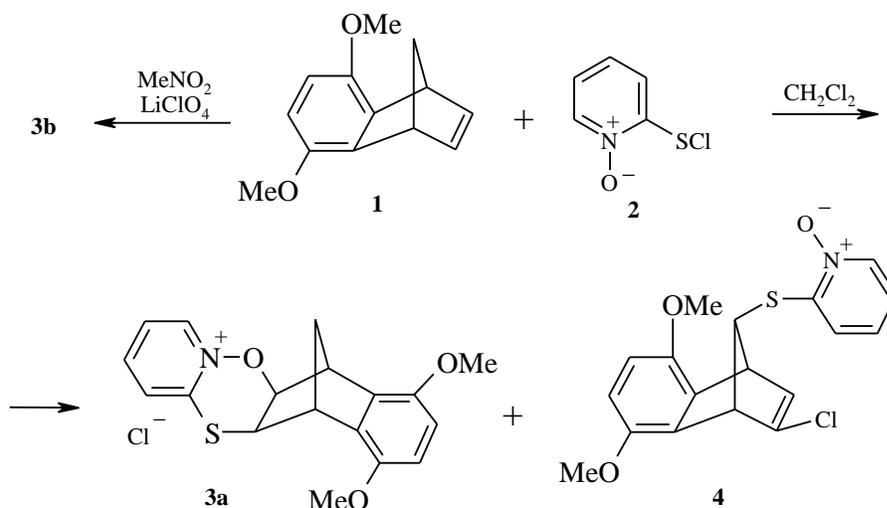


## НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ 3,6-ДИМЕТОКСИБЕНОЗНОРБОРНАДИЕНА С 2-ХЛОРСУЛЬФЕНИЛ-1-ПИРИДИН-1-ОКСИДОМ

**Ключевые слова:** алкены, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

В реакциях 3,6-диметоксибензонорборнадиена (**1**) с сульфенилхлоридами обычно получают смеси продуктов 1,2-присоединения и пере-группировки Вагнера–Меервейна, причем выход продуктов перегруппировки значительно повышается в присутствии солевых добавок [1, 2].

Нами найдено, что основным направлением взаимодействия непредельного соединения **1** с 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксидом (**2**) в метилен-хлориде при 20 °С являются полярное *экзо-цис*-циклоприсоединение сульфенилирующего реагента по кратной связи с замыканием цикла атомом кислорода N-оксидной группы и образование с выходом 45% полициклической системы **3а**. Другое направление реакции – перегруппировка Вагнера–Меервейна приводит к  $\gamma$ -хлорсульфиду **4**, выход которого составляет 34%. Образование исключительно продукта полярного циклоприсоединения **3б** – перхлоратного аналога соли **3а** – с выходом 82% происходит при сульфенилировании соединения **1** в нитрометане в присутствии перхлората лития.



Таким образом, даже в обычных условиях сульфенилхлорид **2** реагирует с непредельным соединением **1** преимущественно по схеме [4<sup>+</sup> + 2]-циклоприсоединения [3]. Насколько нам известно, такие данные для реакций сульфенилхлоридов с алкенами получены впервые [4–7].

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C сняты на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в DMSO-d<sub>6</sub>.

**Реакция соединений 1 и 2 в метиленхлориде.** К раствору 2.02 г (10 ммоль) соединения **1** в 30 мл метиленхлорида при 20 °С прибавляют раствор 1.61 г (10 ммоль) сульфенилхлорида **2** в 30 мл метиленхлорида. Через 10 мин растворитель упаривают в вакууме. Экстракцией гексаном получают 1.23 г (34%) соединения **4**. После перекристаллизации остатка из смеси метиленхлорид–гексан, 3 : 1, получают 1.63 г (45%) соединения **3а**.

**экзо-14,17-Диметокси-3-окса-10-тиа-4-азонипентацикло[10.6.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,18</sup>]нона-дека-4,6,8,13,15,17-гексаенхлорид (3а).** Т. пл. 142–144 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1498, 1464, 1256, 1078, 710. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 9.42 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.6, Het); 8.40 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 8.1, <sup>3</sup>*J* = 7.3, Het); 8.33 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.1, Het); 7.97 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, <sup>3</sup>*J* = 6.6, Het); 6.83 (2H, с, H-C<sub>(15)</sub>, H-C<sub>(16)</sub>); 5.07 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 5.1, CHO); 4.01 (1H, с, H-C<sub>(1)</sub>); 3.89 (1H, с, H-C<sub>(12)</sub>); 3.83 (1H, д, CHS); 3.77 и 3.75 (6H, с и с, 2OCH<sub>3</sub>); 2.77 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 8.8, H-*anti*-C<sub>(19)</sub>); 2.12 (1H, д, H-*syn*-C<sub>(19)</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 152.10, 142.81, 141.88, 131.46, 125.61 (C<sub>Het</sub>); 147.38, 143.18 (C<sub>Ar-O</sub>); 130.53, 129.18 (C<sub>13,18</sub>); 111.44 (C<sub>16</sub>); 110.57 (C<sub>15</sub>); 92.68 (CHO); 57.71 (CHS); 55.73 (2CH<sub>3</sub>O); 50.01 (C<sub>11</sub>); 43.39 (C<sub>12</sub>); 36.24 (C<sub>19</sub>). Найдено, %: С 59.89; Н 4.83; N 3.71; S 8.98. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 59.42; Н 4.99; N 3.85; S 8.81.

**2-[3,6-Диметокси-экзо-9-хлортрицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундека-2(7),3,5-триен-11-ил-экзо-сульфанил]-1-пиридин-1-оксид (4).** Масло. ИК спектр (пленка),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3064–2944, 2832, 1714, 1608, 1586, 1550, 1496, 1464, 1418, 1300, 1260, 1140, 1080, 972, 838, 792, 730, 708. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.22 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.6, Het); 7.17–7.32 (3H, м, Het); 6.72 (2H, с, H-C<sub>(4)</sub>, H-C<sub>(5)</sub>); 3.88 (1H, м, CHCl); 3.82 (1H, с, H-C<sub>(8)</sub>); 3.80 (1H, с, H-C<sub>(1)</sub>); 3.71 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 2.54 (1H, д, т, <sup>2</sup>*J* = 13.2, <sup>3</sup>*J* = 4.4, <sup>3</sup>*J* = 3.7, H-*exo*-C<sub>(10)</sub>); 2.09 (1H, д, д, <sup>2</sup>*J* = 13.2, <sup>3</sup>*J* = 6.6, H-*endo*-C<sub>(10)</sub>). Найдено, %: С 59.95; Н 4.80; N 3.69; S 8.68. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub>S.

Вычислено, %: С 59.42; Н 4.99; N 3.85; S 8.81.

**Реакция соединений 1 и 2 в системе перхлорат лития–нитрометан.** К раствору 2.26 г (10 ммоль) соединения **1** в 20 мл нитрометана при 20 °С прибавляют раствор 1.06 г (10 ммоль) LiClO<sub>4</sub> в 30 мл нитрометана и раствор 1.61 г (10 ммоль) сульфенилхлорида **2** в 10 мл нитрометана. Через 10 мин отфильтровывают осадок LiCl, фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают 3.51 г (82%) соединения **3b**.

**экзо-14,17-Диметокси-3-окса-10-гиа-4-азониапентацикло[10.6.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,18</sup>]нона-дека-4,6,8,13,15,17-гексаенперхлорат (3b).** Т. пл. 160–162 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1496, 1456, 1270, 976, 764, 738; 1088 (ClO<sub>4</sub>). Найдено, %: С 50.97; Н 4.33; N 3.31; S 7.61. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 50.53; Н 4.24; N 3.27; S 7.49.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. S. Zefirov, N. K. Sadovaja, L. A. Novgorodtseva, R. Sh. Achmedova, S. V. Baranov, I. V. Bodrikov, *Tetrahedron*, **35**, 2759 (1979).
2. N. S. Zefirov, A. S. Kozmin, *Sov. Sci. Rev. B Chem.*, Harwood, Amsterdam, **7**, 297 (1985).
3. R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **12**, 212 (1973).
4. E. Kuhle, *The Chemistry of the Sulfenic Acids*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 163.
5. Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Т. Линькова, И. Л. Кнунянц, *Успехи химии*, **46**, 1041 (1977).
6. Ю. Г. Гололобов, Н. И. Гусарь, *Сульфенилхлориды*, Наука, Москва, 1989, с. 177.
7. И. В. Коваль, *Успехи химии*, **64**, 781 (1995).

**А. В. Борисов, В. К. Османов, И. Г. Соколов,  
Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич**

*Поступило в редакцию 30.06.2004*

*Нижегородский государственный  
технический университет,  
Нижний Новгород 603606, Россия  
e-mail: ifxf@ntti.nnov.ru*

ХГС. – 2004. – № 11. – С. 1735

---