

УДК 547.279+547.313

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СИСТЕМОЙ ТИОБИСАМИН–SOHal<sub>2</sub>

Н.В. Зык, А.Ю. Гаврилова, М.А. Нечаев, О.Б. Бондаренко, Н.С. Зефилов

(кафедра органической химии; e-mail: augava@gmail.com)

Разработан удобный метод синтеза ди(β-галогеналкил)сульфидов на основе взаимодействия непредельных соединений с системой тиобисамин–SOHal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br). Реакция протекает по электрофильному механизму с образованием продуктов *транс*-присоединения. Взаимодействие с алкенами приводит к образованию смеси региоизомерных дивинилсульфидов.

**Ключевые слова:** тиобисамины, тионилгалогениды, алкены, диены, алкины, сульфенилирование.

Ди(β-галогеналкил)сульфиды, являющиеся потенциально биологически активными соединениями [1], можно использовать в качестве полупродуктов в синтезе β-замещенных алкилсульфидов, сульфоксидов и сульфонов. Основным методом получения ди(β-хлоралкил)сульфидов основан на электрофильном присоединении дихлорида серы (дихлорангидрида сульфоксидовой кислоты) к олефинам, однако этот метод неудобен с препаративной точки зрения из-за необходимости работы со свежеполученным SCl<sub>2</sub> [2]. Возможность синтеза ди(β-бромалкил)сульфидов путем прямого присоединения SBr<sub>2</sub> к олефинам не изучена в связи с крайне малой устойчивостью дибромиды серы. Недавно был разработан новый метод синтеза как ди(β-хлоралкил)сульфидов, так и ди(β-бромалкил)сульфидов путем взаимодействия алкенов с тиобисаминами в присутствии оксогалогенидов фосфора [3, 4]. На одном примере была показана возможность использования в этих реакциях в качестве со-реакта хлористого тионила [5].

В рамках наших работ, посвященных возможности активации слабых электрофилов тионилгалогенидами [6, 7], мы изучили взаимодействие алкенов, диенов и алкинов с системами:

тиобисморфолин (ТБМ) – SOHal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br),

тиобиспиперидин (ТБП) – SOHal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br).

Было установлено, что циклогексен, норборнен, циклогексадиен-1,4 и циклооктадиен-1,5 реагируют с

образованием *транс*-ди(β-галогеналкил)сульфидов (схема 1), при этом наилучшие выходы продуктов сульфенгалогенирования достигаются при прибавлении тионилгалогенидов к тиобисамину с последующим добавлением алкена при температуре не выше –40°C (табл. 1).

При использовании в качестве со-реакта хлористого тионила оптимальным является соотношение R<sub>2</sub>NSNR<sub>2</sub>:SOCl<sub>2</sub> = 1:2, а в случае бромистого тионила необходимо использовать эквимольные количества тиобисамина и SOBr<sub>2</sub>, так как использование избытка бромистого тионила приводит к образованию продуктов бромирования алкенов.

Таким образом, на первый взгляд в системах тиобисамин–SOHal<sub>2</sub> генерируются дигалогениды серы (SHal<sub>2</sub>), которые вступают в реакцию с C=C-связью олефинов. Однако в ряде случаев были получены результаты, не согласующиеся с этим предположением. Во-первых, в то время как присоединение SCl<sub>2</sub> к 1,4-циклогексадиену в зависимости от условий реакции приводит к образованию либо 2,5-бис-*эндо*-7-тиабицикло[2.2.1]гептана, либо к полимерному продукту [8], нами были выделены ди(2-галогенциклогекс-4-енил)сульфиды **3a,b** независимо от вариации условий (табл. 1).

Во-вторых, известно, что при взаимодействии дихлорида серы с норборнадиеном образуется единственный продукт атаки электрофилом *эндо*-стороны

Схема 1

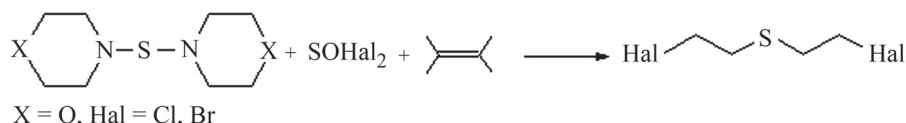

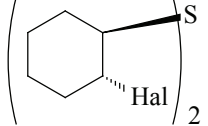
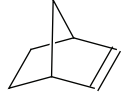
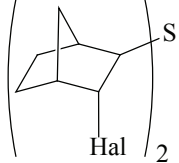
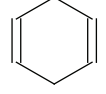
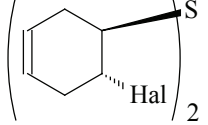
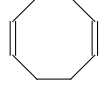
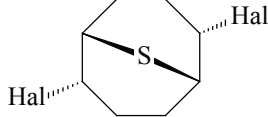


Таблица 1

Продукты взаимодействия циклогексена, норборнена, циклогексадиена-1,4 и циклооктадиена-1,5 с тиобисморфолином (ТБМ) и тиобиспиперидином (ТБП) в присутствии  $\text{SOHal}_2$

Алкен	Формула продукта	$\text{SOHal}_2$	Соотношение реагентов $\text{C}=\text{C}:(\text{R}_2\text{N})_2\text{S}:\text{SOHal}_2$	$(\text{R}_2\text{N})_2\text{S}$	Продукт	Выход, %
		$\text{SOCl}_2$	2:1:2	ТБМ	<b>1a</b>	99 <sup>a</sup>
			2:1:2	ТБП	<b>1a</b>	95 <sup>a</sup>
		$\text{SOBr}_2$	2:1:1	ТБМ	<b>1б</b>	38 <sup>a</sup>
			2:1:1	ТБП	<b>1б</b>	56 <sup>a</sup>
		$\text{SOCl}_2$	2:1:2	ТБМ	<b>2a</b>	97 <sup>b</sup>
			2:1:2	ТБП	<b>2a</b>	99 <sup>b</sup>
		$\text{SOBr}_2$	2:1:1	ТБМ	<b>2б</b>	36 <sup>b</sup>
			2:1:1	ТБП	<b>2б</b>	85 <sup>b</sup>
		$\text{SOCl}_2$	2:1:2	ТБМ	<b>3a</b>	90 <sup>г</sup>
			2:1:2	ТБП	<b>3a</b>	91 <sup>г</sup>
		$\text{SOBr}_2$	2:1:1	ТБМ	<b>3б</b>	59 <sup>г</sup>
			2:1:1	ТБП	<b>3б</b>	60 <sup>г</sup>
		$\text{SOCl}_2$	1:1:2	ТБМ	<b>4a</b>	64
			1:1:2	ТБП	<b>4б</b>	99
		$\text{SOBr}_2$	1:1:1	ТБМ	<b>4a</b>	55
			1:1:1	ТБП	<b>4б</b>	65

Примечание. Соотношение *dl*:*мезо* составляет: <sup>a</sup> 5:4; <sup>b</sup> 3:2; <sup>в</sup> 5:3; <sup>г</sup> соединения **3a** и **3б** получены в виде *dl*- и *мезо*-изомеров, однако определить их соотношение не удалось из-за близости значений сигналов протонов в спектре ЯМР <sup>1</sup>H.

диена – тиациклан **5a** [9]. При взаимодействии норборнадиена с тиобиспиперидином в присутствии тионилхлорида (ТБП: $\text{SOCl}_2 = 1:2$ ) и с тиобисморфолином в присутствии тионилбромид (ТБМ: $\text{SOBr}_2 = 1:1$ ) наряду с тиацикланами **5a,б** было зафиксировано образование продуктов *экзо*-атаки  $\text{C}=\text{C}$ -связи – дисульфидов **6a,б** (табл. 2).

В реакции норборнадиена с тиобиспиперидином в присутствии тионилбромид (ТБП: $\text{SOBr}_2 = 1:1$ ) кроме тиациклана **5б** были выделены *эндо*- и *экзо*-сульфенамиды **7** и **8**, при этом проведение реакции при большом разбавлении реакционной смеси ведет к росту выхода *эндо*-сульфенамида **7** с одновремен-

ным уменьшением выхода продукта **5б** (схема 2). И наоборот, использование двукратного избытка  $\text{SOBr}_2$  позволяет увеличить выход тиациклана **5б** за счет полного исчезновения *эндо*-сульфенамида **7** (табл. 2). При сульфенилировании норборнадиена системой тиобисморфолин: $\text{SOBr}_2 = 1:2$  выход тиациклана также растет, но побочно образуются продукты бромирования норборнадиена.

Учитывая вышеизложенные факты, мы не исключаем возможности образования *in situ* дигалогенидов серы. Тем не менее мы предполагаем, что при взаимодействии алкенов с системами тиобисамин–тионилгалогениды реализуется последовательная активация

Таблица 2

Продукты взаимодействия норборнадиена с тиобисморфолином (ТБМ) и тиобиспиперидином (ТБП) в присутствии SOHal<sub>2</sub>

SOHal <sub>2</sub>	Тиобисамин	соотношение реагентов C=C:(R <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> S:SOHal <sub>2</sub>	Продукты <i>эндо</i> -атаки		Продукты <i>экзо</i> -атаки	
			5	7	6	8
SOCl <sub>2</sub>	ТБМ	1:1:2	100	–	–	–
	ТБП	1:1:2	84	–	15	–
SOBr <sub>2</sub>	ТБМ	1:1:1	34	–	22	–
		1:1:2	67 <sup>a</sup>	–	–	–
	ТБП	1:1:1	56	3	–	31
		1:1:1 <sup>б</sup>	26	36	–	30
		1:1:2	61	–	16	13

<sup>a</sup> Выделены продукты бромирования норборнадиена; <sup>б</sup> реакцию проводили при большом разбавлении.

одной S–N-связи тиобисамина (схема 3): при взаимодействии тиобисамина с тионилгалогенидом образуется аминсульфенгалогенид (I), который вступает в реакцию с алкеном с образованием сульфенамида (II). Последующее взаимодействие сульфенамида (II) с тионилгалогенидом или (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>S(O)Hal (для

случая Hal = Br) приводит к образованию сульфенгалогенида (III), который может либо реагировать с алкеном, давая сульфид (IV), либо превращаться в дисульфид (V) (образованию дисульфида должно способствовать повышение температуры проведения реакции).

Схема 2

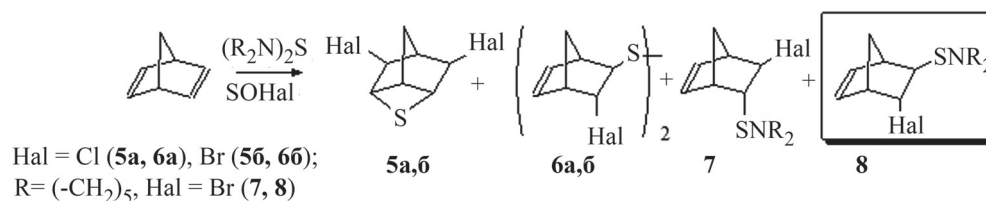
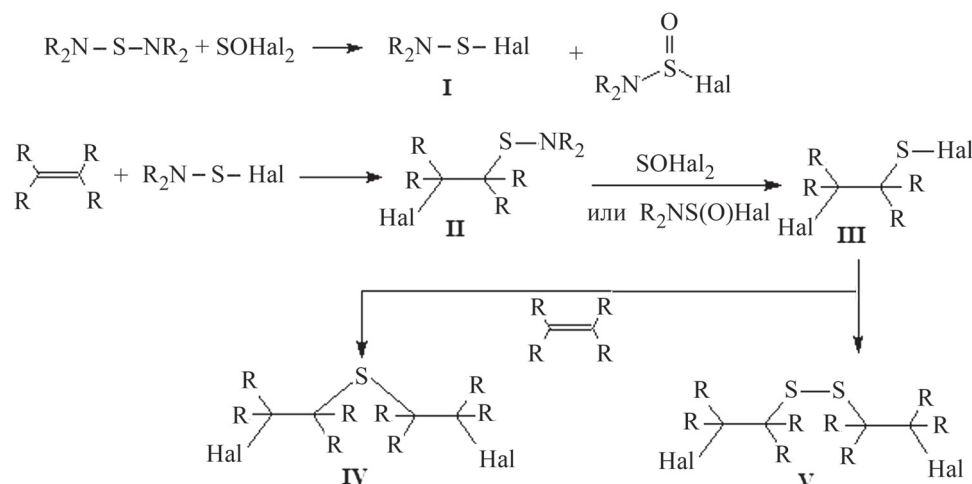


Схема 3



Для подтверждения предложенной нами схемы мы изучили взаимодействие образующихся в результате реакции норборнадиена с морфолиносulfенбромидом смеси изомерных sulfенамидов **9** и **10** (**9:10** = 1:1) с тионилгалогенидами (схема 4). В результате были выделены тиациклан **5б** и дисульфид **6б** (реакция с  $\text{SOBr}_2$ ), тиацикланы **5а**, **5в** и дисульфид **6б** (реакция с  $\text{SOCl}_2$ ).

Очевидно, что тиациклан **5в** образуется из изомера **9**, а дисульфид **6б** является продуктом димеризации sulfенгалогенидов **11а,б**, образующихся из изомера **10** (схема 5).

Тиациклан **5а**, образующийся при реакции sulfенамидов **9**, **10** с тионилхлоридом, является продуктом нуклеофильного замещения брома на хлор под действием  $\text{SOCl}_2$ . Так, при взаимодействии смеси тиацикланов **5в** и **5а** (**5в:5а** = 2,9:1,0) с избытком тионилхлорида было выделено исключительно соединение **5а** (схема 6).

Было найдено, что при взаимодействии норборнена с системой тиобисморфолин- $\text{SOCl}_2$  (1:1) основным продуктом реакции является sulfенамид **12**, что согласуется с постадийной активацией S-N-связей тиобисамина (схема 7).

Схема 4

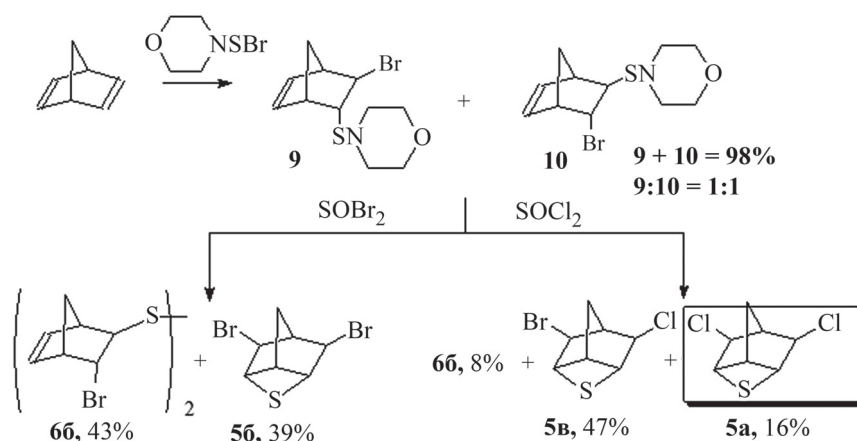
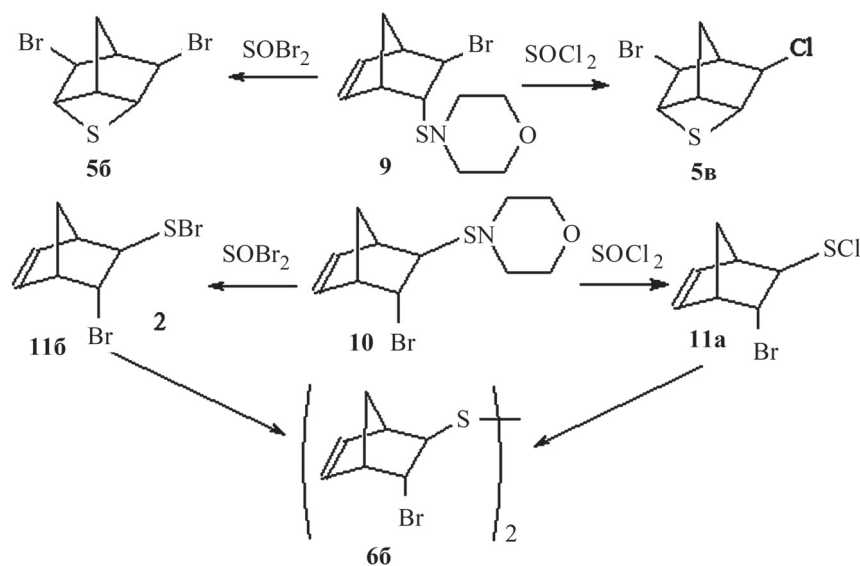
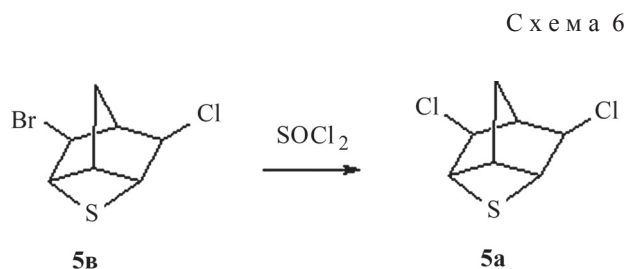


Схема 5

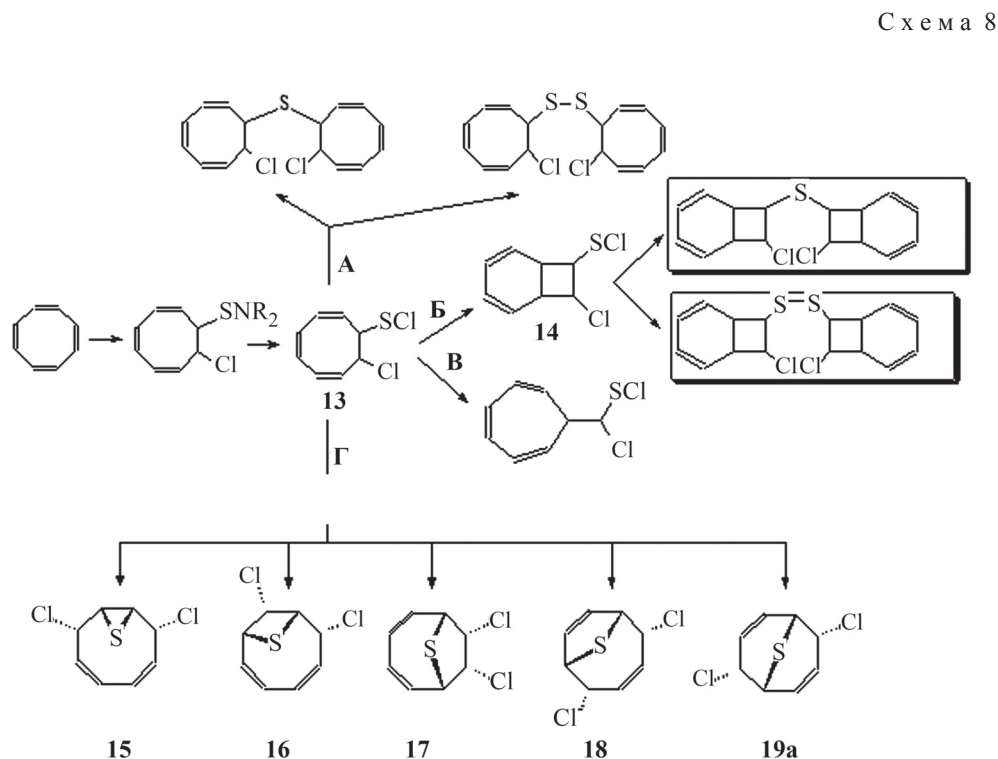
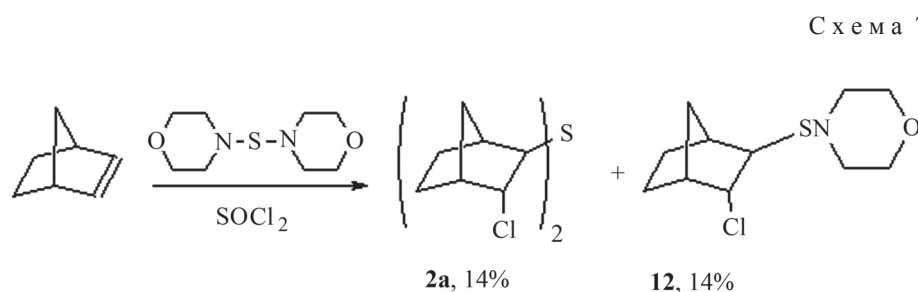




Для расширения модельного ряда и определения границ применимости предложенного нами метода сульфенилирования было изучено взаимодействие тиобисаминов с циклооктатетраеном (ЦОТ) в присутствии  $\text{SOCl}_2$ . Мы предполагали, что образующийся в ходе реакции сульфенхлорид **13** в зависимости от условий может претерпевать следующие превра-

щения: реагировать межмолекулярно с образованием сульфидов (путь А); изомеризоваться с образованием бициклических продуктов (путь Б); перегруппировываться [10, 11] (путь В); вступать во внутримолекулярную AdE-реакцию с образованием изомеров **15–19** (путь Г) (схема 8).

Было найдено, что результат взаимодействия циклооктатетраена с тиобисаминами в присутствии тионилхлорида существенно зависит от времени проведения реакции. Так, при проведении реакции в течение 2 ч мы получили сложную смесь продуктов. Разделить полученные продукты методом колоночной хроматографии не удалось. Исследование реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии показало, что на хроматограмме имеются три пика (один из них сильно уширен).



Каждому пику соответствует масс-спектр, имеющий одинаковую схему распада молекулярного иона, при этом массы и соотношения интенсивности молекулярного иона ( $206 [M]^+$ ) и изотопных ионов ( $208 [M+2]^+$ ,  $210 [M+4]^+$ ) соответствуют соединениям с брутто-формулой  $C_8H_8Cl_2S$  [12]. Тщательный анализ ПМР-спектров реакционных смесей позволил выделить четыре набора сигналов. Один из них состоит из четырех мультиплетов и соответствует симметричной структуре **19a** [13]. В каждом из трех других наборов сигналов присутствуют по 8 мультиплетов протонов, и сигналы трех протонов проявляются в области 3.5–4.9 м.д., что позволяет исключить из рассмотрения триены и симметричные структуры. Таким образом, мы предполагаем, что кроме тиациклана **19a** образуются тиациклан **16** и бициклический сульфенхлорид **14** в виде двух изомеров **a** и **b** (сигналы **14a** и **14b** в ПМР-спектре имеют похожий набор КССВ, которые симбатно уменьшаются при добавлении хлористого тионила) (табл. 3). Следует отметить, что строение изомеров **14a,b** окончательно установлено не было. С одной стороны, определить расположение заместителей

по набору констант КССВ в циклобутане не представляется возможным [14], а с другой стороны, использование специальных методов исследования (например, ЯЭО) для смеси четырех продуктов является некорректным (схема 9).

При проведении реакции в течение 24–48 ч нами был выделен единственный продукт – тиациклан **19a** (табл. 3). Циклооктатетраен (ЦОТ) менее реакционноспособен по сравнению с циклооктадиеном, поэтому оптимальное соотношение субстрата и реагентов в этой реакции – тетраен:тиобисамин: $SOCl_2 = 1:2:4$ . Двукратный избыток реагентов не изменяет соотношения продуктов, однако позволяет достичь 100%-й конверсии ЦОТ.

При использовании в качестве со-реагента тионилбромида образование тиациклана 9-тиа-2,6-бис(дибром)бицикло[3.3.1]нонадиена-2,6 **19b** было зафиксировано в спектре ЯМР  $^1H$  в следовых количествах. Основными продуктами (в зависимости от соотношения тетраен:реагенты) являются бромиды **20**, **21** (схема 10), а также изомерные им бромиды и продукты ароматизации, выделить и идентифицировать которые не удалось (табл. 4).

Схема 9

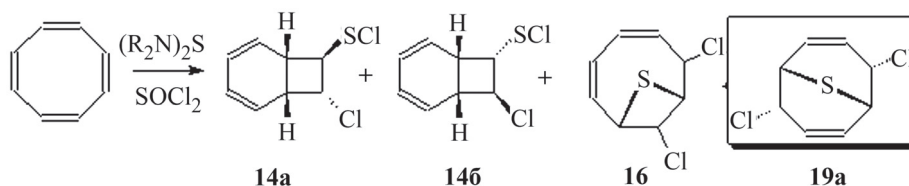


Таблица 3

Продукты взаимодействия ЦОТ с тиобисаминами в присутствии  $SOCl_2$ <sup>a</sup>

Тио-бис-амин	Условия проведения реакции		Выходы продуктов, %		Соотношение продуктов, %			
	соотношение $C=C:(R_2N)_2S:SOCl_2$	Время, ч	ЦОТ	14, 16, 19a	14a,b		16	19a
					основной	минорный		
ТБМ	1:1:2	48	17,0	72	–	–	–	100
	1:2:4	24	–	65	–	–	–	100
ТБП	1:1:2	2	6,0	23	45	13	6	36
	1:1:2	48	5,0	46	18	8	2	72
	1:2:4	2	1,7	64	43	11	11	35
	1:2:4	48	–	70	4	2	4	90

<sup>a</sup> Выходы и соотношение продуктов определяли по данным спектроскопии ЯМР  $^1H$ .

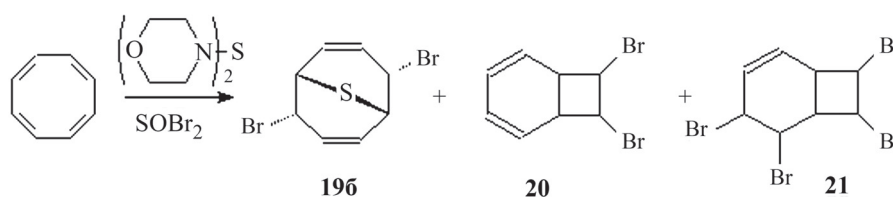
Т а б л и ц а 4

Продукты взаимодействия ЦОТ с тиобисморфолином в присутствии  $\text{SOBr}_2^a$

Условия проведения реакции		Выход продукта, % <sup>б</sup>			
ЦОТ:( $\text{R}_2\text{N}$ ) <sub>2</sub> S: $\text{SOBr}_2$	Время, ч	ЦОТ	<b>196</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
1:1:1	2	7	7	10	–
1:1:1	48	2	9	15	–
1:2:2	48	35	4	2	–
1:2:4	2	–	16	–	63
1:2:4	48	–	12	–	84

<sup>а</sup> Выходы и соотношение продуктов определяли по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ; <sup>б</sup> везде, кроме опыта, где соотношение реагентов = 1:2:4 (время реакции 48 ч), присутствуют неидентифицированные продукты бромирования и продукты ароматизации.

С х е м а 10



Полной конверсии ЦОТ удается достичь только при соотношении тетраен:тиобисамин: $\text{SOBr}_2 = 1:2:4$ , однако в этом случае основным продуктом является тетрабромид **21** (табл. 4). Очевидно, что образование дибромид **20** – результат бромирования ЦОТ, что было подтверждено при проведении реакции этого соединения с эквимольным количеством брома **21** (схема 11):

*Транс*-расположение атомов брома в соединении **20** было доказано проведением эксперимента по ЯЭО. При облучении сигнала  $\text{H}^7\text{CBr}$  ( $\delta$  4.94 м.д.) наблюдается эффект Оверхаузера на протонах  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^6$  ( $\eta = 1\%$ ). При облучении сигнала  $\text{H}^8\text{CBr}$  ( $\delta$  4.65 м.д.) эффект Оверхаузера не наблюдался, что согласуется с представленной выше структурой.

Тетрабромид **21** образуется, вероятно, при бромировании соединения **20**, однако при взаимодействии

ЦОТ с двукратным избытком брома или тионилбромидом была получена сложная смесь продуктов [15, 16].

Таким образом, взаимодействие ЦОТ с тиобисморфолином в присутствии тионилгалогенидов может рассматриваться как препаративный метод синтеза только тиациклана **19a**.

Реакции алкинов (гептина-1 и фенилацетилен) с тиобисморфолином в присутствии тионилхлорида протекают гладко, с хорошими выходами. В результате реакции были выделены дивинилсульфиды. Образование тиранов зафиксировано не было, что согласуется с данными по присоединению дихлорида серы к алкинам [17]. При установлении структуры полученных соединений мы учитывали следующее: во-первых, на первой стадии возможно присоединение электрофильного реагента как по правилу Марковникова, так и против этого правила (при этом соотношение продуктов присоединения зависит как от условий проведения реакции (например, растворителя), так и от реагентов [18]); во-вторых, возможно образование *Z*- и *E*-изомеров. Аналогичная ситуация наблюдается и на второй стадии присоединения уже образовавшегося винилсульфида. В общей сложности число всех возможных изомеров составляет девять. Однако известно, что электрофильное присоединение ди-

С х е м а 11

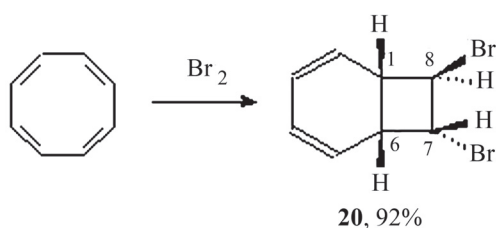
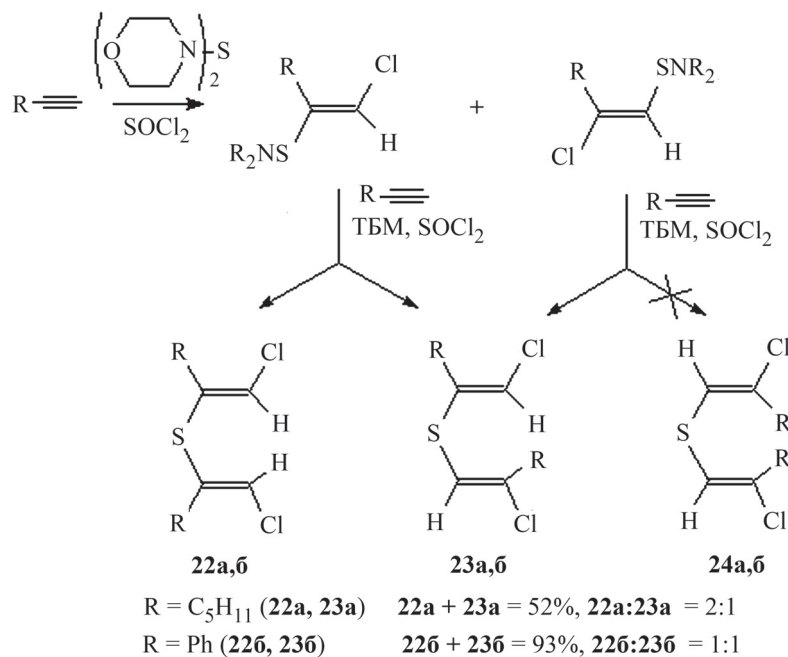


Схема 12



хлорида серы [17], аминсульфенхлоридов [18–21] и сульфенгалогенидов [18, 22] протекает, как правило, с образованием *транс*-продуктов, что позволило нам сократить число возможных изомеров до трех (**22–24**) (схема 12).

Данные о значениях химических сдвигов протонов винилхлоридов и сульфидов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H весьма противоречивы [17, 19–22]. Поэтому для установления строения полученных изомеров мы использовали данные спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. Так, для соединения **23a** химические сдвиги сигналов углеродов SHC= и CHC= составляют соответственно 113.9 и 117.3 м.д., а углеродов SRC= и CIRC= – соответственно 137.4 и 140.0 м.д., т.е. сигналы углеродов, связанных с атомом хлора, сдвинуты в более слабое поле. Сигнал углерода H<sub>2</sub>C–CCl= также находится в более слабом поле по сравнению с сигналом углерода H<sub>2</sub>C–CS=. Структуры **22a** и **24a** имеют ось симметрии, а следовательно, углероды при двойной связи эквивалентны и имеют одинаковые химические сдвиги. При этом химический сдвиг сигналов углеродов XHC= и YRC= составляет 118.6 м.д. и 136.3 м.д., т.е. сопоставление значений химических сдвигов с аналогичными значениями для соединения **23a** позволяет сделать вывод, что X=Cl, а Y=S, что соответствует структуре **22a**. Химический сдвиг сигнала углерода H<sub>2</sub>C–C= также имеет значение, соответствующее сигналу углерода H<sub>2</sub>C–CS=. Таким образом, в ПМР-спектре соединений **22a** и **23a** сигналы протонов HCCl нахо-

дятся в более слабом поле по сравнению с сигналом протона HCS соединения **23a**. Используя полученные результаты для соединений **22a** и **23a**, мы провели отнесение сигналов протонов и углеродов для соединений **22б** и **23б**.

Таким образом, реакция алкенов, диенов и алкинов с тиобисаминами в присутствии тионилгалогенидов является удобным методом синтеза ди(β-галогеналкил)сульфидов.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре «Bruker Avance» (рабочие частоты 400 и 100 МГц соответственно) при 28°C в CDCl<sub>3</sub>. Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно Me<sub>4</sub>Si как внутреннего стандарта. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре «Finnigan MIAT TSQ 7000» при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на закрепленном слое силикагеля (Silufol UV254).

#### Взаимодействие N,N-тиобисаминов с алкенами в присутствии SOHal<sub>2</sub> (общая методика)

К раствору N,N-тиобисаминов в абсолютном хлористом метиле при –40°C в токе сухого аргона при перемешивании медленно добавляли хлористый (или бромистый) тионил в абсолютном хлористом мети-



лене и после повторного охлаждения реакционной смеси до  $-40^{\circ}\text{C}$  медленно прикапывали раствор алкена в абсолютном хлористом метиле. Реакционную смесь перемешивали 1–2 ч, постепенно повышая температуру до комнатной. Раствор пропускали через колонку-фильтр с силикагелем или гидролизовали с последующей экстракцией, растворитель упаривали в вакууме.

Условия проведения реакций и выходы полученных продуктов приведены в табл. 1–4. Данные ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии следующих соединений совпадают с опубликованными ранее: **1,2** [4], **4a** [8], **5** [4], **12** [23], **19a** [13, 24], **21** [16]. Данные ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии соединений **7–10** приведены в табл. 5.

**Ди(2-бромциклогексил)сульфид (*dl*:*мезо* = 5:4) (16).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 23.07, 23.60, 29.71, 30.55, 31.00, 33.40, 34.02 (С каркаса (*dl* и *мезо*)), 50.63 (CS(*dl*)), 51.76 (CS(*мезо*)), 56.87 (CBr(*dl*)), 58.13(CBr(*мезо*)).

**Ди(2-хлорциклогекс-4-енил)сульфид (*dl* и *мезо*) (3a).** Оранжевое маслообразное вещество,  $R_f$  0,78 (элюент – петролейный эфир:этилацетат, 1:3). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.21 м (1H, СН-каркаса) 2.41 м (1H, СН-каркаса), 2.85 м (2H, СН-каркаса), 3.20 м (HCS), 4.25 м (1H, СНCl), 5.55 м (1H, HC=), 5.65 м (1H, HC=). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 29.88, 30.03 ( $\text{C}^5$ ), 32.19, 32.59 ( $\text{C}^2$ ), 45.67, 46.18 (1H, HCS), 58.51, 59.58 (1H, HCCl), 122.99, 123.12 (1H, HC=), 124.03 124.36(1H, HC=). Найдено (%): С (54,80); Н (6,41).  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С (54,75); Н (6,41).

**Ди(2-бромциклогекс-4-енил)сульфид (*dl* и *мезо*) (3б).** Белое кристаллическое вещество.  $T_{\text{пл}} = 69,5^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0,87$ . (элюент – петролейный эфир:этилацетат, 1:3). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.25 м (1H, СН-каркаса) 2.57 м (1H, СН-каркаса), 2.93 м (1H, СН-каркаса), 3.08 м (1H, СН-каркаса), 3.28 м (1H, HCS), 4.39 м (1 H, СНCl), 5.57 м (1H, HC=), 5.65 м (1H, HC=). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 29.88 ( $\text{C}^5$ ), 32.07 ( $\text{C}^2$ ), 45.68, 45,84 (HCS); 50.02, 50.69 (HCBBr) 123.78 (HC=), 122.92, 122.99 (HC=). Найдено (%): С (40,77); Н (4,73).  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С (40,92); Н (4,55).

**2,6-Дихлор-9-гиабицикло[3.3.1]нонан (4a).** Белое кристаллическое вещество.  $T_{\text{пл}} = 100–103^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{пл}}$  лит. [25] = 101–102  $^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.35–2.17 м (6H,  $\text{CH}_2^1\text{CH}_2^5\text{CH}_2^8$ ), 2.67 и 2.70 м (2 H,  $\text{CH}_2^4$ ), 2.86 д.т (HCS,  $J = 3.2$ ,  $J = 4.1$ ), 4.72 д.д.д (2 H,  $\text{CHCl}$   $J = 3.6$ ,  $J = 7.4$   $J = 10.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 28.30 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^8$ ), 32.60 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^5$ ), 37.30 (CS), 62.50 (CCl).

**2,6-Дибром-9-гиабицикло[3.3.1]нонан (4б).** Светло-желтое кристаллическое вещество.  $T_{\text{пл}} = 137–138^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{пл}}$  лит. [25] = 134.5–135.5  $^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.25–2.45 м (4 H,  $\text{CH}_2^4$ ,  $\text{CH}_2^8$ ), 2.56 м (4H,  $\text{CH}_2^1\text{CH}_2^5$ ), 2.97 м (HCS), 4.95 м (2 H, CHBr). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 30.50 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^8$ ), 33.60 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^5$ ), 37.70 (CS), 56.50 (CBr). Найдено (%): С (31,98), Н (4,22).  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С (32,02), Н (4,00).

**2,6-Ди-экзо-хлор-8-гиатрицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептан (5a).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 35.9 ( $\text{C}^7$ ); 48.5 (CS); 50.4 ( $\text{C}^1$ ); 56.5 ( $\text{C}^4$ ); 64.3 (CCl). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 198 (5)  $[\text{M}+4]^+$ , 196 (24)  $[\text{M}+2]^+$ , 194 (36)  $[\text{M}]^+$ , 161 (36), 159 (100), 125 (24), 123 (18), 100 (40).

**2,6-Ди-экзо-бром-8-гиатрицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептан (5б).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 37.5 ( $\text{C}^7$ ); 48.0 (CS); 50.8 ( $\text{C}^1$ ); 54.6 (CBr); 57.0 ( $\text{C}^4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 286 (25)  $[\text{M}+4]^+$ , 284 (34)  $[\text{M}+2]^+$ , 282 (26)  $[\text{M}]^+$ , 205 (97), 203 (100), 171 (13), 169 (12), 124 (48), 123 (44).

**Ди(эндо-3-хлорбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экзо-2-ил)дисульфид (6a).** Соединение в индивидуальном виде не выделялось, его образование зафиксировано по характерным сигналам олефиновых протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 6.21 д.д (1H, HC=,  $J = 5.4$ ,  $J = 2.9$ ), 6.37 д.д (1H, HC=,  $J = 5.4$ ,  $J = 3.2$ ) и данным масс-спектрометрии: масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 322 (0.7)  $[\text{M}+4]^+$ , 320 (2.8)  $[\text{M}+2]^+$ , 318 (3.6)  $[\text{M}]^+$ , 285 (0.5), 283 (1.8), 159 (10.7), 127 (10.0), 91 (100).

**Ди(эндо-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экзо-2-ил)дисульфид (смесь *dl*:*мезо*=5:4) (6б).**  $R_f = 0,70$  (элюент петролейный эфир – этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.70 м (2H, *анти*- $\text{H}^7$  (*dl* и *мезо*)), 1.85 д (1H, *син*- $\text{H}^7$  (*мезо*),  $J = 9.5$ ), 1.88 д (1H, *син*- $\text{H}^7$  (*dl*),  $J = 9.4$ ), 2.97 м (1H,  $\text{H}^1$  (*dl*)), 3.00 м (1H,  $\text{H}^1$  (*мезо*)), 3.07 т (1H,  $\text{H}^4$  (*мезо*),  $J = 3.0$ ), 3.11 т (1H,  $\text{H}^4$  (*dl*),  $J = 3.0$ ), 3.25 уш.с (2H, (*мезо* и *dl*)), 4.20 т (1H, HCBBr (*мезо*),  $J = 3.4$ ), 4.30 т (1H, HCBBr (*dl*),  $J = 3.4$ ), 6.22 д.д (2H,  $\text{H}^5$  (*dl* и *мезо*),  $J = 5.7$ ,  $J = 2.9$ ), 6.39 д.д (1H,  $\text{H}^6$  (*dl*),  $J = 5.7$ ,  $J = 3.0$ ), 6.40 д.д (1H,  $\text{H}^6$  (*мезо*),  $J = 5.7$ ,  $J = 3.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 45.6 ( $\text{C}^7$ ), 48.5, 48.6 ( $\text{C}^4$ ), 49.9 ( $\text{C}^1$ ), 54.1, 54.5 (CS), 59.2, 59.5(CBr), 136.7, 136.8, 136.9, 137.0 (C=C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 410 (6)  $[\text{M}+4]^+$ , 408 (10)  $[\text{M}+2]^+$ , 406 (6)  $[\text{M}]^+$ , 329 (34), 327 (30), 205 (28), 203 (28), 173 (16), 171 (20), 124 (28), 123 (84), 91 (100).

**Смесь N-(эндо-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экзо-2-илтио)пиперидина (7) и N-(экзо-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-илтио)пиперидина (8).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) соединение 7:

Таблица 5

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов 7–10

Продукт	НСНал	НСС	Н(1)	Н(4)	Н(5)	Н(6)	анти-Н(7)	син-Н(7)	NR <sub>2</sub>
<b>7<sup>a</sup></b>	4.10 т ( $J=3.4$ )	3.18 <sup>b</sup> уш.с	2.80 уш.с	3.00 <sup>b</sup>	6.19 д.д. ( $J=5.7$ , $J=2.9$ )	6.37 д.д. ( $J=5.7$ , $J=3.1$ )	1.67 д ( $J=$ 9.3)	1.62 <sup>f</sup>	1.40 м (2H), 1.60 <sup>g</sup> м (4H) 3.00 <sup>b</sup> м (4H, H <sub>2</sub> CN)
<b>8<sup>a</sup></b>	3.75 т ( $J=3.1$ )	3.60 т ( $J=2.5$ )	3.00 <sup>г</sup>	3.18 <sup>b</sup> м	6.10 д.д. ( $J=5.7$ , $J=3.2$ )	6.24 д.д. ( $J=5.7$ , $J=2.7$ )	2.07 д ( $J=$ 9.0)	1.76 д.кв ( $J=9.0$ , $J=1.9$ )	3.00 <sup>л</sup> м (4H, NCH <sub>2</sub> ) 3.67 м (4H, OCH <sub>2</sub> )
<b>9<sup>a</sup></b>	4.07 т ( $J=3.4$ )	3.02 <sup>д</sup>	2.80 м	3.18 м	6.19 д.д. ( $J=5.7$ , $J=2.7$ )	6.37 д.д. ( $J=5.7$ , $J=3.0$ )	1.67 д ( $J=$ 9.3)	1.61 д.д.д ( $J=9.3$ , $J=2.5$ , $J=1.9$ )	
<b>10<sup>a</sup></b>	3.75 т ( $J=3.1$ )	3.59 т ( $J=2.7$ )	3.02 <sup>д</sup>	3.16 м	6.12 д.д. ( $J=5.7$ , $J=3.2$ )	6.22 д.д. ( $J=5.7$ , $J=2.7$ )	2.08 д ( $J=$ 9.2)	1.78 д.д.д ( $J=9.2$ , $J=2.1$ , $J=1.8$ )	
<b>7<sup>c</sup></b>	4.07 т ( $J=3.4$ )	3.16 т ( $J=3.0$ )	2.68 уш.с	*	6.15 <sup>з</sup> м		1.55 д ( $J=$ 9.2)	1.40 д.кв ( $J=9.2$ , $J=2.1$ )	1.21 м (2H), 1.47 м (4H) 3.01 м (4H, H <sub>2</sub> CN)
<b>8<sup>c</sup></b>	3.81 т ( $J=3.1$ )	3.63 т ( $J=2.3$ )	2.75 уш.с	*	5.72 д.д. ( $J=5.2$ , $J=3.2$ )	6.15 <sup>з</sup>	2.05 д ( $J=$ 9.1)	1.58 д.кв ( $J=9.1$ , $J=1.4$ )	
<b>9<sup>и</sup></b>	4.00 т ( $J=3.3$ )	2.99 т ( $J=2.7$ )	2.69 уш.с	3.02 <sup>к</sup> уш.с	6.13 <sup>и</sup> д.д. ( $J=$ 5.5, $J=2.6$ )	6.24 д.д. ( $J=5.5$ , $J=3.1$ )	1.56 д ( $J=$ 9.3)	1.49 д.д ( $J=9.3$ , $J=1.6$ )	2.91 м (4H, NCH <sub>2</sub> ) 3.55 <sup>м</sup> т (4H, OCH <sub>2</sub> , $J=4.5$ )
<b>10<sup>и</sup></b>	3.69 т ( $J=2.9$ )	3.52 <sup>м</sup>	2.83 уш.с	3.02 <sup>к</sup> уш.с	5.93 д.д. ( $J=5.3$ , $J=3.1$ )	6.13 <sup>и</sup>	2.01 д ( $J=$ 9.1)	1.66 д.д ( $J=9.0$ , $J=1.4$ )	

<sup>a</sup> Растворитель CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> сигналы перекрываются; <sup>г</sup> сигналы перекрываются; <sup>д</sup> сигналы перекрываются; <sup>л</sup> сигналы перекрываются; <sup>з</sup> сигналы перекрываются; <sup>и</sup> растворитель CDCl<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 3:2; <sup>ж</sup> сигналы лежат в области 2.94–3.07 м.д. и перекрываются с сигналом NCH<sub>2</sub>-группы; <sup>з</sup> сигналы перекрываются; <sup>и</sup> растворитель C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; <sup>к</sup> сигналы перекрываются; <sup>м</sup> сигналы перекрываются; <sup>н</sup> сигналы перекрываются.

22.7, 26.7 (CH<sub>2</sub> пиперидина), 45.8 (C<sup>7</sup>), 48.6, 49.3 (C<sup>4</sup> и C<sup>1</sup>), 52.9 (CS), 55.8 (CBr), 58.6 (NCH<sub>2</sub>), 135.7, 137.0 (C=C). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.) соединение **8**: 23.1, 27.3 (CH<sub>2</sub> пиперидина), 47.4 (C<sup>7</sup>), 48.1, 52.6 (C<sup>4</sup> и C<sup>1</sup>), 54.1 (CS), 57.2 (CBr), 58.5 (NCH<sub>2</sub>), 134.8, 136.9 (C=C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %), соединение **7**: 289 (24) [M+2]<sup>+</sup>, 287 (24) [M]<sup>+</sup>, 223 (14). 221 (14), 208 (100), 142 (33), 123 (68), 90 (50). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %), соединение **8**: 289 (12) [M+2]<sup>+</sup>, 287 (12) [M]<sup>+</sup>, 223 (24). 221 (24), 208 (100), 142 (38), 122 (44), 90 (34).

**8-Хлорбицикло[4.2.0]окта-2,4-диен-7-сульфенхлорид (14)**. Зафиксирован в смеси с триацкланом **16** методом ЯМР в виде двух изомеров. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц) основного изомера: 3.62 д.д.д.д (1H, HC<sup>1</sup> или HC<sup>6</sup>, *J* = 8.7, *J* = 7.6, *J* = 3.1, *J* = 1.1), 4.03 м (1H, HC<sup>1</sup> или HC<sup>6</sup>), 4.72 т (1H, HCS, *J* = 4.5), 5.60 д.д.д (1H, HC=, *J* = 11.0, *J* = 4.4, *J* = 1.8), 5.77 д.д (1H, HCCl, *J* = 3.5, *J* = 0.8), 5.97 д.д.д (1H, HC=, *J* = 11.0, *J* = 8.6, *J* = 1.0), 6.43 т (1H, HC=, *J* = 8.4), 6.56 д.д (1H, HC=, *J* = 8.8, *J* = 8.0). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц) минорного изомера: 3.55 (1H, HC<sup>1</sup> или HC<sup>6</sup>, перекрывается с сигналом основного изомера), 3.95 м (1H, HC<sup>1</sup> или HC<sup>6</sup>), 4.92 т.д (1H, HCS, *J* = 5.3, *J* = 1.0), 5.45 д (1H, HCCl, *J* = 4.1), 5.79 д.д.д (1H, HC=, *J* = 11.2, *J* = 4.4, *J* = 1.9), 6.05 д.д.д (1H, HC=, *J* = 11.5, *J* = 8.1, *J* = 1.7), 6.33 д.д.д (1H, HC=, *J* = 8.9, *J* = 7.3, *J* = 0.8), 6.43 д.д.д (1H, HC=, *J* = 9.0, *J* = 8.3, *J* = 1.1). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.) основного изомера: 42.3, 43.6 (C<sup>1</sup> и C<sup>6</sup>), 59.0 (CS), 68.6 (CCl), 127.6, 128.6, 130.9, 135.2 (C=C). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.) минорного изомера: 41.7, 44.8 (C<sup>1</sup> и C<sup>6</sup>), 67.4 (CCl), 129.1, 130.7, 136.4 (C=C), сигнал CS и сигнал одного углерода при двойной связи перекрываются с сигналами соединений **14** (основной изомер) и **16**. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 210 (1.0) [M+4]<sup>+</sup>, 208 (5.7) [M+2]<sup>+</sup>, 206 (8.1) [M]<sup>+</sup>, 173 (13.3), 171 (33.2), 135 (38.9), 125 (14.4), 91 (100).

**2,9-Дихлор-8-триабицикло[5.1.1]нона-3,5-диен (16)**. Выделен в смеси с соединением **19а**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц) соединения **16**: 3.95 м (2H), 4.39 д.д.д (1H, *J* = 4.8, *J* = 1.2, *J* = 0.9) (сигналы HCS и HCCl), 5.06 д.кв (1H, HC<sup>2</sup>Cl, *J* = 4.9, *J* = 1.8), 5.76 д.д (1H, HC<sup>3</sup> или HC<sup>6</sup>, *J* = 10.5, *J* = 2), 6.02 д.д (1H, HC<sup>3</sup> или HC<sup>6</sup>, *J* = 10.5, *J* = 4.9), 6.43 д.д.д (1H, HC<sup>4</sup> или HC<sup>5</sup>, *J* = 10.4, *J* = 6.5, *J* = 2.0), 6.32 д.д.д (1H, HC<sup>4</sup> или HC<sup>5</sup>, *J* = 10.5, *J* = 6.7, *J* = 1.2). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 210 (2.2) [M+4]<sup>+</sup>, 208 (13.0) [M+2]<sup>+</sup>, 206 (19.1) [M]<sup>+</sup>, 173 (37.6), 171 (100), 135 (76.1), 97 (31.0), 91 (63.2).

**2,6-Дихлор-9-триабицикло[3.3.1]нонадиен-3,7 (19а)**. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 3.50 т (2H, HCS,

*J* = 5.7), 5.15 м (2H, HCCl), 5.92 д (2H, HC<sup>3</sup>, HC<sup>7</sup>, *J* = 10.9), 6.25 д.д.д (2H, HC<sup>4</sup>, HC<sup>8</sup>, *J* = 10.9, *J* = 6.0, *J* = 1.8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 35.91 (CS), 58.89 (CCl), 127.92 (C<sup>3</sup>, C<sup>7</sup>), 130.79 (C<sup>4</sup>, C<sup>8</sup>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 210 (2.5) [M+4]<sup>+</sup>, 208 (13.8) [M+2]<sup>+</sup>, 206 (19.9) [M]<sup>+</sup>, 173 (28.6), 171 (75.1), 135 (79.7), 97 (100), 91 (59.4).

**2,6-Дибром-9-триабицикло[3.3.1]нонадиен-3,7 (19б)**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 3.53 т (2H, HCS, *J* = 5.7), 5.28 м (2H, HCCl), 6.07 д.д (2H, HC<sup>3</sup>, HC<sup>7</sup>, *J* = 10.5, *J* = 1.1), 6.27 д.д.д (2H, HC<sup>4</sup>, HC<sup>8</sup>, *J* = 10.5, *J* = 6.1, *J* = 1.8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 35.90 (CS), 49.61 (CBr), 129.01 (C<sup>3</sup>, C<sup>7</sup>), 131.01 (C<sup>4</sup>, C<sup>8</sup>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 298 (4.6) [M+4]<sup>+</sup>, 296 (9.0) [M+2]<sup>+</sup>, 294 (4.6) [M]<sup>+</sup>, 217 (51.8), 215 (52.2), 136 (57.3), 135 (100), 97 (33.0), 91 (64.1).

**Транс-7,8-дибромбицикло[4.2.0]окта-2,4-диен (20)**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 3.20 д.д.д.д (1H, HC<sup>1</sup>, *J*<sub>1,6</sub> = 10.7, *J*<sub>1,8</sub> = 8.4, *J*<sub>1,2</sub> = 5.9, *J* = 1.5), 3.66 м (1H, HC<sup>6</sup>), 4.65 т.д (1H, HC<sup>8</sup>, *J*<sub>8,1</sub> ≈ *J*<sub>8,7</sub> = 8.4, *J*<sub>8,6</sub> = 1.2), 4.94 т ((1H, HC<sup>7</sup>, *J*<sub>7,6</sub> ≈ *J*<sub>7,8</sub> = 8.4), 5.66–5.73 м (2H, HC<sup>2</sup>, HC<sup>5</sup>), 5.91 д.д (1H, HC<sup>3</sup>, *J*<sub>3,2</sub> = 9.3, *J*<sub>3,4</sub> = 5.6), 6.05 д.д.д.д (1H, HC<sup>4</sup>, *J*<sub>4,5</sub> = 10.3, *J*<sub>4,3</sub> = 5.6, *J*<sub>4,6</sub> = 2.0, *J* = 1.0). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 2.66 д.д.д (1H, HC<sup>1</sup>, *J* = 11.0, *J* = 8.4, *J* = 5.7), 2.94 м (1H, HC<sup>6</sup>), 4.50 т ((1H, HC<sup>7</sup>, *J* = 8.5), 4.5 т.д (1H, HC<sup>8</sup>, *J* = 8.4, *J* = 1.0), 5.32 д.д.д (1H, HC<sup>3</sup>, *J* = 9.7, *J* = 5.6, *J* = 1.0), 5.49–5.56 м (2H, HC<sup>2</sup>, HC<sup>5</sup>), 5.70 д.д.д (1H, HC<sup>4</sup>, *J* = 10.2, *J* = 5.9, *J* = 2.0). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 42.64, 40.36 (C<sup>1</sup>, C<sup>6</sup>), 55.17, 58.40 (CBr), 122.26, 123.79, 124.46, 125.58 (C=C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 266 (0.4) [M+4]<sup>+</sup>, 264 (0.9) [M+2]<sup>+</sup>, 262 (0.5) [M]<sup>+</sup>, 185 (7.5), 183 (7.4), 104 (40.3), 103 (19.1), 78 (100), 77 (16.0). Найдено (%): C 36.20; H 3.25. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Вычислено (%): C 36.40; H 3.05.

**4,5,7,8-Тетрабромбицикло[4.2.0]окта-2-ен (21)**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 3.27 т.д.д.д (1H, HC<sup>6</sup>, *J*<sub>6,1</sub> = *J*<sub>6,7</sub> = 9.0, *J*<sub>6,5</sub> = 2.6, *J* = 1.6, *J* = 0.9), 3.48 м (1H, HC<sup>1</sup>), 4.66 д.д (1H, HC<sup>8</sup>, *J*<sub>8,1</sub> = 8.5, *J*<sub>8,7</sub> = 8.3), 4.85 д.д (1H, HC<sup>5</sup>, *J*<sub>5,6</sub> = 2.6, *J* = 1.3), 5.09 м (1H, HC<sup>4</sup>), 5.15 д.д.д (1H, HC<sup>7</sup>, *J*<sub>7,6</sub> = 9.0, *J*<sub>7,8</sub> = 8.3, *J* = 1.0), 6.05 д.д (1H, HC<sup>2</sup>, *J*<sub>2,3</sub> = 10.3, *J*<sub>2,1</sub> = 3.8), 6.16 д.д.т (1H, HC<sup>3</sup>, *J*<sub>3,2</sub> = 10.3, *J*<sub>3,4</sub> = 5.0, *J* = 1.3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 36.28, 43.67, 44.06, 48 10, 48 80, 49.87 (C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>7</sup>, C<sup>8</sup>), 125.48, 128.24 (C=C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 347 (3.6) [M+6-Br]<sup>+</sup>, 345 (11.3) [M+4-Br]<sup>+</sup>, 343 (11.9) [M+2-Br]<sup>+</sup>, 341 (3.7) [M-Br]<sup>+</sup>, 265 (37.2), 263 (71.9), 261 (39.3), 184 (60.2), 182 (59.8), 159 (32.8), 157 (35.5), 104 (57.5), 103 (55.4), 78 (100), 77 (83.5).

**Смесь ди((Е)-1-хлоргепт-1-ен-2-ил)сульфида (22а) и ((Е)-1-хлоргепт-1-ен-2-ил)((Е)-2-хлор-**

**гепт-1-енил)сульфида (23a).** В результате реакции 0,53 г (2,6 ммоль) N,N-тиобисморфолина, 0,62 г (5,2 ммоль) хлористого тионила и 0,50 г (5,2 ммоль) гептина-1 после хроматографирования на колонке (этилацетат-петролейный эфир 1:10) получили 0,40 г (52%) смеси **22a** и **23a** (**22a**:**23a** = 2:1) в виде желтой жидкости.  $R_f = 0,94$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц) смеси соединений **22a** и **23a**\*: 0,94 м (6H,  $\text{CH}_3$  (изомер **22a**) + 6H,  $\text{CH}_3$  (изомер **23a**)), 1,35 м (8H,  $4\text{H}^4$ ,  $4\text{H}^5$  (изомер **22a**) + 8H,  $4\text{H}^4$ ,  $4\text{H}^5$  (изомер **23a**)), 1,50–1,65 м ( $4\text{H}$ ,  $4\text{H}^3$  (изомер **22a**) +  $4\text{H}$ ,  $4\text{H}^3$  (изомер **23a**)) 2,35 т ( $4\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CS}$  (изомер **22a**),  $J = 7,6$ ), 2,41 т ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CS}$  (изомер **23a**),  $J = 7,6$ ), 2,56 т ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CCl}$  (изомер **23a**),  $J = 7,4$ ), 5,98 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{HCS}$  (изомер **23a**)), 6,11 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{HCCl}$  (изомер **23a**)), 6,23 с ( $2\text{H}$ ,  $\text{HCCl}$  (изомер **22a**)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 14,01 ( $\text{CH}_3$  (изомеры **22a**, **23a**)), 22,45 ( $\text{C}^6$  (изомеры **22a**, **23a**)), 26,79 ( $\text{C}^5$  (радикал  $\text{R}-\text{CCl}=\text{}$  изомера **23a**)), 26,87 ( $\text{C}^5$  (радикал  $\text{R}-\text{CS}=\text{}$  изомеров **22a**, **23a**)), 30,76 ( $\text{C}^4$  (радикал  $\text{R}-\text{CCl}=\text{}$  изомера **23a**)), 31,10 ( $\text{C}^4$  (радикал  $\text{R}-\text{CS}=\text{}$  изомеров **22a**, **23a**)), 31,20 ( $\text{CH}_2\text{CS}$  (изомер **22a**)), 31,69 ( $\text{CH}_2\text{CS}$  (изомер **23a**)), 34,84 ( $\text{CH}_2\text{CCl}$  (изомер **23a**)), 113,87 ( $\text{CHS}$ , (изомер **23a**)), 117,34 ( $\text{CHCl}$ , (изомер **23a**)), 118,61 ( $\text{CHCl}$ , (изомер **22a**)), 136,26 ( $=\text{C}-\text{S}$ , (изомер **22a**)), 137,42 ( $\text{RCS}$ , (изомер **23a**)), 139,77 ( $\text{RCCl}$ , (изомер **23a**)). Найдено (%): C 56,75; H 8,26.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}$ . Вычислено (%): C 56,93; H 8,13. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 296 (12,9)  $[\text{M}]^+$ , 261 (46,2)  $[\text{M}+2-\text{Cl}]^+$ , 260 (29,0)  $[\text{M}+1-\text{Cl}]^+$ , 259 (100)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 223 (6,4)  $[\text{M}-2\text{Cl}]$ , 203 (34,4), 95 (61,3), 71 (79,6). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 296 (9,7)  $[\text{M}]^+$ , 259 (46,2)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 223 (7,5)  $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ , 203 (215), 95 (38,7), 71 (100).

**Смесь ди((E)-2-хлор-1-фенилэтинил)сульфида (22b) и ((E)-2-хлор-1-фенилэтинил)((E)-2-хлор-2-фенилэтинил)сульфида (23b).** В результате реакции 0,51 г (2,5 ммоль) N,N-тиобисморфолина, 0,58 г (4,9 ммоль) хлористого тионила и 0,50 г (4,9 ммоль) фенилацетилена после хроматографирования на колонке (этилацетат-петролейный эфир 1:10) получили 0,70 г (93%) смеси **22b** и **23b** (**22b**: **23b** = 1:1) в виде светло-коричневой жидкости.  $R_f = 0,89$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц) смеси соединений **22b** и **23b**: 6,33 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{HCS}$  (соединение **23b**)); 6,55 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{HCCl}$  (соединение **23b**)), 6,56 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{HCCl}$  (соединение **22b**)) 7,22–7,54 (24H аром). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 116,66 ( $\text{CS}$  соединения **23b**), 118,72, 120,98 ( $\text{CHCl}$  (соединений **22b** и **23b**)), 122,03, 128,25, 128,42, 128,50, 128,66, 128,72, 128,81, 128,88, 129,35,

129,46, 129,75, 129,90 ( $\text{C}$  аром), 134,55, 134,66, 135,91, 136,04, 136,12, 136,66 ( $\text{C}^2\text{Cl}$  (соединение **23b**),  $\text{C}$  аром. ( $\text{C}^1$ ),  $\text{C}^2\text{S}$  (соединений **22b** и **23b**)). Найдено (%): C (62,47); H (4,03).  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}$ . Вычислено (%): C (65,52); H (3,91). В хромато-масс-спектре присутствуют четыре пика. Основные соединения: масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 273 (26,9)  $[\text{M}+2-\text{Cl}]^+$ , 272 (18,3)  $[\text{M}+1-\text{Cl}]^+$ , 271 (79,6)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 236 (100)  $[\text{M}-2\text{Cl}]$ , 203 (5,4)  $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{SH}]$ , 134 (23,7), 121 (18,3), 102 (82,8); масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 308 (3,9)  $[\text{M}+2]^+$ , 307 (2,2)  $[\text{M}+1]^+$ , 306 (4,3)  $[\text{M}]^+$ , 273 (16,1)  $[\text{M}+2-\text{Cl}]^+$ , 272 (7,5)  $[\text{M}+1-\text{Cl}]^+$ , 271 (41,9)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 236 (26,9)  $[\text{M}-2\text{Cl}]$ , 203 (3,2)  $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{SH}]$ , 134 (18,3), 121 (100), 102 (43,0). Минорные продукты: масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 273 (8,6)  $[\text{M}+2-\text{Cl}]^+$ , 272 (7,5)  $[\text{M}+1-\text{Cl}]^+$ , 271 (25,8)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 236 (24,7)  $[\text{M}-2\text{Cl}]$ , 203 (4,3)  $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{SH}]$ , 134 (46,2), 121 (100), 102 (60,2). масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 308 (29,0)  $[\text{M}+2]^+$ , 307 (11,8)  $[\text{M}+1]^+$ , 306 (36,6)  $[\text{M}]^+$ , 271 (100)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 236 (73,1)  $[\text{M}-2\text{Cl}]$ , 203 (18,3)  $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{SH}_2]$ , 134 (93,5), 121 (62,4), 102 (68,8).

**Реакция норборнадиена с морфолиносulfенбромидом.** К раствору 0,38 г (1,6 ммоль) дитиобисморфолина в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли раствор 0,26 г (1,6 ммоль) брома в 8 мл  $\text{CHCl}_3$  при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в токе аргона. Перемешивали при этой температуре 10 мин, затем повысили температуру до  $0^\circ\text{C}$  еще 10 мин. Реакционную смесь охладили до  $-25^\circ\text{C}$  и добавили раствор 0,32 г (3,5 ммоль) норборнадиена в 5 мл  $\text{CHCl}_3$ . Перемешивали при этой температуре 10 мин. Отогрели до комнатной температуры, растворитель упарили. Получили 0,93 г (98%) смеси *эндо*-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экзо-2-илсульфенморфолида (**9**) и *экзо*-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-илсульфенморфолида (**10**) (**9**:**10** = 1:1) в виде бесцветной жидкости с резким запахом.  $R_f = 0,69$  (элюент – петролейный эфир:этилацетат, 1:3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) соединения **9**: 45,8 ( $\text{C}^7$ ), 48,5, 49,3 ( $\text{C}^4$  и  $\text{C}^1$ ), 53,4 ( $\text{CS}$ ), 55,2 ( $\text{CBr}$ ), 57,1 ( $\text{NCH}_2$ ), 67,6 ( $\text{OCH}_2$ ), 135,9, 136,9 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) соединения **10**: 47,3 ( $\text{C}^7$ ), 48,0, 52,5 ( $\text{C}^4$  и  $\text{C}^1$ ), 54,8 ( $\text{CS}$ ), 56,7 ( $\text{CBr}$ ), 57,0 ( $\text{NCH}_2$ ), 67,6 ( $\text{OCH}_2$ ), 135,1, 136,6 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), соединение **9**: 291 (16)  $[\text{M}+2]^+$ , 289 (16)  $[\text{M}]^+$ , 225(15), 223 (15), 210 (100), 123 (62), 91 (59). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), соединение **10**: 291 (11)  $[\text{M}+2]^+$ , 289 (11)  $[\text{M}]^+$ , 225(22), 223 (22), 210 (100), 123 (52), 91 (39). Найдено (%): C (45,39); H (5,13); N (4,70).  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrNOS}$ . Вычислено (%): C (45,52); H (5,22); N (4,83).

\*Интегральные интенсивности указаны индивидуально для соединений **22a** и **23a**.

**Взаимодействие смеси соединений 9 и 10 с тионилбромидом.** К раствору 0,19 г (0,655 ммоль) смеси сульфенамидов **9** и **10** (1:1) в 15 мл хлороформа добавили по каплям раствор 0,68 г (0,37 ммоль)  $\text{SOBr}_2$  в 5 мл хлороформа при  $-40^\circ\text{C}$  в токе аргона. Перемешивали при этой температуре 20 мин, медленно отогревали до комнатной температуры и перемешивали еще 1 ч. Реакционную смесь пропустили через колонку-фильтр с силикагелем ( $h = 5$  см). Растворитель упарили, получили 0,13 г смеси 2,6-ди-экто-бром-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5б**) (39%) и ди(эндо-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экто-2-ил)дисульфида (смесь *dl*:*мезо* = 5:4) (**6б**) (43%).

**Взаимодействие смеси соединений 9 и 10 с тионилхлоридом.** К раствору 0,47 г (1,62 ммоль) смеси сульфенамидов **9** и **10** (1:1) в 20 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 0,3 г (2,5 ммоль)  $\text{SOCl}_2$  в 10 мл хлороформа при температуре  $-40^\circ\text{C}$  в токе аргона. Перемешивали при этой температуре 20 мин, медленно отогревали до комнатной температуры и перемешивали 24 ч. Реакционную смесь пропустили через колонку-фильтр с силикагелем ( $h = 5$  см). Растворитель упарили, получили 0,26 г смеси 2,6-ди-экто-хлор-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5а**) (16%), 2-экто-бром-6-экто-хлор-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5в**) (47%) и ди(эндо-3-бромбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-экто-2-ил)дисульфида (**6б**) (8%). После дополнительной хроматографической очистки (элюент – петролейный эфир:этилацетат, 10:1) выделили 0,18 г смеси 2,6-ди-экто-хлор-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5а**) (14%), 2-экто-бром-6-экто-хлор-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5в**) (35%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5в** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,

$J/\text{Гц}$ ): 2.15 д.кв (1H,  $\text{HC}^7$ ,  $J_{7,7} = 12.3$ ,  $J = 1.1$ ), 2.22 д.кв (1H,  $\text{HC}^7$ ,  $J_{7,7} = 12.3$ ,  $J = 1.1$ ), 3.27 т.д (1H,  $\text{HCS}$ ,  $J = 4.2$ ,  $J = 1.1$ ), 3.29 уш.с (1 H,  $\text{HC}^1$ ) 3.42 т.д (2H,  $\text{HCS}$ ,  $J = 4.4$ ,  $J = 1.1$ ), 4.02 м (1H,  $\text{HC}^4$ ), 4.66 с (1H,  $\text{HCCl}$ ), 4.71 с (1H,  $\text{HCBBr}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 36.71 ( $\text{C}^7$ ); 48.23, 48.31 (CS); 50.57 ( $\text{C}^1$ ); 54.73 (CBr); 56.76 ( $\text{C}^4$ ), 64.27 (CCl). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %), соединение **5в**: 242 (7.9)  $[\text{M}+4]^+$ , 240 (24)  $[\text{M}+2]^+$ , 238 (21.7)  $[\text{M}]^+$ , 205 (4.1), 203 (3.9), 161 (36.6), 159 (100), 125 (26.9), 123 (36.1), 97 (17.3), 79 (22.8), 65 (26.7).

**Взаимодействие смеси соединений 5а и 5в с тионилхлоридом.** Раствор 0,18 г смеси тиацикланов **5а** и **5в** (1,0:2,9) (соответственно 0,04 г **5а** и 0,14 г **5в**) и 0,3 г  $\text{SOCl}_2$  в 10 мл хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Реакционную смесь пропустили через колонку-фильтр с силикагелем ( $h = 5$  см). Растворитель упарили, получили 0,14 г 2,6-ди-экто-хлор-8-тиа-трицикло[2.2.1.1<sup>3,5</sup>]гептана (**5а**) (выход реакции превращения **5в** в **5а** составил 88%).

**Взаимодействие циклооктатетраена с бромом.** К раствору 0,4 г (3,8 ммоль) циклооктатетраена в 15 мл  $\text{CHCl}_3$  при  $-30^\circ\text{C}$  добавили раствор 0,6 г (3,8 ммоль) брома в 15 мл  $\text{CHCl}_3$ . Реакционную смесь перемешивали 10 мин, затем отогревали до комнатной температуры и перемешивали еще 1–2 ч. Затем промывали раствором сульфата натрия до исчезновения окраски брома. Органический слой отделяли, водную фазу трехкратно экстрагировали хлороформом, органические вытяжки объединяли и сушили сульфатом натрия. Раствор пропускали через колонку-фильтр. Растворитель удаляли в вакууме. Получили 0,936 г (92%) дибромид **20**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00707-а) и Президиума Российской Академии Наук (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Т 1. Харьков, 1998. 560 с.
2. *Tolstikov G.A.* // Sulfur Reports. 1983. **3**. P. 39.
3. *Зык Н.В., Вацадзе С.З., Белоглазкина Е.К., Дубинская Ю.А., Титанюк И.Д., Зефиоров Н.С.* // Докл. АН. 1997. **357**. С. 209.
4. *Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Вацадзе С.З., Титанюк И.Д., Дубинская Ю.А.* // ЖОрХ. 2000. **36**. С. 828.
5. *Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Вацадзе С.З., Титанюк И.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 2516.
6. *Зык Н.В., Гаврилова А.Ю., Мухина О.А., Бондаренко О.Б., Зефиоров Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. С. 2521.
7. *Бондаренко О.Б., Гаврилова А.Ю., Тиханушкина В.Н., Зык Н.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 2070.
8. *Corey E.J., Block E.* // J. Org. Chem. 1966. **31**. P. 1663.
9. *Lautenschlaeger F.* // J. Org. Chem. 1966. **31**. P. 1679.
10. *Eberson L., Nyberg K., Finkelstein M., Petersen R.C., Ross S.D., Uebel J.J.* // J. Org. Chem. 1967. **32**. P. 16.
11. *Connors G., Wu X., Fry A.J.* // Organic Letters. 2007. **9**. P. 1671.
12. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. М., 2006. 439 с.
13. *Lautenschlaeger F.* // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 2627.
14. *Georgian V., Georgian L., Robertson A.V.* // Tetrahedron. 1968. **19**. P. 1219.
15. *Huisgen R., Boche G.* // Tetrahedron Letters. 1965. **6**. P. 1769.
16. *Boche G., Huisgen R.* // Tetrahedron Letters. 1965. **6**. P. 1775.

17. Barton T.J., Zika R.G. // J. Org. Chem. 1970. **35**. P. 1729.  
18. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Белова М.А., Дубинина Н.С. // Усп. хим. 2003. **72**. С. 864.  
19. Mueller W.H., Butler P.E. // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 2111.  
20. Дениско О.В. Дис. .... канд. хим. наук. М., 1991. 149 с.  
21. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Белова М.А., Дубинина Н.С., Клева И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. С. 1348.  
22. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Белова М.А., Зефилов Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. С. 1874.  
23. Зык Н.В., Гаврилова А.Ю., Нечаев М.А., Мухина О.А., Бондаренко О.Б., Зефилов Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 2435.  
24. Blanc P.Y., Diehl P., Fritz H., Schläpfer P. // Experienta. 1967. **23**. P. 896.  
25. Weil E.D., Smith K.J., Gruber R.J. // J. Org. Chem. 1966. **31**. P. 1669.

Поступила в редакцию 15.04.14

## INTERACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH THE THIOBISAMINE-SOHAL<sub>2</sub> SYSTEM

N.V. Zyk, A.Yu. Gavrilova, M.A. Nechaev, O.B. Bondarenko, N.S. Zefirov

(Division of Organic Chemistry)

Reactions of unsaturated compounds with the thiobisamine-SOHal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br) system were proposed as a convenient route to di(β-haloalkyl)sulfides. With alkenes, dienes and alkynes as examples, the regio- and stereoselectivity of the reactions were studied.

**Key words:** Thiobisamines, thionyl halogenides, alkenes, dienes, alkynes, sulfenylation.

**Сведения об авторах:** Зефилов Николай Серафимович – профессор, зав. кафедрой органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, академик (zefirov@org.chem.msu.ru); Зык Николай Васильевич – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (zyk@org.chem.msu.ru); Бондаренко Оксана Борисовна – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (bondarenko@org.chem.msu.ru); Гаврилова Анна Юрьевна – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gavrilova@org.chem.msu.ru); Нечаев Максим Андреевич – мл. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ (maxximus@umail.ru).