

УДК 547.586.5 + 548.737

# ВЛИЯНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТРАНСАННУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ НОРБОРНАДИЕНА ПРИ ДЕЙСТВИИ F-TEDA-BF<sub>4</sub> И БРОМОСУКЦИНИМИДА

Л.Ф.Лурье, М.В.Пономаренко, Ю.А.Сергучев

Институт органической химии НАН Украины  
02094, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail: serguch@gmail.com

**Ключевые слова:** циклизация; норборнадиен; нортрицикланы; F-TEDA-BF<sub>4</sub>; бромосукцинимид

**Исследована трансаннулярная циклизация норборнадиена при действии F-TEDA-BF<sub>4</sub> и бромосукцинимида в присутствии тетрабутиламмония дигидротрифторида в протонодонорных и нуклеофильных растворителях. Основными продуктами этих реакций являются функциональные фторо- и бромонортрицикланы.**

**THE EFFECT OF NUCLEOPHILIC ADDITIONS ON THE COMPOSITION OF TRANSANNULAR CYCLIZATION PRODUCTS OF NORBORNADIENE WITH F-TEDA-BF<sub>4</sub> AND BROMOSUCCINIMIDE**

**L.F.Lourie, M.V.Ponomarenko, Yu.O.Serguchev**

**Transannular cyclization of norbornadiene with F-TEDA-BF<sub>4</sub> and bromosuccinimide in the presence of tetrabutylammonium dihydrotrifluoride in proton-donor and nucleophilic solvents has been investigated. Functional fluoro- and bromonortricyclanes are the basic products of these reactions.**

**ВПЛИВ НУКЛЕОФІЛЬНИХ ДОБАВОК НА СКЛАД ПРОДУКТІВ ТРАНСАННУЛЯРНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ НОРБОРНАДІЄНУ ПРИ ДІЇ F-TEDA-BF<sub>4</sub> ТА БРОМОСУКЦІНІМІДУ**

**Л.Ф.Лур'є, М.В.Пономаренко, Ю.О.Сергучов**

**Досліджено трансаннулярну циклізацію норборнадієну при дії F-TEDA-BF<sub>4</sub> та бромосукциніміду в присутності тетрабутиламонію дигідротрифторида в протонодонорних та нуклеофільних розчинниках. Знайдено, що основними продуктами цих реакцій є функціональні фторо- і бромонортрицикланы.**

Важность разработки селективных методов синтеза соединений, содержащих норборнановый и нортрициклановый циклы состоит в том, что они близки по структуре к природным терпенам, а ряд их производных проявляет активность при лечении неврологических заболеваний [1–5]. Простыми и удобными методами синтеза производных нортрициклана являются реакции трансаннулярной циклизации норборнадиена с электрофильными и радикальными реагентами, многочисленные ссылки на которые собраны в работах [6, 7]. Среди этих реакций особый интерес вызывают реакции фторирования норборнадиена, количество которых в литературе ограничено. Электрофильная фторциклизация норборнадиена проводилась только с использованием труднодоступного, дорогого ксенона дифторида, которая приводила к образованию трех продуктов: 3-эндо,5-экзо-дифторонортрициклана, 3-экзо,5-экзо-дифторонортрициклана и 2-экзо,7-син-дифторонорборнена-5 [8]. Несколько работ посвящено синтезу фторированных нортрицикланов при электрофильной циклизации норборнадиена с участием в реакции соединений, являющихся источниками фторид-

ионов. Описано галофтормирование норборнадиена N-бромосукцинимидом (NBS) и N-хлоросукцинимидом (NCS) в присутствии реагента Ола (HF/Pu) [9], а также бромофтормирование в присутствии комплекса триэтиламина с фтористым водородом (Et<sub>3</sub>N/3HF) [7], ацилирование с использованием ацилтетрафторобората [10], йодофтормирование бис(коллидин)йодотетрафтороборатом [11], эпоксидирование с последующим раскрытием эпоксидного кольца комплексом Et<sub>3</sub>N/HF [12].

Ранее для синтеза фторoadамантанов трансаннулярной циклизацией диенов бициклонаанового ряда мы использовали безопасный, доступный электрофильный N-F реагент 1-хлорометил-4-фторо-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октан бис(тетрафтороборат), известный как F-TEDA-BF<sub>4</sub> или Selectfluor [13, 14], и галосукцинимиды в присутствии тетрабутиламмония дигидротрифторида (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup>) в качестве мягкого источника фторида анионов [15].

В настоящей работе с целью селективного синтеза функционально-замещенных фторонортрицикланов мы исследовали трансаннулярную циклизацию норборнадиена при действии F-TEDA-

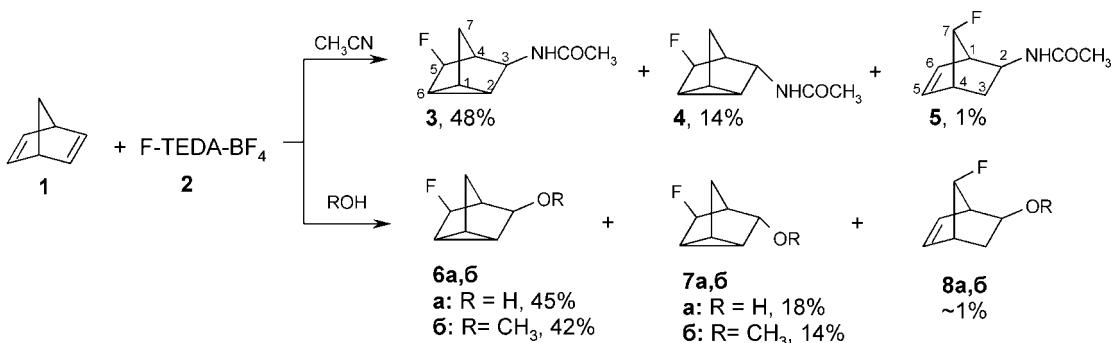


Схема 1

BF<sub>4</sub> и бромосукцинимида в присутствии тетрабутиламмония дигидротрифтормида в протонодонорных (воде, этаноле) и нуклеофильных (ТГФ, ацетонитрил) растворителях.

Установлено, что фторциклизация норборнадиена в протонных растворителях и ацетонитриле протекает с участием молекул растворителя и приводит к образованию с высоким выходом функционально-замещенных фторонортрицикланов (**3**, **4**, **6a,b** и **7a,b**) и в следовых количествах к перегруппированному фторонорборнену (**5**, **8a,b**, схема 1).

Строение продуктов **3–8** доказано спектрами <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C ЯМР и хорошо согласуется с литературными спектральными данными для известных фторированных нортрицикланов [7, 10, 12]. На положение сигналов фтора в спектрах <sup>19</sup>F ЯМР и сигналов протонов H-3 и H-5 в ПМР спектрах для пар соединений **3–4**, **6a–7a** и **6b–7b** влияет взаимное положение заместителей в 3-м и 5-м положении каркаса нортрицикланов относительно друг друга. Особенно сильное влияние электронного окружения проявляется в химических сдвигах сигналов фтора и протона H-5 в соответствующих спектрах продуктов **3–4**, **6a–7a** и **6b–7b**. Так, экзо-расположение заместителя в 3-м положении приводит к сдвигу дублетов (*J*<sub>FH</sub> ~ 59 Гц) фтора в <sup>19</sup>F ЯМР в слабое поле (~192–194 м.д. для **3**, **6a,b**) в сравнении с положением дублетов (*J*<sub>FH</sub> ~ 59 Гц) фтора для соединений с 3-эндо-заместителем (~206–208 м.д. для **4**, **7a,b**). И аналогично, пространственная близость 3-эндо-заместителя к протону H-5 приводит к сдвигу дублетов мультиплетов (*J*<sub>FH</sub> ~ 59 Гц) последнего в ПМР-спектрах в слабое поле (5,0–5,3 м.д. для **4**, **7a,b**) сравнительно с 3-экзо-замещенными продуктами (4,5–4,7 м.д. для **3**, **6a,b**). Также, экзо-расположение атома фтора в **6a–7a** и **6b–7b** влияет на химический сдвиг

протона H-3, сигнал которого для 3-эндо-замещенных продуктов более слабопольный (4,03 м.д. — **7a**; 3,53 м.д. — **7b**), чем для 3-экзо- (**3**, 3,83 м.д. — **6a**; 3,35 — **6b**), для продуктов **3** и **4** слабопольный сдвиг протона H-3 практически незаметен. Экзоориентация фтора в продуктах **3**, **6a** и **7a** подтверждается наличием константы спин-спинового взаимодействия фтора с углеродом C-3 (*J*<sub>CF</sub> = 4,2–5,4 Гц), что также согласуется с литературными данными [7, 12]. Преимущественное экзо-присоединение атома фтора к двойной связи норборнадиена соответствует известной закономерности, которая заключается в том, что эндо-атака норборнадиена затруднена [7, 8, 16].

Продукты **5** и **8** легко идентифицировать по наиболее слабопольному сдвигу дублета (~176 м.д., *J*~59 Гц) атома фтора в 7-м положении каркаса по спектру <sup>19</sup>F ЯМР в сравнении с сигналами атома фтора в 5-м положении. Наличие двойной связи в продуктах **5** и **8** подтверждается характерными сигналами протонов у *sp*<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода в области 5,9–6,0 м.д. в спектрах ПМР.

В результате реакции норборнадиена **1** с NBS в дихлорметане в присутствии (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> как донора фтор-аниона с высоким выходом образуются трицикланы **12**, **13** (схема 2). Неожиданным и важным результатом является соотношение полученных изомеров: выход 3-экзо-бромо-5-эндо-фторонортрициклона (**12**) в 2,1 раза больше, чем выход 3-экзо-бромо-5-эндо-фторо-продукта (**13**) (табл.). Противоположный результат был описан Хауфе [7] при проведении аналогичной реакции диена **1** с использованием в качестве источников фторид-аниона реагента Ола или Et<sub>3</sub>N/3HF, в которой соотношение нортрицикланов **12** и **13** противоположное полученному нами результату (табл.).

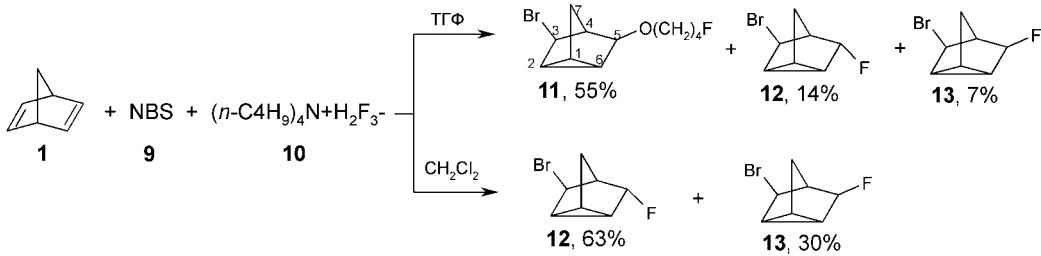


Схема 2

Таблиця

Проведение бромофторирования норборнадиена **1** в тетрагидрофуране с NBS в присутствии  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{H}_2\text{F}_3^-$  приводит к каскадной реакции с внедрением молекулы тетрагидрофурана в но-ртрициклический каркас с последующим разрывом цикла ТГФ и присоединением к образовавшемуся первичному  $\delta$ -карбокатиону фторид-аниона, аналогично подобной реакции с диенами бицикло[3.3.1]нонанового ряда [15], в результате чего с высоким выходом был получен продукт **11** (55%) (схема 2). Строение продукта **11** подтверждается спектрами  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР. В спектре  $^{19}\text{F}$  ЯМР наблюдается характерный триплет триплетов атома фтора с константами спин-спинового взаимодействия с протонами соседних  $\text{CH}_2$  групп ( $-219.5$ , тт,  $^2J_{\text{HF}} = 48.5$  Гц,  $^3J_{\text{HF}} = 24.3$  Гц). Характерные мультиплеты с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия с атомом фтора были обнаружены и в ПМР-спектре ( $4.44$ , дт,  $2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}} = 48.3$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Гц), и в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $83.8$ , д,  $^1J_{\text{CF}} = 163.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).

В качестве побочных продуктов при проведении каскадной реакции в ТГФ образуются продукты бромофторирования **12** и **13** с соотношением аналогичным реакции в дихлорометане.

Реакция норборнадиена **1** с F-TEDA-BF<sub>4</sub> в ТГФ не проходит в течение длительного времени, что, вероятно, связано с низкой полярностью ТГФ и очень слабой растворимостью фторирующего реагента в последнем.

#### Экспериментальная часть

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры сняты на приборе Varian VXR-300 при 299.9, 75.3 и 282.2 MHz соответственно, с использованием  $\text{CDCl}_3$  как растворителя и TMS или  $\text{CCl}_3\text{F}$  как внутренние стандарты. Масс-спектры получены на приборе MX-1321 при 70 ев. Для TCX использовали пластины Silufol UV-254.

**Общая процедура фторирования норборнадиена реагентом F-TEDA-BF<sub>4</sub>** в ацетонитриле и протонных растворителях

Смесь 0,45 г (4,9 ммоль) норборнадиена, 1,65 г (5,0 ммоль) F-TEDA-BF<sub>4</sub> в 25 мл растворителя ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) перемешивали при комнатной температуре 15–30 ч. Контроль осуществляли по TCX. Реакционные смеси с метанолом и ацетонитрилом упаривали почти досуха, добавляли 25 мл воды и 25 мл хлороформа, а в реакции с водой прибавляли только 25 мл хлороформа, встряхивали, водный слой отделяли, экстрагировали 3×25 мл  $\text{CHCl}_3$  объединенные экстракти, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали. Чистые продукты выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (Geduran Si-60, 0,063–0,2 mm, Merck), элюент пентан : диэтиловый эфир (1 : 1).

**3-Экзо-ацетамидо-5-экзо-фторонортрициклан (3),** белые кристаллы, выход — 48%, Т. пл. — 140–141°C.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,42–1,64 (м, 4H, H-1, H-2,

Соединения-источники фторид-анионов	Выход <b>13</b> , %	Выход <b>12</b> , %	<b>12/13</b>
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{F}_3^-$	30	63	2,1
$\text{Et}_3\text{N}/\text{ZHF}$ [7]	57	38	0,67
$\text{Py}/\text{HF}$ [7]	66	34	0,51

H-6, H-7), 1,95–1,99 (м, 4H, H-7,  $\text{CH}_3$ ), 2,31 (шир.с. 1H, H-4), 3,90 (дм, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,8$  Гц, H-3), 4,72 (дм,  $^2J_{\text{CF}} = 58,2$  Гц), 5,38 (шир.с., 1H, NH).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —194,3 (д,  $^2J_{\text{FH}} = 58,2$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 12,3 (с, C-2), 17,4 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 25,0$  Гц, C-6), 19,2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5,4$  Гц, C-1), 23,5 (с,  $\text{CH}_3$ ), 27,1 (с, C-7), 38,8 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 15,4$  Гц, C-4), 50,4 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4,8$  Гц, C-3), 94,9 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 191,5$  Гц, C-5), 169,7 (с, C=O). MC, m/z (%): 169(25) [ $\text{M}^+$ ], 149(8), [ $\text{M}-\text{HF}$ ]<sup>+</sup>, 106(51) [ $\text{M}-\text{F}-\text{COCH}_3$ ]<sup>+</sup>, 84 (64) [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}$ ]<sup>+</sup>, 43 (100), [ $\text{COCH}_3$ ]<sup>+</sup>.

**3-Экзо-ацетамидо-5-эндо-фторонортрициклан (4),** белые кристаллы, выход — 14%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,35–1,62 (м, 4H, H-1, H-2, H-6, H-7), 1,95–1,99 (м, 4H, H-7,  $\text{CH}_3$ ), 2,20 (шир.с. 1H, H-4), 3,85 (м, 1H, H-3), 4,98 (дм,  $^2J_{\text{CF}} = 58,7$  Гц), 5,84 (шир.с., 1H, NH).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —207,5 (д,  $^2J_{\text{FH}} = 58,7$  Гц).

**2-Экзо-ацетамидо-7-син-фторонорборн-5-ен (5),** белые кристаллы, выход — 1%, Т. пл. — 66–68°C.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,55 (ddd 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 12,6$  Гц,  $^3J_{\text{HH}2} = 7,6$  Гц,  $^4J_{\text{HH}7} = 3,6$  Гц, Н-3эндо), 1,86–1,97 (м, 1H, Н-3экзо), 1,95 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,72 (шир.с., 1H, H-4), 2,87 (м, 1H, H-1), 4,12 (м, 1H, H-2), 4,57 (дм, 1H,  $^2J_{\text{HF}} = 59,1$  Гц, H-7), 5,89 (шир.с., 1H, NH), 6,00 (м, 2H, H-5, H-6).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —176,3 (д, CFH,  $^2J_{\text{FH}} = 59,1$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 23,6 (с,  $\text{CH}_3$ ), 31,0 (с, C-3), 43,9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 17,6$  Гц, C-4), 48,3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 3,4$  Гц, C-2), 50,0 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 14,9$  Гц, C-1), 99,8 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 208,6$  Гц, C-7), 132,2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9,8$  Гц, C-5 или C-6), 134,9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 6,8$  Гц, C-5), 169,5 (с, C=O). MC, m/z (%): 149 (30), [ $\text{M}-\text{HF}$ ]<sup>+</sup>, 107 (25), [ $\text{M}-\text{F}-\text{COCH}_3$ ]<sup>+</sup>, 84(13), [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}$ ]<sup>+</sup>, 43 (100), [ $\text{COCH}_3$ ]<sup>+</sup>.

**3-Экзо-гидрокси-5-экзо-фторонортрициклан (6а),** белые кристаллы, выход — 42%, Т. пл. — 80–82°C.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,45–1,62 (м, 4H, H-1, H-2, H-6, OH), 1,85 (дм, 1H, AB,  $^2J_{\text{HH}} = 10,5$  Гц, H-7), 1,93 (дм, 1H, AB,  $^2J_{\text{HH}} = 10,5$  Гц, H-7), 2,18 (м 1H, H-4), 3,83 (м, 1H, H-3), 4,59 (дм, 1H,  $^2J_{\text{HF}} = 58,8$  Гц, H-5).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —192,7 (д,  $^2J_{\text{FH}} = 58,8$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 12,5 (с, C-2), 19,3 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 24,4$  Гц, C-6), 21,7 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4,9$ , C-1), 26,6 (с, C-7), 40,6 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 14,4$  Гц, C-4), 71,6 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4,2$  Гц, C-3), 93,6 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 190,8$  Гц, C-5). MC m/z (%): 128 [ $\text{M}^+$ ] (13), 109 [ $\text{M}-\text{F}$ ]<sup>+</sup> (97), 83 (82) [ $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ]<sup>+</sup>, 79(100), 66(49) [ $\text{C}_5\text{H}_6$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 65,55; H 48. С<sub>7</sub>H<sub>9</sub>FO. Вычислено, %: C 65,61; H 7,07.

**3-Эндо-гидрокси-5-экзо-фторонортрициклан (7а),** белые кристаллы, выход — 18%, Т. пл. — 89–90°C.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,36–1,61 (м, 3Н, Н-1, Н-2, Н-6), 1,47 (дм, 1Н, АВ,  $^2J_{\text{HH}} = 10,5$  Гц, Н-7), 1,68 (шир.с. 1Н, OH), 1,88 (дм, 1Н, АВ,  $^2J_{\text{HH}} = 10,5$  Гц, Н-7), 2,02 (шир.с., 1Н, Н-4), 4,03 (м, 1Н, Н-3), 5,31 (дм, 1Н,  $^2J_{\text{HF}} = 59,4$  Гц, Н-5).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —208,0 ( $^2J_{\text{FH}} = 59,4$  Гц, Н-5).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 15,2 (с, С-2), 15,5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22,5$  Гц, С-6), 20,4, (д,  $^3J_{\text{CF}} = 6,3$  Гц, С-1), 28,0 (С, С-7), 40,1 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 16,2$  Гц, С-4), 77,2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5,4$  Гц, С-3), 97,4 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 186$  Гц, С-5).

**3-Экзо-метокси-5-экзо-фторонортрициклан (6б),**  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,40–1,57 (м, 4Н, Н-1, Н-2, Н-6, Н-7), 1,74–190 (м, 1Н, Н-7), 2,28 (шир.с., 1Н, Н-4), 3,23 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>), 3,35 (м, 1Н, Н-3), 4,55 (дм,  $^2J_{\text{HF}} = 58,2$  Гц, Н-5).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —192,3 (д, CFH,  $^2J_{\text{FH}} = 58,2$  Гц).

**3-Эндо-метокси-5-экзо-фторонортрициклан (7б).**  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,40–1,57 (м, 4Н, Н-1, Н-2, Н-6, Н-7), 1,74–190 (м, 1Н, Н-7), 2,14 (шир.с., 1Н, Н-4), 3,27 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>), 3,53 (м, 1Н, Н-3), 5,15 (дм,  $^2J_{\text{HF}} = 59,7$  Гц, Н-5).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —206,3 (д, CFH,  $^2J_{\text{FH}} = 59,7$  Гц).

**5-Экзо-метокси-7-син-фторонорборн-2-ен (8б),**  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,40–1,57 (м, 1Н, Н-6эндо), 1,74–1,90 (м, 1Н, Н-6экзо), 2,80 (шир.с., 1Н, Н-1), 2,94 (шир.с., 1Н, Н-4), 3,32 (м, 2Н, Н-2, Н-3), 3,45 (м, 1Н, Н-5), 4,50 (дм, 1Н,  $^2J_{\text{HF}} = 58,5$  Гц, Н-7), 5,92 (м, 2Н, Н-2, Н-3).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —176,5 (д, CFH,  $^2J_{\text{FH}} = 58,5$  Гц).

#### Процедура бромофторирования норборнадиена

К охлажденному до 0°C раствору 3,75 г (0,012 Моль) (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> в 20 мл тетрагидрофурана (или

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) при перемешивании прибавляли 1,42 г (0,008 Моль) NBS, после полного растворения которого (15 мин) прибавляли по каплям раствор 0,37 г (0,004 Моль) норборнадиена и 3 ч выдерживали реакцию при комнатной температуре при перемешивании. Растворители упаривали, к концентрированному остатку добавляли 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывали 5% раствором NaHCO<sub>3</sub> (5×10 мл), затем водой (2×15 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и концентрировали при пониженном давлении. Чистые продукты изолировали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент гексан : диэтиловый эфир (20 : 1).

**3-Экзо-бромо-5-экзо-(4-фторобутокси)нортрициклоан (11),** бесцветное масло, выход — 55%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 1,30–2,00 (м, 8Н), 2,26 (шс, 1Н), 3,39 (т, 2Н,  $^3J_{\text{HH}} = 6,2$  Гц), 3,48 (м, 1Н, HCBр), 3,93 (м, 1Н, HCO), 4,44 (дт, 2Н,  $^2J_{\text{FH}} = 48,3$  Гц,  $^3J_{\text{HH}} = 6,2$  Гц).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: —219,5 (тт,  $^2J_{\text{HF}} = 48,5$  Гц,  $^3J_{\text{HF}} = 24,3$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) δ: 13,1 (с, С-2), 19,3 (с, С-6), 21,9 (с, С-1), 25,8 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5,0$  Гц, CH<sub>2</sub>), 27,4 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 20,1$  Гц, CH<sub>2</sub>), 27,9 (с, С-7), 40,6 (с, С-4), 53,1 (с, С-3), 68,5 (с, OCH<sub>2</sub>), 80,5 (с, С-5), 83,8 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 163,5$  Гц, CH<sub>2</sub>F).

#### Выводы

Определены маршруты и продукты трансаннулярной циклизации норборнадиена при действии F-TEDA-BF<sub>4</sub> и бромосукцинида в присутствии тетрабутиламмония дигидротрифторида в протонодонорных (вода, этанол) и нуклеофильных (ТГФ, ацетонитрил) растворителях.

#### Литература

1. Baudy R.B., Sze J.Y., Butera J.A. // Synthetic Communication. — 2004. — Vol. 34, №21. — P. 3949-3954.
2. Stack G.P., Dunlop J., Greenfield A.A., Gross J.L. // US 2003/0022930, 2003.
3. Fiorino F., Perissutti E., Severini B. et al. // J. Med. Chem. — 2005. — Vol. 48. — P. 5495-5503.
4. Ohtani M., Narisada M. // J. Med. Chem. — 1990. — Vol. 33. — P. 1027-1031.
5. Mitsumori S., Tsuri T., Honma T. et al. // J. Med. Chem. — 2003. — Vol. 46. — P. 2436-2445.
6. Chizhov A.O., Zefirov N.S., Zyk N.V. // J. Org. Chem. — 1987. — Vol. 41. — P. 5647-5655.
7. Alvernhe G., Anker D., Laurent A., Haufe G. // Tetrahedron. — 1988. — Vol. 44, №12. — P. 3551-3566.
8. Zupan M., Gregorcic A., Pollak A. // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42, №9. — P. 1562-1566.
9. Gregorcic A., Zupan M. // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 3243-3246.
10. Гриднев И.Д., Баленкова Е.С., Буевич А.В. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, Вып. 4. — С. 760-770.
11. Evans R.D., Schauble J.H. // Synthesis. — 1987. — №6. — P. 551-554.
12. Haufe G., Wolker D. // Eur. J. Org. Chem. — 2003. — P. 2159-2165.
13. Serguchev Yu.A., Lourie L.F., Ponomarenko M.V. // Mendeleev Commun. — 2002. — P. 23-25.
14. Serguchev Yu.A., Lourie L.F., Ponomarenko M.V. // Mendeleev Commun. — 2000. — P. 121-122.
15. Serguchev Yu.A., Ponomarenko M.V., Lourie L.F., Chernega A.N. // J. Fluorine Chem. — 2003. — Vol. 123. — P. 207-215.
16. Garrat D.G., Beanlien P.L. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44, №20. — P. 3555-3559.

Надійшла до редакції 28.02.2010 р.