

Катеринич Максим Дмитриевич,
магистрант Иркутского государственного университета,
инженер, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
e-mail: maks.katerinich.1997@mail.ru

Чернышёва Гульнур Набиуллаевна,
к.х.н., научный сотрудник, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
e-mail: gelya2010@irioc.irk.ru

**ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-3-ПОЛИХЛОРОМЕТИЛ-2-
АЗАБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕНОВ**

Katerinich M.D., Chernysheva G.N.

**HALOGENATION OF N-ARYLSULFONYL-3-POLYCHLOROMETHYL-2-
AZABICYCLO[2.2.1]HEPT-5-ENES**

Аннотация. Продемонстрирован подход к получению новых полигалогенированных N-сульфонилзамещенных производных азанорборнана, представляющих интерес в качестве ценных реагентов и перспективных биологически активных веществ.

Ключевые слова: сульфонилимины, циклопентадиен, азабицикло[2.2.1]гептены, галогенирование, перегруппировка Вагнера-Меервейна.

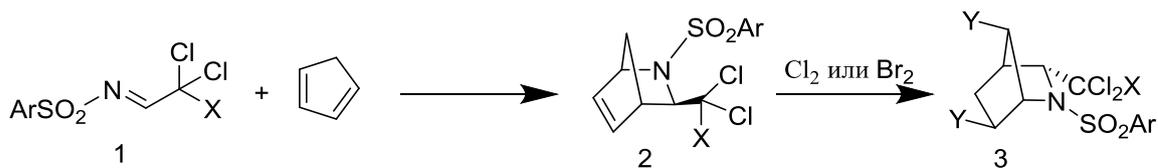
Abstract. An approach to the preparation of new polyhalogenated N-sulfonylsubstituted azanorbornane derivatives, which are of interest as valuable reagents and promising biologically active substances, has been demonstrated.

Keywords: sulfonylimines, cyclopentadiene, azabicyclo[2.2.1]heptenes, halogenation, Wagner-Meerwein rearrangement.

Замещенные производные 2-азабицикло[2.2.1]гепт-5-енов представляют значительный интерес для исследования их биологической активности и для последующих превращений на пути получения ряда фармакофорных N-гетероциклических производных [1], замещенных производных мочевины и тиомочевины [2], а также сопряженных полимерных систем, содержащих пирролиновые фрагменты в структуре [3]. Можно отметить, что сведения по превращениям, протекающим с участием кратной связи 2-азабицикло[2.2.1]гепт-5-енов, ограничены. Таким образом, актуальность развития химии этих соединений не вызывает сомнений.

С целью получения новых представителей замещенных азабициклогептанов, перспективных для последующих исследований, в настоящей работе были проведены реакции арилсульфонилиминов хлораля и фенилдихлорацетальдегида **1** с циклопентадиеном, с получением ряда азабициклогептенов **2**, которые в дальнейшем галогенировали бромом и хлором (схема 1).

Схема 1



Ar = 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄ X=Cl, Ph, Y=Cl, Br

Установлено, что при галогенировании соединений **2** в хлороформе или трихлорэтилене происходит образование 6,7-дигалогензамещенных производных **3** соответственно с выходом до 75%, тогда как классические продукты присоединения галогена к кратной связи выделены не были. Можно предположить, что первоначально образующийся в результате электрофильного присоединения галогена мостиковый катион претерпевает перегруппировку типа Вагнера-Меервейна.

Строение синтезированных ранее неизвестных продуктов галогенирования **3** доказано методом РСА и изучено с помощью ЯМР спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rearrangement of 2-azanobornenes to tetrahydrocyclopenta[c]pyridines under the action of activated alkynes – A short pathway for construction of the altemicidin core / D. K. Nasirova, A. V. Malkova, K. B. Polyanskii, K. Yu. Yankina, P. N.-A. Amoyaw, I.A. Kolesnik, A. V. Kletskov, I. A. Godovikov, E. V. Nikitina, F. I. Zubkov // *Tetrahedron letters*. – 2017. – Vol. 58. – P. 4384-4387.
2. Bowers, A. M. Synthesis of highly substituted ureas and thioureas through 1,3-diaza-Claisen rearrangements / A. M. Bowers, J. S. Madalengoitia // *Tetrahedron letters*. – 2005. – Vol. 46. – P. 2869-2872.
3. Synthesis of a poly(2-azanobornene) with a high degree of cis-TT-stereoregularity and a regular secondary solution structure / E. Rossegger, L. Olah, R. Fischer, P. Kaschnitz, O. Varga, M. Kallay, G. Scheipl, F. Stelzer, F. Wiesbrock // *Polym. Chem.* – 2012. – Vol. 3. – P. 2760-2767.