

35

*На правах рукописи*



**Петров Павел Сергеевич**

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 6-НОРПИНАНИЛСУЛЬФОНОВ**

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2010



003491585

Работа выполнена на кафедре органической химии  
Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарёва

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Васин Виктор Алексеевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Лермонтов Сергей Андреевич**

кандидат химических наук  
**Кудрявцев Константин Викторович**

**Ведущая организация:** Нижегородский государственный университет  
имени Н.И. Лобачевского

Защита диссертации состоится 24 февраля 2010 г. в 11.00 час. на заседании Диссертационного Совета Д 501.001.69 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 22 января 2010 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета  
доктор химических наук, профессор



Т.В. Магдесиева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Функционально замещенные норпинаны (бицикло[3.1.1]гептаны), являющиеся синтетическими аналогами биологически активных природных терпенов пинанового ряда, до настоящего времени остаются сравнительно малоизученными соединениями. Вместе с тем, многие из них оказываются эффективными строительными блоками в многостадийных синтезах сложных полициклических структур, содержащих в своем составе малые углеродные циклы, служат удобными моделями для специальных физико-химических исследований и изучения пространственного строения и конформационного состава молекул с остовом, содержащим сочлененные в положениях 1 и 3 циклогексановые кольца и циклобутановый фрагмент. В связи с этим, разработка простых и доступных методов целенаправленного синтеза функционально замещенных бицикло[3.1.1]гептанов и изучение их химических свойств является актуальной задачей, решение которой может значительно расширить ассортимент норпинановых соединений и получаемых из них продуктов. Среди таких соединений важное место занимают 6-сульфонилзамещенные бицикло[3.1.1]гептаны. Их высокая реакционная способность и значительный синтетический потенциал обязаны акцепторным свойствам сульфо-группы, которая эффективно стабилизирует  $\alpha$ -карбанионы, легко образующиеся при действии оснований. Реакции с участием таких карбанионов приводят к созданию новых C–C связей и углеродных остовов органических соединений. Саму же сульфо-группу можно легко удалить путем элиминирования или же заменить.

Анализ литературных данных показывает, что действенным подходом в планировании синтеза норпинановых соединений является бициклобутановая стратегия, основанная на избирательном раскрытии центральной связи C–C в сравнительно сложных по строению, но, как правило, более доступных, чем норпинаны, производных бицикло[1.1.0]бутана – трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанах. В качестве же наиболее перспективных вариантов синтеза 6-норпинанилсульфонов могут быть опробованы два основных способа: прямое сульфонирование трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов и присоединение радикальных и ионных реагентов к 1-сульфонилзамещенным трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанам.

**Цель диссертационного исследования** состояла в разработке препаративных методов получения из трициклогептановых предшественников новых функционально замещенных 6-норпинанилсульфонов и изучении их физико-химических свойств и поведения при взаимодействии с реагентами различной природы. В задачи исследования входили также поиск новых реагентов и реакций, приводящих к избирательному раскрытию центральной бициклобутановой связи C–C в трициклических субстратах и образованию норпинановых производных, изучение механизма, регио- и стереоселективности присоединения.

**Научная новизна исследования.** Впервые введены в практику органического синтеза новые сульфолирующие реагенты – галогенметансульфотиоцианаты. Впервые изучены регио-, стереохимия и механизм реакций присоединения метансульфотиоцианатов к 1-R-трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанам (R = H, Me, Ph, Br), ведущего к образованию *анти*- и *син*-аддуктов норпинановой структуры. Предложен новый метод синтеза 1-метилсульфонилзамещенных трициклогептанов из *син*-аддуктов путем 1,3-элиминирования тиоциановой кислоты при действии оснований. Из *анти*-аддуктов при действии оснований–нуклеофилов различной силы получены неизвестные ранее сульфиды или дисульфиды норпинанового ряда.

Впервые осуществлено радикальное азидосульфониrowание производного бицикло[1.1.0]бутана – трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептана, по центральной связи C–C с использованием PhSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, а также его тиосульфониrowание с использованием метил- и фенилтиоэфиров метансульфокислоты.

Впервые изучены хемо- и региоселективность кислотно-катализируемого гидрометоксиrowания 7-R-1-фенилсульфонилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов (R = H, Me), ведущего к образованию двухкомпонентных смесей диастереомерных 7-экзо-фенилсульфонил-2-метоксибицикло[4.1.0]гептанов. Сформулированы принципы отнесения конфигурации диастереомеров и родственных им соединений на основе сравнительного анализа их спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

Впервые осуществлено ионное гидриrowание бициклобутанового соединения – 7-фенил-1-фенилсульфонилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептана, а также его сопряженное галогенметоксиrowание с использованием N-галогенсукцинимидов в качестве источников электрофильного галогена, приводящих к образованию исключительно *эндо,син*-аддуктов норпинановой структуры.

Впервые систематически изучены стереохимические аспекты реакций галогениrowания 1-сульфонилзамещенных трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов по связи C<sup>1</sup>–C<sup>7</sup>, на основании которых сделан вывод о их радикальном механизме. С привлечением методов РСА, высокотемпературной ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и квантово-химического DFT расчёта изучена конформационная подвижность заместителей в тетразамещенном норпинане – метил 6,7-эндо,*син*-дибром-7-анти-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилате; обнаружено необычное донорно-акцепторное взаимодействие между пространственно сближенными карбонильным C-атомом и атомом кислорода сульфониrowанной группы в этом соединении, не имеющее прецедента в литературе.

Дана интерпретация результатов реакций ионного и радикального присоединения к трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанам с привлечением данных квантово-химического расчета высокого уровня электронного и пространственного строения их возможных норпинанильных и норкаранильных интермедиатов.

Впервые осуществлен целенаправленный синтез всех четырех возможных диастереомеров 6,7-дизамещенного норпинана – (7-фенил-6-норпинанил)фенилсульфона. Проведено сравнение спектральных характеристик диастереомеров и выявлены закономерности, позволяющие отнести конфигурацию соединений по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

**Практическая значимость.** Разработаны препаративные методы получения неизвестных ранее 6-эндо-метилсульфонил-7-тиоцианатобиицикло[3.1.1]гептанов, бис(6-эндо-метилсульфонил-7-анти-биицикло[3.1.1]гептил)- и бис(6-метилен-7-анти-биицикло[3.1.1]гептил)дисульфидов, 7-метилтио(фенилтио)-6-эндо-метилсульфонилбиицикло[3.1.1]гептанов, 7-азидо-6-эндо-фенилсульфонилбиицикло[3.1.1]гептанов, диастереомерных 7-экзо-фенилсульфонил-2-метоксибиицикло[4.1.0]гептанов, 6,7-дизамещенных и 7,7,6-тризамещенных-6-сульфонил-биицикло[3.1.1]гептанов.

Некоторые из синтезированных соединений могут представлять интерес в качестве веществ с потенциально высокой биологической активностью, что может быть установлено при их биоскрининге. Спектральные характеристики новых 6-сульфонилзамещенных норпинанов могут оказаться полезными при идентификации родственных структур.

Получены новые экспериментальные данные, способствующие росту объема и качества знаний, прогрессу в понимании проблемы напряжения в малых циклах.

**Апробация работы.** Результаты работы представлялись на международной научно-практической конференции «Перспективы развития и практического применения алициклических соединений «ALICYCLE 2004» (Самара, 2004 г.), международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006 г.), XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина (Екатеринбург, 2006 г.), пятой международной конференции молодых ученых по органической химии InterYCOS-2009 "Вклад университетов в развитие органической химии" (Санкт-Петербург, 2009 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 работ.

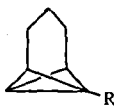
**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 174 страницах, включает 29 таблиц, 10 рисунков и список использованной литературы (137 наименований).

Диссертационная работа выполнена на кафедре органической химии Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарёва по открытому плану по теме «Разработка новых методов синтеза органических соединений и изучение их реакционной способности», номер государственной регистрации № 0120.0801536.

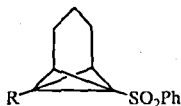
# ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## 1. Направление и объекты исследования

Основное направление исследования касалось разработки методов получения 6-норпинанилсульфонов из трициклопептановых предшественников и изучения их превращений при действии оснований-нуклеофилов. Объектами исследования служили 1-моно- и 1,7-дизамещенные трициклопептаны (1-10).



1-6



7-10

R = H (1), Me (2, 7), Ph (3, 8), Br (4, 9), SO<sub>2</sub>Me (5), SO<sub>2</sub>Ph (6), CO<sub>2</sub>Me (10)

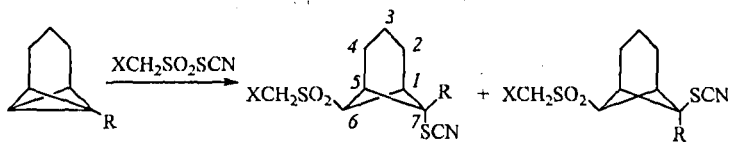
Синтез этих соединений, различающихся по своим электронным и пространственным характеристикам, осуществлен по литературным методикам.

### 2.1. Получение 6-норпинанилсульфонов в реакциях радикального присоединения производных сульфокислот к трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанам

Для прямого сульфонирования трициклопептановых соединений по центральной связи C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> нами впервые были использованы в качестве реагентов метан- и галогенметансульфотиоцианаты, метил- и фенилметантиосульфаты и бензолсульфоазид. Проведено сравнение результатов присоединения с полученными ранее для других производных сульфокислот.

#### 2.1.1. Реакции гомолитического сульфотиоцианирования трициклопептанов (1-4) и превращения аддуктов под действием оснований-нуклеофилов

Взаимодействие трициклопептанов (1-4) с метан- и галогенметансульфотиоцианатами, полученными из соответствующих бром- и хлорангидридов сульфокислот путем восстановления посредством Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в присутствии NaHCO<sub>3</sub> в сульфиды натрия и последующей обработкой их бензольным раствором диородана, проводили при 20 °С при простом смешении. Во всех случаях наблюдалось образование продуктов присоединения по центральной бициклобутановой связи C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> норпинановой структуры (11-14), табл. 1.



1-4

11а-в, 13а-в, 14а-в, 15а

12а-в

R = H (1, 11, 12), Me (2, 13), Ph (3, 14), Br (4, 15); X = H (а), Cl (б), Br (в)

Таблица 1. Время проведения реакций, выход и состав продуктов (11–15) сульфотиоцианирования трициклопентанов (1–4)

Трициклопентан	Реагент	Время реакции, ч	Продукты	Выход, в %	Содержание анти-аддукта, %
1	MeSO <sub>2</sub> SCN	12	11а, 12а	71	71
1	ClCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	10	11б, 12б	57	64
1	BrCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	14	11в, 12в	30	60
2	MeSO <sub>2</sub> SCN	11	13а	64	>93
2	ClCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	10	13б	42	>95
2	BrCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	15	13в	17	>95
3	MeSO <sub>2</sub> SCN	6	14а	73	>98
3	ClCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	6	14б	44	>98
3	BrCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SCN	8	14в	41	>98
4	MeSO <sub>2</sub> SCN	8	15а	48	98

Аддукты углеводорода (1) разделены хроматографированием на колонке с силикагелем и/или кристаллизацией. Теми же методами в индивидуальном виде выделены анти-аддукты других трициклопентанов; следовые же количества их син-аддуктов зафиксированы в реакционных смесях методами ЯМР <sup>1</sup>H по сигналам остаточных протонов. Строение соединений (11, 13–15) устанавливали спектральными методами. В частности, в их ИК-спектрах обнаруживаются интенсивные характеристические полосы поглощения в области ~ 1150 и 1300 см<sup>-1</sup>, отнесенные к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям сульфо-группы. Группа SCN проявляется в ИК-спектрах полосой валентных колебаний в области ~ 2160 см<sup>-1</sup> средней интенсивности и дает в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C сигнал в области ~ 110 м.д. Норпинановый фрагмент выявляется в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C по пяти сигналам C-атомов углеродного остова ожидаемой интенсивности и положения, так же, как метил- и галогенметилсульфонильная группа обнаруживается по положению сигнала ее C-атома в области, характерной для той же группы в модельных соединениях. Отнесение конфигурации заместителей у атомов C<sup>6</sup> и C<sup>7</sup> норпинанов проводили на основе анализа мультиплетности и положения сигналов водородных атомов H<sup>6</sup> и H<sup>7</sup> в

спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  с учетом известных спектрально-структурных корреляций. Так триплетный сигнал атома  $\text{H}^6$  с  $J \sim 5.7$  Гц указывает на *экзо*-ориентацию этого протона во всех соединениях. Аналогичным образом по триплетному и синглетному сигналу атома  $\text{H}^7$  определяется его *анти*- и *син*-направленность соответственно в соединениях (12а-в) и (11а-в). Расположение группы SCN в 7-*анти*-положении соединений (13а-в) выводится из относительно больших значений химических сдвигов сигналов противостоящего ей протона *экзо*- $\text{H}^6$ . При иной ориентации заместителей у атома  $\text{C}^7$  в *син*-аддуктах этому протону противостоят  $\text{CH}_3$ -группа или атом брома, меньшее разэкранирующее влияние которых по сравнению с группой SCN, приводит к смещению сигнала  $\text{H}^6$  в сильное поле. Наконец, конфигурация заместителей у атома  $\text{C}^7$  соединений (14а-в) следует из наблюдения сильнополюсного однопротонного мультиплетного сигнала атома  $\text{H}^3$ , попадающего в область экранирующего влияния *син*-ориентированного фенильного кольца.

Таким образом, на основе анализа регио- и стереохимических результатов присоединения, можно констатировать, что использованные нами метансульфотиоцианаты реагируют с трициклопентанами (1-4) подобно изученным ранее на кафедре галогенангидридам метан- и арилсульфокислот по гомолитическому пути с участием промежуточного 7-норпинанильного радикала А, образующегося при строго *эндо*-направленной атаке метилсульфонильного радикала по менее замещенному узловому С-атому, дальнейший перенос группы NCS на реакционный центр которого происходит *анти*-стереоселективно. Для получения дополнительной информации о пространственном и электронном строении радикалов А мы оптимизировали геометрию метилсульфонилзамещенных производных неэмпирическим методом в базисе 6-31G с использованием программы PC GAMESS. Было установлено, что при  $\text{R} = \text{Ph}$  реакционный центр практически планарен, в то время как в остальных трех случаях в качестве наиболее стабильных выступают два инвертомера  $\text{A}'$  и  $\text{A}''$ . При этом инвертомеры  $\text{A}''$  несколько выигрывают у инвертомеров  $\text{A}'$  по энергии ( $\sim 1$  ккал/моль), рис. 1.

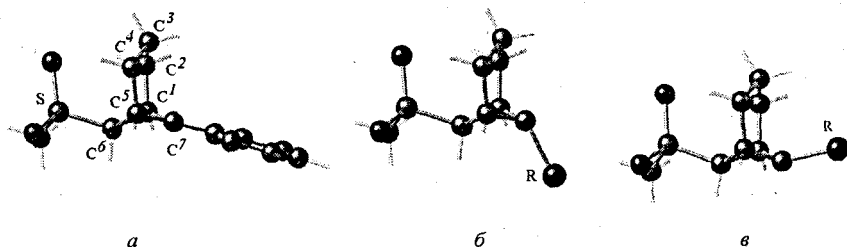


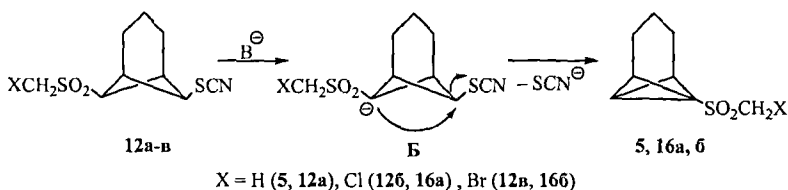
Рис. 1. Пространственное строение *эндо*-6-метилсульфонил-7-норпинанильных радикалов А: а – бензильного типа, б и в – соответственно инвертомеров  $\text{A}'$  и  $\text{A}''$  с  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Br}$ , по данным квантово-химических расчетов.



Мы полагаем, что инверсия радикального центра в пирамидальных интермедиатах происходит с высокой скоростью, а стереохимический результат присоединения определяется главным образом относительной скоростью переноса на него реагента с различных сторон. При этом в фенилзамещенном радикале А и инвертомерах А' подход реагента к реакционному центру со стороны триметиленового мостика затруднен, поскольку он должен осуществляться с аксиального направления ваннообразной конформации шестичленного цикла  $C^1C^2C^3C^4C^5C^7$ . Поэтому инвертомеры А'' реагируют быстрее инвертомеров А', так как у них, как и в радикале А бензильного типа перенос происходит с пространственно более доступного экваториального направления.

Кроме конформационного контроля, на селективность присоединения могут оказывать влияние и электронные факторы – различия в энергиях однократно занятых молекулярных орбиталей (ОЗМО) инвертомеров электрофильных по своей природе (из-за присутствия акцепторного заместителя) норпинанильных радикалов А. Полученные нами методом RHF в базе 6-31G значения энергий граничных молекулярных орбиталей  $MeSO_2SCN$  ( $E_{ВЗМО} -0.4266$  эВ и  $E_{НВМО} -0.0227$  эВ) свидетельствуют о предпочтительном реагировании инвертомеров А'', энергия ОЗМО которых ближе к энергии ВЗМО метансульфотиоцианата, чем инвертомеров А'.

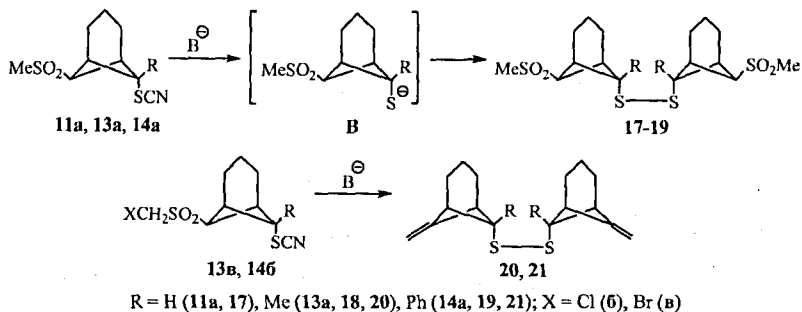
Некоторые из продуктов сульфотиоцианирования углеводородов (1–3) мы подвергли действию оснований–нуклеофилов. Установлено, что *син*-аддукты (12а-в) при обработке *трет*-бутилатом калия в ТГФ при 0 °С или при кипячении в водно-диоксановом растворе NaOH испытывают 1,3-элиминирование тиоциановой кислоты и превращаются в известные 1-метилсульфонилзамещенные трициклопептаны (5, 16а, б).



В данном превращении группа SCN ведет себя как псевдогалогенид-анион и выступает в качестве уходящей во внутримолекулярном нуклеофильном замещении  $S_N2$ , происходящем в  $\alpha$ -сульфонилзамещенном карбанионе Б.

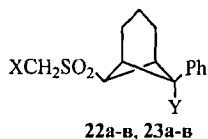
В *анти*-аддуктах (11а-в, 13а-в, 14а-в), где в соответствующем  $\alpha$ -карбанионе существует стереохимический запрет на нуклеофильную атаку на атом  $C^7$  с "тыла", реализуются иные превращения в присутствии оснований–нуклеофилов. Действие «жестких» *O*-центрированных оснований–нуклеофилов: *трет*-бутилата калия в ТГФ при 0 °С или водно-диоксанового раствора NaOH при кипячении, направлено на С-атом группы SCN *анти*-аддуктов (11, 13, 14). Из соеди-

нений (11а, 13а, 14а) получены норпинановые дисульфиды (17–19), которые образуются, по-видимому, или при окислении соответствующего промежуточного тиолята В кислородом воздуха, или в результате нуклеофильной атаки этого тиолята по атому серы группы SCN исходного норпинанового соединения.



При кипячении в водно-диоксановом растворе NaOH *анти*-аддукты (13в, 14в) превращаются в *бис*(6-метилен-7-экзо-бицикло[3.1.1]гептил)дисульфиды (20, 21). В этом случае реакция, по-видимому, также протекает через образование дисульфидов, подобных соединениям (17–19), но из-за наличия в них галогенметилсульfonyльной функции завершается по типу реакции Рамберга–Беклунда.

Соединения (14а–в) при действии AgNO<sub>3</sub> в водном диоксане при 20 °С количественно превращаются в третичные спирты (22а–в) норпинанового ряда. Замещение группы SCN при этом происходит с сохранением конфигурации. Такой же результат – сохранение конфигурации в месте нуклеофильной атаки, как установлено нами, присущ и реакциям гидролиза известных

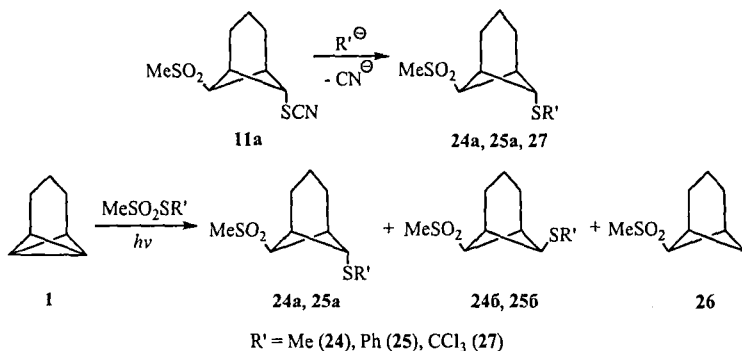


X = H(а), Cl (б), Br (в);  
Y = OH (22), Br (23)

дибромсульфонов (23а–в), которые при кипячении с раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в водном ТГФ превращаются с высокими выходами те же самые соответствующие спирты. По-видимому, каждая из реакций протекает по механизму S<sub>N</sub>1, а *экзо*-направленность нуклеофильной атаки на промежуточный бензильный карбокатион является его специфической особенностью.

Атака «мягких» нуклеофилов – метиллития и фенилмагнийбромида, направлена на атом серы группы SCN соединения (11а) и приводит к образованию продуктов замещения – сульфидов (24а, 25а). Те же сульфиды получены независимым способом совместно с *эндо,син*-изомерами (24б, 25б) [соотношение стереоизомеров (24а)/(24б) и (25а)/(25б), по данным ГЖХ, 75:19 и 65:35 соответственно] в фотохимических реакциях углеводорода (I) с метил- и фенилметантиосульфонатами. Заметим, что в реакции с MeSO<sub>2</sub>SMe кроме того наблюдалось образо-

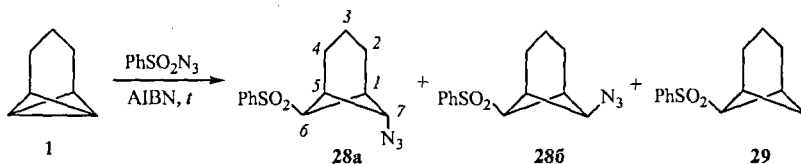
ванис известного сульфона (26) в качестве небольшой (6 %) примеси. Реакция соединения (11a) с  $\text{CHCl}_3$  при нагревании в водно-диоксановом растворе  $\text{NaOH}$  привела к норпинану (27).



Строение норпинанов (17–27), выделенных в индивидуальном виде, надежно установлено методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

### 2.1.2. Азидсульфонирование трициклопептана (1)

При нагревании эквимольных количеств соединения (1) и  $\text{PhSO}_2\text{N}_3$  в бензоле в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила (AIBN) в течение 8 ч нами была получена трехкомпонентная смесь норпинановых продуктов (28a, б, 29) в соотношении 2.5:1:0.3 (по данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии).



Строение соединений (28a, б), выделенных в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на силикагеле, подтверждается методами ИК и ЯМР спектроскопии. В частности, в их ИК спектрах обнаруживаются характеристические полосы поглощения сульфонильной ( $1150$  и  $1300 \text{ см}^{-1}$ ) и азидо- ( $\sim 2110 \text{ см}^{-1}$ ) групп. Конфигурационное отнесение заместителей при атомах  $\text{C}^{6,7}$  проводили с учетом мультиплетностей сигналов протонов  $\text{H}^{6,7}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Полученные результаты по регио- и стереоселективности присоединения  $\text{PhSO}_2\text{N}_3$  к углеводороду (1) согласуются с результатами реакций его сульфонирования с использованием метансульфотиоцианатов и других изученных ранее производных сульфокислот. Это позволяет принять для присоединения радикальный механизм, в котором принимает участие сульфонилзаме-

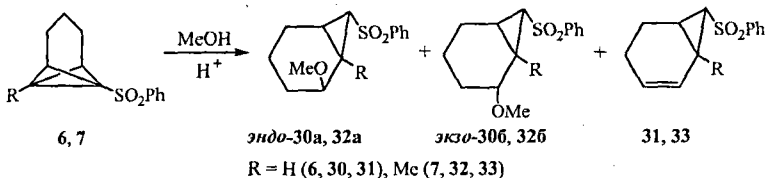
щенный норпинанильный радикал А. Образование примесного продукта (29) мы связываем с пониженной, по сравнению с  $\text{XCH}_2\text{SO}_2\text{SCN}$ , способностью  $\text{PhSO}_2\text{N}_3$  участвовать в передаче цепи, благодаря чему промежуточный радикал А успевае принять Н-атом от молекул растворителя или субстрата.

## 2.2. Реакции присоединения к 1-сульфонилзамещенным трициклогептанам (5–10)

Для 1-сульфонилзамещенных трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов (5–10) нами были изучены особенности взаимодействия с различными радикальными и ионными реагентами и оценена возможность их использования в целенаправленном синтезе 6-норпинанилсульфонов.

### 2.2. Хемо-, регио- и стереоселективность кислотно-катализируемого гидрометоксилирования трициклогептанов (6) и (7)

Нами исследован состав продуктов кислотно-катализируемого присоединения метанола к двум трициклогептанам с сильной электроноакцепторной группой в узловом положении – сульфонам (6, 7), с целью сопоставления данных по хемо-, регио- и стереоселективности гидрометоксилирования с результатами, полученными ранее для их аналогов с донорными или менее акцепторными группами, и надеждой перейти таким способом к сульфонилзамещенным норпинанам.



Реакции проводили при 20 °С в течение 5 суток в метаноле с использованием каталитической добавки  $\text{HClO}_4$ . Продуктами реакций в каждом случае оказались два диастереомерных норкарена – (30а,б) и (32а,б), образующиеся в соотношении 4:1 и 5.6:1 и выходом 81 и 90 % соответственно, что отвечает присоединению метанола по боковой бициклобутановой связи  $\text{C}^1\text{--C}^2$ , примыкающей к акцепторному заместителю. В каждой реакционной смеси присутствовал также в качестве небольшой примеси (4–8 %) соответствующий норкареновый сульфен (31, 33), являющийся структурным изомером исходного трициклогептанового сульфена (6, 7). Норкарены (31, 33) были отделены от метоксиноркаренов (30а,б) и (32а,б) колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и идентифицированы с образцами, полученными специально при изомеризации трициклогептанов (6, 7) в бензоле в присутствии каталитической добавки  $\text{HClO}_4$ . экзо-

Расположение сульфонильной группы при  $C^7$  в соединениях определяется по константам спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $\alpha$ -H-атома, имеющим величину 5-6 Гц, характерную для *транс*-вициальной КССВ в циклопропанах. Конфигурационное отнесение при  $C^2$  в продуктах (30а,б) и (32а,б) осуществляли на основе сравнительного анализа химических сдвигов  $C^7$  в спектрах ЯМР  $^{13}C$ . При этом относительное смещение сигнала  $C^7$  *эндо*-изомера в сильное поле объясняется нами как результат нормального  $\gamma$ -гоши-эффекта метоксигруппы на атом  $C^7$  вследствие ее стерических взаимодействий с *эндо*-H $^7$ -атомом. Кроме того, мы показали, что величины  $\Delta\delta_{\text{эндо-H}^7}$  могут рассматриваться также как надежный критерий при отнесении конфигурации при  $C^2$  в диастереомерных парах изученной серии и родственных производных.

Полученные данные по составу кислотно-катализируемого метанолиза соединений (6, 7) вполне объяснимы с позиций установившихся представлений о механизме электрофильного присоединения к бициклобутанам. Атака протона осуществляется строго стереонаправлено по узловому атому  $C^1$  (благодаря ориентирующему влиянию сульфо-группы) с образованием бициклобутониевого иона Г, который испытывает далее стереоспецифическую перегруппировку в классический 2-норпинанильный катион Д. Квантово-химическим расчетом в базе 6-31G нами было установлено, что катион Г ( $R = H$ ) является фактически не интермедиатом, а переходным состоянием (ПС) реакции, что обнаруживается по наблюдению одной мнимой частоты матрицы Гессе. Переходное состояние выше по энергии по сравнению с соответствующим норкаранильным катионом Д – истинным интермедиатом реакции.

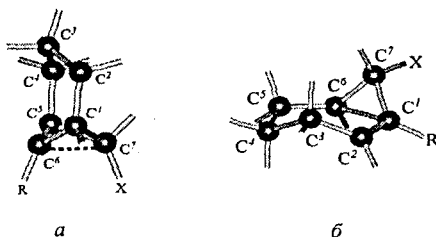


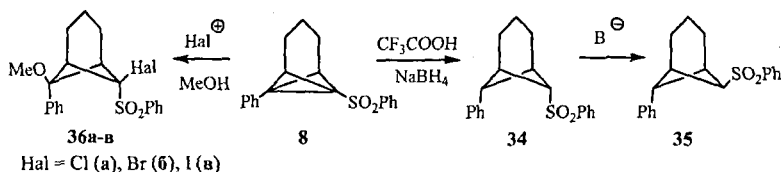
Рис. 2. Пространственное строение бициклобутониевого иона Г (а) и 2-норкаранильных карбокатионов Д (б) по данным квантово-химического расчета.

Наиболее стабильными формами катионов Д во всех случаях оказались структуры с конформацией шестичленного цикла "полукресло", рис. 2, в которых подход нуклеофильного со-реагента к реакционному центру с экваториального и аксиального направления по стерическим причинам должен быть заведомо неравновероятен и более благоприятен для образования *эндо*-аддукта, что соответствует эксперименту.

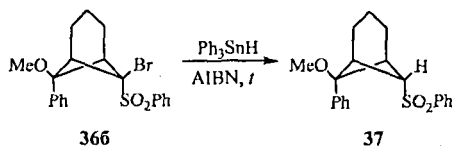
### 2.3. Ионное гидрирование и галогенометоксилирование

#### 7-фенил-1-фенилсульфонилтрициклогептана (8)

Трициклогептан (8) с донорно-акцепторными заместителями в голове моста оказался более удобным, по сравнению с соединениями (6, 7), предшественником сульфонилазамещенных бицикло[3.1.1]гептанов в реакциях ионного присоединения. Его ионное гидрирование в системе  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{NaBH}_4$  при  $-10^\circ\text{C}$  в атмосфере сухого аргона привело к норпинану (34). Как и ожидалось, соединение (8) восстанавливается и при действии  $\text{LiAlH}_4$  (ТГФ,  $0^\circ\text{C}$ ), но при этом получается не норпинан (34), а его более устойчивый эпимер по положению б – соединение (35). Прямым опытом было показано, что при кипячении с *l*-ВуОК в ТГФ превращение сульфона (34) в сульфен (35) происходит практически нацело за 5 ч.

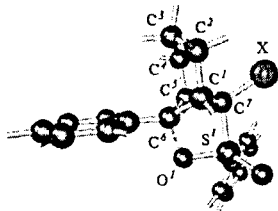


Реакции галогенометоксилирования трициклогептана (8) при  $20^\circ\text{C}$  в сухом метаноле при использовании эквимольных количеств *N*-галоген(хлор, бром, иод)сукцинимидов как источника катиона галогена завершались за трое суток образованием единственного продукта *эндо,син*-присоединения по связи  $\text{C}^1-\text{C}^7$  – норпинана (36а-в). Строение соединений (34–36) установлено методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Конфигурация заместителей у их атома  $\text{C}^6$  следует из известной *эндо*-направленности электрофильной атаки на бициклобутановую систему. Такая атака происходит по атому  $\text{C}^1$  трициклогептана (8) в соответствии с согласованным ориентирующим влиянием фенильного заместителя в положении 7 и фенилсульфонильной группы в положении 1 и предполагает промежуточное образование норпинанильного карбокатиона Е бензильного типа. Конфигурация заместителей у атома  $\text{C}^7$  продуктов определяется по сигналам атомов  $\text{H}^1$  в сильнопольной части спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в области  $\sim 1.5$  м.д., в то время как при противоположной ориентации заместителей сигналы этих атомов, попадающих в область экранирующего влияния *син*-ориентированного фенильного кольца, обнаруживались бы при  $\sim 0.6$  м.д. Для более надежного подтверждения проведенного конфигурационного отнесения один из продуктов – бромид (36б), был превращен при обработке трифенилоловогидридом в эфире в известный норпинан (37), легко образующийся при кислотнo-катализируемом гидротоксигилировании соединения (8).



Химическая корреляция основана на известном из литературы факте, свидетельствующем о том, что гидродегалогенирование  $\alpha$ -галогенсульфонов при действии гидридов олова происходит с сохранением конфигурации заместителей у  $C$ -атома.

Методами *ab initio* квантово-химического расчета было установлено, что наиболее стабильными конформерами катионов **E** в каждом случае оказываются те, у которых один из атомов кислорода сульфо-группы располагается в плоскости  $C^3C^6C^7$ , а фрагмент  $C^3H_2$  наклонен в сторону атома  $C^6$ . Фенильная группа располагается практически перпендикулярно плоскости  $C^3C^6C^7$ , рис. 3. Другим, и наиболее важным, параметром, обнаруживаемым расчетом, является



**Рис. 3.** Пространственное строение 7-сульфонилзамещенных катионов **E** по данным квантово-химических расчетов ( $X = H, Cl, Br, I$ ).

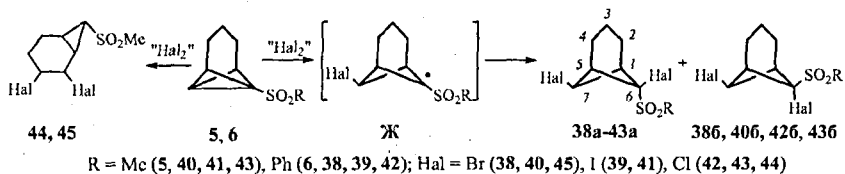
уменьшенное расстояние между атомом  $C^6$  и кислородным атомом сульфониальной группы  $O^1$  (1.538 – 1.564 Å при сумме вандерваальсовых радиусов  $C \cdots O$  3.00 Å), что указывает на существование укороченных внутримолекулярных контактов и ненулевого порядка связей между этими атомами. Поэтому непосредственным предшественником продуктов галогено(гидро)метоксилирования и ионного гидрирования сульфона (**8**) оказываются интермедиаы **E**, для которых подход нуклеофильного со-реагента к реакционному центру возможен только с *син*-направления.

## 2.4. Реакции галогенирования

### 1-сульфонилзамещенных трициклогептанов (5–7, 9, 10)

Мы установили, что трициклогептаны (**5**, **6**) не вступают в реакции галогенометоксилирования, что можно связать со значительной дезактивацией их бициклобутанового кольца акцепторным заместителем к атаке «мягким» электрофилом  $NaI^+$ . Однако эти соединения сравнительно легко реагируют в сухом  $CCl_4$  или эфире при  $0 - 20^\circ C$  с диоксандибромидом, элементарным иодом и дихлоридбензолом (при облучении) с образованием 6,7-дигалогензамещенных норпинанов (**38a,б**, **39a**, **40a,б**, **41a**, **42a,б**, **43a,б**), отвечающих раскрытию центральной связи

C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup>, табл. 2. В реакциях соединения (5) в качестве примесей (~ 7 %) получены также норкарановые дигалогениды (44, 45).

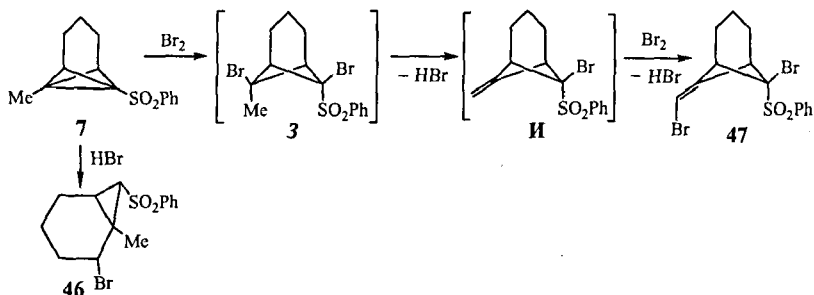


**Таблица 2.** Выход и состав норпинановых продуктов реакций галогенирования сульфонов (5, 6)

Трициклоептан	"Hal <sub>2</sub> " (растворитель)	Продукты реакции	Выход, %	Содержание син- аддукта, %
5	PhICl <sub>2</sub> (CCl <sub>4</sub> )	43a, б	< 50	78
5	Br <sub>2</sub> -диоксан (CCl <sub>4</sub> )	40a, б	70	95
5	I <sub>2</sub> (эфир)	41a	60	~ 100
6	PhICl <sub>2</sub> (CCl <sub>4</sub> )	42a, б	64	89
6	Br <sub>2</sub> -диоксан (CCl <sub>4</sub> )	38a, б	81	75
6	I <sub>2</sub> (эфир)	39a	90	~ 100

Соединения (38a,б, 39a, 40a, 41a, 42a,б, 43a, 44, 45) выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией или кристаллизацией, их строение, так же как и строение норпинанов (406, 436), охарактеризованных в смесях, убедительно подтверждается спектрами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C с учетом данных для модельных соединений, а в некоторых случаях – методами химической корреляции, РСА и хромато-масс-спектрометрии.

Взаимодействие сульфона (7) с диоксандибромидом в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> привело к образованию бромноркарана (46) с примесью непредельного соединения с вероятной структурой метиленбромнорпинана (47).

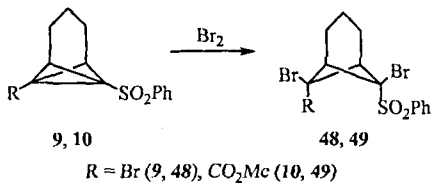




Колоночной хроматографией в индивидуальном состоянии удалось выделить только бромноркаран (46). Строение этого продукта подтверждается спектральными методами. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  осуществляли с использованием техники DEPT. Определить конфигурацию заместителей у атомов  $\text{C}^2$  по имеющимся спектральным характеристикам не представляется возможным. Норпинан (47) изолировать мы не смогли, и он был зафиксирован в смеси с монобромидом (46) по остаточным сигналам в спектрах ЯМР.

Результаты бромирования сульфона (7) мы объясняем следующим образом. Продукт присоединения по центральной связи  $\text{C}^1\text{--C}^7$  – стерически перегруженный тетразамещённый норпинан (3), в условиях опыта испытывает самопроизвольное дегидробромирование, превращаясь в метиленбромнорпинан (И), который вступает далее в реакцию бромирования – дегидробромирования по олефиновой  $\text{C}=\text{C}$  связи, результатом которой и является соединение (47). Высвобождающийся при этом бромоводород присоединяется к трициклогептану (7) по боковой связи  $\text{C}^1\text{--C}^2$ , что приводит к образованию бромноркарана (46). В подтверждение возможности реализации такого пути нами было осуществлено взаимодействие сульфона (7) с газообразным  $\text{HBr}$  в  $\text{CCl}_4$ , которое дало единственный продукт – соединение (46).

Бромирование еще в большей степени дезактивированных к электрофильной атаке 1,7-дизамещённых трициклогептанов (9, 10) элементарным бромом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  (5 – 7 суток) привело к образованию аддуктов (48, 49).



Норпинаны (48, 49) выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией. Строение сульфозфира (49) установлено методом РСА.

Основываясь на регио- и стереохимических результатах галогенирования трициклогептанов (5, 6), мы сделали вывод о радикальном механизме реакций, в которых принимают участие в качестве интермедиатов соответствующие 6-норпинанильные радикалы Ж, образующиеся при строго *эндо*-направленной атаке атома галогена на атом  $\text{C}^7$  субстрата. Соединения (44, 45), как установлено нами, получаются в побочных реакциях катализируемой следами  $\text{NHAl}$  изомеризации сульфона (5) в соответствующий норкарэн и последующего присоединения галогена по связи  $\text{C}=\text{C}$ .

Для выявления возможных причин, определяющих стереоселективность присоединения, была проведена оценка электронного и пространственного строения метилсульфонилзамещённых радикалов Ж с помощью неэмпирического квантово-химического расчета в базе 6-31G.

В качестве наиболее стабильных были оптимизированы две структуры, характеризующиеся *цис*-расположением атомов  $C^3$  и  $C^6$  относительно плоскости  $C^1C^2C^4C^5$ , которые являются по существу инвертомерами, рис. 4. Мы полагаем, что инвертомер Ж', образующийся первоначально при раскрытии бициклубутановой системы, благодаря d-орбитальному эффекту атома серы, относительно медленно переходит в Ж'', хотя он несколько уступает (0.8 – 1.2 ккал/моль) ему по энергии, успевая в значительной степени превратиться в продукт. Кроме того, в инвертомере Ж' метильная группа, расположенная синклиналино по отношению к АО с неспаренным электроном, менее сильно экранирует реакционный центр, чем в инвертомере Ж'', где она располагается синперипланарно относительно связи  $C^6-S$ . Таким образом, подход реагента к реакционному центру норпинанильного радикала более благоприятен со стороны триметиленового мостика, что и объясняет наблюдаемую *син*-стереоселективность галогенирования трициклогептанов (5, 6). Учитывая существенные различия в стерических объемах атомов иода, брома и хлора (вандерваальсовы радиусы 1.97, 1.86, и 1.73 Å соответственно), находит объяснение, почему в реакции иодирования получается единственный продукт.

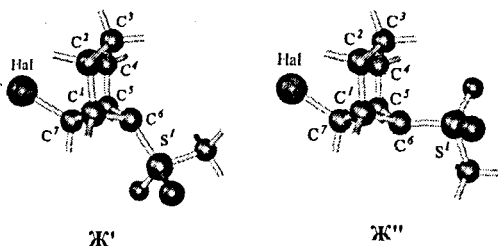


Рис. 4. Пространственное строение инвертомеров 6-метилсульфонилзамещенных радикалов Ж по данным квантово-химического расчета.

Заслуживают более пристального рассмотрения особенности строения дибрида (49). В спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  этого соединения проявляется химическая неэквивалентность протонов  $H^1$  и  $H^5$ , а также углеродных атомов  $C^1$  и  $C^5$ , обусловленная затрудненностью свободного вращения сульфонильной и сложнотерпеноидной групп вокруг простых связей  $C-S$  и  $C-C$ , вызванной существованием донорно-акцепторного взаимодействия между карбонильным  $C$ -атомом и атомом кислорода группы  $SO_2Ph$ . Такое взаимодействие подтверждается данными РСА, фиксирующего укороченные внутримолекулярные контакты между  $C^6$  и  $O^3$  (2.489 Å при сумме ван-дерваальсовых радиусов  $C \cdots O$  3.000 Å), рис. 5. Изучение температурной зависимости спектров ЯМР  $^1H$  соединения (49) в области поглощения протонов  $H^1$  и  $H^5$  в  $DMCO-d_6$  в интервале от 298 до 403 К, рис. 6, позволило установить температуру коалесценции  $T_c = 381$  К, а также рассчитать константу скорости  $k_c = 82.3$  с $^{-1}$  и свободную энергию активации  $\Delta G_c^\ddagger = 80.1$  кДж/моль конформационных переходов, связанных с вращением фенилсульфонильной и метоксикарбонильной групп. Значительная величина  $\Delta G_c^\ddagger$  свидетельствует о прочности несвязных контактов

между атомами  $C^8$  и  $O^1$ , а также о существенных взаимных отталкиваниях других атомных группировок в рассматриваемой стерически перегруженной бициклической структуре.

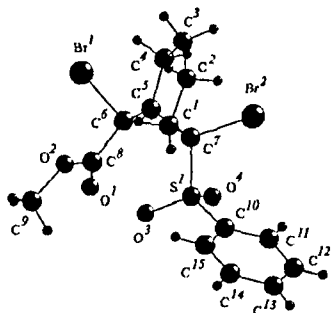


Рис. 5. Перспективный вид молекулы норпинана (49) по данным РСА.

Определенного комментария заслуживает и форма сигналов протонов  $H^1$  и  $H^5$  в спектре ЯМР  $^1H$  соединения (49), снятом при комнатной температуре, рис. 6. Каждый из сигналов представляет дублет триплетов с vicинальной константой спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $J^3 \sim 3.5$  Гц и дальней (согласно W-правилу) КССВ  $J^4 \sim 7.0$  Гц. С учетом найденных РСА значений диэдральных углов  $H^1-C^1-C^2-H^2$  и  $H^4-C^4-C^5-H^5$ , оказывающихся в пределах  $58.4 - 59.0^\circ$ , согласно уравнению Карплуса [ $J = 7 - \cos(\varphi) + 5\cos(2\varphi)$ ], vicинальные

КССВ должны составлять примерно 4.1 Гц, что довольно близко к экспериментально определенным величинам и подтверждает сохранение несвязных взаимодействий в растворе.\*

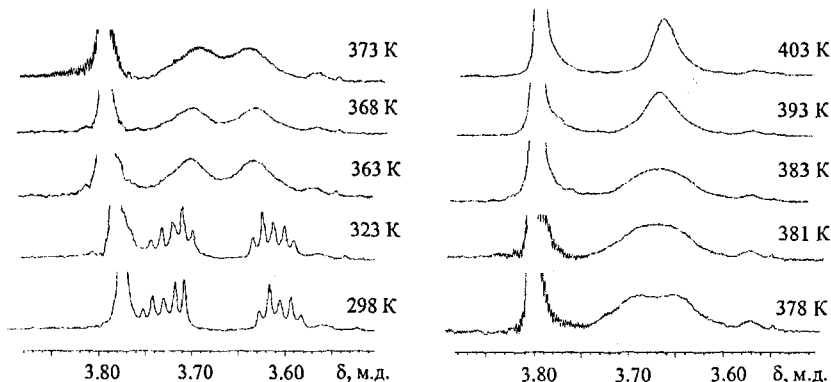


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР  $^1H$  в области поглощения атомов  $H^1$  и  $H^5$  дибромсульфоэфира (49) в  $DMSO-d_6$  при различных температурах.

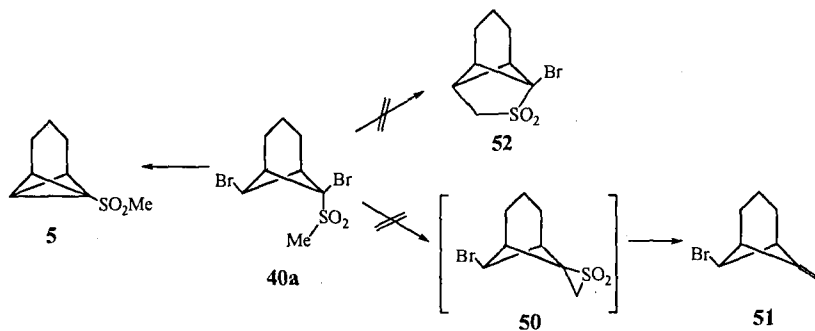
Теоретическое изучение методом DFT с использованием программы «Природа» (функционал PBE, базис L22) пространственного строения соединения (49) позволило определить его

\* Константу скорости конформационного обмена при температуре коалесценции определяли по уравнению  $k_c = \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2} = 2.22 \cdot \Delta\nu_0$ , а свободную энергию активации  $\Delta G_c^\ddagger$  этого процесса – по уравнению Эйринга:  $\Delta G_c^\ddagger = 19.14 \times 10^{-3} T_c [9.97 + \log(T_c/\Delta\nu_0)]$ .

стабильные конформации, в том числе и наиболее выгодную и очень близкую к структуре, определённой PCA, а также найти стационарные точки, отвечающие переходным состояниям, обеспечивающим усреднение сигналов в спектрах ЯМР, энергия которых (~ 71 кДж/моль) хорошо совпадает с экспериментальным значением.\* Исследование процессов перехода с помощью процедуры IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) обнаруживает, что вращение группы SO<sub>2</sub>Ph при повышении температуры не является свободным, а осуществляется по типу маятниковых движений, при которых вблизи карбонильного C-атома оказываются поочередно сульфонильные O-атомы. Барьер же определяется затрудненным свободным вращением группы CO<sub>2</sub>Me.

Строение и конфигурация дигалосульфов (40a, 41a, 43a) представлялись нам вполне благоприятными для осуществления процессов 1,3- или 1,5-дегидрогалогенирования (с участием генерируемого под действием основания на группу SO<sub>2</sub>Me α-карбаниона), ведущих к образованию соответствующих циклических сульфов: (50) [способного далее фрагментировать по реакции Рамберга-Беклунда в известный метилenorпинан (51)] и (52).

Мы изучили поведение дибромид (40a) в присутствии оснований различной силы. Было установлено, что при кипячении в водно-диоксановом растворе NaOH или при действии *трет*-бутилата калия в ТГФ при 0 °С никаких превращений не наблюдается. Дибромид (40a) вступает в реакцию только при нагревании с избытком *трет*-бутилата калия в ДМСО при 70 °С в течение 2 ч. Продуктом превращения оказался трициклопептан (5), образующийся в результате 1,3-дбромирования, в котором генерируемый в растворе диметилкалий выступает в качестве галофильного реагента.



Примеры подобного превращения известны для модельного соединения – 6,7-эндо,син-диоднорпинана.

\* Автор выражает благодарность ст. научному сотруднику Новосибирского института органической химии имени Н.Н. Ворожцова Генаеву А.М. за выполненный квантово-химический расчёт.

## ВЫВОДЫ

1. Присоединение метансульфотиоцианатов к трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептану и 1-монозамещенным трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанам осуществляется по центральной бициклобутановой связи C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> *анти*-селективно с образованием двухкомпонентных смесей аддуктов бицикло[3.1.1]-гептановой структуры с 6-*эндо*-ориентированной сульфонильной группой. *син*-Аддукты незамененного трициклогептана при действии оснований испытывают 1,3-элиминирование тиоциановой кислоты и превращаются в 1-сульфонил-замещенные трициклогептаны. *анти*-Аддукты трициклогептановых субстратов при действии оснований-нуклеофилов различной силы образуют тиоэфиры или дисульфиды норпинанового ряда.

2. Кислотно-катализируемое гидрометоксилирование 7-R-1-трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептил-фенилсульфонов (R = H, Me) приводит к образованию продуктов раскрытия по боковой связи C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> - диастереомерных 7-*экзо*-фенилсульфонил-2-метоксибицикло[4.1.0]гептанов. Сравнение спектральных характеристик диастереомеров выявляет закономерности, позволяющие отнести конфигурацию соединений по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Результаты метанолиза этих и родственных трициклогептанов удовлетворительно интерпретируются с привлечением *ab initio* квантово-химического расчета пространственного и электронного строения катионных интермедиатов реакций.

3. 7-Фенил-1-фенилсульфонилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан при одновременном действии трифторуксусной кислоты и борогидрида натрия подвергается ионному гидрированию с образованием исключительно продукта *эндо,син*-присоединения по центральной бициклобутановой связи C-C норпинановой структуры. Галогенометоксилирование этого субстрата посредством N-галогенсукцинимидов в безводном метаноле также осуществляется по центральной C-C связи в соответствии с согласованным ориентирующим влиянием донорного и акцепторного заместителей в голове моста и является строго *эндо,син*-стереоселективным. Наблюдаемая хемо-, регио- и стереоселективность электрофильного присоединения может быть объяснена с учетом данных *ab initio* квантово-химического расчета электронного и пространственного строения интермедиатов реакций - соответствующих 7-норпинанильных катионов бензильного типа, дополнительно стабилизированных за счет донорно-акцепторного взаимодействия катионного центра с пространственно сближенным O-атомом сульфо-группы, экранирующей подход нуклеофильного со-реагента к нему с *экзо*-направления.

4. Галогенирование 1-сульфонилзамещенных трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептанов элементарным иодом, диоксандибромидом и дихлоридбензолом (при облучении) в инертных растворителях происходит по радикальному механизму по центральной C<sup>1</sup>-C<sup>7</sup> связи с высокой *эндо,син*-селективностью с образованием норпинановых аддуктов.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. *Васин В.А., Кострюков С.Г., Вовод С.Ю., Петров П.С., Разин В.В.* Первый пример ионного гидрирования в ряду бицикло[1.1.0]бутана // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 43, вып. 9. – С. 1322–1323.
2. *Васин В.А., Кострюков С.Г., Вовод С.Ю., Петров П.С., Крючков Ф.А., Разин В.В.* Stereoselective synthesis of substituted bicyclo[3.1.1]heptanes. II. Synthesis of all diastereoisomers of 7-methyl- and 7-phenyl-6-bicyclo[3.1.1]heptylphenylsulfonates from tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane derivatives // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, вып. 3. – С. 333–338.
3. *Васин В.А., Кострюков С.Г., Петров П.С.* Products of the addition of thiocyanates to 1-R-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes and their conversion in the presence of bases-nucleophiles // Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития и практического применения алициклических соединений «ALICYCLE 2004»: Тез. докл., Самара, 1–4 июня 2004. Самара: Изд-во Самарского гос. технич. ун-та, 2004. – С. 202.
4. *Васин В.А., Петров П.С., Кострюков С.Г., Болушева И.Ю., Разин В.В.* On the solvolysis of diastereoisomeric 6-bromo-6-methyl-*cis*-7-sulfonylbicyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes in the presence of silver ions // Materials of the international conference on organic chemistry «Organic Chemistry from Butlerov and Belyusteyna to Modernity». 26–29 June 2006. Saint-Petersburg. – С. 578–579.
5. *Васин В.А., Петров П.С., Чалов П.А.* On the reactions of thiocyanates with styrene and 1-phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane // XVI Russian youth scientific conference «Problems of theoretical and experimental chemistry», dedicated to the 85th anniversary of Professor V.P. Kochergin: Тез. докл., Екатеринбург, 25–28 April 2006. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2006. – С. 236.
6. *Petrov P.S., Vasin V.A., Razin V.V.* Halogenation of 1-sulfonyl substituted tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes // Fifth International Conference on Organic Chemistry for Young Scientists (InterYCOS-2009) “Universities Contribution in the Organic Chemistry Progress”: Abstracts of papers., June 22–25, 2009. Saint-Petersburg, Russia, 2009. – P. 164–165.

Подписано в печать 21.01.10. Объем 1,25 п. л.

Тираж 120 экз. Заказ № 110.

Типография Издательства Мордовского университета  
430005, г. Саранск, ул. Советская, 24