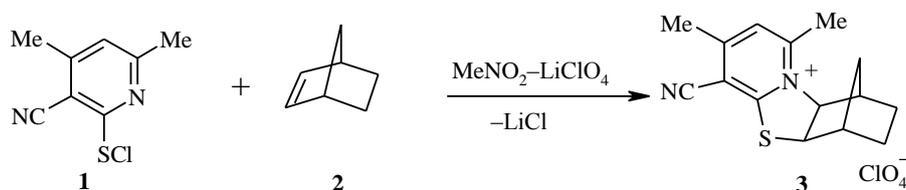


ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 4,6-ДИМЕТИЛ-3-ЦИАНО-2-ПИРИДИНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА К НОРБОРНЕНУ

Ключевые слова: норборнен, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

В реакциях циклоприсоединения к норборнену в зависимости от характера реагента образуются соединения с сохранением структуры исходного субстрата или продукты перегруппировки [1–5].

Нами установлено, что взаимодействие 4,6-диметил-3-циано-2-пиридинсульфенилхлорида (**1**) с норборненом (**2**) в нитрометане в присутствии перхлората лития протекает без изменения углеродного остова алкена и приводит к образованию с выходом 74% тетрациклической системы (**3**) – продукта *экзо-цис*-циклоприсоединения сульфенилирующего реагента по кратной связи с замыканием цикла пиридиновым атомом азота. Следует отметить, что обычный β -хлорсульфид, полученный в реакции сульфенилхлорида **1** с алкеном **2** в хлороформе, в системе перхлорат лития–нитрометан не изменяется. Следовательно, формирование гетероцикла **3** происходит непосредственно в ходе A_{DE} -процесса.



В спектре ЯМР 1H соединения **3** протоны фрагментов CHS (δ 4.42 м. д.) и CHN $^+$ (δ 5.47 м. д.) проявляются в виде дублетов с КССВ $^3J = 8.3$ Гц, что свидетельствует об их *эндо*-расположении [1, 2, 6, 7].

экзо-4,6-Диметил-7-циано-9-тиа-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6-триен перхлорат (3). К раствору 1.98 г (10 ммоль) сульфенилхлорида **1** в 20 мл нитрометана при 20 °С добавляют раствор 1.06 г (10 ммоль) LiClO $_4$ в 30 мл нитрометана и раствор 0.94 г (10 ммоль) алкена **2** в 15 мл нитрометана, перемешивают и оставляют до выпадения осадка LiCl. Через 30 мин осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают 2.64 г (74%) соединения **3**. Т. пл. 200–202 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см $^{-1}$: 2260 (C \equiv N); 1645, 1572 (Het); 1098 (ClO $_4$). Спектр ЯМР 1H (DMCO-d $_6$, 300 МГц), δ , м. д., J (Гц): 7.68 (1H, Het); 5.47 (1H, д, $^3J = 8.3$, CHN $^+$); 4.42 (1H, д, CHS); 2.92 (1H, д, $^3J = 3.2$, H–C $_{(1)}$); 2.82 и 2.60 (6H, с и с, 2CH $_3$); 2.48 (1H, м, H–C $_{(11)}$); 1.86 (1H, д, $^2J = 10.6$, H–*анти*-C $_{(14)}$); 1.63 (1H, м, $^3J = 4.5$, H–C $_{(13)}$); 1.51 (1H, м, H–C $_{(12)}$); 1.41 (1H, д, H–*син*-C $_{(14)}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD $_3$ CN, 50.3 МГц): 162.67, 160.52, 157.68, 126.97, 105.04 (Het); 113.02 (CN); 80.67 (CHN $^+$); 53.34 (CHS); 45.50 (C $_{(11)}$); 44.44 (C $_{(1)}$); 33.66 (C $_{(14)}$); 27.04 (C $_{(13)}$); 26.02 (C $_{(12)}$); 21.49 (CH $_3$); 21.26 (CH $_3$). Найдено, %: C 50.27; H 4.69; N 7.74; S 8.81. C $_{15}$ H $_{17}$ ClN $_2$ O $_4$ S. Вычислено, %: C 50.49; H 4.80; N 7.85; S 8.98. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 256 [M $^+$ –ClO $_4$] (87); 241 (25); 223 (47); 215 (57); 189 (45); 165 (88); 91(100); 77 (93).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. J. Moriconi, W. C. Crawford, *J. Org. Chem.*, **33**, 370 (1968).
2. D. Barraclough, J. S. Oakland, F. Scheinmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1500 (1972).
3. B. H. Bakker, R. M. Schonk, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim. Pays – Bas*, **109**, 485 (1990).
4. О. В. Любинская, В. А. Смит, А. С. Шашков, В. А. Чертков, М. И. Канищев, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 397 (1978).
5. А. В. Шагин, Т. В. Попкова, Е. С. Баленкова, В. К. Бельский, Э. И. Лажко, *ЖОрХ*, **23**,

- 2313 (1987).
6. P. Wilder, W.-C. Hsieh, *J. Org. Chem.*, **36**, 2552 (1971).
7. H. C. Brown, J. H. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8665 (1973).

**А. В. Борисов, Т. В. Гончарова, В. К. Османов, Г. Н. Борисова,
Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова^а, Е. Д. Савин^а**

*Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород 603606, Россия
e-mail: CARBON@NNOV.CITYLINE.RU*

Поступило в редакцию 28.03.2002

^а*Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 119991, Россия*

ХГС. – 2002. – № 9. – С. 1304
