // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Iss.34. – P. 5025–5031.

56. Huang, S. Copper-Catalyzed Oxidative Trifunctionalization of Olefins: An Access to Functionalized β -Keto Thiosulfones / S. Huang, N. Thirupathi, C.-H. Tung, Z. Xu // *Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V.83, №16. – 9449–9455.

57. Liang, Q. Copper-Catalyzed Intermolecular Difunctionalization of Styrenes with Thiosulfonates and Arylboronic Acids via a Radical Relay Pathway / Q. Liang, P.J. Walsh, T. Jia // *ACS Catalysis*. – 2020. – V.10, №4. – P. 2633–2639.

58. Li, H. Atom Transfer Radical Addition to Alkynes and Enynes: A Versatile Gold/Photoredox Approach to Thio-Functionalized Vinylsulfones / H. Li, Z. Cheng, C.-H. Tung, Z. Xu, // *ACS Catalysis*. – 2018. – V.8, №9. – P. 8237–8243.

59. Billard, T. Visible-Light-Mediated Synthesis of Trifluoromethylthiolated Arenes / T. Billard, A. Tlili, C. Ghiazza, C. Monnereau, L. Khrouz // *Synthesis*. – 2019. – V.51, №14. – P. 2865–2870.
60. Park, H. Multifunctionalization of Indoles: Synthesis of 3-Iodo-2-sulfonyl Indoles / H. Park, J. Bae, S. Son, H. Jang, // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2019. – V.40, №11. – P. 1128–1133.
61. Deavin, A. 978. Some unusual reactions of toluene-*p*-sulphonhydrazide / A. Deavin, C.W. Rees // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1961. – P. 4970–4973.
62. Yang, F.-L. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis / F.-L. Yang, S.-K. Tian // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – V.58, №6. – P. 487–504.
63. Choudhuri, K. Iodine-Triggered Aerobic Oxysulfonylation of Styrenes / K. Choudhuri, T. K. Achar, P. Mal // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2017. – V.359, Iss.20. – P. 3566–3576.
64. Pramanik, M. *N*-Iodosuccinimide as Bifunctional Reagent in (*E*)-Selective C(sp²)-H Sulfonylation of Styrenes / M. Pramanik, K. Choudhuri, P. Mal // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V.8, Iss.1. – P. 144–150.
65. Bao, W.-H. Radical Heck-Type Reaction of Styrenes with Sulfonyl Hydrazides on Water at Room Temperature / W.-H. Bao, W.-W. Ying, X.-D. Xu, G.-D. Zhou // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – V.60, №1. – P. 55–58.
66. Wu, J. Visible-light promoted aerobic difunctionalization of alkenes with sulfonyl hydrazides for the synthesis of β -keto/hydroxyl sulfones / J. Wu, Y. Zhang, X. Gong, Y. Meng, C. Zhu, // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – V.17, Iss.14. – P. 3507–3513.
67. Chen, J. Photo-Mediated Decarboxylative Ketonization of Atropic Acids with Sulfonyl Hydrazides: Direct Access to β -Ketosulfones / J. Chen, Z.G. Allyson, J.-R. Xin, Z. Guan, Y.-H. He // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020. – V.362, Iss.10. – P. 2045–2051.

68. Kim, Y.J. Potassium iodide-mediated radical arylsulfonylation/1,2-carbon migration sequences for the synthesis of β -sulfonated cyclic ketones / Y.J. Kim, M.H. Choo, D.Y. Kim // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – V.59, №43. – P. 3863–3866.
69. Wang, B. Base-mediated tandem sulfonylation and oximation of alkenes in water / B. Wang, L. Tang, L. Liu, Y. Li // *Green Chemistry*. – 2017. – V.19, №24. – P. 5794–5799.
70. Wang, B. TBN-mediated regio- and stereoselective sulfonylation and oximation (oximosulfonylation) of alkynes with sulfonyl hydrazines in EtOH/H₂O / B. Wang, Z. Yan, L. Liu, J.W. Wang // *Green Chemistry*. – 2018. – V.21, Iss.2. – P. 205–212.
71. Mulina, O.M. Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated *N*-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides / O.M. Mulina, N.V. Zhironkina, S.A. Paveliev, D.V. Demchuk, A.O. Terent'ev // *Organic Letters*. – 2020. – V.22, №5. – P. 1818–1824.
72. Mo, Z.-Y. Electrochemical Sulfonylation of Alkynes with Sulfonyl Hydrazides: A Metal- and Oxidant-free Protocol for the Synthesis of Alkynyl Sulfones / Z.-Y. Mo, Y.-Z. Zhang, G. Huang, X.-Y. Wang et al. // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020. – V.362, Iss.11. – P. 2160–2167.
73. Ma, Y. Solvent Controlled Transformation between Sulfonyl Hydrazides and Alkynes: Divergent Synthesis of Benzo[*b*]thiophene-1,1-dioxides and (*E*)- β -iodo Vinylsulfones / Y. Ma, K. Wang, D. Zhang, P. Sun // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2019. – Vol.361, Iss.3. – P. 597–602.
74. Zhu, X.-T. Substrate-Controlled Generation of 3-Sulfonylated 1-Indenones and 3-Arylated (*Z*)-Indenes via Cu-Catalyzed Radical Cyclization Cascades of *o*-Alkynylbenzonitriles / X.-T. Zhu, Q.-L. Lu, X. Wang, T.-S. Zhang et al. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V.83, №17. – P. 9890–9901.
75. Sun, K. Copper-Catalyzed Radical Cascade Cyclization to Access 3-Sulfonated Indenones with AIE Phenomenon / K. Sun, X.-L. Chen, S.-J. Li, D.-H. Wei et al. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V.83, №23. – P. 14419–14430.

76. Kanyiva, K.S. α -Amino Acid Sulfonamides as Versatile Sulfonylation Reagents: Silver-Catalyzed Synthesis of Coumarins and Oxindoles by Radical Cyclization / K.S. Kanyiva, D. Hamada, S. Makino, H. Takano, T. Shibata // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Iss.43. – P. 5905–5909.

77. Sun, K. Metal-free Sulfonyl Radical-initiated Cascade Cyclization to Access Sulfonated Indolo[1,2-*a*]quinolines / K. Sun, X. Chen, Y. Zhang, K. Li et al. // *Chemical Communications*. – 2019. – V.55, Iss.84. – P. 12615–12618.

78. Zhu, X.-Y. Copper-Catalyzed Oxidative Cyclization of Alkynes with Sulfonylhydrazides Leading to 2-Sulfonated 9*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indol-9-ones / X.-Y. Zhu, M. Li, Y.-P. Han, S. Chen et al // *Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V.82, №16. – P. 8761–8768.

79. Zhu, X.-Y. Copper-Catalyzed Radical Sulfonylation of *N*-Propargylindoles with Concomitant 1,2-Aryl Migration / X.-Y. Zhu, Y.-P. Han, M. Li, X.-S. Li, Y.-M. Liang // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2018. – V.360, Iss.18. – P. 3460–3465.

80. Xu, Z.-Q. Iodine-mediated aminosulfonylation of alkenyl sulfonamides with sulfonyl hydrazides: Synthesis of sulfonylmethyl piperidines, pyrrolidines and pyrazolines / Z.-Q. Xu, W.-B. Wang, L.-C. Zheng, L. Li et al. // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – V.17, Iss 40. – P. 9026–3038.

81. Xu, Z.-Q. Metal-free oxysulfonylation and aminosulfonylation of alkenyl oximes: synthesis of sulfonylated isoxazolines and cyclic nitrones / Z.-Q. Xu, L.-C. Zheng, L. Li, L. Duan, Y.-M. Li // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – V.17, Iss 4. – P. 898–907.

82. Cao, X. Arylsulfonyl Radical Triggered 1,6-Enyne Cyclization: Synthesis of γ -Lactams Containing Alkenyl C–X Bonds / X. Cao, X. Cheng, J. Xuan // *Organic Letters*. – 2018. – V.20, №2. P. 449–452.

83. Zhang, J.-Y. Copper-Catalyzed Sulfonyl Radical-Enabled Regioselective Cyclization of 1,6-Enynes / J.-Y. Zhang, W.-H. Bao, F.-H. Qin, K.-W. Lei et al. // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – V.8, Iss.11. – P. 2050–2053.

84. Chen, Y.-Z. Transition-Metal-Free Radical Cleavage of Hydrazonyl N–S Bond: Tosyl Radical-Initiated Cascade C(sp³)–OAr Cleavage, Sulfonyl Rearrangement and

Atropisomeric Cyclopropanation / Y.-Z. Chen, T. Liu, J. Zhu, H. Zhang, L. Wu // Organic Chemistry Frontiers. – 2018. – V.5, Iss. 24. – P. 3567–3573.

85. Kohara, Y. Oxidation of *N,N'*-Diarenesulfonylhydrazines / Y. Kohara, M. Kobayashi, H. Minato // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1970. – V.43, Iss.9. – P. 2933–2937.

86. Luo, D. *N,N'*-Disulfonylhydrazines: New sulfonylating reagents for highly efficient synthesis of (*E*)-vinyl sulfones at room temperature / D. Luo, L. Min, W. Zheng, L. Shan et al. // Tetrahedron. – V.76, №11. – 131019.

87. Luo, D. Introduction of *N,N'*-disulfonylhydrazines as new sulfonylating reagents for highly efficient synthesis of (*E*)- β -iodovinyl arenesulfones under mild conditions / D. Luo, L. Min, W. Zheng, L. Shan et al. // Chinese Chemical Letters. – 2020. – V.31, №7. – P. 1877–1880.

88. Aziz, J. Sulfinate derivatives: dual and versatile partners in organic synthesis / J. Aziz, S. Messaoudi, M. Alami, A. Hamze // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2014. – V.12, Iss.48. – P. 9743–9759.

89. Smith, J.M. Alkyl Sulfonates: Radical Precursors Enabling Drug Discovery / J.M. Smith, J.A. Dixon, J.N. deGruyter, Ph.S. Baran // Journal of Medicinal Chemistry. – 2019. – V.62, №5. – P. 2256–2264.

90. Singh, M. Direct radical sulfonylation at α -C(sp³)-H of THF with sodium sulfonates in aqueous medium / M. Singh, L.D.S. Yadav, R.K.P. Singh // Tetrahedron Letters. – 2019. – V.60, №11. – P. 810–813.

91. Yue, H. Cross-Coupling of Sodium Sulfonates with Aryl, Heteroaryl, and Vinyl Halides by Nickel/Photoredox Dual Catalysis / H. Yue, C. Zhu, M. Rueping, // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – V.57, №5. – P. 1371–1375.

92. Cabrera-Afonso, M. J. Engaging sulfinate salts via Ni/photoredox dual catalysis enables facile Csp²–SO₂R coupling / M.J. Cabrera-Afonso, Z.-P. Lu, C.B. Kelly, S.B. Lang et al. // Chemical Science. – 2018. – V.9, №12. – P. 3186–3191.

93. Li, P. Iron-catalyzed deoxygenation and 2-sulfonylation of quinoline *N*-oxides by sodium sulfonates towards 2-sulfonyl quinolines / P. Li, Y. Jiang, H. Li, W. Dong et al. // Synthetic Communications. – 2018. – V.48, Iss.15. – P. 1909–1918.

94. Wang, H. Markovnikov-Selective Radical Addition of S-Nucleophiles to Terminal Alkynes through a Photoredox Process / H. Wang, Q. Lu, C.-W. Chiang, Y. Luo et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V.566 №2. – P. 595–599.
95. Wang, N. Hydrofunctionalization of Alkenols Triggered by Addition of Diverse Radicals to Unactivated Alkenes and Subsequent Remote Hydrogen Atom Translocation / N. Wang, L. Ye, Z.-L. Li, L. Li, et al. // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – V.5, Iss.19. – P. 2810–2814.
96. Han, J. Electrochemical Alkynyl/Alkenyl Migration for the Radical Difunctionalization of Alkenes / J. Han, Y. Gao, H. Mei, Y. Pan // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – V.24, Iss.65. – P. 17205–17209.
97. Zhu, Y. Free-Radical-Promoted Copper-Catalyzed Intermolecular Cyanosulfonylation and Cyanotrifluoromethylation of Unactivated Alkenes in Water-Containing Solvents / Y. Zhu, J. Tian, X. Gu, Y. Wang, // *Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V.83, №21. – P. 13267–13275.
98. Dutta, H.S. Metal Free Benzylation and Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Alkenes Triggered by Sulfonyl Radical Generated from Sulfinic Acids / H. S. Dutta, A. Ahmad, A.A. Khan, M. Kumar et al. // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2019. – V.361, Iss.24. – P. 5534–5539.
99. Ning, Y. Silver-Catalyzed C- to N-Center Remote Arene Migration / Y. Ning, A. Mekareeya, K.R. Babu, E.A. Anderson, X. Bi // *ACS Catalysis*. – 2019. – V.9, №5. – P. 4203–4210.
100. Yuan, J.-M. Synthesis of 3-sulfonylquinolines by visible-light promoted metal-free cascade cycloaddition involving *N*-propargylanilines and sodium sulfinates / J.-M. Yuan, J. Li, H. Zhou, J. Xu et al. // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V.44, Iss.8. – P. 3189–3193.
101. Yang, W. Visible-light initiated oxidative cyclization of phenyl propiolates with sulfinic acids to coumarin derivatives under metal-free conditions / W. Yang, S. Yang, P. Li, L. Wang // *Chemical Communications*. – 2015. – V.51, №35. – P. 7520–7523.

102. Ren, H. Synthesis of 3-phenylsulfonylcoumarins by cyclisation of phenyl propiolates with sulfinic acids or sodium sulfinates / Ren, H., Mu, Y., Zhang, M., & Zhang, A. Q. // Journal of Chemical Research. – 2018. – V.42, №10. – P. 515–520.

103. Zuo, K.-L. Metal-free visible-light photocatalytic tandem radical addition-cyclization strategy for the synthesis of sulfonyl-containing isoquinolinediones / Zuo, K.-L., He, Y.-H., & Guan, Z. // European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Iss.5. – P. – 939–948.

104. Li, Y. Hydrogen and Sulfonyl Radical Generation for the Hydrogenation and Arylsulfonylation of Alkenes Driven by Photochemical Activity of Hydrogen Bond Donor-Acceptor Complexes / Y. Li, F. Ma, P. Li, T. Miao, L. Wang // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2019. – V.361, Iss.7. – P. 1606–1616.

105. Xie, X. Synthesis of 2-sulfonated-9*H*-pyrrolo[1,2-*a*]indoles via a Ag-promoted cascade sulfonation and cyclization / X. Xie, P. Li, L. Wang // European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Iss.1 – P. 221–227.

106. Wen, J. Electrooxidative Tandem Cyclization of Activated Alkynes with Sulfinic Acids To Access Sulfonated Indenones / J. Wen, W. Shi, F. Zhang, D. Liu, et al. // Organic Letters. – 2017. – V.19, №12. – P. 3131–3134.

107. He, X. Multiple-Functionalizations of Terminal Alkynes with Sodium Sulfinates and *tert*-Butyl Nitrite: Facile Synthesis of 2*H*-Azirines / X. He, X. Yue, L. Zhang, S. Wu et al. // Chemical Communications. – 2019. – V.55, Iss.24. – P. 3517–3520.

108. Liu, Y. Silver-Mediated Oxidative C–C Bond Sulfonylation/Arylation of Methylene cyclopropanes with Sodium Sulfinates: Facile Access to 3-Sulfonyl-1,2-dihydronaphthalenes / Y. Liu, Q.-L. Wang, Z. Chen, Q. Zhou et al. // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2019. – V.17, Iss.6. – P. 1365–1369.

109. Васин, В.А. Свободнорадикальное присоединение арилсульфонил-галогенидов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану / В.А. Васин, И.Ю. Болушева, Л.А. Черняева, Б.С. Танасейчук, Л.С. Сурмина, Н.С. Зефилов // Журнал органической химии. – 1990. – Т.26, вып.7. – С. 1509–1515.

110. Васин, В.А. Фотохимическое сульфонирование трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, В.В. Разин, С.Г. Кострюков, Н.С. Зефилов // Журнал органической химии. – 1994. – Т.30, вып.5. – С. 680–685.

111. Васин, В.А. Азидосульфонирование трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, В.А. Калязин, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 2010. – Т.46, вып.8. – С. 1255–1256.

112. Gassman, P.G. The reaction of Highly Strained Polycyclic Molecules with Carbon–Carbon Multiple Bonds / P.G. Gassman, G.D. Richmond // Journal of American Chemical Society. – 1970. – V.92, №7. – P. 2090–2096.

113. Разин В.В. О регио- и стереоселективности раскрытия 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана под действием электрофильных реагентов / В.В. Разин, Н.Ю. Задонская, Х.Т. Шамурзаев // Журнал органической химии. – 1991. – Т.27, вып.6. – С. 1253–1262.

114. Closs, G.L. Carbon orbital hybridizations and acidity of the bicyclobutane system / G.L. Closs, L.E. Closs // Journal of American Chemical Society. – 1963. – V.85, №13. – P. 2022–2023.

115. Szeimies, G. Darstellung von 1-substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen / G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, I. Harnisch // Tetrahedron Letters. – 1977. – V.18, №25. – P. 2135–2138.

116. Truce, W.E. Adducts of sulfonyl iodides with acetylenes / W.E. Truce, G.C. Wolf // Journal of Organic Chemistry. – 1971. – V.36, №13. – P. 1727–1732.

117. Amiel, Y. The thermal and the copper-catalyzed addition of sulfonyl bromides to phenylacetylene / Y. Amiel // Journal of Organic Chemistry. – 1974. – V.39, №26. – P. 3867–3870.

118. Kojima, M. Kinetic Study on Homolysis of Aryl Arylazo Sulfones / M. Kojima, H. Minato, M. Kobayashi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – V.25. – P. 2032–2035.

119. Eisch, J.J. Sulfone reagents in organic synthesis / J.J. Eisch, M. Behrooz, S.K. Dua // Journal of Organometallic Chemistry. – V.285, №1-3. – P. 121–136.

120. Block, E. α -Haloalkanesulfonyl Bromides in Organic Synthesis. 5. Versatile Reagents for the Synthesis of Conjugated Polyenes, Enones, and 1,3-Oxathiole 1,1-Dioxides / E. Block, M. Aslam, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes, J. Hutchinson, R. Iyer, J.A. Laffitte, A. Wall // Journal of American Chemical Society. – 1986. – V.108, №15. – P. 4568–4580.

121. Платэ, А.Ф. Синтез органических препаратов. Сборник 2 / А.Ф. Платэ, Б.А. Казанский. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 655 с

122. Azzena, U. Reactions of phenyl(arylsulphonyl)acetylenes with olefins and dienes / U. Azzena, S. Cossu, O. De Lucci, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle // Gazzetta Chimica Italiana. – 1990. – Vol.120. – P. 557–568.

123. De Lucchi, O. Thermal and photochemical addition of phenyl(arylsulphonyl)acetylenes to alkenes / O. De Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, M. Senta // Journal of Chemical Society, Chemical Communication. – 1985. – P. 1597–1598.

124. Vasin, V.A. Reactions of (phenyethynyl)sulfones with tri-cyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes / V.A. Vasin, Yu.Yu. Masterova, V.V. Razin, N.V. Somov // Canadian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol.91, № 6. – P. 465–471.

125. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с (фенилэтинил)сульфонами / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.5. – С. 679–684.

126. Сильверстейн, Р. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.

127. Васин, В.А. Функционализация производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана в реакциях бензолсульфобромирования–дегидробромирования / В.А. Васин, В.В. Разин, С.Г. Кострюков, И.Ю. Болушева, Н.С. Зефиоров // Журнал органической химии. – 1994. – Т.30, вып.9. – С.1351–1359.

128. Васин, В.А. О превращениях экзо-6-бром-син-7-бром(хлор)метилсульфонил-эндо-6-фенилбицикло[3.1.1]гептана в условиях реакции Рамберга–

Беклунда / В.А. Васин, Э.В. Романова, С.Г. Кострюков, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 1999. – Т.35, вып.8. – С. 1189–1195.

129. Васин, В.А. Галогенсульфонирование–дегидрогалогенирование 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 1996. – Т.32, вып.1. – С. 59–64.

130. Васин, В.А. Реакции присоединения к производным бициклобутана. XV. О стереохимии реакции нуклеофильного присоединения к 1-фенилсульфонилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, И.Ю. Болушева, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 1993. – Т.29, вып.7. – С. 1349–1357.

131. Васин, В.А. О превращениях 6-метилсульфонилбицикло[3.1.1]гептанов в присутствии КОН в среде *t*-BuOH–CCl₄ / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, Э.В. Романова, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 1999. – Т.35, вып.8. – С. 1175–1184.

132. Петров П.С. Дис. ... канд. хим. наук. Саранск. **2010**.

133. García Ruano, J. L. Sulfonyl Acetylenes as Alkynylating Reagents Under Radical or Anionic Conditions / J.L. García Ruano, J. Alemán, A. Parra, L. Marzo // European Journal of Organic Chemistry. – 2014. – Iss. 8. – P. 1577–1588.

134. Васин, В.А. Гомолитические реакции производных бициклобутана / В.А. Васин // Журнал органической химии. – 1995. – Т.31, вып.9. – С. 1393–1407.

135. Bertrand, M.P. Recent progress in the use of sulfonyl radicals in organic synthesis. A review / M.P. Bertrand // Organic preparations and procedures International. – 1994. – V. 26, № 3. – P. 257–290.

136. Schaffner, A.-P. Radical-Mediated Alkenylation, Alkynylation, Methanimination, and Cyanation of *B*-Alkylcatecholboranes / A.-P. Schaffner, V. Darmency, P. Renaud // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – V.45, №35. – P. 5847–5849.

137. Liautard, V. Free-Radical Carboalkynylation and Carboalkenylation of Olefins / V. Liautard, F. Robert, Y. Landais // Organic Letters. – V.13, №10. – P. 2658–2661.

138. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(арилсульфонилэтинил)силанами / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова, Д.Ю. Коровин // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.4. – С. 530–537.

139. Разин, В.В. О строении диастереомеров метил-7-метокси-7-фенил-6-эндо-галогенбицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилатов в монокристаллах / В.В. Разин, Ю.А. Макарычев, Р.Н. Золотарёв, В.А. Васин, Л. Хенниг, Дж. Балдамус // Журнал органической химии. – 2007. – Т.43, №6. – С. 822–829.

140. Михайлова, В.Н. Реакция гидратации 1- и 3-арилсульфонил-1-пропинов и арилсульфонилалленов / В.Н. Михайлова, А.Д. Булат, В.П. Юревич, Л.А. Ежова // Журнал органической химии. – 1988. – Т.24, вып.9. – С. 1948–1952.

141. Wiberg, K.B. 6-Substituted bicyclo[3.1.1]heptanes / K.B. Wiberg, B.A. Hess // Journal of Organic Chemistry. – 1966. – Vol.31, №7. – P. 2250–2254.

142. Lee, D.G. Oxidation of Hydrocarbons. 9. The Oxidation of Alkynes by Potassium Permanganate / D.G. Lee, V.S. Chang // Journal of Organic Chemistry. – 1979. – Vol.44, №15. – P. 2726–2730.

143. Fehr, Ch.A Novel Pentannulation Sequence. Facile Access to Key Intermediates for the Synthesis of Exaltone and Muscone / Ch. Fehr // Helvetica Chimica Acta. – 1983. – Vol.66, Fasc.8. – P. 2519–2524.

144. Kamigata, N. Reaction of Arylazo Aryl Sulfone with Olefins in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) / N. Kamigata, T. Kondoh, M. Kameyama, T. Satoh, M. Kobayashi // Chemistry Letters. – 1987. – V.16, №2. – P. 347–350.

145. Kamigata, N. Reactions of Arylazo Aryl Sulfones with α,β -Unsaturated Esters and Ketones Catalyzed by Palladium(0) Complex / N. Kamigata, A. Satoh, M. Yoshida // Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements. – 1989. – V.46, №3-4. – P. 121–129.

146. Kamigata, N. Arylation of Olefins by Arylazo Aryl Sulfones under Palladium(0) Catalysis. / N. Kamigata, A. Satoh, T. Kondoh, M. Kameyama // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1988. – V.61, Iss.9. – P. 3575–3580.

147. Rosenthal, A.J. Azo Compounds. XXXII. Kinetics of the Thermal Decomposition of Phenylphenylsulfonyl Diimide / A.J. Rosenthal, C.G. Overberger // Journal of American Chemical Society. – 1960. – V.82, №1. – P.108–117.

148. Cholvad V. ESR parameters of 5,5-dimethylpyrrolidine 1-oxide (DMPO) spin adducts in the photochemical decomposition of azo compounds / V. Cholvad, K. Szaboova, A. Staško, O. Nuyken, B. Voit // Magnetic Resonance in Chemistry. – 1991. – V.29, №4. – P. 402–404.

149. Dossena, Visible Light Promoted Metal- and Photocatalyst-Free Synthesis of Allylarenes / A. Dossena, S. Sampaolesi, A. Palmieri, S. Protti, M. Fagnoni // Journal of Organic Chemistry. – 2017. – V.82, №19. – P. 10687–10692.

150. Onuigbo, L. Sunlight-Driven Synthesis of Triarylethylenes (TAEs) via Metal-Free Mizoroki-Heck-Type Coupling / L. Onuigbo, C. Raviola, A. Di Fonzo, S. Protti, M. Fagnoni // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Iss.38. – P. 5297–5303.

151. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 1-фенил-2-(арилсульфонил)дiazенами / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.4. – С. 522–529.

152. Васин, В.А. 1-Фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан как синтон для синтеза производных норпинана и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, В.В. Разин, С.Г. Кострюков // Журнал органической химии. – 1996. – Т.32, вып. – С. 1709–1718.

153. Block, E. Organosulfur compounds in organic synthesis. 1. Bromomethanesulfonyl bromide in organic synthesis. Formation and base-induced reactions of α,β -unsaturated halomethyl sulfones / E. Block, M. Aslam // Journal of American Chemical Society. – 1983. – V.105, №19. – P. 6164–6165.

154. Block, E. α -Haloalkanesulfonyl bromides in organic synthesis. A useful new 1,3-diene synthesis / E. Block, M. Aslam, V. Eswarakrishnan, A. Wall // Journal of American Chemical Society. – 1983. – V.105, №19. – P. 6165–6167.

155. Block, E. α -haloalkanesulfonyl bromides in organic synthesis. 4. Regioselective γ -deprotonation of α,β -unsaturated sulfones. A simple synthesis of 2-alkyl-1,3-butadienes / E. Block, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes // Tetrahedron Letters. – 1984, V.25, №48. – P. 5469–5472.

156. Васин, В.А. Синтез производных 6-метиленбицикло[3.1.1]гептана на основе трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, Э.В. Романова, И.Ю. Болушева, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 1996. – Т.32, вып.11. – С. 1701–1708.

157. Vasin, V.A. Unusual heterocyclisation in the transformation of 6-halo-methylsulfonyl-substituted bicyclo[3.1.1]heptane under Ramberg–Bäcklund reaction conditions / V.A. Vasin, E.V. Romanova, S.G. Kostryukov, V.V. Razin // Mendeleev Communication. – 1998. – V.8, №3. – P. 122–125.

158. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана и 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.6. – С. 909–919.

159. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.5. – С. 685–692.

160. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с (фенилэтинил)сульфонами / С.Г. Кострюков, Ю.Ю. Мастерова // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56, вып.5. – С. 679–684.

161. Васин, В.А. Продукты взаимодействия трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана и 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с сероводородом и синтеза на их основе / В.А. Васин, С.Г. Кострюков, В.В. Разин // Журнал органической химии. – 2002. – Т.38, вып.11. – С. 1636–1642.

162. Васин, В.А. Синтез 7-сульфонилзамещённых 6-норпинанонов и 6-норпинантионов на основе 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана / В.А. Васин, Д.Ю.

Коровин, П.С. Петров, В.В. Разин, Н.В. Сомов // Журнал органической химии. – 2015. – Т.51, вып.12. – С. 1732–1736.

163. Azran, C. Bridgehead substituents effect on the reactivity of bicyclobutane in its reactions with nucleophiles. A comparison with olefinic systems / C. Azran, S. Hoz // Tetrahedron. – 1995. – V.51, №42. – P. 11421–11430.

164. Гордон А. Форд Р. Спутник химика / А. Гордон, Р.Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

165. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

166. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.11 (release 16-05-2011 CrysAlis171.NET).

167. Sheldrick, G. M. *SHELXL97* and *SHELXS97*; University of Göttingen, Germany, 1997.

168. Farrugia, L.J. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography / L.J. Farrugia // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – V.32. – P. 837–838.

169. Burnett, M.N., Johnson, C.K. ORTEP-III: Oak ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<i>Наименование</i>	<i>Обозначение</i>
Ацетилацетон	асас
2,2'-Бипиридин	bpy
2,6-Диаминопиридин	dap
4,4'-Ди(<i>трет</i> -бутил)-2,2'-дипиридил	dtbbpy
2-Фенилпиридин	ppy
2,6-ди(<i>трет</i> -бутил)-4-метилфенол	BHT
1,2-Диазабицикло[2.2.2]октан	DABCO
Дибензоилпероксид	DBPO
<i>N</i> -иодсукцинимид	NIS
Тетрабутиламмоний иодид	TBAI
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	TBHP
Триэтилбензиламмоний хлорид	TEBA
<i>трет</i> -Бутилнитрит	TBN
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил	TEMPO
Трифторацетат	TFA
Триметилсилилцианид	TMSCN
Газо-жидкостная хроматография	ГЖХ
Гексафторизопропанол	ГФИП
Диметилсульфоксид	ДМСО
<i>N,N</i> -диметилформамид	ДМФА
1,2-Дихлорэтан	1,2-ДХЭ
Инфракрасный	ИК
Рентгеноструктурный анализ	РСА
Тетрагидрофуран	ТГФ
Тонкослойная хроматография	ТСХ
Ультрафиолетовый	УФ
Ядерный магнитный резонанс	ЯМР