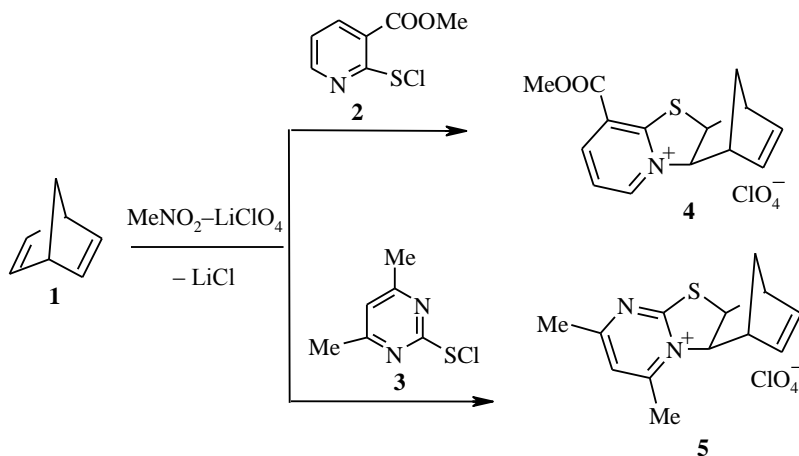


АННЕЛИРОВАНИЕ НОРБОРНЕНОВОГО ОСТОВА В РЕАКЦИЯХ ГЕТАРЕНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ С НОРБОРНАДИЕНОМ

Ключевые слова: норборнадиен, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Взаимодействие норборнадиена (**1**) с аренсульфенилхлоридами протекает неселективно и приводит к смеси изомерных β -хлорсульфидов и продуктов перегруппировки [1, 2].

Нами установлено, что единственным направлением реакций диена **1** с 3-метоксикарбонил-2-пиридинсульфенилхлоридом (**2**) и 4,6-диметил-2-пиримидинсульфенилхлоридом (**3**) в нитрометане в присутствии перхлората лития при 20 °С является стереоспецифичное циклоприсоединение сульфенилирующего реагента по кратной связи с замыканием цикла атомом азота тиогетарильного фрагмента и образованием конденсированных систем **4**, **5** с выходами 87 и 75% соответственно.



В спектрах ЯМР ^1H соединений **4**, **5** сигналы протонов фрагментов CHS и CHN^+ проявляются в виде дублетов с КССВ 7.9–8.0 Гц, что свидетельствует об *экзо-цис*-конфигурации этих продуктов [3, 4].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в DMCO-d_6 .

Сульфенилирование диена 1 (общая методика). К раствору 0.92 г (10 ммоль) соединения **1** в 20 мл нитрометана при 20 °С прибавляют раствор 1.06 г (10 ммоль) LiClO_4 в 30 мл нитрометана и раствор 10 ммоль сульфенилхлорида **2** или **3** в 10 мл нитрометана. Через 10 мин отфильтровывают осадок LiCl , фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают соединения **4**, **5**.

экзо-7-Метоксикарбонил-9-тиа-3-азониятетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6,12-тетраенперхлорат (**4**). Т. пл. 137–139 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1726, 1610, 1560, 1452, 1304, 1144, 766; 1094 (ClO_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.20 (1H, д, $^3J = 6.1$, Het); 8.81 (1H, д, $^3J = 7.9$, Het); 7.88 (1H, т, $^3J = 6.1$, $^3J = 7.9$, Het); 6.39 (1H, д, д, $J = 5.3$, $J = 2.7$, HC=); 6.31 (1H, д, д, $J = 5.3$, $J = 2.7$, HC=); 5.53 (1H, д, $^3J = 8.0$, CHN^+); 4.23 (1H, д, $^3J = 8.0$, CHS); 3.99 (3H, с, OCH_3); 3.65 (1H, уш. с, C^1H); 3.28 (1H, уш. с, C^{11}H); 1.73 и 1.64 (2H, д и д, $^2J = 10.4$, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 164.31 ($\text{C}=\text{O}$); 162.40, 145.51, 145.28, 124.22, 122.54 (C_{Het}); 139.70, 135.60 (HC=); 77.74 (CHN^+); 53.51 (CHS); 52.25 (CH_3O); 49.22 (C^1); 48.99 (C^{11}); 41.50 (CH_2). Найдено, %: С 46.95; Н 3.81; N 3.75; S 8.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 46.74; Н 3.92; N 3.89; S 8.91.

экзо-4,6-Диметил-9-тиа-3-азония-7-азатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6,12-тетраенперхлорат (**5**). Т. пл. 84–86 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1610, 1528, 1428, 1376, 1276, 748; 1092 (ClO_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.62 (1H, с, Het); 6.33 (2H, т, д, $J = 6.0$, $J = 2.8$, HC=); 5.27 (1H, д, $^3J = 7.9$, CHN^+); 4.19 (1H, д, $^3J = 7.9$, CHS); 3.60 (1H, уш. с, C^1H); 3.26 (1H, уш. с, C^{11}H); 2.83 и 2.59 (6H, с и с, 2CH_3); 1.93 и 1.74 (2H, д и д, $^2J = 11.3$, CH_2). Найдено, %: С 47.03; Н 4.65; N 8.31; S 9.48. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 47.20; Н 4.57; N 8.47; S 9.69.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. G. Garratt, P. L. Beaulieu, *J. Org. Chem.*, **44**, 3555 (1979).
2. Н. С. Зефиоров, Н. К. Садовая, Р. Ш. Ахмедова, И. В. Бодриков, Т. С. Моррилл, А. М. Нерсисян, В. Б. Рыбаков, Н. Д. Сарацено, Ю. Т. Стручков, *ЖОрХ*, **16**, 580 (1980).
3. G. M. Li, S. Niu, M. Segi, R. Zingaro, H. Yamamoto, K. Watanabe, T. Nakajima, M. B. Hall, *J. Org. Chem.*, **64**, 1565 (1999).
4. W. G. Wirshun, Y. A. Al-Soud, K. A. Nusser, O. Orama, G.-M. Maier, J. C. Jochims, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 4356

(2000).

**А. В. Борисов, В. К. Османов, Ю. А. Никонова,
Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич**

*Нижегородский государственный
технический университет,
Нижегород 603606, Россия
e-mail: ifxf@ntu.nnov.ru*

Поступило в редакцию 10.03.2005

ХГС. – 2005. – № 6. – С. 925.
