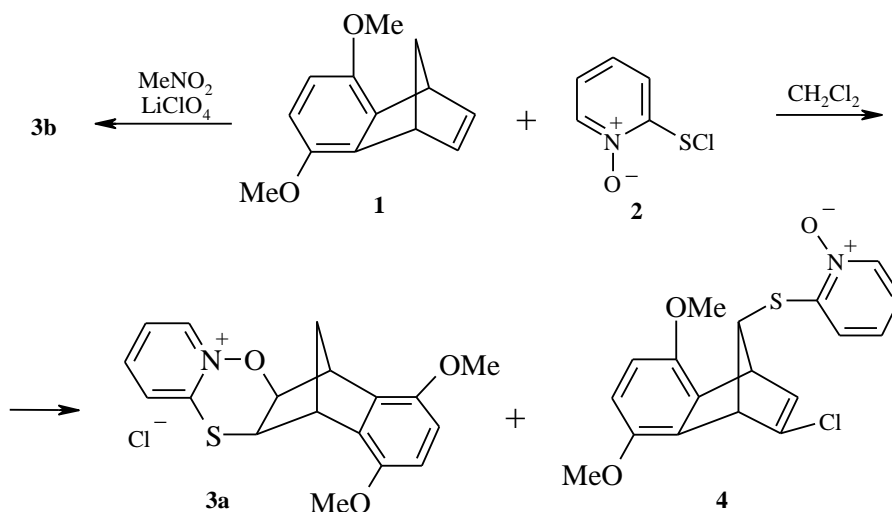


НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ 3,6-ДИМЕТОКСИБЕНЗОНОРБОРНАДИЕНА С 2-ХЛОРСУЛЬФЕНИЛ-1-ПИРИДИН-1-ОКСИДОМ

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 **3a**. Другое направление реакции – перегруппировка Вагнера–Меервейна приводит к γ -хлорсульфиду **4**, выход которого составляет 34%. Образование исключительно продукта полярного циклоприсоединения **3b** – перхлоратного аналога соли **3a** – 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⁺ + 2]-циклоприсоединения [3]. Насколько нам известно, такие данные для реакций сульфенилхлоридов с алкенами получены впервые [4–7].

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в DMSO-d₆.

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 **3a**.

экзо-14,17-Диметокси-3-окса-10-тиа-4-азонипентацикло[10.6.1.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,18}]нона-дека-4,6,8,13,15,17-гексаенхлорид (3a). Т. пл. 142–144 °С. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1498, 1464, 1256, 1078, 710. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.42 (1H, д, ³*J* = 6.6, Het); 8.40 (1H, т, ³*J* = 8.1, ³*J* = 7.3, Het); 8.33 (1H, д, ³*J* = 8.1, Het); 7.97 (1H, т, ³*J* = 7.3, ³*J* = 6.6, Het); 6.83 (2H, с, H-C₍₁₅₎, H-C₍₁₆₎); 5.07 (1H, д, ³*J* = 5.1, CHO); 4.01 (1H, с, H-C₍₁₎); 3.89 (1H, с, H-C₍₁₂₎); 3.83 (1H, д, CHS); 3.77 и 3.75 (6H, с и с, 2OCH₃); 2.77 (1H, д, ²*J* = 8.8, H-*anti*-C₍₁₉₎); 2.12 (1H, д, H-*syn*-C₍₁₉₎). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.10, 142.81, 141.88, 131.46, 125.61 (C_{Het}); 147.38, 143.18 (C_{Ar-O}); 130.53, 129.18 (C_{13,18}); 111.44 (C₁₆); 110.57 (C₁₅); 92.68 (CHO); 57.71 (CHS); 55.73 (2CH₃O); 50.01 (C₁₁); 43.39 (C₁₂); 36.24 (C₁₉). Найдено, %: С 59.89; Н 4.83; N 3.71; S 8.98. C₁₈H₁₈ClNO₃S. Вычислено, %: С 59.42; Н 4.99; N 3.85; S 8.81.

2-[3,6-Диметокси-экзо-9-хлортрицикло[6.2.1.0^{2,7}]ундека-2(7),3,5-триен-11-ил-экзо-сульфанил]-1-пиридин-1-оксид (4). Масло. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 3064–2944, 2832, 1714, 1608, 1586, 1550, 1496, 1464, 1418, 1300, 1260, 1140, 1080, 972, 838, 792, 730, 708. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.22 (1H, д, ³*J* = 6.6, Het); 7.17–7.32 (3H, м, Het); 6.72 (2H, с, H-C₍₄₎, H-C₍₅₎); 3.88 (1H, м, CHCl); 3.82 (1H, с, H-C₍₈₎); 3.80 (1H, с, H-C₍₁₎); 3.71 (6H, с, 2OCH₃); 2.54 (1H, д, т, ²*J* = 13.2, ³*J* = 4.4, ³*J* = 3.7, H-*exo*-C₍₁₀₎); 2.09 (1H, д, д, ²*J* = 13.2, ³*J* = 6.6, H-*endo*-C₍₁₀₎). Найдено, %: С 59.95; Н 4.80; N 3.69; S 8.68. C₁₈H₁₈ClNO₃S.

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) LiClO₄ 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-азонипентацикло[10.6.1.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,18}]нона-дека-4,6,8,13,15,17-гексаенперхлорат (3b). Т. пл. 160–162 °С. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1496, 1456, 1270, 976, 764, 738; 1088 (ClO₄). Найдено, %: С 50.97; Н 4.33; N 3.31; S 7.61. C₁₈H₁₈ClNO₇S. 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
