

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ершова Анастасия Александровна



**Реакционная способность алленов и монозамещенных
циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-
акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия**

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Борисов Денис Дмитриевич

Москва – 2026

Оглавление

Введение.....	3
1. Реакционная способность донорно-акцепторных циклопропанов с системами, содержащими сопряженные и кумулированные двойные связи углерод-углерод (Обзор литературы).....	11
1.1. Выбор тематики обзора	11
1.2. Реакции аннелирования и алкилирования систем, содержащих арильные фрагменты, с 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами ДАЦ	12
1.3. Реакции формального циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов ДАЦ к системам, содержащим сопряженные двойные связи С–С.....	22
1.4. Реакции формального циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов ДАЦ к системам, содержащим кумулированные двойные связи С–С	34
1.5. Реакции формального циклоприсоединения или аннелирования 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов ДАЦ к системам, содержащим сопряженные двойные и тройные связи С–С	38
2. Обсуждение результатов	48
2.1. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими арильный заместитель	48
2.1.1. 1,2-Цвиттерионные комплексы.....	48
2.1.2. 1,3-Цвиттерионные комплексы.....	52
2.1.3. Обобщенный механизм реакций АЦДК с алленами, содержащими арильный заместитель	60
2.1.4. Пост-модификация полученных соединений	62
2.2. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими алкильный заместитель	63
2.3. Реакционная способность АЦДК в реакциях с замещенными циклогептатриенами	66
3. Экспериментальная часть.....	71
Выводы.....	110
Список литературы	111

Введение

Актуальность темы исследования. Одним из основных требований современной органической химии является возможность синтеза сложных функционализированных структур из доступных веществ за минимальное число стадий. Одним из удобных субстратов для этих реакций являются донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ), которые являются хорошо известными строительными блоками, эффективно применяемые в полном синтезе различных биологически активных соединений. В настоящее время большой интерес исследователей вызывает изучение реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) как наиболее распространенного и доступного класса ДАЦ. Как правило, основным инструментом для конструирования соединений, содержащих пяти-, шести- и семичленных карбо- и гетероциклические структуры, являются активируемые кислотами Льюиса реакции формального циклоприсоединения АЦДК к различным соединениям, содержащим кратные связи. Такие реакции используются, в том числе, для синтеза природных соединений и фармсубстанций.

Реакционной способностью АЦДК можно управлять с помощью выбора кислоты Льюиса в качестве активатора. Так, например, АЦДК могут вступать в реакции формального циклоприсоединения в виде 1,2-цвиттер-ионных комплексов, которые образуются исключительно в присутствии GaCl_3 , или 1,3-цвиттер-ионных комплексов при использовании любой другой кислоты Льюиса. Оба этих интермедиата, реагируя с широким кругом непредельных соединений – олефинами, диенами, ацетиленами, альдегидами и др. – позволяют получать не как продукты циклоприсоединения, так и структурно более сложные соединения за счёт вторичных реакций, протекающих, как правило, с высокой селективностью. Расширение ряда субстратов-перехватчиков, в частности алленов, для цвиттер-ионных комплексов ДАЦ позволит глубже понять закономерности протекания многостадийных процессов и подходить к дизайну субстратов и ожидаемых продуктов более осознанно, тем самым увеличивая эффективность синтеза.

В связи с этим, создание новых синтетических подходов к продуктам, содержащим различные сочленённые циклические фрагменты, а также разработка

фундаментальных критериев направленного дизайна целевых структур, проявляющих, в том числе, биологическую активность, является актуальной задачей. Крайне актуальным также является выявление четких структурных критериев, определяющих доминирование того или иного пути реакции. Это представляет большой фундаментальный интерес, а также позволяет заранее прогнозировать реакционный путь для различных комбинаций донорных и акцепторных заместителей в исходном аллене и циклопропане, что весьма востребовано в направленном синтезе. Тонкая настройка пути реакции реализуется с помощью введения заместителей и различных условий проведения реакции, что открывает новые синтетические возможности органической химии.

Степень разработанности темы исследования.

В ранее опубликованных работах в качестве перехватчиков, генерируемых из АЦДК цвиттер-ионных интермедиатов, выступали, как правило, соединения с одной или двумя кратными связями. Взаимодействие триеновых систем с АЦДК представлено значительно меньше. Недавно нашими коллегами была опубликована работа, в которой исследовали реакционную способность цвиттер-ионных комплексов ДАЦ в реакциях с циклогептатриеновыми системами, которая показала перспективность этого направления исследований и значительный потенциал циклогептатриеновых производных в этих реакциях. Среди непредельных субстратов аллены, содержащие алкильные и арильные заместители, в реакции перехвата 1,3- или 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов АЦДК оказались наименее изученными. В литературе приведены немногочисленные примеры реакций перехвата 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов АЦДК функционально-замещенными системами, содержащими кумулированные двойные связи. Обобщающих закономерностей, которые проводили бы однозначное соответствие между структурами исходных алленов и АЦДК и структурой продукта, в литературе не представлено. В одной из последних работ нашей лаборатории была обнаружена возможность С–Н-функционализации с формированием норборнанового каркаса в ходе взаимодействия ДАЦ с диалкилацетиленами под действием GaCl_3 , в результате чего происходит вовлечение инертной $\gamma\text{-CH}_2$ -группы с неожиданным формированием норборнанового фрагмента. Норборнановые

производные известны как эффективные и селективные ингибиторы андрогеновых рецепторов (AR) и 17 α -гидроксилазы/17,20-лиазы (CYP17A1). Возможность введения замещенных алленов в подобные C–H-функционализации при взаимодействии с цвиттер-ионными комплексами ДАЦ до настоящего времени не исследована.

В связи с этим, **целью настоящей работы** является разработка новых селективных подходов к созданию структурно различных продуктов на основе присоединения 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных галлиевых комплексов АЦДК к ранее не изученным субстратам, содержащим сопряженные и кумулированные двойные связи, а также установление механизмов их образования.

Задачи исследования: 1) разработать метод проведения реакции 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с арилзамещенными алленами; 2) исследовать процесс взаимодействия арилзамещенных алленов с 1,3-цвиттер-ионными комплексами АЦДК; 3) исследовать реакционную способность монозамещенных циклогептатриенов в реакциях с 1,2- и 1,3-цвиттер-ионными комплексами АЦДК; 4) разработать метод взаимодействия 1,2- цвиттер-ионного комплекса АЦДК с *n*-гексилалленом; 5) продемонстрировать возможность модификации полученных продуктов циклоприсоединения.

Объекты исследования: 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты, содержащие различные заместители в разных положениях арильных фрагментов, алкил- и арилзамещенные аллены и циклогептатриены, содержащие донорные или акцепторные заместители.

Предмет исследования: реакционная способность 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК, генерируемых под действием различных кислот Льюиса, по отношению к алкил- и арилзамещенным алленам и циклогептатриенам.

Научная новизна. Впервые изучено взаимодействие АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии различных количеств GaCl₃, а также других кислот Льюиса. Было обнаружено, что реакция галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с алленами при низкой температуре приводит к образованию ранее неизвестных соединений — продуктов аннелирования по арильному заместителю в аллене, а именно диметил-2-(1-(3-метил-1H-инден-2-ил)-2-арилэтил)малонатам.

Повышение температуры реакции до 0°C приводит к образованию полициклического каркаса путем аннелирования по обоим ароматическим фрагментам. Перехват 1,3-цвиттер-ионов АЦДК, первичных промежуточных продуктов раскрытия циклопропанового цикла, указанным алленом осуществляется при добавлении каталитического количества GaCl₃ непосредственно к смеси аллена и циклопропана. В этом случае реакция протекает по пути формального (3+2)-циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионов АЦДК, причем в основном по терминальной двойной связи аллена с образованием соответствующих экзо-метиленициклопентан-1,1-дикарбоксилатов с выходом до 93%. Исследована каскадная циклизация АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии 2–2.5 экв. GaCl₃ в условиях генерации 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. В результате реакции были задействованы обе двойные связи аллена и получены замещенные 3,3а,8,8а-тетрагидроциклопента[а]индены с выходами до 75%. Эта реакция была реализована как в одnoreакторном исполнении, так и в двухстадийном варианте с выделением первичных продуктов циклизации, а именно, соответствующих метилиденциклопентан-1,1-дикарбоксилатов. Далее нами было изучено взаимодействие АЦДК с непредельной системой циклогепта-2,4,6-триен-1-карбоксилата под действием GaCl₃, протекающее с сужением семичленного цикла и формально отвечает (2+4)- или (3+2)-циклоприсоединению 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из АЦДК, к двойным связям норкарадиеновой структуры. Напротив, донорные заместители в циклогептатриене при взаимодействии с 1,2-цвиттер-ионными интермедиатами АЦДК практически не дают продуктов циклоприсоединения, подвергаясь значительной олигомеризации: при этом метил- или фенилциклогептатриен выступают в качестве источника гидрид-иона, приводя к образованию (2-фенилэтил)малоната, а 7-метоксициклогептатриен в основном возвращает открытую форму 1,2-цвиттер-иона в исходный АЦДК. Впервые показана возможность C–C внедрения для реакции алкилзамещенного аллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом 2-(2,6-дихлорфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилата за счет *ipso*-атаки винильных карбокатионных интермедиатов по бензольному кольцу.

Теоретическая и практическая значимость.

Выявленные фундаментальные закономерности, определяющие селективное образование различных продуктов присоединения непредельных субстратов к цвиттер-ионным комплексам АЦДК, будут полезны при планировании реакций и направленного синтеза полифункциональных замещенных инденов и других сочленённых циклических и каркасных структур.

Разработанные синтетические подходы в одну синтетическую стадию позволяют провести значительное усложнение скелета молекулы, что приводит к получению сложных функционализированных структур, труднодоступных другим способом. Данные о механизме протекающих реакций будут полезны при дальнейшей разработке новых методов С–С внедрения и С–Н-функционализации.

Методология и методы исследования заключались в анализе литературных данных, планировании и проведении органического синтеза, выделении и очистке веществ, изучении их свойств, использовании экспериментальных методов для изучения механизмов реакций. Строение синтезированных соединений и их чистоту определяли с использованием следующих физико-химических методов: ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , в том числе, с использованием двумерных экспериментов (COSY, HSQC, HMBC, NOESY); газовой хроматографии (ГХ-ПИД, ГХ-МС); масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурного анализа; ИК-спектрометрии с фурье-преобразованием (FTIR).

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимодействие 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с 1,1-дизамещенными алленами приводит к образованию соединений, содержащих инденовый фрагмент. Согласно предложенному механизму карбокатионный центр атакует центральный атом углерода в аллене, после чего происходит замыкание цикла по орто-положению арильного фрагмента аллена. Полученные соединения способны задействовать двойную связь инденового фрагмента в процессе циклизации по арильному фрагменту от АЦДК в случае, когда исходные АЦДК содержат электронодонорные заместители в арильном фрагменте.

2. При добавлении хлорида галлия непосредственно к готовой смеси АЦДК и аллена процесс протекает по пути формального (3+2)-циклоприсоединения, что позволяет получать замещенные цикlopентаны с широким спектром заместителей как в арильном фрагменте от АЦДК, так и в арильном фрагменте аллена.
3. Каскадная циклизация АЦДК, содержащих электронодонорный заместитель в арильном фрагменте, и 1,1-дизамещенных алленов в присутствии избытка GaCl_3 в условиях без предварительной генерации 1,2-цвиттер-ионного комплекса протекает с образованием замещенных тетрагидроциклопента[*a*]инденов. Данный процесс протекает как в однореакторном однореакторном исполнении, так и в две последовательные синтетические стадии и выделением промежуточных замещенных цикlopентанов.
4. Взаимодействие АЦДК, содержащих акцепторные заместители в арильном фрагменте, с 1,1-дизамещенными алленами в присутствии избытка GaCl_3 в условиях без предварительной генерации 1,2-цвиттер-ионного комплекса приводит к образованию соединений, содержащих инденовый фрагмент, который образуется в процессе циклизации по арильному фрагменту аллена. Полученные соединения не вступают в процессы последующей каскадной циклизации в силу наличия акцепторного заместителя в арильном фрагменте исходного АЦДК.
5. Взаимодействие аллена, содержащего алкильный заместитель, с 1,2-цвиттер-ионным комплексом АЦДК происходит через стадию образования винил карбокатионного комплекса, который атакуется присутствующим в реакционной смеси GaCl_4^- - нуклеофилом. В этом случае происходит преимущественное образование продуктов присоединения аллена к АЦДК, содержащих винилхлоридный фрагмент. При проведении реакции с заменой противоиона GaCl_4^- на SbF_6^- происходит внутримолекулярная перегруппировка с сужением цикла и образованием нового циклопропанового кольца.

6. Взаимодействие циклогептатриена, содержащего акцепторный заместитель, с АЦДК протекает с сужением семичленного цикла и формально отвечает (2+4)- или (3+2)-циклоприсоединению 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из АЦДК, к двойным связям норкарадиеновой структуры. Напротив, метил-, фенил- и метоксициклогептатриены в реакции с галлиевым комплексом проявили себя донорами гидрид-иона, при этом метоксициклогептатриен оказался способным регенерировать исходный АЦДК из соответствующего 1,2-цвиттер-ионного галлиевого комплекса.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме исследования, анализе данных физико-химических исследований, постановке локальных задач, проведении синтетических экспериментов, сборе и анализе экспериментальных данных, подготовке материалов для научных статей, представлении полученных результатов на научных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 печатных работы, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете 24.1.092.01 на базе Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены в виде докладов на конференции ХимБиоSeasons 2026 (Калининград, 2026); XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2025); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2023» (Москва, 2023).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проекты № 22-13-00418, 22-13-00418-П).

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного взаимодействию ДАЦ с полинепредельными системами в присутствии кислот Льюиса, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы; изложена на 118 страницах; включает 2 рисунка, 66 схем, 5 таблиц и список литературы из 71 наименований.

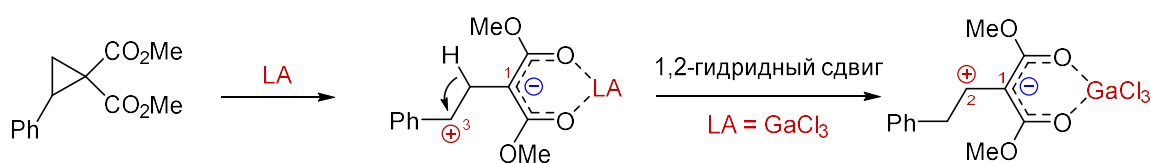
Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям, кандидатам химических наук Е.М. Будыниной и Д.Д. Борисову за неоценимую помощь и поддержку на всем пути выполнения и написания диссертационной работы, проявленное внимание к работе и помощь в проведении экспериментов. Автор также благодарит коллектив лаборатории химии диазосоединений №6 и, в частности, Ю.В. Томилова и Р.А. Новикова за ценные советы и помощь в обсуждении результатов.

1. Реакционная способность донорно-акцепторных циклопропанов с системами, содержащими сопряженные и кумулированные двойные связи углерод-углерод (Обзор литературы)

1.1. Выбор тематики обзора

Объектами исследования в данной работе являлись реакции цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с системами, содержащими сопряженные или кумулированные двойные связи углерод-углерод. Двойственная реакционная способность донорно-акцепторных циклопропанов определяется строением промежуточных цвиттер-ионных комплексов (Схема 1). В случае проведения реакции по пути генерации 1,3-цвиттер-ионного комплекса на первой стадии происходит координация сложноэфирных групп относительно кислоты Льюиса, затем поляризация и ослабление С-С связи между 1 и 3 атомами углерода. Если в качестве кислоты Льюиса используют хлорид галлия(III) в количествах чуть выше эквимольного, то после предварительного образования 1,3-цвиттер-ионного интермедиата происходит реакция 1,2-гидридного сдвига, которая приводит к образованию 1,2-цвиттер-ионных комплексов у которых карбокатионный центр находится в положении 2, а не в положении 3, как это было в случае с 1,3-цвиттер-ионным интермедиатом. [1]

Схема 1



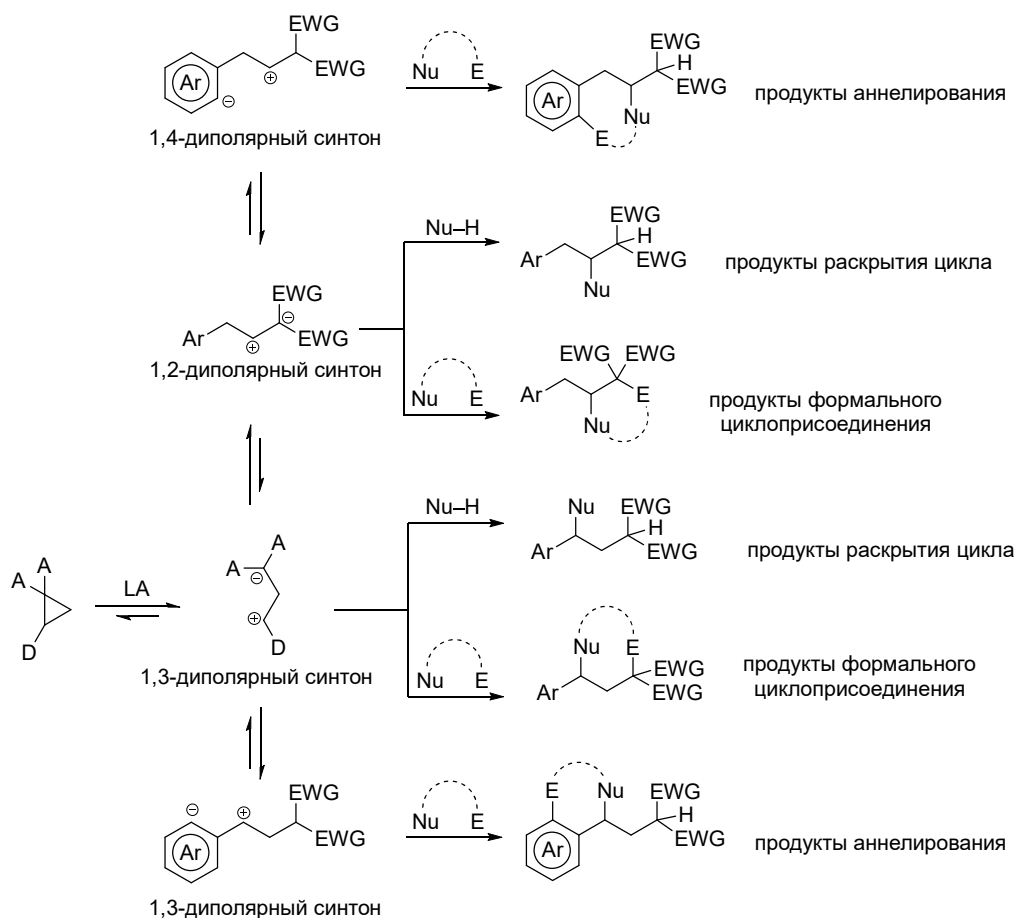
Системы ненасыщенных связей характеризуются возможностью гибкого изменения их реакционной способности вплоть до полного вовлечения в превращения. Вопросы связанные с рассмотрением реакционной способности ДАЦ в реакциях с системами, содержащими карбодиеновые и гетеродиеновые системы, подробно рассмотрены в недавнем обзоре [2], опубликованном нашей научной группой. В то же время основная тематика данного обзора литературы связана с

реакциями перехвата 1,3- и 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов ДАЦ системами, содержащими только углерод-углеродные сопряженные и кумулированные двойные связи. Также рассмотрены реакции алкилирования и аннелирования донорно-акцепторными циклопропанами систем, содержащих различные арильные фрагменты так как это одно из наиболее частых направлений превращения в реакциях такого типа.

1.2. Реакции аннелирования и алкилирования систем, содержащих арильные фрагменты, с 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами ДАЦ

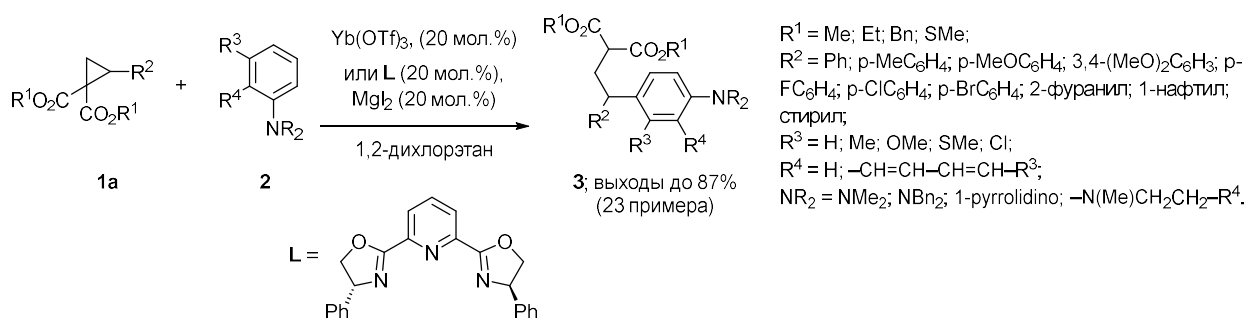
С раскрытием кольца ДАЦ протекают реакции 1,3-бисфункционализации. Под действием нуклеофила происходит раскрытие циклопропанового кольца, которое активируется кислотой Льюиса, а затем образующийся анион перехватывается электрофилом. Здесь и далее мы будем обозначать этот интермедиат как 1,3-цвиттер-ион или 1,3-цвиттер-ионный комплекс ДАЦ. Как правило, в различных условиях ДАЦ могут выступать в роли 1,3-, 1,2- или 1,4-синтонов (Схема 2). Эта уникальная реакционная способность открывает путь к одностадийному направленному усложнению скелета молекулы за счет реакций алкилирования, формального циклоприсоединения и аннелирования [3].

Схема 2



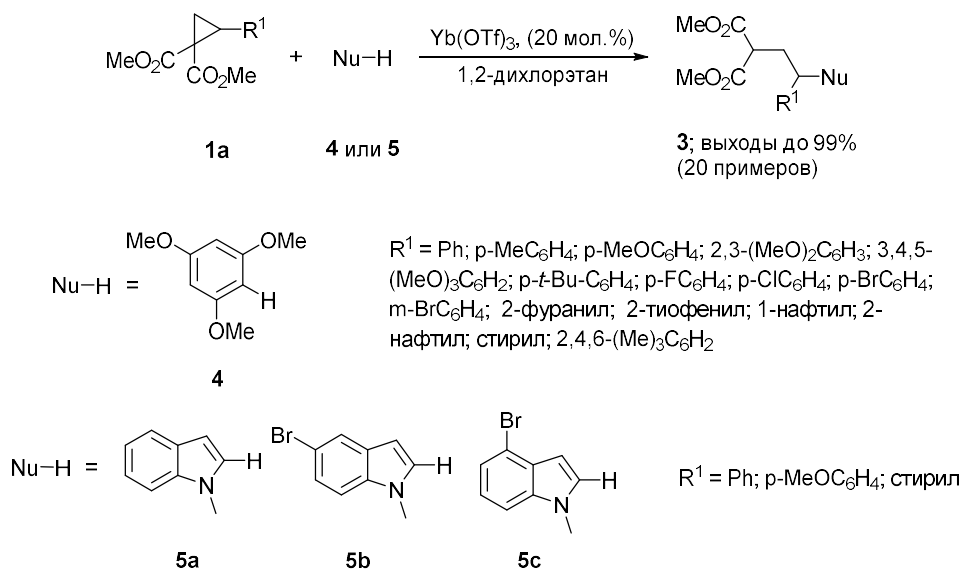
Донорно-акцепторные циклопропаны участвуют в реакциях алкилирования по Фриделю-Крафтсу с различными углеродными нуклеофилами типа электрононасыщенных аренов и гетаренов – *N,N*-диалкиланилинами, бензофуранами, фенолами, индолами и др. На Схеме 3 представлен пример алкилирования донорно-акцепторного циклопропана **1a** *N,N*-диалкиланилином **2**, катализируемого кислотой Льюиса – $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. В ходе процесса образуются производные 1,1-диарилалканов, структура которых присутствует в ряде биологически активных соединений. Для данного процесса была продемонстрирована предварительная попытка проведения данной реакции в условиях стереоселективного катализа в присутствии хирального катализатора $(\text{Ph-Rybox})\text{MgI}_2$. В результате реакции удалось выделить 2-(2,2-диарилэтил)малонат **3** с выходом 31% с умеренной энантиоселективностью (77:23% *er*) [4].

Схема 3



В похожих условиях с была проведена реакция ДАЦ **1a** с другими различными аренами/гетероаренами в качестве нуклеофилов **4** и **5a–c** (Схема 4). В оптимальных условия данный процесс был проведен с применением энантиомерно чистых ДАЦ **1a**. В результате реакции удалось синтезировать различные 2-(2,2-диарилэтил)малонаты **3** с выходами до 99% с *ee* 95%. Высокая стереоселективность обусловлена S_N2 -механизмом протекания процесса [5].

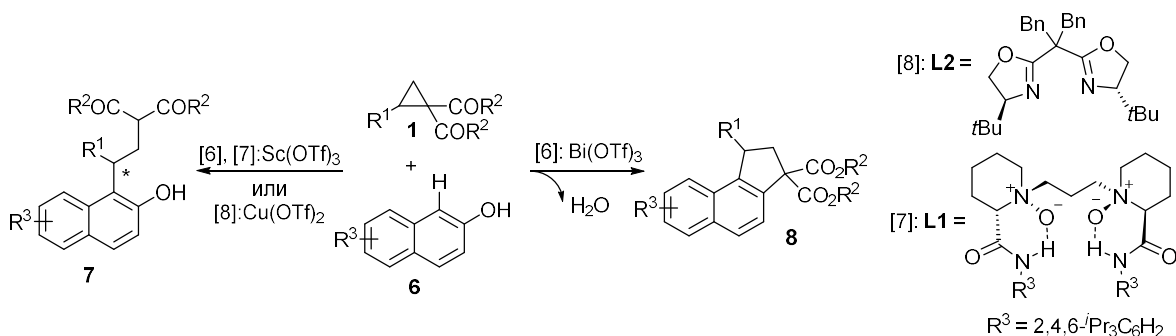
Схема 4



При проведении реакции 2-нафтола **6** с ДАЦ **1a** было обнаружено, что селективность реакции зависит от природы кислоты Льюиса, присутствующей в реакционной смеси. В случае использования $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ или $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ происходит алкилирование 2-нафтола **7** донорно-акцепторным циклопропаном по Фриделю-Крафтсу, в результате чего образуется функционализированный 2-нафтол **7**. С

Bi(OTf)₃ в качестве кислоты Льюиса имеет место высоко селективное (3+2)-циклопентааннелирование, сопровождающееся отщеплением молекулы воды, с образованием циклопентанафталинов **8** (Схема 5) [6]. Реакция алкилирования 2-нафтола **6** ДАЦ **1b** была также проведена в энантиоселективном исполнении в присутствии хирального *N,N'*-диоксидного комплекса скандия(III) для арил- или винил- замещенных циклопропилкетонов **1b** (Схема 5). Данные условия обеспечивает эффективный доступ к хиральным производным β-нафтола **7** с хорошими выходами (до 99%) и высокой энантиоселективностью (до 97% ee) [7]. В присутствии медного комплекса, полученного из Cu(OTf)₂ и бис-оксазолина **L2**, проводили энантиоселективное алкилирование 2-нафтола **6** донорно-акцепторным аминоциклопропаном **1c** (Схема 5). В результате был получен ряд γ-замещенных производных γ-аминомасляной кислоты **7** с хорошими выходами (до 98%) и превосходной энантиоселективностью (до 98%) [8].

Схема 5



[6]: Sc(OTf)₃ (20 мол %), CH₂Cl₂, 30 °C, 12 ч

[6]: Bi(OTf)₃ (10 мол %), KPF₆ (20 мол %), CH₂Cl₂, 30 °C, 16 ч

[7]: Sc(OTf)₃ (10 мол %), **L1** (10 мол %), LiCl (1.0 экв.) EtOAc, 60 °C

[8]: Cu(OTf)₂ (10 мол %), **L2** (12 мол %), PhCl, 4 Å MC, -20 °C

12 примеров; **1a**: R¹ = Ar; R² = OR; 78-94%

25 примеров; 43-87%

25 примеров; **1b**: R¹ = Ar или винил; R² = Ph, p-Tol, p-FC₆H₄; до 99%; до 98% ee

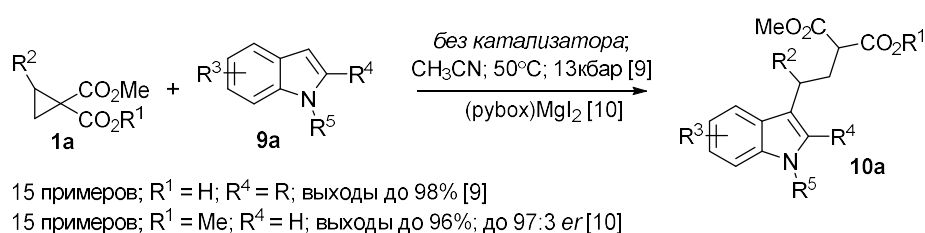
17 примеров; **1c**: R¹ = NR₂; R² = OR; до 98%; до 98% ee

Известен пример раскрытия циклопропанового цикла в отсутствие кислоты Льюиса (Схема 6). В этом случае для циклопропанов **1a**, геминально дизамещенных одной сложнорэфирной и одной карбоксильной группой, протекает реакция алкилирования замещенного индола **9** в условиях гипербарической (13 кбар) атмосферы. Предполагается, что активация ДАЦ **1a** происходит через стадию образования внутренней водородной связи, что исключает необходимость использования катализатора Льюиса, обычно применяемого для подобных реакций

ДАЦ. Эти условия также позволяют избежать декарбоксилирования и получить полезные аддукты **10** с незамещенной карбоксильной группой для дальнейшей модификации [9].

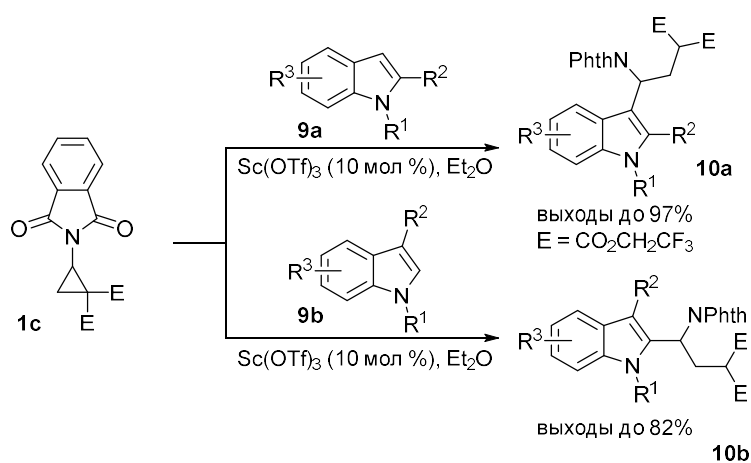
Также известны примеры энантиоселективного алкилирования замещенного индола **9** донорно-акцепторным циклопропаном **1a** (Схема 6). Реакция катализируется $\text{pybox} \cdot \text{MgI}_2$ и протекает посредством динамического кинетического асимметрического превращения типа I (DyKAT) [10].

Схема 6



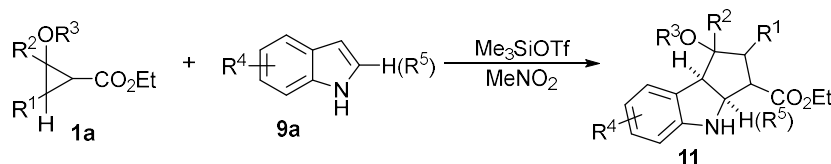
В отсутствие заместителей электрофильное замещение в индоле идет главным образом по положению 3. Однако этот процесс может модулироваться путем введения заместителей. Так, алкилирование индола **9a**, замещенного по положению 2, донорно-акцепторным аминциклопропаном **1c** происходит селективно по положению 3, однако для индола **9b** с заместителем в положении 3 алкилирование селективно происходит в положение 2 (Схема 7) [11].

Схема 7



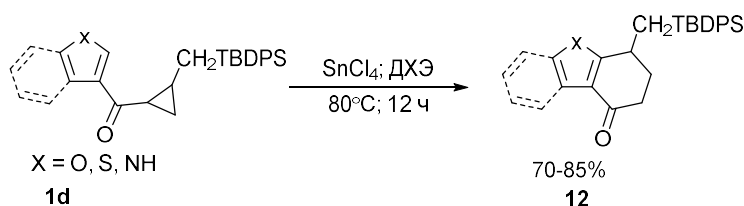
Однако бывают случаи, когда реакция аннелирования по ароматическому фрагменту происходит как процесс формального (3+2)-циклоприсоединения. Так, реакция 2-алкоксциклопропаноатных эфиров **1a** с индолом **9a**, не содержащим заместители в положении 3, в присутствии Me_3SiOTf приводит к получению сочленённых циклических структур **11**, продуктов формального (3+2)-циклоприсоединения (Схема 8). В некоторых случаях для этого процесса наблюдались одновременно и высокие выходы продуктов, и полный стереохимический контроль. С 3-замещенными индольными субстратами **9b** наблюдался иной ход реакции, который дает продукты алкилирования индола по атому C-2 **10b** [12].

Схема 8



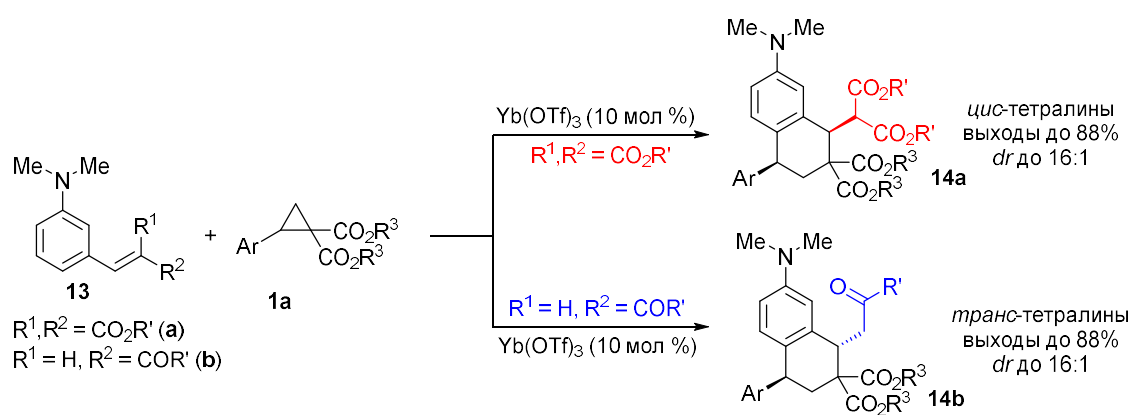
Гетероарил-2-силилметилзамещенные циклопропилкетоны **1d** перегруппировываются в присутствии кислот Льюиса с образованием конденсированных, 2,3-замещенных гетероароматическими заместителями циклогексанонов **12**, содержащих силильный фрагмент (Схема 9). Присутствие электроноакцепторного заместителя в положении 2 или 3 гетероароматического фрагмента препятствует протеканию реакции Фриделя-Крафтса. Данный процесс идет посредством гетероароматической гомо-циклизации Назарова, так как наличие акцепторного заместителя в исходном гетероцикле не позволяет протекать реакции по механизму Фриделя-Крафтса [13].

Схема 9



Диастереоселективная каскадная реакция *m*-*N,N*-диметиламинофенил- α,β -ненасыщенных карбонильных соединений **13** с циклопропан-1,1-дикарбоксилатами **1a**, катализируемая трифлатом иттербия(III), привела к образованию высокозамещенных *цис*- и *транс*-тетралинов **14**. (Схема 10) Реакция *m*-*N,N*-диметиламинофенил- α,β -ненасыщенных кетонов **13b** с циклопропан-1,1-дикарбоксилатами **1a** привела к образованию тетралинов **14b** с *транс*-ориентацией 1,4-заместителей на циклогексильном кольце (*dr* от 3:1 до 16:1). Авторы объясняют это более стерически выгодной конформацией интермедиатов. С целью подтверждения этого механизма были проведены расчеты. Интересно, что при изучении моделей и приблизительных расчетов MM2 промежуточных соединений было обнаружено, что конформер, отвечающий механизму *цис*-присоединения, более стабилен, чем конформер, отвечающий за *транс*-присоединение, когда вместо *m*-*N,N*-диметиламинофенилзамещенного кетона **14b** использовался метилиденмалонат **14a**, замещенный *m*-*N,N*-диметиламинофенилом. Это подтвердилось экспериментальными данными. Серия *цис*-тетралинов **14a** была получена из *m*-*N,N*-диметиламинофенилзамещенных метилиденмалонатов **13a** с высокой диастереоселективностью (*dr* от 8:1 до 16:1) [14].

Схема 10

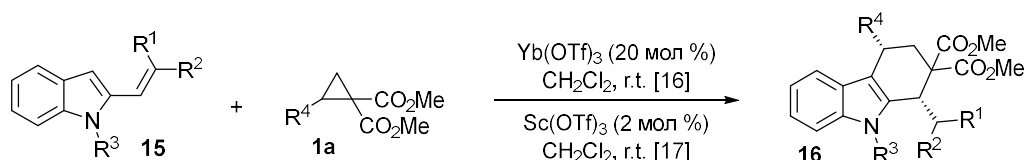


Каскадная реакция раскрытия кольца/внутримолекулярного присоединения Михаэля типа Фриделя-Крафтса (*E*)-4-(3-(диметиламино)фенил)бут-3-ен-2-она **13b** с диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилатом **1a**, катализируемая $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, также проводилась с целью получения диметил-7-(диметиламино)-3,4-дигидро-1-

(2-оксопропил)-4-фенилнафталин-2,2(1*H*)-дикарбоксилата **14b**. (Схема 10) Эта реакция обеспечила диастереоселективный синтез *транс*-тетралина (*dr* 7:3) на циклогексильном кольце [15].

В случае реакции 2-индолилнитроэтилена, β-(индол-2-ил)-α,β-ненасыщенных кетонов и индолзамещенных алкилиденмалонатов **15a–c** с различными функционализированными ДАЦ **1a** присоединение циклопропанов идет преимущественно с образованием *цис*-замещенных тетрагидрокарбазолов **16**. В некоторых случаях процесс протекал с превосходной диастереоселективностью. (Схема 11) [16]. Синтезирована серия производных тетрагидрокарбазола **16** с умеренным и высоким выходом при низкой загрузке катализатора (2 мол. %) [17].

Схема 11



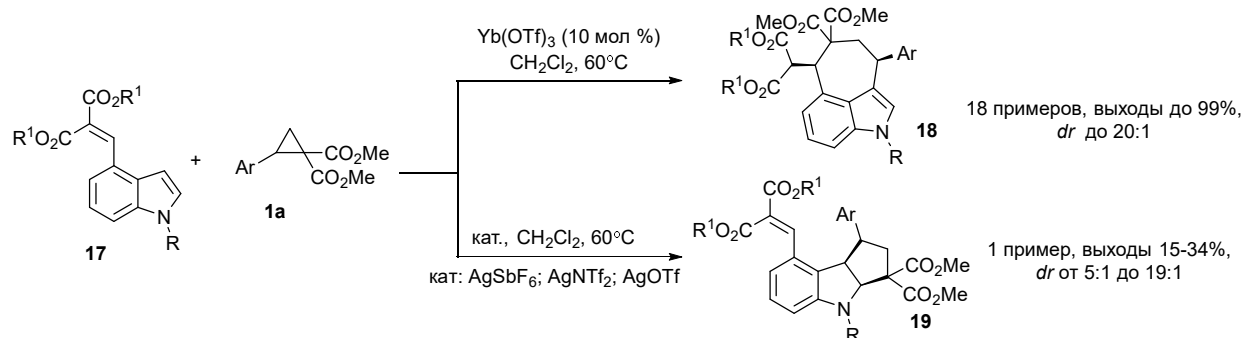
$R^1, R^2 = \text{CO}_2R^4$; $R^3 = \text{Me}$; 10 примеров; 75–90% [16]

$R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{NO}_2$; $R^3 = \text{Me}$; 6 примеров; 64–69% [16]

$R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{C(O)Ph}$, $\text{C(O)}t\text{-Bu}$; $R^3 = \text{H}$, Me , Bn ; 19 примеров; выходы 73–96%; *dr* до 4:1 [17]

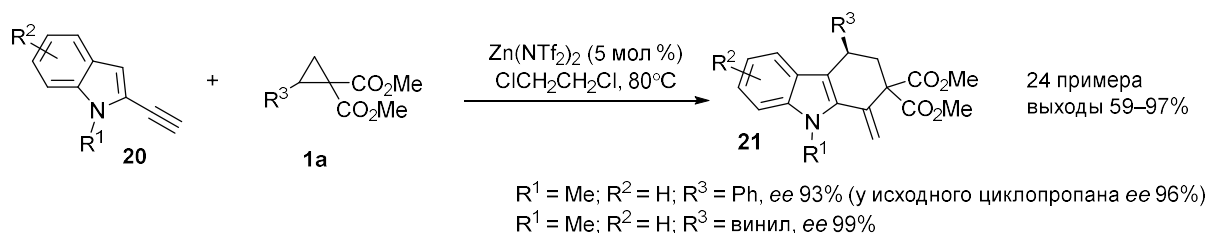
Разработан стереоселективный процесс (4+3)-циклизации индолзамещенных алкилиденмалонатов **17** и донорно-акцепторных циклопропанов **1a** в присутствии $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. Эта реакция представляет собой мягкий и эффективный метод синтеза синтетически и структурно интересных функционализированных циклогептаннылированных индолов **18** (Схема 12). Реакция протекает с образованием преимущественно *цис*-продукта присоединения (*dr* от 4.3:1 до 20:1) В процессе оптимизации реакции были обнаружены условия, в которых происходит процесс (3+2)-циклизации с образованием сочлененных цикlopentanовых продуктов **19**. Однако выходы в данной реакции не превышали 34% из-за конкурирующего алкилирования по Фриделю-Крафтсу циклопропаном в положение 3 [18].

Схема 12



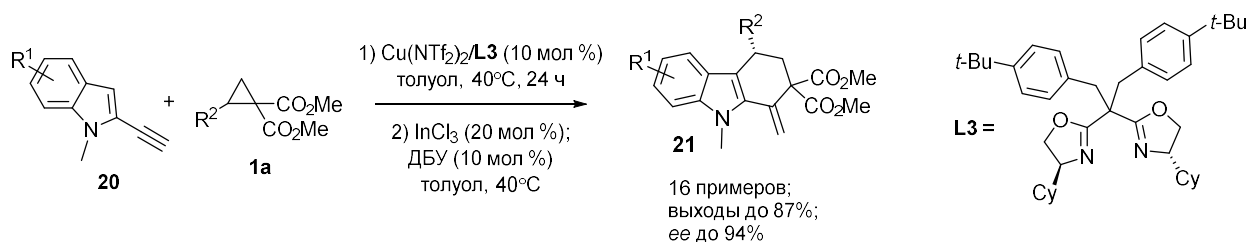
Присоединение ДАЦ **1a** к 2-алкинилиндолам **20** открывает синтетический путь к получению тетрагидрокарбазолов **21**, содержащих экзоциклическую двойную связь (Схема 13). В присутствии 5 мол. % трифлимида цинка реакция протекает с выходами до 97%. При использовании оптически обогащенного исходного циклопропана, то данная реакция протекает с сохранением стереоцентра в образующихся аддуктах с полным соблюдением стереохимии [19].

Схема 13



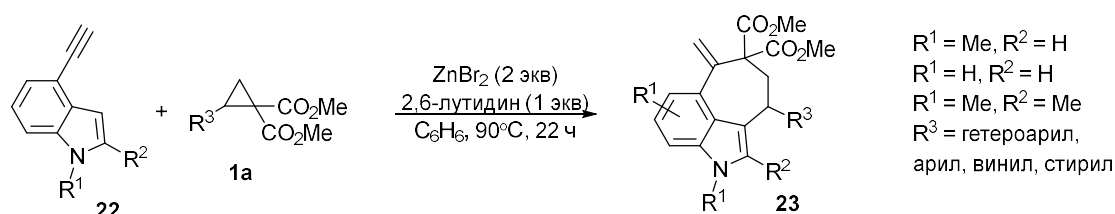
Также данная реакция была изучена при последовательном проведении двух стадий *one-pot* (Схема 14). На первой стадии проводили энантиоселективное алкилирование индольного фрагмента донорно-акцепторным циклопропаном **1a** в присутствии хирального лиганда **L3**, а на второй последующую циклизацию по алкинильному фрагменту. В результате удалось получить широкую серию тетрагидракарбазолов **21** с выходами до 87% и *ee* до 94% [20].

Схема 14



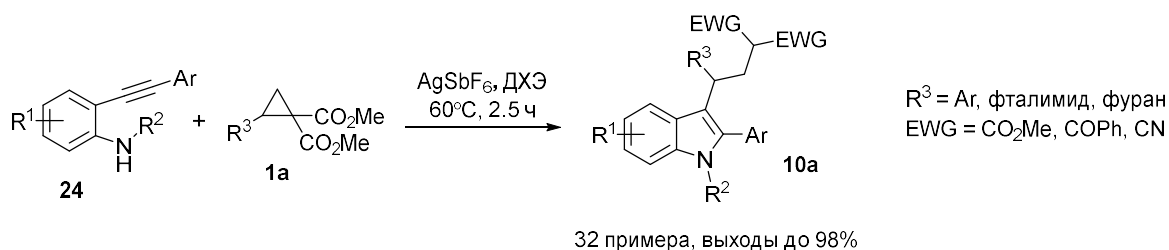
При взаимодействии 4-алкинилиндов **22** с ДАЦ **1a** в присутствии бромида цинка были получены 3,4-гептаннелированные продукты присоединения **23** с выходами до 88% (Схема 15). Реакция протекает как последовательное алкилирование донорно-акцепторным циклопропаном индольного кольца и Кониэ-еновой циклизации. Примеров осуществления реакции в энантиоселективном варианте представлено не было [21].

Схема 15



Интересным синтетическим методом получения 2,3-дизамещенного индола **10a** представлен катализируемый AgSbF_6 каскад реакций, включающий циклизацию *N*-защищенного 2-этиниланилина **24** с последующим раскрытием кольца ДАЦ **1a**. Различные функциональные группы на разных концах обоих субстратов обеспечивают быстрый доступ к производным 2,3-дизамещенного индола **10a one-pot** с выходом до 98%. (Схема 16) [22].

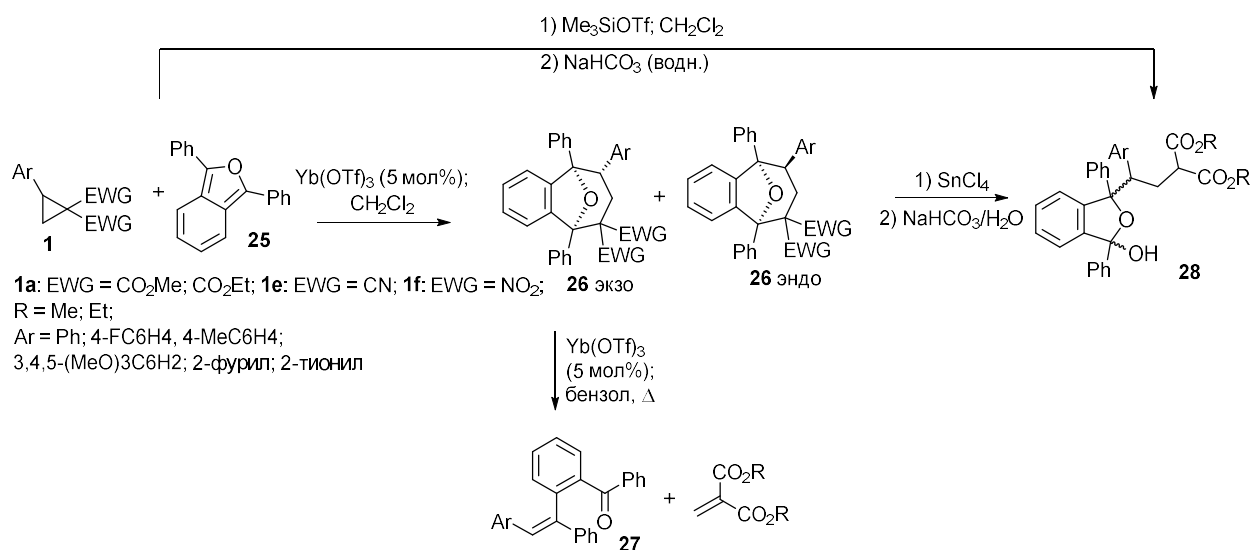
Схема 16



1.3. Реакции формального циклоприсоединения 1,3-цивиттер-ионных интермедиатов ДАЦ к системам, содержащим сопряженные двойные связи C–C

Реакции циклоприсоединения ДАЦ к системам, содержащим сопряженные двойные связи, были изучены на примере взаимодействия 1,3-дифенилизобензофурана **25** с циклопропан-1,1-дикарбоксилатами **1a** и динитрилами **1e**, а также 1-нитроциклопропан-1-карбоксилатами **1f**, содержащими ароматические, гетероароматические и винильные заместители у атома C(2) малого кольца (Схема 17). Данный процесс представляет из себя аналог реакции Дильса-Альдера с донорно-акцепторными циклопропанами в качестве диенофилов. Процесс формального (4+3)-циклоприсоединения, приводящий к образованию нового семичленного кольца, протекает присутствии трифлатов лантанидов, а также CuOTf, Sn(OTf)₂, SnCl₂, ZnCl₂, GaCl₃ и MgI₂, давая два изомерных циклоаддукта **26** с суммарным выходом 84–92%. Было обнаружено, что основной *экзо*-изомер разлагается при длительном нагревании в присутствии катализатора с выделением диэтилметиленималоната с образованием соединения **27**. В отличие от этого, второстепенный *эндо*-изомер был стабилен в этих условиях. Преобладающее образование менее стабильного *экзо*-изомера также предполагает согласованный механизм с орбитальным контролем стереохимического хода реакции [23, 24].

Схема 17



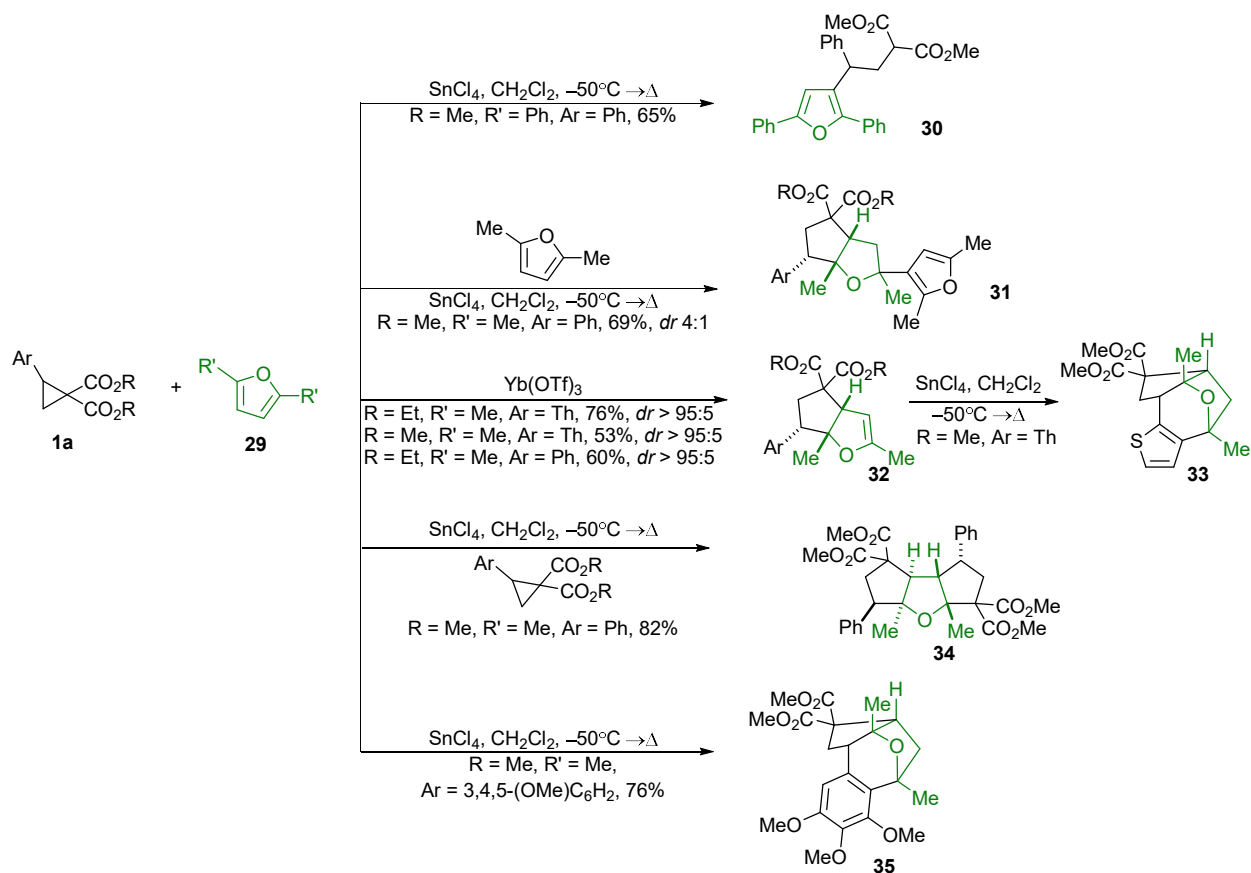
При использовании более сильных кислот Льюиса, таких как Me_3SiOTf , TiCl_4 , SnCl_4 или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, в качестве инициаторов образовывались необычные циклические гемацетали **28** посредством сопряженного 1,4-присоединения циклопропана **1a** и нуклеофила к диеновому фрагменту (Схема 17). Также было обнаружено, что добавление сильной кислоты Льюиса к циклоаддуктам **26** с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором NaHCO_3 приводит к полному превращению **26** в полуацетали **28**. Таким образом, воздействие SnCl_4 на аддукт **26** (выделенный в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 65:35) при комнатной температуре в течение 5 ч дало соединение **28** в виде смеси четырех диастереомеров в соотношении 35: 30: 19:16 [23; 24].

Были изучены кинетические параметры для ряда реакций (3+n)-циклоприсоединения, где указанный процесс с участием 1,3-дифенилизобензофурана также рассматривался в качестве модельной реакции (4+3)-циклоприсоединения. В качестве исходной модели исследовали реакции (3+2)-циклоприсоединения *para*-замещенных ДАЦ с 4-фторбензальдегидом. Построение зависимости измеренных логарифмических констант скорости от табличных параметров заместителей по Гаммету показало линейную зависимость с отрицательным наклоном прямой, что свидетельствует о том, что более электронодонорный заместитель влияет на лимитирующую стадию, приводя к ускорению реакции. Для нескольких циклопропанов исследовали как формальное (3+3), так и (4+3) циклоприсоединение, используя в качестве исходных материалов нитрон или дифенилизобензофуран. Для ряда заместителей в исходном ДАЦ было обнаружено довольно хорошее соответствие реакционной способности с параметрами заместителей в ранее изученных реакциях (3+2)-циклоприсоединения [25].

В отличие от (4+3)-циклоприсоединения донорно–акцепторных циклопропанов к 1,3-дифенилизобензофурану **25**, 2,5-диметилфуран **29** реагирует с этими циклопропанами посредством (3+2)-циклоприсоединения к связи C(2)–C(3). В зависимости от природы заместителей в исходных циклопропанах, соотношения реагентов и условий проведения реакции могут быть получены различные

соединения, содержащие ядро циклоаддукта, продукта (3+2)-циклоприсоединения (Схема 18). Когда соотношение циклопропан/фуран составляло 2:1, продукты двойного (3+2)-циклоприсоединения **34** выделялись с хорошими выходами независимо от природы арильной группы. Напротив, при использовании избытка фурана исходный продукт реакции между 2,5-диметилфураном и 2-фенилциклопропандикарбоксилатом **1a** взаимодействовал со второй молекулой фурана в результате алкилирования Фриделя-Крафтса кислотой Льюиса с образованием продукта **31**. Однако, если циклопропан содержал большое количество нуклеофильных заместителей в арильной группе, то образовывались продукты внутримолекулярного алкилирования **35**. 2,5-дифенилфуран **29** не давал никакого продукта циклоприсоединения в реакциях с 2-фенилциклопропандикарбоксилатами **1a**, но давал продукт алкилирования Фриделя-Крафтса по β -углеродному атому **30** [26].

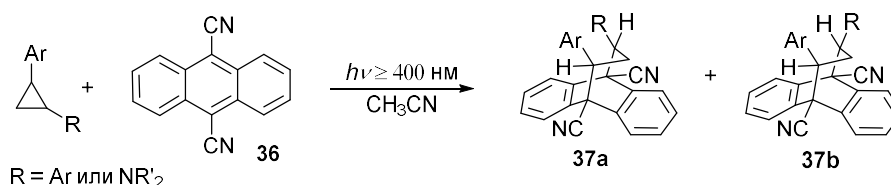
Схема 18



Первой описанной в литературе реакцией циклоприсоединения с участием производных циклопропана и антрацена было фотохимическое ($2\sigma+4\pi$) присоединение *транс*-диарилциклопропана к 9,10-дицианоантрацену **36** (ДЦА) (Схема 19). Ключевая стадия протекает через промежуточное образование двойной ионно-радикальной пары, подвергающейся последовательному замыканию двух одинарных связей. В результате реакции были получены два циклических продукта присоединения с *цис*- и *транс*- расположением заместителей **37a** и **37b** [27].

В аналогичное взаимодействие с дицианоантраценом были введены донорно-акцепторные аминциклопропаны **1c** (Схема 19). Данная реакция была изучена только с точки зрения количественных исследований образования продуктов в зависимости от энергетики фотохимических и соответствующих термических реакций [28].

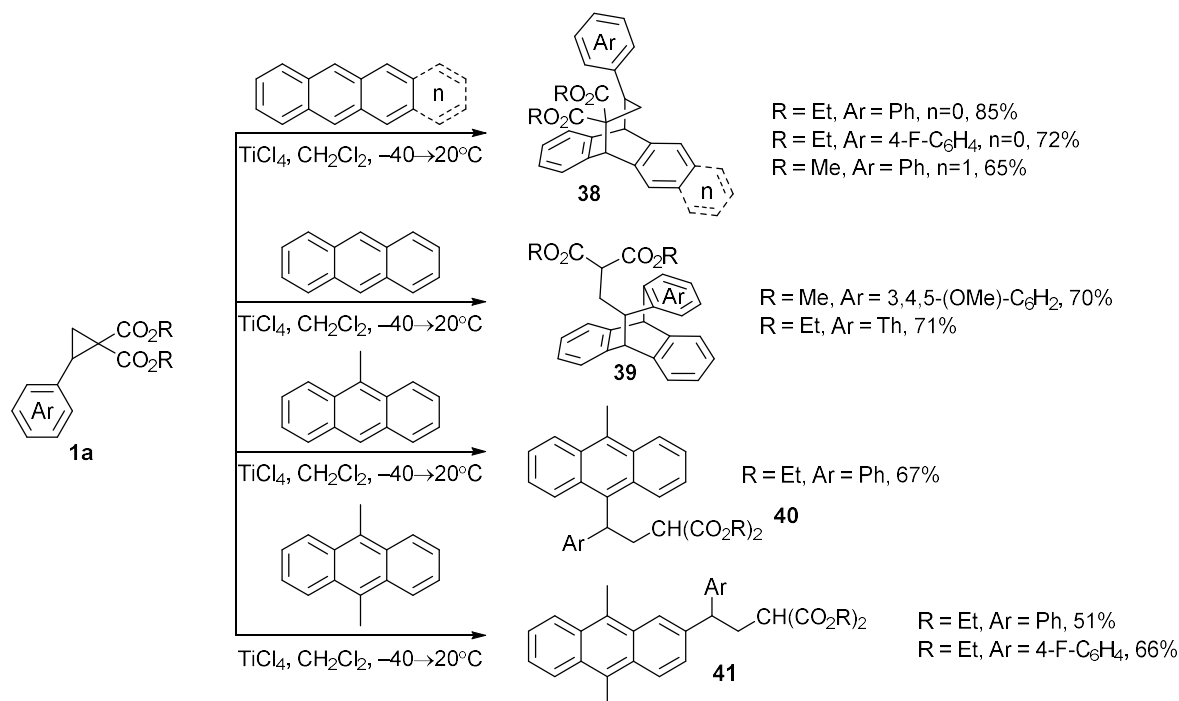
Схема 19



Подобные продукты (4+3)-циклоприсоединения образуются не только в фотохимических процессах, но и в процессе перехвата 1,3-дзиттер-ионных интермедиатов производными антрацена **36**. Реакции 2-арил-1,1-циклопропилдикарбоксилатов **1a** с антраценами могут протекать по пути формирования трех типов продуктов в зависимости от природы арильной группы и заместителей в антрацене (Схема 20). Первый тип продуктов – это продукты формального (4+3)-циклоприсоединения циклопропана к диеновой части антрацена **38**. (4+3)-циклоприсоединение происходит в случае, когда нуклеофильность ароматического заместителя циклопропана низкая. Второй – также продукт, содержащий семичленный цикл, который формируется после атаки карбокатионного центра циклопропана по диеновому фрагменту антрацена последующей внутримолекулярной реакцией электрофильного ароматического замещения по арильному фрагменту исходного циклопропана **39**. Этот путь

реализуется, когда арильная группа циклопропана достаточно нуклеофильна. И последний тип – продукты обычного алкилирования по Фриделю–Крафцу **40** и **41** антрацена донорно-акцепторным циклопропаном, который образуются из 9- и 9,10-замещенных антраценов [29].

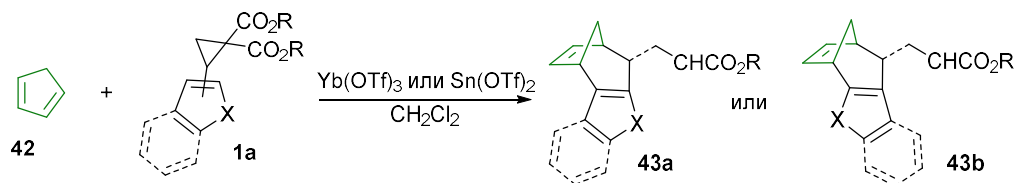
Схема 20



Продукты аннелирования по арильному фрагменту циклопропана образуются и в случае перехвата 1,3-цвиттер-ионного комплекса ДАЦ цикlopентадиеном **42**. В этом случае процесс идет по пути (4+3)-аннелирования 2-гетероарилциклопропандикарбоксилатов **1a** цикlopентадиеном **42** с образованием бицикло-[3.2.1]октадиенов **43** в присутствии трифлатов скандия или иттербия (III) (Схема 21). В целом, реакцию можно представить следующим образом: взаимодействие электрофильного центра циклопропана с цикlopентадиеном, за которым следует внутримолекулярное алкилирование по реакции Фриделя–Крафтса в *o*-положении гетероаренового заместителя. Для некоторых субстратов в данной реакции наблюдается высокая хемоселективность и преобладающая эндостереоселективность реакции, которые могут быть объяснены первоначальным образованием π - π^* комплекса между цикlopентадиеном и

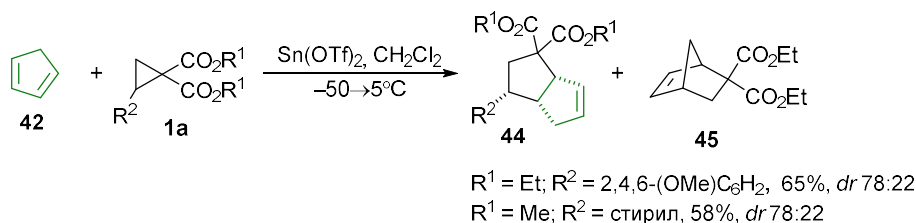
обедненным электронами гетероареновым фрагментом в активированном кислотой Льюиса ДАЦ [30].

Схема 21



Чтобы избежать процесса (4+3)-аннелирования и изучить процессы формального (4+3)-циклоприсоединения и (3+2)-циклоприсоединения для реакции диклопентадиена **42** и ДАЦ **1a** использовали циклопропаны, содержащие стирил или 2,4,6-триметоксифенил в качестве электрон-донорной компоненты (Схема 22). При этом применение сильно-активирующих кислот Льюиса (TMSOTf , TiCl_4 , SnCl_4) значительно ускоряло процессы полимеризации. Лучший результат был достигнут в присутствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Реакцию проводили в мягких условиях при -50°C и получали тетрагидропентален **44** с выходом 65% в виде смеси диастериомеров (*dr* 78:22) с преобладанием продукта с *цис*-ориентации арильной группы и цикlopентенового фрагмента. При этом наблюдалось образование в качестве минорного продукта бицикло[2.2.1]гептена **45**. Реакция цикlopентена **42** со стирилзамещенным цикlopентаном **1a** приводит к получению соответствующего тетрагидратенталена **44** с выходом 58% с идентичной диастереоселективностью [31].

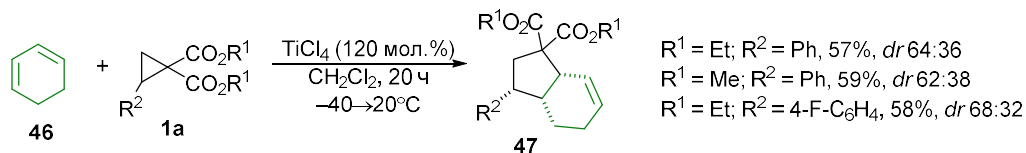
Схема 22



Циклогексдиен-1,3 **46** более стабилен в присутствии сильных кислот Льюиса и охотнее даёт продукты (3+2)-циклоприсоединения к ДАЦ. Гексагидроиндены **47** образуются в виде смеси двух диастереомеров с

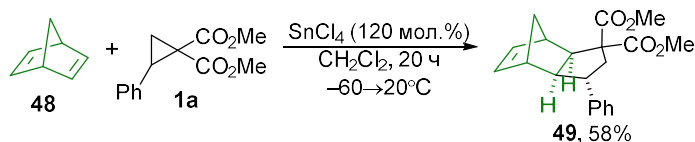
преобладанием *цис*-ориентации арильного заместителя относительно циклогексенового (Схема 23) [31].

Схема 23



Норборнадиен **48**, несмотря на отсутствие сопряжения между двумя двойными С–С связями, может подвергаться циклоприсоединению с участием не только одной, но и двух двойных связей благодаря их пространственной близости в реакциях циклоприсоединения. Однако в реакции норборнадиена с ДАЦ **1a** задействуется только одна двойная связь. В результате реакции был получен продукт формального (3+2)-циклоприсоединения **49** с выходом 58% (Схема 24) [31].

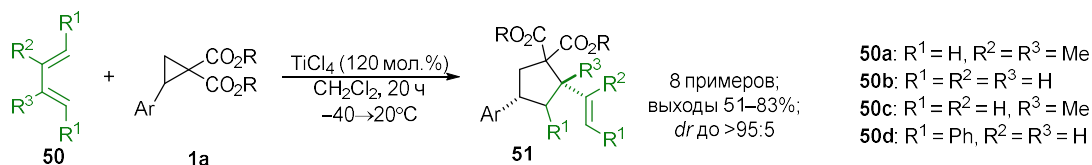
Схема 24



В качестве примеров исследования взаимодействия алициклических субстратов, содержащих сопряженные двойные связи углерод-углерод, с ДАЦ в литературе представлены реакции арилциклопропил-1,1-дикарбоксилата **1a** с различными замещенными бутадиенами **50**. Было выяснено, что реакция протекает с исключительной хемоселективностью, в мягких условиях в присутствии сильных кислот Льюиса (TiCl_4 и SnCl_4). В результате реакции образуется исключительно продукт формального (3+2)-циклоприсоединения **51** (Схема 25). Вариации заместителей и их положения относительно системы двойных связей С–С не оказывают существенного влияния на эффективность процесса: реакция протекает для незамещенного бутадиена, а также для диенов, содержащих замещенные

концевые или внутренние двойные связи. Продукты образуются в виде отдельных региоизомеров в соответствии с правилом Марковникова [31].

Схема 25



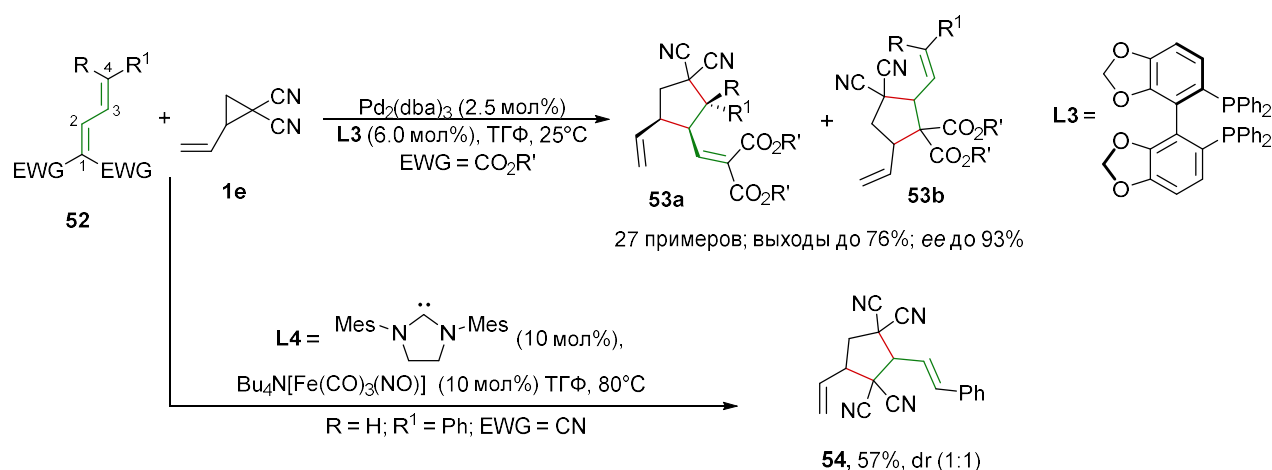
Реакция в основном характеризуется высокой диастереоселективностью: цикlopентаны **51** образуются преимущественно в виде диастереомеров с *цис*-расположением ароматического заместителя и алкенильного фрагмента. В изученных условиях реакция оптически активного циклопропана с диеном приводит к образованию рацемического цикlopентана **51**. Необходимо отметить, что оставшаяся двойная связь C=C в не дала результата двойного (3+2)-циклоприсоединения с избытком циклопропана даже в значительно более жестких условиях [31].

Изучен случай формального (3+2)-циклоприсоединения электронодефицитных диенов **52**, содержащих две сложноэфирные группы в качестве электроноакцепторного заместителя, к 1,1-дициано-2-винилциклопропанам **1e**. Катализируемая Pd реакция циклоприсоединения протекала региоселективно по двойной связи C=C, удалённой от электроноакцепторных сложноэфирных групп (Схема 26). В этом случае происходит региселективное образование соответствующих продуктов присоединения **53a**. В результате была получена широкая серия хиральных полизамещенных цикlopентанов **53a**, содержащих три или четыре функциональные группы и три стереоцентра с неплохими выходами, диастереоселективностью, а также энантиоселективностью благодаря введению в реакционную смесь хирального лиганда **L3**.

Однако региоселективность этой реакции нарушается при введении двух заместителей в положение 4 относительно сложноэфирных фрагментов в диеновой системе (Схема 26). В этом случае процесс идет по пути формального (3+2)-

циклоприсоединения циклопропана по двойной связи, которая располагается ближе к малонатному фрагменту с образованием цикlopentanов **53b**. Таким образом реакция циклоприсоединения контролируется стерическими препятствиями, возникающими из-за заместителя в положении 4 диена **52**. Стереоселективность образования продукта **53b** в данной работе не была изучена [32].

Схема 26

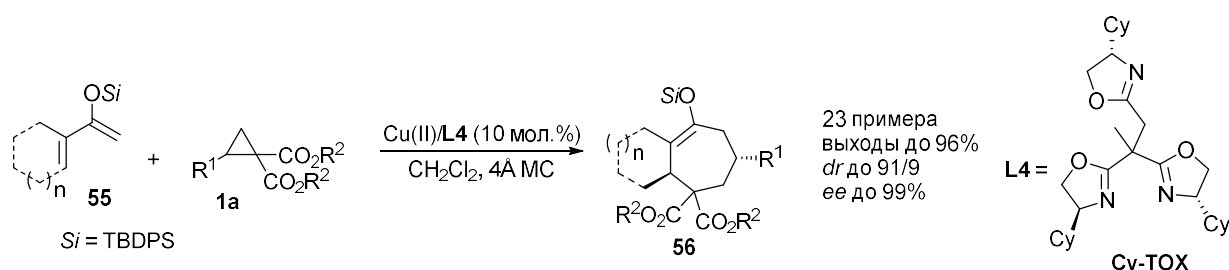


Применение низковалентного комплекса железа Bu₄N[Fe(CO)₃(NO)] позволяет активировать C–C-связь при аллильном заместителе 1,1-дициано-2-винилциклопропана **1e** в реакции с электронодефицитным диеном 1,1-дициано-4-фенилбута-1,3-диеном **52** (Схема 26). В этом случае реакция идет по пути (3+2)-циклоприсоединения к двойной связи, замещенной двумя циано группами, с образованием продукта **54** [33].

Сопряженная система двойных связей может выступать в качестве как 1,2-, так и 1,4-синтона. Диеновые системы, не содержащие заместители или содержащие электроноакцепторные заместители в реакциях формального циклоприсоединения с ДАЦ чаще всего выступают в роли 1,2-синтона. В то время как диеновые системы, содержащие сильильный фрагмент, или дендраленовые системы представлены в литературе как 1,4-синтоны в реакциях с ДАЦ.

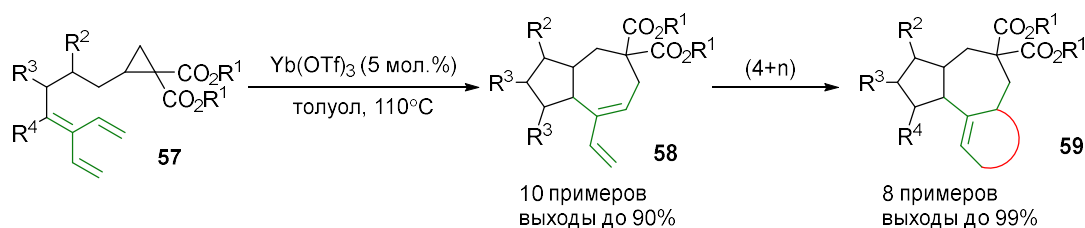
Так, реакция ДАЦ **1a** с различными диенолсилиловыми эфирами **55** протекает в присутствии кислоты Льюиса, образуя различные циклогептены и [n.5.0]карбоциклы **56** с отличной стереоселективностью (Схема 27). Асимметричный вариант этой реакции также реализуется с использованием хирального лиганда Су-ТОХ. С помощью ЯМР-мониторинга было показано, что в процесс протекает ступенчато: на первой стадии образуется промежуточный продукт (3+2)-циклоприсоединения, после образования которого следует внутримолекулярная циклизация с получением термодинамически стабильного продукта (4+3)-аннелирования [34].

Схема 27



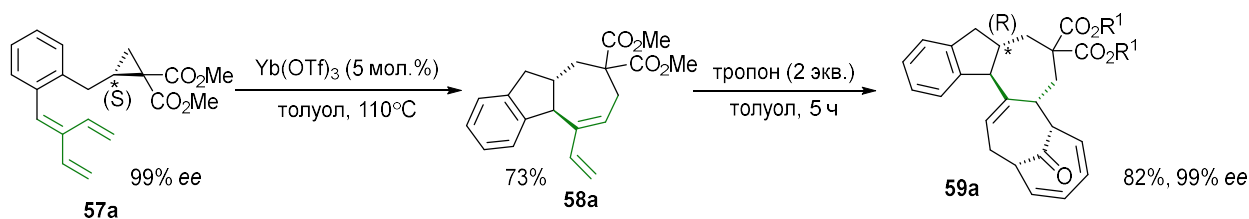
[3] Дендралены **57** также выступают в роли формальных представителей 1,4-синтонов в реакции (4+3)-внутримолекулярного параллельного циклоприсоединения, (4+3)-ВПЦП (IMPC), с 1,1-диметил-2-замещенными циклопропандикарбоксилатами **1a** (Схема 28). Представлены примеры, в которых в качестве донорного заместителя в ДАЦ могут быть как ароматические, так и алифатические заместители. С помощью комбинации (4+3)-ВПЦП и последующих (4+n)-циклоприсоединений можно эффективно сконструировать каркас *транс*-[5.3.0]декана **58** и соответствующие ему структурно сложные и разнообразные полициклические варианты **59**.

Схема 28



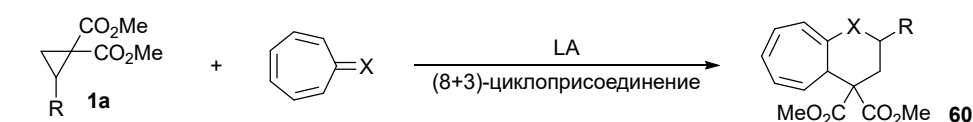
Также данный процесс был проведен с использованием энантиомерно чистого субстрата **57a** с *S*-конфигурацией. В результате последовательных реакций (4+3)-ВПЦП и реакции (6+4)-циклоприсоединения с тропоном был получен энантиомерно чистый продукт **59a** *R*-конфигурации с выходом 82% (Схема 29). Смена конфигурации свидетельствует о S_N2 механизме первой стадии (4+3)-ВПЦП [35].

Схема 29



Отдельным случаем также стоит рассмотреть реакции ДАЦ **1a** с циклогептатриеновыми системами. Для реакции формального циклоприсоединения ДАЦ к тропону или тропотиону характерно (8+3)-циклоприсоединение в присутствии $Sc(OTf)_3$, $SnCl_4$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ или в присутствии органокаталитического агента по пути анионной активации ДАЦ (Схема 30) [36–39].

Схема 30



$X = O$; $R = NPhth$; $LA = SnCl_4$ [36]

$X = O$; $R = Ar$, винил, HetAr, $NPhth$, $LA = Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [37]

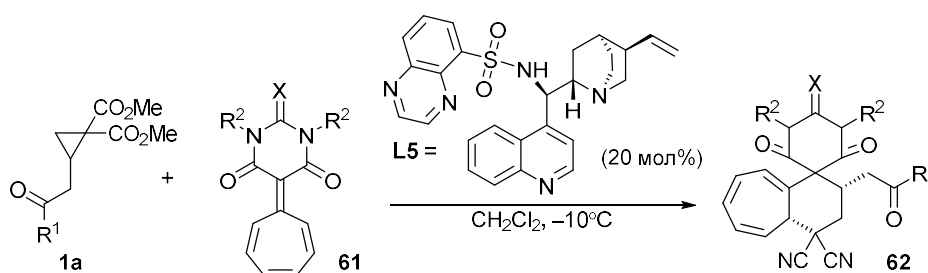
$X = S$; $R = Ar$, винил, HetAr, $NPhth$, $LA = Sc(OTf)_3$ [38]

$X = O$; $R = -CH_2C(O)R^1$; органокатализатор [39]

Подобным образом, в формате (8+3)-циклоприсоединения, протекает реакция различных замещенных гептафульвенов **61** с замещенными циклопропилдикарбоксилатами **1a** (Схема 31). Исследование реакции барбитурата гептафульвена **61** с алифатическими циклопропанами **1a**, катализируемой **L5**, позволило получить продукты формального (8+3)-циклоприсоединения **62** с

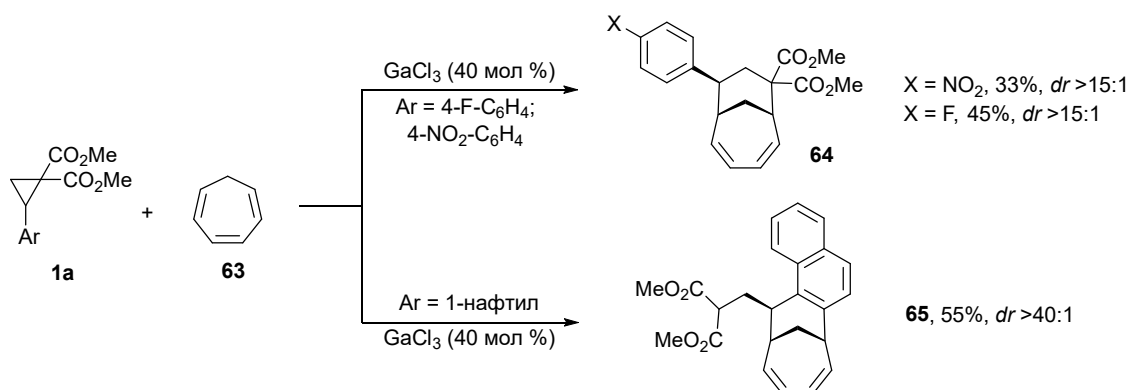
отличным выходом и диастереоселективностью и приемлемой энантиоселективностью. Более реакционноспособные ароматические циклопропаны также показали хорошие результаты, образуя соответствующие продукты присоединения с аналогичными высокими выходами, но с лучшей энантиоселективностью. Тиобарбитурат гептафульвена также обеспечивает получение желаемых (8+3)-циклоаддуктов, хотя и с меньшим выходом и стереоселективностью. Цианоэфир- и дициано-гептафульвены оказались в основном неактивными в условиях реакции [39].

Схема 31



Также были описаны процессы формального (6+3)-циклоприсоединения и (6+3)-аннелирования для реакции АЦДК с незамещенным циклогептатриеном **63** (Схема 32). Данный процесс начали изучать со сканирования ряда различных кислот Льюиса для активации процесса. Было выяснено, что обычные кислоты Льюиса, такие как SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , EtAlCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, MgI_2 и другие, либо не приводят к реакции, либо приводят к димеризации или олигомеризации циклопропана, либо приводят к образованию сложных реакционных смесей. В результате только GaCl_3 показал приемлемые результаты в количестве 40 мол.%. В этом случае образование соответствующих (6+3)-продуктов может происходить как без аннелирования по ароматическому кольцу с образованием соединения **64**, так и с аннелированием в результате чего образуется продукт **65**. Различие в этих двух направлениях реакции связано с дезактивацией арильного фрагмента в случае наличия слабоакцепторного заместителя в арильном фрагменте АЦДК и, наоборот, его активацией в случае со слабодонорным нафтильным заместителем [40].

Схема 32

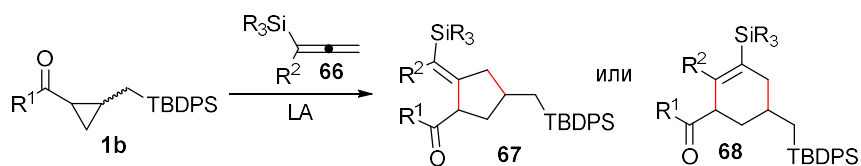


1.4. Реакции формального циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов ДАЦ к системам, содержащим кумулированные двойные связи С–С

В литературе описано лишь несколько примеров взаимодействия ДАЦ с кумулированными диенами – алленами. Наличие кумулированных двойных связей позволяет алленам выступать либо в качестве 1,2- или 1,3-синтонов, либо задействовать всю сопряженную π -систему, что открывает дополнительные синтетические возможности при использовании данного класса соединений в реакциях формального циклоприсоединения с ДАЦ.

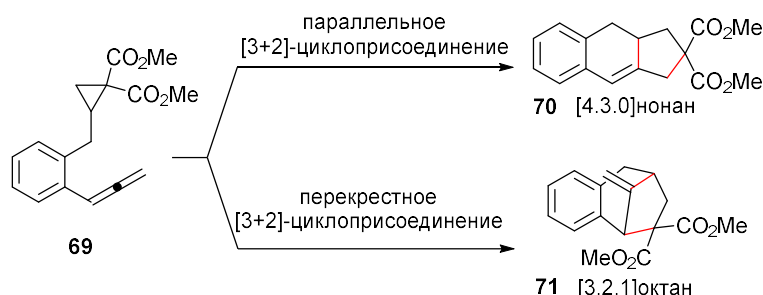
Вицинальные *трет*-бутилдифенилсилилметилзамещенные циклопропилкетоны **1b** взаимодействуют с алленилсиланами **66** в присутствии кислот Льюиса, таких как TiCl_4 или Et_2AlCl . Процесс протекает с образованием пяти- и шестичленных карбоциклов посредством реакции формального (3+2) или (3+3)-циклоприсоединения с высокой регио- и стереоселективностью (Схема 33). В зависимости от выбора кислоты Льюиса, температуры реакционной смеси и профиля заместителя в аллене возможно управление направлением протеканием реакции. В результате реакции с Et_2AlCl при 25°C происходит исключительно процесс формального (3+3)-циклоприсоединения с миграцией силильной группы кумулена, приводящий к образованию шестичленного кольцевого продукта **68** [41].

Схема 33



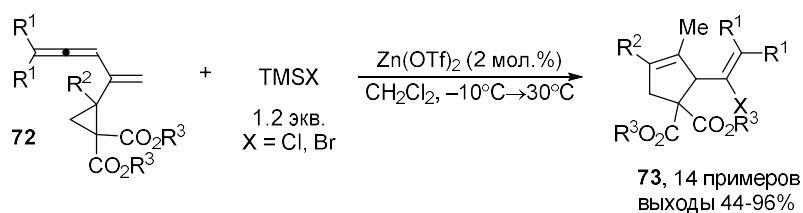
В случае внутримолекулярной циклизации циклопропана **69**, содержащего кумулированные двойные связи и фрагмент ДАЦ в одной молекуле, выбор кислоты Льюиса влияет на структуру получаемого продукта (Схема 34). Так, при внутримолекулярной циклизации в присутствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ происходит параллельное (3+2)-циклоприсоединение с образованием [4.3.0]нонана **70**, а в присутствии $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ – перекрестное (3+2)-циклоприсоединение с образованием [3.2.1]октана **71** [42].

Схема 34



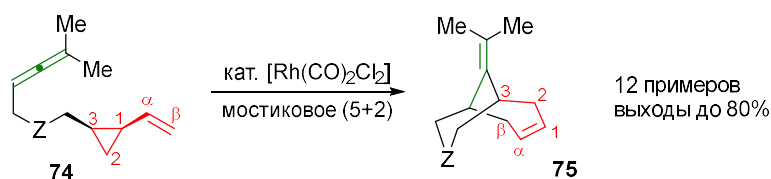
Уникальную реакционную способность демонстрируют 1,3,4-алкатриен-2-илициклопропаны **72**, содержащие в своей структуре одновременно фрагмент циклопропана и винилаллена, в процессе циклизации в присутствии TMSX и кислоты Льюиса (Схема 35). В результате реакции формируются различные функционализированные цикlopентены **73** [43].

Схема 35



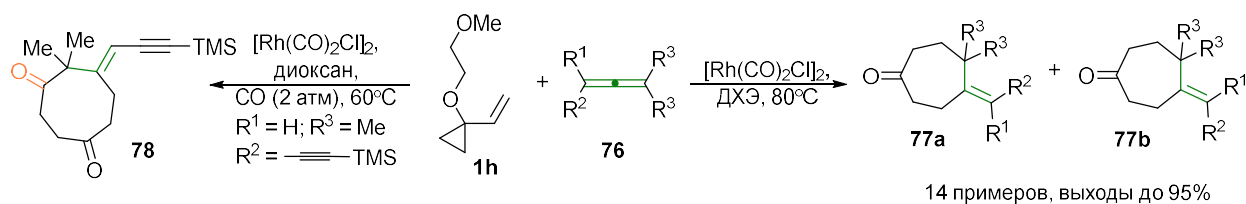
Винилзамещенные ДАЦ представляют из себя интересные субстраты с точки зрения возможности вовлечения винильного фрагмента в процессы, протекающие в результате реакции. Так, в реакции *цис*-аллен-винилциклопропана **74**, катализируемой $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, винилциклопропан (ВЦП) действует как пятиуглеродный синтон (Схема 36). При этом сложный бицикло-[4.3.1]декановый скелет **75** был получен с помощью мостикового (5+2)-циклоприсоединения. В этом случае процесс нормального (5+2)-циклоприсоединения не реализуется из-за возможного отталкивания между алленом и винилциклопропановым фрагментом в переходном состоянии. Напротив, мостиковое (5+2)-циклоприсоединение может уменьшить это отталкивание, что приводит к образованию продуктов мостикового (5+2)-циклоприсоединения [44].

Схема 36



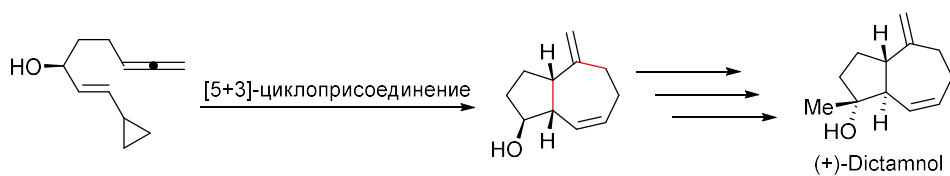
Катализируемое переходными металлами (5+2)-циклоприсоединение винилциклопропанов с различными π -системами является удобным методом получения семичленных циклических фрагментов. Известны примеры родий-катализируемых межмолекулярных реакций (5+2)- и (5+2+1)-циклоприсоединения алленов **76**, содержащих алкинильные, алкенильные, циано- и цианоалкильные заместители с винилциклопропанами **1h** (Схема 37). Процесс меняет направление в зависимости от используемого растворителя и наличия дополнительного давления CO в реакционной смеси, что способствует протеканию трехкомпонентного (5+2+1)-циклоприсоединения. Эти реакции часто протекают с хорошими или превосходными выходами даже при высоких концентрациях и низкой загрузке катализатора. В результате данного процесса возможно образование семи- и восьмичленных циклических продуктов [45].

Схема 37



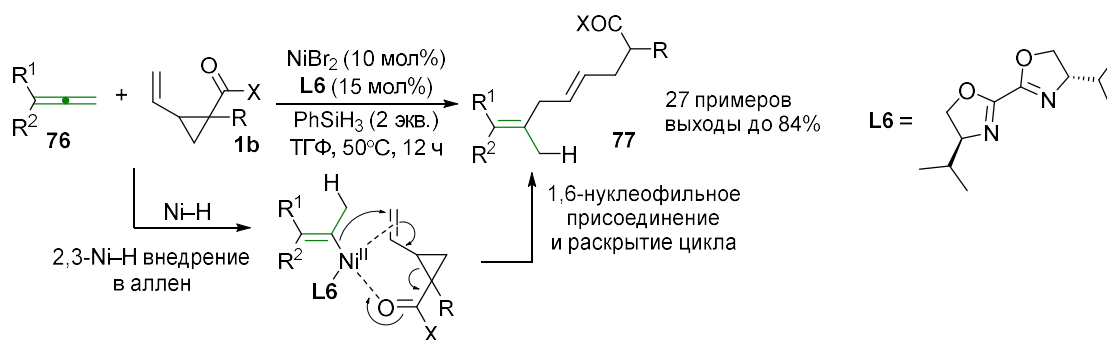
Также известен пример [5+2]-циклоприсоединения аллена и винилциклопропана для асимметрического синтеза (+)-Dictamnol (Схема 38), что открывает эффективный путь синтеза различных бицикло[5.3.0]деценон, циклическая система которых имеет широкое распространение в природных и искусственно синтезированных молекулах, структура которых представляет медицинский интерес [46].

Схема 38



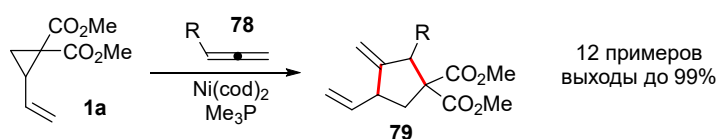
В реакции региоселективного 3,2-гидроаллилирования 1,1-дизамещенных алленов **76**, катализируемой Ni(II), винилциклопропаны **1b** играют роль аллильных предшественников, обеспечивающих эффективный доступ к высокофункциональным 1,4-диенам **77** (Схема 39). Наличие карбонильного заместителя в циклопропановом субстрате обеспечивает путь нуклеофильного 1,6-присоединения посредством раскрытия циклопропанового кольца. Было обнаружено, что специально подобранный лиганд NΛN-типа необходим для ускорения превращения при Ni–H-катализе. Превосходная производительность **L6** может быть объяснена его жестким хелатообразующим каркасом и стерически затрудненными изопропильными заместителями, которые, вероятно, способствуют благоприятной ориентации субстрата и стабилизации активных форм Ni–H в течение каталитического цикла. В данном случае Ni–H-внедрение происходит по менее замещенной, терминальной двойной связи аллена [47].

Схема 39



Применение комплекса нульвалентного никеля для реакции между винилциклопропаном **1a** и монозамещенным алленом **78** позволило селективно вовлечь интернальный фрагмент аллена в процесс (3+2)-циклоприсоединения с образованием замещенных циклопентанов **79** с хорошей регио- и диастереоселективностью в мягких условиях реакции. (Схема 40) [48].

Схема 40



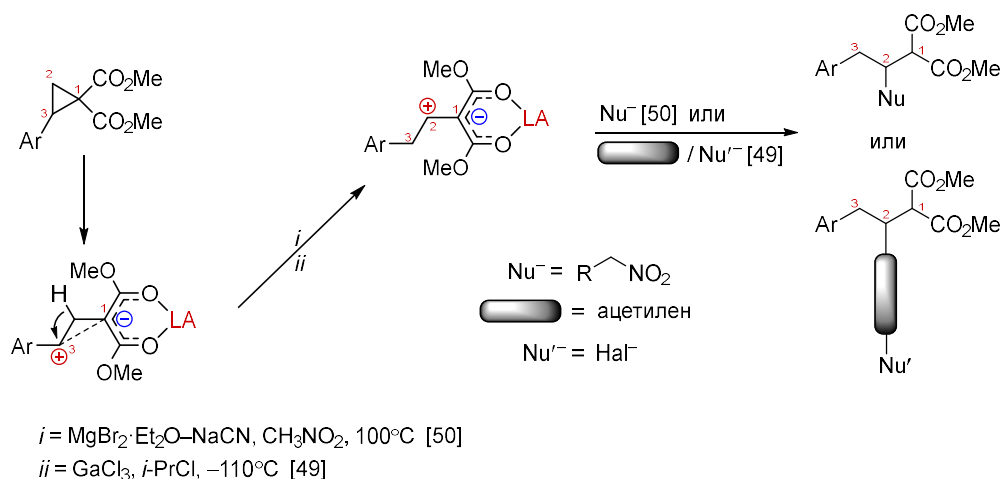
Стоит отметить, что в описанных реакциях циклоприсоединения и раскрытия цикла донорно-акцепторные циклопропаны задействуют трехчленный цикл посредством 1,3-разрыва углерод-углеродной связи, а примеры реакций алленов с 1,2-цвиттер-ионными интермедиатами ДАЦ до настоящей работы в литературе отсутствовали.

1.5. Реакции формального циклоприсоединения или аннелирования 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов ДАЦ к системам, содержащим сопряженные двойные и тройные связи C–C

Среди множества классов реакций донорно-акцепторных циклопропанов в отдельную группу можно выделить набор реакций, протекающих со «смещением положительного заряда» из бензильного положения первично генерируемых 1,3-

цвиттер-ионов на один атом в сторону малонильного фрагмента. В этом случае ДАЦ выступают в качестве формальных 1,2- и 1,4-цвиттер-ионов [1; 49]. 1,2-Цвиттер-ионная реакционная способность АЦДК реализуется, в основном, в присутствии галогенидов галлия(III), в редких случаях в присутствии $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ – NaCN в качестве активатора (Схема 41) [1; 50].

Схема 41

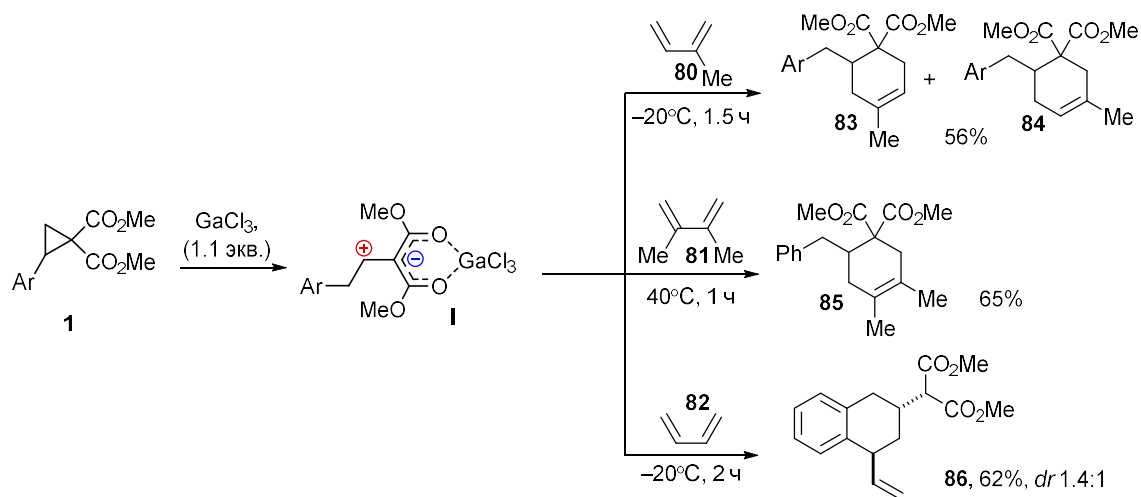


Галогениды галлия способны приводить к активации ДАЦ как в качестве 1,2-, так и 1,3-синтонов. Переключение между типами цвиттер-ионных комплексов ДАЦ достигается за счет порядка смешивания реагентов и количества GaHal_3 (110% или 40% в зависимости от желаемого пути реакции) [51].

В литературе представлены примеры взаимодействия 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК **1a** с бута-1,3-диеном **80**, 2-метилбута-1,3-диеном **81** и 2,3-диметилбута-1,3-диеном **82** в качестве простейших представителей класса соединений, содержащих систему сопряженных двойных связей (Схема 42). Процесс был разделен на две стадии. На первой стадии соответствующие 1,2-цвиттер-ионные комплексы **I** были получены из АЦДК **1a** и безводного GaCl_3 . Затем, при определенных условиях, к этим комплексам добавляли диеновый субстрат. Для реакции 1,2-цвиттер-ионного комплекса ДАЦ с 2-метилбута-1,3-диеном удалось идентифицировать ряд соединений, среди которых региоизомерные 4- и 3-метилциклогекс-3-ен-1,1-дикарбоксилаты **83** и **84** были основными продуктами, при этом преобладал 4-метилциклогекс-3-ен-1,1-

дикарбоксилат **83**. Суммарный выход целевых региоизомерных циклогексендикарбоксилатов **83** и **84** составлял до 56%.

Схема 42

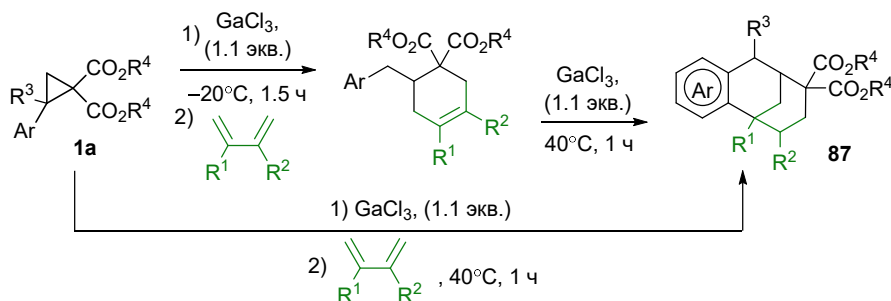


Использование 2,3-диметилбутадиена **81** в реакции с галлиевым комплексом оказалось наиболее эффективным (Схема 42). В результате реакции, проведенной при 40°C в течение 1 ч, был получен соответствующий циклогексен **85** с выходом 65%. Из-за симметрии исходного диена в данном случае был получен только один изомер. В случае 2,3-диметилбутадиена **81** и 2-метилбутадиена **80** процесс идет по пути формального (4+2)-циклоприсоединения. Напротив, в случае незамещенного бутадиена **82** наиболее предпочтительным является аннелирование по ароматическому кольцу, процесс (4+2)-аннелирования (Схема 42). В результате реакции был получен 4-винилтетралин **86** с выходом 62% [52].

Замещенные 6-бензилциклогекс-3-ен-1,1-дикарбоксилаты **83** и **85**, которые были получены в результате реакции 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с изопреном, при определенных условиях в присутствии GaCl_3 превращаются в бензобициклононаны **87** путем алкилирования двойной связью гексена ароматического фрагмента с выходом 30–74%. Таким образом, производные бензобициклононана **87** могут быть получены в одну синтетическую стадию в результате двухстадийного каскадного ионного (2+4)-циклоприсоединения/циклизации типа Фриделя-Крафтса 1,2-цвиттер-ионных

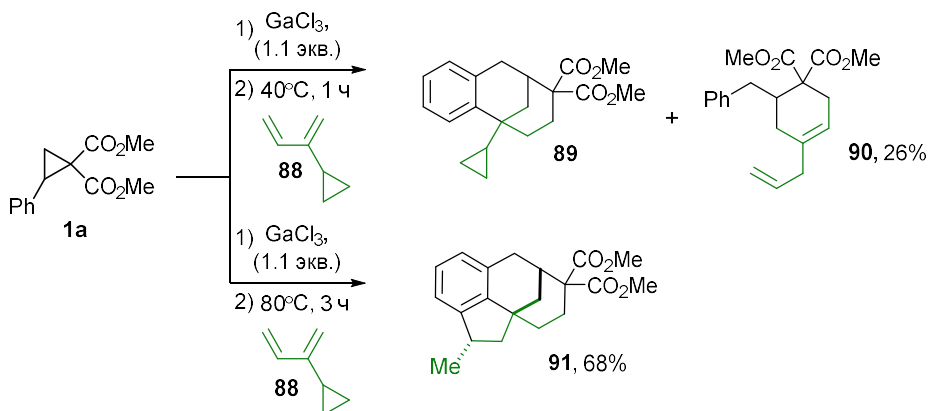
комплексов ДАЦ с соответствующими диеновыми системами (Схема 43). Процесс толерантен к различным заместителям в разных положениях в арильных фрагментах исходного ДАЦ.

Схема 43



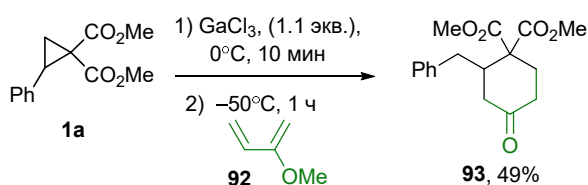
Кроме того, 2-циклопропилбутadiен **88** также успешно вступает в данную реакцию. В обычных условиях, в дополнение к целевому бицикло[3.3.1]нонану **89**, также образуется и циклогексен **90** с раскрытой циклопропильной группой. Ситуация полностью меняется, когда температура проведения реакции повышается до 80°C . В этих условиях раскрытие циклопропильного заместителя в исходном бутadiене сопровождается дальнейшим алкилированием в *мета*-положение фенольного фрагмента ДАЦ с образованием тетрациклического соединения **91** (Схема 44). Этот продукт, полученный в одну синтетическую стадию из двух циклопропановых предшественников, образуется в результате формирования четырех новых С–С связей, что способствует значительному увеличению молекулярной сложности.

Схема 44



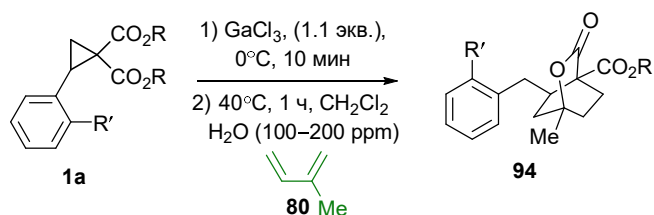
2-Метоксибутадиен **92** обладает высокой активностью в используемых условиях и легко полимеризуется, поэтому для проведения реакции использовали низкие температуры около -50°C . Однако в этом случае электрофильное замещение не происходит, и реакция останавливается на циклогексаноне **93** (Схема 45). Другой проблемой является легкое отщепление метокси-группы в присутствии хлорида галлия до того, как начнется электрофильное замещение.

Схема 45



Циклопропан-1,1-дикарбоксилаты, содержащие объемные заместители (адамантил- или неопентил-) в сложноэфирной группе, реагируют с изопреном по несколько иному пути (Схема 46). В данном случае не происходит реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. Вместо этого карбокатионный центр, образовавшийся вблизи метильного заместителя, подвергается атаке атома кислорода сложноэфирной группы с образованием бициклических лактонов **94**. Для успешного протекания этой реакции требуется присутствие следов воды в количестве примерно 100-200 ppm. [53].

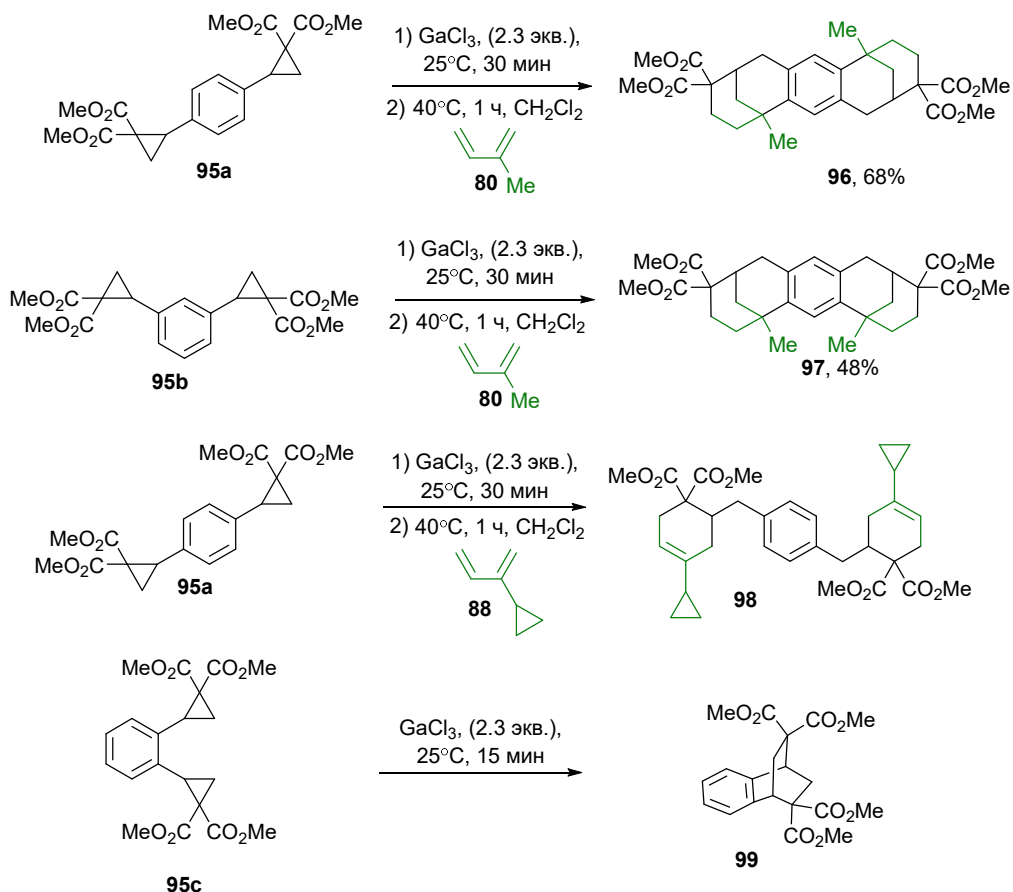
Схема 46



«Двойные» ДАЦ, содержащие *n*-, *m*- и *o*-фениленовые фрагменты **95a–c**, в присутствии GaCl_3 также могут выступать в качестве источников 1,2-цвиттер-ионных промежуточных комплексов галлия. Процесс образования этих комплексов происходит с раскрытием обоих циклов циклопропана, которые в случае *пара*- или *мета*-изомеров реагируют с диенами по пути (4+2)-

циклоприсоединения/аннелирования с образованием полициклических карбоциклов (Схема 47).

Схема 47

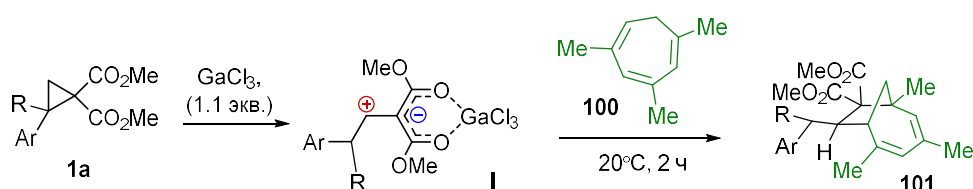


Реакция 1,2-цвиттер-ионного комплекса ДАЦ **95a** с изопреном протекает как одностадийный каскадный ионный процесс (2+4)-циклоприсоединения/циклизации по типу Фриделя—Крафтса, приводя к образованию пентациклического продукта **96** с бензольным кольцом в центре с выходом 68 % (Схема 47). Реакция галлиевого комплекса ДАЦ **95b** протекает аналогично и приводит к образованию пентациклического бис-аддукта **97** с выходом 48%. Оба бис-аддукта **96** и **97** образуются в виде смесей двух диастереомеров в примерно равных соотношениях. В этих же условиях оба циклопропановых кольца от исходного 2-циклопропилбутадиена **88** сохранялись в продукте формального (4+2)-циклоприсоединения **98**, в отличие от реакции галлиевого комплекса ДАЦ **1** с тем же 2-циклопропилбутадиеном **88** (Схема 44). В

отличие от пара- и мета-изомеров **95a,b**, орто-изомер **95c** в присутствии GaCl_3 довольно быстро претерпевает раскрытие обоих циклопропановых колец с протеканием процесса «перекрестной» циклизации, образуя изомерный тетраэфир **99** с каркасом бензобикало[2.2.2]октана (Схема 47). Олефиновый субстрат в этом превращении не участвует [54].

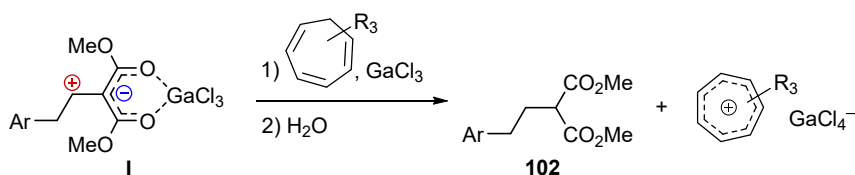
Известны примеры взаимодействия 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК **1** с замещенными и незамещенным циклогептатриенами в качестве систем, содержащих триеновую систему двойных связей. Было обнаружено, что в реакция комплекса галлия с 1,3,5-триметилциклогепта-1,3,5-триеном **100** в мягких условиях (20 °С, 2 часа) приводит к образованию бикало[4.2.1]нона-2,4-диенового производного **101** в качестве основного идентифицированного соединения состава 1:1 с выходом 68% в виде почти одного регио- и стереоизомера (Схема 48). Образование бикало[4.2.1]нона-2,4-диеновой структуры **101** является первым примером формального (6+2)-циклоприсоединения в ряду производных АЦДК. Процесс толерантен к наличию заместителей различной природы в ароматическом фрагменте исходного ДАЦ. Выходы продуктов формального (6+2)-циклоприсоединения достигали до 74% с *dr* от 9:1 до >50:1.

Схема 48



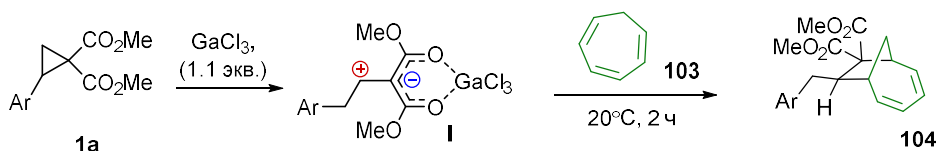
Интересной особенностью протекания этого типа реакций является образование 2-арилэтилмалоната **102**, который является продуктом ионного гидрирования исходного цвиттер-ионного галлиевого комплекса (Схема 49). Движущей силой этой реакции является отщепление гидрид-иона от циклогептатриена, который присоединяется к карбокатионному центру циклопропанового комплекса, с последующим протонированием аниона малоната галлия на стадии обработки реакционной смеси. В ходе этого процесса циклогептатриен превращается в стабильный ароматический тропильный катион.

Схема 49



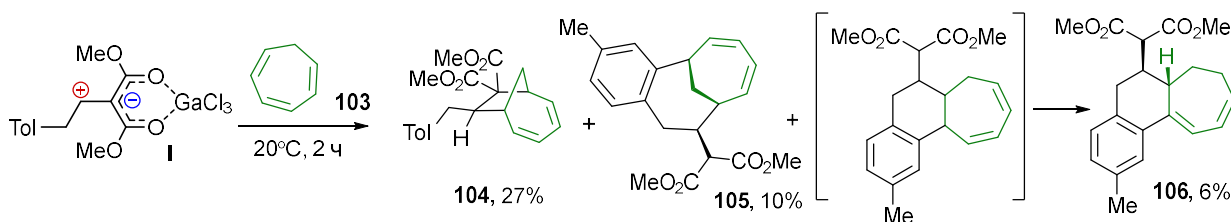
При использовании незамещенного циклогептатриена **103** процент ионного гидрирования значительно выше, и это становится основным процессом. Однако продукты формального (6+2)-циклоприсоединения всё-таки были обнаружены и выделены в случае реакции некоторых циклопропанов с незамещенным циклогептатриеном **103**, хотя выходы этих соединений намного меньше по сравнению с циклогептатриеном **100** (Схема 50).

Схема 50



В случае *n*-толилзамещенного циклопропан-1,1-дикарбоксилата помимо основного продукта формального (6+2)-циклоприсоединения **104**, также образуется продукт (6+4)-аннелирования **105** с участием толильного заместителя, а также изомерный продукт (4+2)-циклоприсоединения **106** в небольших количествах (Схема 51).

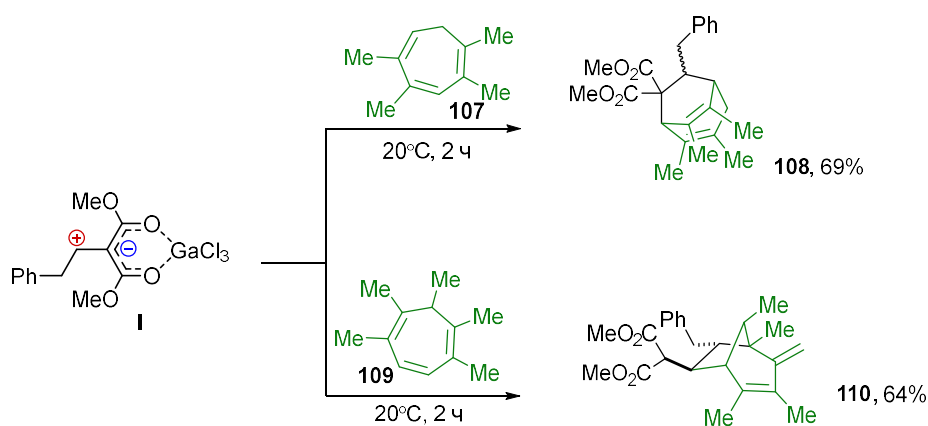
Схема 51



Было обнаружено, что тетраметил- и пентаметил-циклогептатриены **107** и **109** хорошо вступают во взаимодействие с 1,2-цвиттер-ионным комплексом **I** (Схема 52). Их реакционная способность в этой реакции отличалась от активности

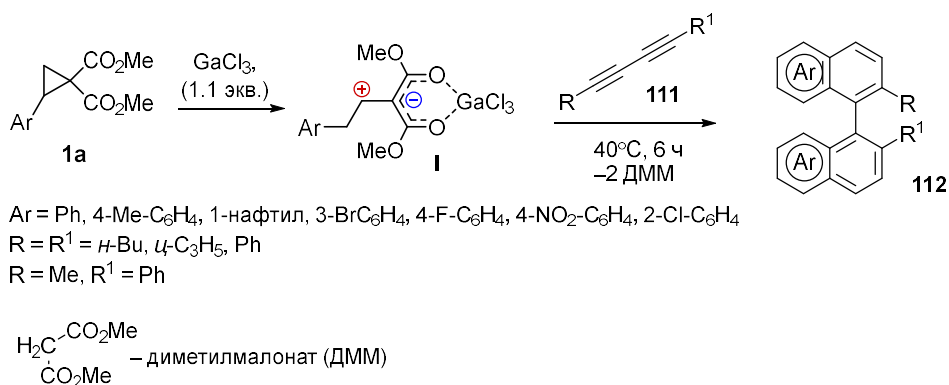
циклогептатриенов **100** и **103**. Фактически, реакция **I** с 1,2,4,5-тетраметилциклогептатриеном **107** дала продукт формального (4+2)-циклоприсоединения **108** с выходом 69% в виде одного региоизомера. Реакция пентаметилциклогептатриена **109** с галлиевым комплексом ДАЦ **1a** произошла неожиданным образом. В результате, был получен замещенный 4-метилендвигло-[3.2.1]окт-2-ен **110** с выходом 64% и высокой диастереоселективностью. В конечном продукте арильный заместитель и сложноэфирные группы разделены четырьмя атомами углерода, что указывает на то, что произошло дополнительное расщепление связи С–С в АЦДК. Такая реакция соответствует пути формального (6+1)-циклоприсоединения (аннелирования), возникающему в результате сложной каскадной перегруппировки [40].

Схема 52



Известны также примеры реакций сопряженных замещенных диацетиленов **111** с 1,2-цвиттер-ионными комплексами АЦДК **I** (Схема 53). Был получен ряд замещенных 1,1-бинафталинов **112** с выходом до 57%. Реакция протекает по каскадному пути присоединения/аннелирования/элиминирования с участием обеих тройных связей сопряженных диацетиленов. Была изучена региоселективность этого процесса, и было показано, что бинафталины образуются исключительно в виде 1,1-региоизомеров [55].

Схема 53



2. Обсуждение результатов

Анализ литературных данных по взаимодействию 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с полинепредельными перехватчиками показал, что реакционная способность таких комплексов по отношению к алленовым и триеновым системам изучена достаточно фрагментарно. Применение же перехватчиков данных типов в реакциях с комплексами ДАЦ позволяет за одну синтетическую стадию получать полифункционализированные соединения с полезными свойствами, в том числе проявляющие биологическую активность [56–58]. В рамках настоящей работы были получены данные о взаимодействии 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных галлиевых комплексов АЦДК с 1,1-дизамещенными алленами и моно-замещенными циклогептатриенами, что является новым направлением в химии галлиевых комплексов ДАЦ.

2.1. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими арильный заместитель¹

2.1.1. 1,2-Цвиттерионные комплексы

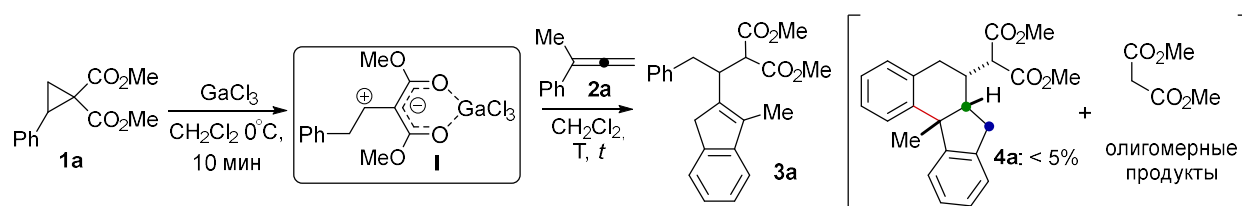
На первом этапе были исследованы реакции АЦДК **1a**² с 3-фенилбута-1,2-диеном **2a** с использованием для активации процесса безводный трихлорид галлия в различных количествах. Поскольку использование GaCl₃ в количестве чуть выше эквимольного за 10–30 мин приводит практически к полному превращению исходных АЦДК в галлиевые 1,2-цвиттер-ионные комплексы, взаимодействие 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата **1a** с алленом **2a** было исследовано в условиях предварительного генерирования галлиевого комплекса **I** (Таблица 1). Было обнаружено, что процесс чувствителен к температуре. Реакция протекала наиболее успешно при температуре –60 °С и приводила к селективному образованию замещенного индена **3a** с выходом 64% (Таблица 1, строка 6). Это указывает на то, что карбокатионный центр 1,2-цвиттерионного комплекса **I** взаимодействует с центральным атомом углерода алленовой системы с

¹ Материал данной главы опубликован в статьях 59 и 60 из списка литературы

² В этом разделе нумерация соединений и схем начинается заново

последующей электрофильной атакой на фенильный заместитель аллена. Других соединений с таким же составом обнаружено не было. С повышением температуры выход продукта **3a** снижался из-за ускорения процессов димеризации и олигомеризации АЦДК. Вследствие разложения димеров и индена **3a** в условиях реакции происходило образование значительных количеств диметилмалоната аналогично процессам, наблюдаемым в случае реакций АЦДК с алкенами в присутствии солей галлия [61]. Также согласно данным спектров ЯМР реакционных смесей, при протекании реакции при 0 °С в следовых количествах (<5%) образовывался продукт **4a**. Следует отметить, что для достижения полного превращения АЦДК **1a** было достаточно проводить реакцию при -60 °С в течение 2 часов.

Таблица 1. Оптимизация условий взаимодействия 1,2-цвиттер-ионного галлиевого комплекса АЦДК **3a** с алленом **2a**



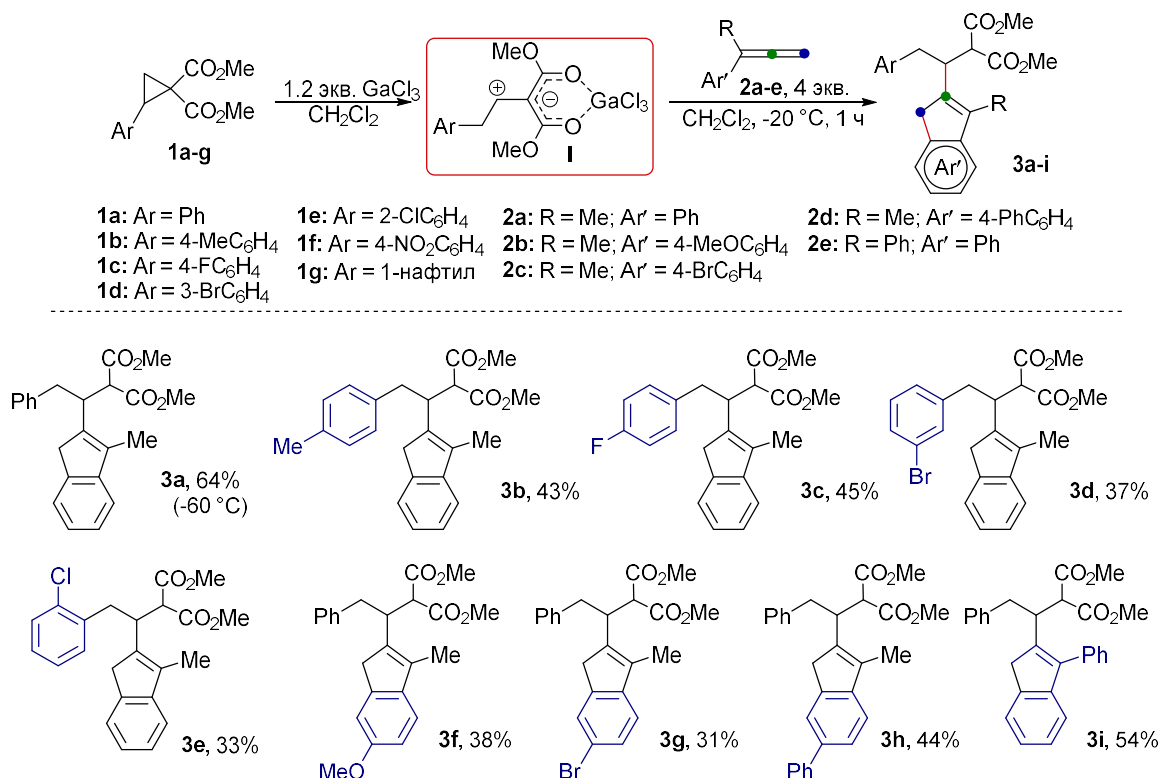
№ ^[a]	T, °C	GaCl_3 , мол.%	t, h	Выход 3a , % ^[b]
1	0	100	1	—
2	0	120	1	—
3	-20	120	1	24
4	-40	120	1	50
5	-60	120	1	55
6	-60	120	2	64

[a] Стандартные условия: 0.1 М р-р в ДХМ, 4 экв. аллена **2c**. [b] Выходы рассчитаны с помощью данных спектров ЯМР ^1H . 1,4-Динитробензол был использован в качестве внутреннего стандарта.

С целью изучения электронных и стерических эффектов заместителей в ароматическом фрагменте АЦДК на ход реакции в данный процесс были введены различные замещенные циклопропаны **1b–g** (Схема 1). Присутствие заместителей в ароматическом фрагменте циклопропанов требовало повышения температуры проведения реакции для достижения полной конверсии исходного циклопропана.

Было обнаружено, что галлиевые комплексы АЦДК **1b,c** с заместителями (Me или F) в *para*-положении ароматического фрагмента вступают в реакцию с 1-метил-1-фенилалленом **2a** с образованием инденов **3b,c** несколько хуже, чем комплекс незамещенного циклопропана **1a**. Тем не менее, выходы инденов **3b,c** достигали 43 и 45% соответственно.

Схема 1



Наличие атомов галогенов в *m*- и *o*-положении ароматического фрагмента АЦДК снижает выход инденов **3d,e** до 37 и 33% соответственно. АЦДК **1f** с *p*-нитрофенильным заместителем в качестве донора оказался нереакционноспособным в открытом процессе. Замещенные аллены **2b–e** так же реагируют с галлиевым комплексом циклопропана **1a**, как и аллен **2a**, с образованием соответствующих инденов с выходами 31–53%. АЦДК **1g**, несмотря на присутствие пространственно нагруженного 1-нафтильного заместителя, реагировал с алленом **2a**, однако в этом случае процесс протекал более сложным образом (Схема 2). Согласно данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси основным продуктом не был ожидаемый инден, а с помощью хроматографического разделения было выделено изомерное, но структурно более сложное соединение

4g, которое является результатом двойного электрофильного замещения в обоих ароматических фрагментах. Для достижения полной конверсии АЦДК **1g** реакцию проводили при 0 °С. При этом полученный бицикло[4.3.0]нонан **4g** был выделен с выходом 35% в виде единственного диастереомера с *цис*-расположением малонильного и инданового фрагментов. Структура **4g** была подтверждена данными РСА (Рис. 1).

Схема 2

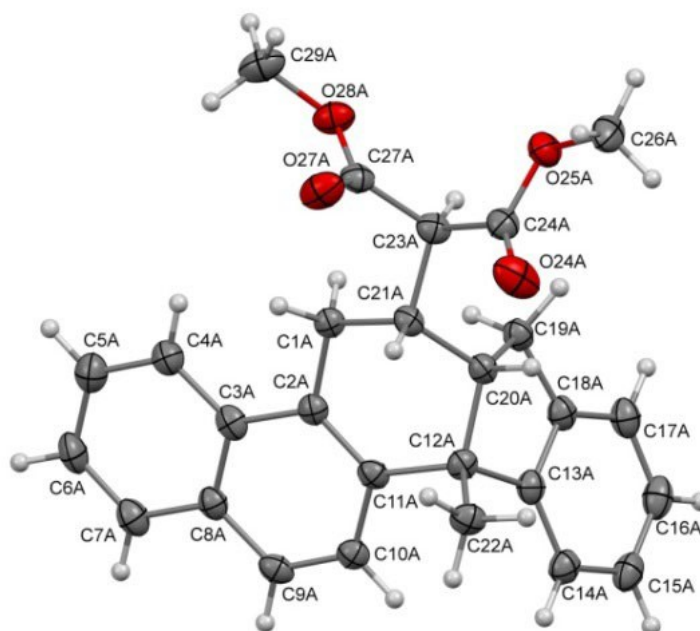
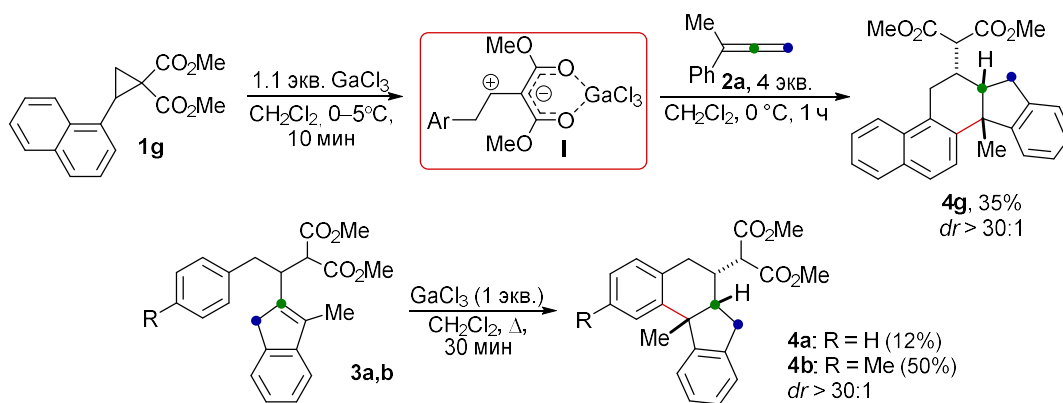


Рис. 1. Структура **4g** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью.

Была проведена попытка синтеза тетрациклов **4** из остальных инденов **3a–e** с помощью внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения (Схема 2). Для этого индены **3** вводили в реакцию с 1 эквивалентом трихлорида

галлия. Данная реакция оказалась возможна для инденов **3a,b**, содержащих фенильный или *n*-толильный заместители от исходных циклопропанов **1a,b**. Процесс протекал с высокой диастереоселективностью и привёл к тетрациклам **4a,b** с выходами 12% и 50%, соответственно. Разница в выходах говорит о том, что донорные заместители в ароматическом фрагменте, выступающем в качестве нуклеофила, способствуют протеканию данного процесса. В случае галогензамещенные индены **3c–e** в спектрах ЯМР ^1H реакционных смесей наблюдались только сигналы незамещенного диметилмалоната и уширенные сигналы олигомерных продуктов.

Следует отметить, что в случае АЦДК **1a,b** аннелированный бицикло[4.3.0]нонан типа **4** удалось получить последовательным аннелированием арильных фрагментов аллена и АЦДК. А в случае циклопропана **1g** продукт промежуточной циклизации, инден **3g**, не был обнаружен даже в следовых количествах. Это может происходить из-за того, что в случае циклопропана **1g** первое ароматическое замещение происходит по нафтильному фрагменту, а затем по фенильному заместителю в аллене **2a**.

2.1.2. 1,3-Цвиттерионные комплексы

В рамках данной работы также было исследовано взаимодействие между АЦДК **1a** и 1-метил-1-фенилалленом **2a** в присутствии различных кислот Льюиса, которые позволяют получать селективно 1,3-цвиттер-ионный комплекс. Было обнаружено, что $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (10 мол%), который успешно применялся в реакциях АЦДК с другими типами алленов [42; 43; 46], не активировал реакцию АЦДК **1a** с алленом **2a** за 12 ч при комнатной температуре (Таблица 2, строка 1). Использование $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (10 мол%) в аналогичных условиях приводило к заметному осмолению реакционной смеси и образованию изомерного циклопропану **1a** β -стирилмалоната как единственного низкомолекулярного продукта (Таблица 2, строка 2). При использовании TiCl_4 (100 мол%) в таких же условиях проходило (3+2)-циклоприсоединение АЦДК **1a** к интернальной и терминальной двойной связи аллена **1a** с образованием продуктов **5a** и **6a**, общий выход которых составил 70% при их соотношении 1:2.2 (Таблица 2, строка 3).

Однако выдерживание той же реакционной смеси при -20 °С в течение часа не привело к сколь-нибудь заметной конверсии исходных соединений (Таблица 2, строка 4).

Таблица 2. Оптимизация условий реакции между АЦДК **1a** и алленом **2a**

№ ^[a]	LA (мол%)	T, °C	t	Выход, % ^[b]		Конверсия, %
				5a	6a	
1	Yb(OTf) ₃ (10)	25	12 ч	NR ^[c]		0
2	Cu(OTf) ₂ (10)	25	12 ч	-	-	100 ^[d]
3	TiCl ₄ (100)	25	12 ч	22	48	100
4	TiCl ₄ (100)	-20	1 ч	NR ^[c]		0
5	Sc(OTf) ₃ (10)	25	12 ч	7	30	38
6	Sc(OTf) ₃ (10)	25	72 ч	11	38	100 ^[e]
7	GaCl ₃ (15)	25	12 ч	24	43	100
8	GaCl ₃ (50)	25	1 ч	9	80	100
9	GaCl ₃ (50)	25	12 ч	0	85	100
10	GaCl ₃ (50)	-20	10 мин	26	44	78
11	GaCl ₃ (50)	-20	1 ч	33	62	100
12	GaCl ₃ (50)	-40	1 ч	19	38	64
13	GaCl ₃ (50)	-60	1 ч	NR ^[c]		0
14	GaCl ₃ (100)	25	1 мин	0	77	100
15	GaCl ₃ (100)	25	12 ч	0	59	100
16	GaCl ₃ (100)	-20	1 мин	29	49	100
17	GaCl ₃ (100)	-20	10 мин	25	46	100

[a] Стандартные условия: 0.1 М раствор в CH₂Cl₂, 4 экв. Аллена **2a**. [b] Выходы рассчитаны с помощью данных спектров ЯМР ¹H. 1,4-Динитробензол был использован в качестве внутреннего стандарта. [c] NR: нет реакции, только исходные компоненты. [d] В спектрах реакционных смесей наблюдались только β-стирилмалонат и олигомеры. [e] Значительное разложение продуктов **5a** и **6a**.

В присутствии Sc(OTf)₃ (10 мол%) (Таблица 2, строки 5,6) реакция протекала медленнее и за 12 ч при комнатной температуре приводила к образованию

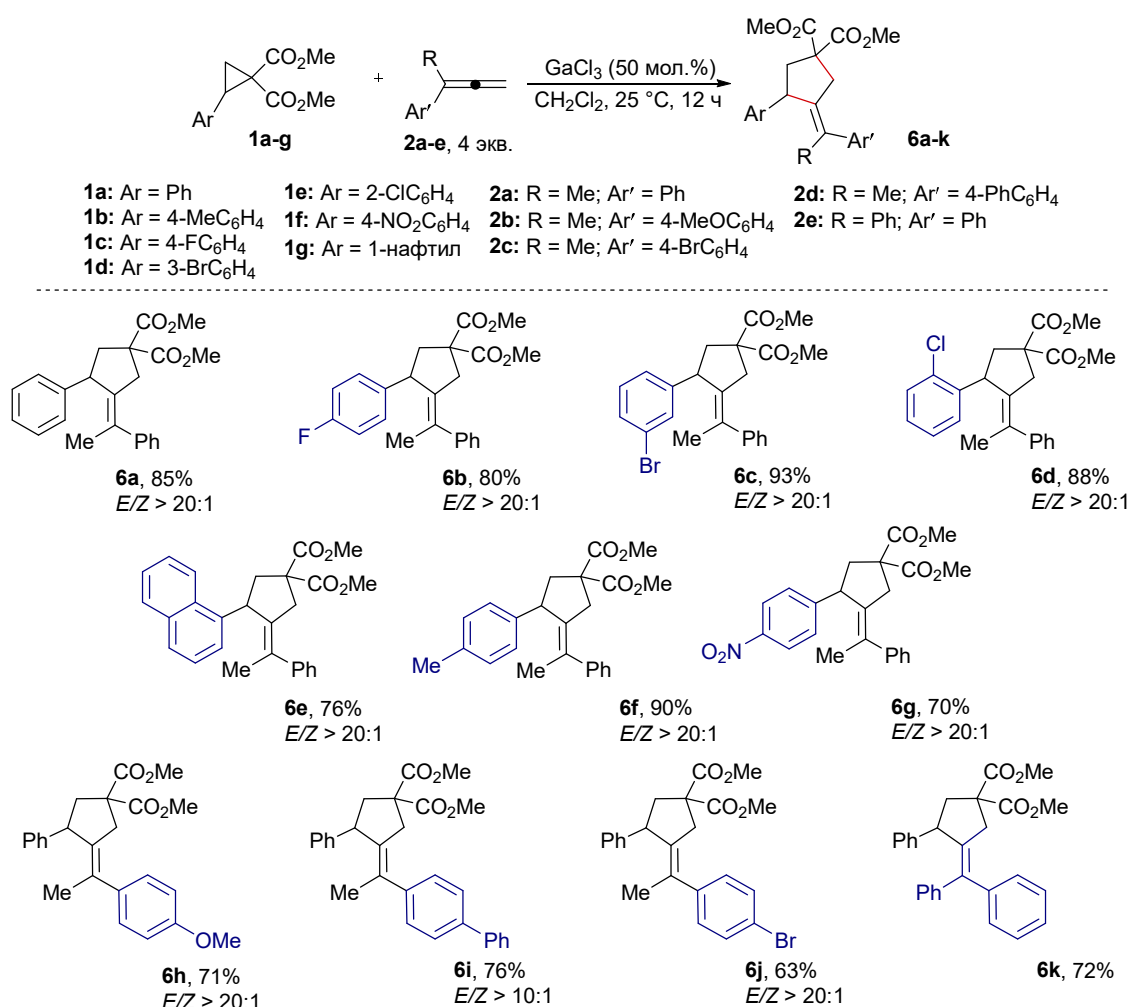
изомерных метиленциклопентанов **5a** и **6a** с выходами 7 и 30%, соответственно. Продукты образовывались с высокой стереоселективностью преимущественно в виде *цис*-**5a** и *E*-**6a** изомеров. Увеличение времени реакции до 72 ч привело к увеличению выходов **5a** и **6a** до 11 и 38%, соответственно, при полной конверсии АЦДК **1a**. Однако согласно данным спектра ЯМР ^1H при этом происходило образование значительного количества продуктов олигомеризации. Повышение температуры до 40 °C (кипение в дихлорметане) не привело к улучшению эффективности процесса.

Использование GaCl_3 в пределах 1 эквивалента оказалось эффективнее, чем использование других кислот Льюиса (Таблица 2, строки 7–17). С целью изучения хемоселективности процесса был проведен ряд экспериментов, в которых варьировались температура, время реакции и количество GaCl_3 . Реакция циклопропана **1a** с алленом **2a** при комнатной температуре в присутствии 15 мол% GaCl_3 за 12 ч приводила к смеси **5a** и **6a** с выходами 24 и 43%, соответственно. Увеличение количества GaCl_3 до 50 мол% позволило значительно улучшить хемоселективность (3+2)-циклоприсоединения в сторону образования продукта **6a** (Таблица 2, строки 8,9). Лучший результат был получен при проведении реакции в течение 12 ч: продукт **6a** был получен в виде единственного низкомолекулярного соединения с выходом 85%. При понижении температуры реакции 25 °C $\rightarrow$ -20 °C $\rightarrow$ -40 °C наблюдалось снижение хемоселективности процесса, приводящего к смесям **5a** и **6a** (Таблица 2, строки 10–12). При этом увеличение времени реакции способствовало небольшому накоплению продукта **6a** в сравнении с **5a**. При снижении температуры также снижалась скорость процесса: при выдерживании реакционной смеси при -60 °C за 1 ч не наблюдалось сколь-нибудь значимой конверсии исходных соединений в продукты **5a** и **6a** (Таблица 2, строка 13). Увеличение загрузки GaCl_3 до 1 эквивалента (Таблица 2, строки 14–17) способствовало ускорению побочных процессов, приводящих к заметному осмолению реакционных смесей и снижению выходов целевых соединений.

Для выявления электронных и стерических эффектов заместителей в исходных соединениях в оптимизированных условиях (Таблица 2, строка 9) были

изучены реакции между АЦДК **1a–g** и алленами **2a–e** (Схема 3). Было установлено, что АЦДК **1**, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в ароматическом кольце, эффективно реагируют с алленами **2a–e** с образованием продуктов **6** с хорошими выходами (63–93%) и высокой стереоселективностью (*E/Z* 10:1→20:1). При этом самая низкая стереоселективность (*E/Z* 10:1) наблюдалась в реакции бифенилзамещённого аллена **2d**. Присутствие заместителя в *орто*-положении ароматического кольца не привело к снижению выходов цикlopentanов (**6d**: 88%; **6e**: 76%). Установление конфигурации заместителей при двойной связи в соединениях **6** производили с помощью экспериментов NOESY.

Схема 3

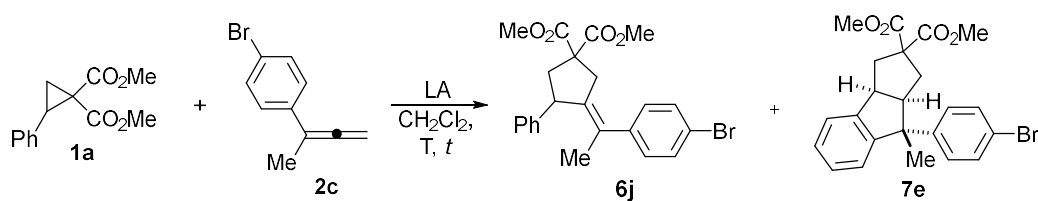


В ходе проведения экспериментов по оптимизации условий реакции АЦДК **1a** с алленом **2a** было обнаружено, что образующийся продукт **6a** в присутствии избытка GaCl_3 способен претерпевать дальнейшее превращение в трициклическое

соединение **7a** за счёт внутримолекулярного электрофильного ароматического замещения с участием арильного фрагмента от исходного циклопропана **1a** (см. далее: Схема 4).

Для оптимизации условий данного каскадного превращения была проведена серия экспериментов на модельных субстратах – АЦДК **1a** и аллене **2c**, – которые давали аналогичный трицикл **7e** в следовых количествах уже в присутствии 1 экв. GaCl₃. Эксперименты проводили при варьировании сильных кислот Льюиса в основном при комнатной температуре в течение 12 ч (Таблица 3).

Таблица 3. Оптимизация условий реакции между АЦДК **1a** и алленом **2d**



№ ^[a]	LA (мольн.%)	Выход, % ^[b]	
		6j	7e
1	GaCl ₃ (50)	63	0
2	GaCl ₃ (100)	52	23
3	GaCl ₃ (150)	41	30
4	GaCl ₃ (200)	23	45
5	GaCl ₃ (250)	0	75
6 ^c	GaCl ₃ (250)	25	47
7 ^d	GaCl ₃ (250)	0	51
8	TiCl ₄ (250)	43	0
9	SnCl ₄ (250)	28	0
10 ^e	BF ₃ ·Et ₂ O (250)	10	0

[a] Стандартные условия: 0.1 М раствор в CH₂Cl₂, 2 экв. аллена **2d**, 25 °С, 12 ч.

[b] Выходы рассчитаны с помощью данных спектров ЯМР ¹H. 1,4-Динитробензол был использован в качестве внутреннего стандарта. [c] Время реакции 3 ч.

[d] Реакцию проводили при 40°C. [e] Конверсия исходного АЦДК **1a** составила 40%.

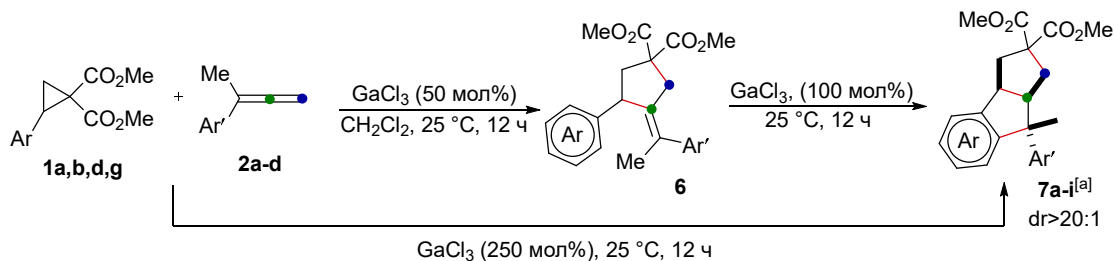
Как было отмечено ранее, при использовании 50 мол% GaCl₃ в этих условиях наблюдалось хемо- и стереоселективное образование метиленициклопентана *E*-**6j** с выходом 63% (Таблица 3, строка 1). При постепенном увеличении количества GaCl₃ до двух эквивалентов наряду с промежуточным продуктом **6j** образовывался целевой продукт **7e**, при этом количество **6j**

уменьшалось, а **7e** увеличивалось вплоть до соотношения 1:2 (Таблица 3, строки 2–4). Применение 2.5 экв. GaCl₃ обеспечивало селективное образование продукта **7e** с выходом 75% (Таблица 3, строка 5). При сокращении времени реакции с 12 до 3 ч полной конверсии в **7e** не происходило, а образовывалась смесь продуктов **6j** и **7e** в соотношении 1:2 (Таблица 3, строка 6). Повышение температуры реакции до 40 °С (кипячение в дихлорметане) привело к снижению выхода продукта **7e** до 51% из-за более значительного осмоления реакционной смеси (Таблица 3, строка 7).

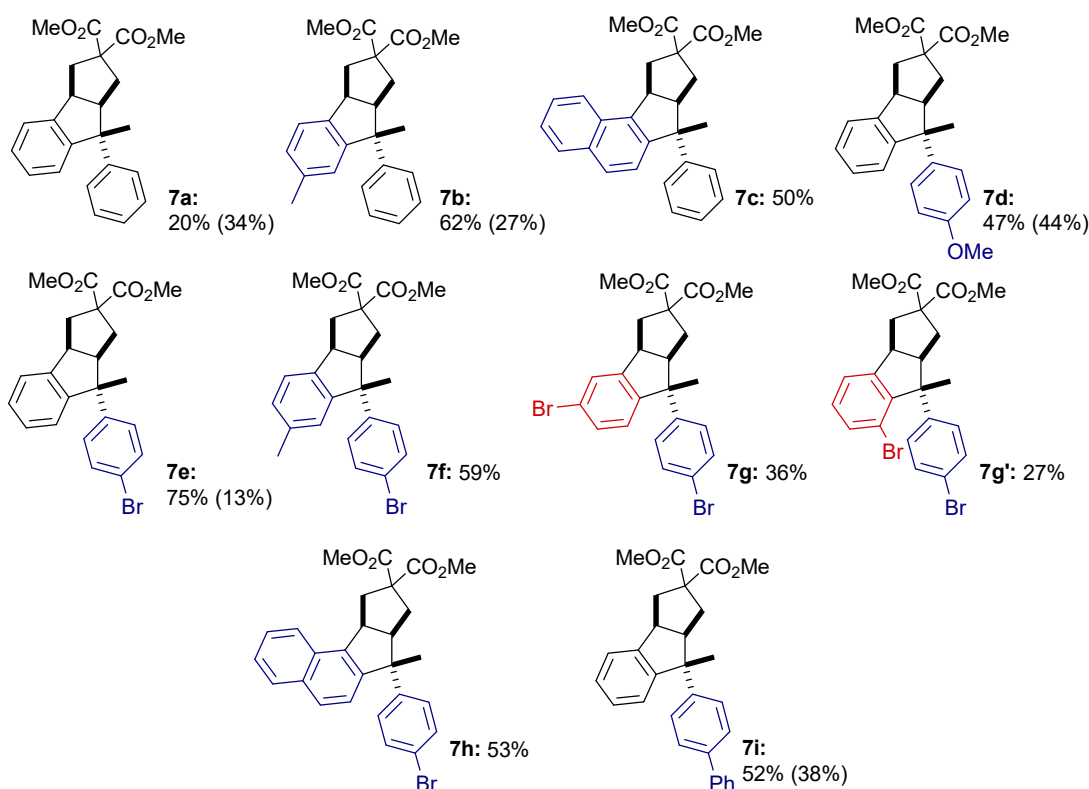
Использование других кислот Льюиса, таких как TiCl₄, SnCl₄, BF₃·Et₂O, в качестве активаторов данного процесса оказалось гораздо менее эффективным и не приводило к продукту каскадной циклизации **7e**. В этих случаях реакция протекала исключительно с образованием продукта (3+2)-циклоприсоединения **6j** наряду с олигомерными продуктами (Таблица 3, строки 8–10).

Далее в оптимизированных условиях (Таблица 3, строка 5) были изучены серии АЦДК **1** и алленов **2**, содержащих различные заместители в арильных фрагментах, для выявления влияния электронных и стерических факторов на эффективность синтеза продуктов **7** (Схема 4). Было найдено, что изученные АЦДК **1a,b,d,g**, содержащие фенильный, *n*-толильный, *m*-бромфенильный и α -нафтильный заместители, и аллены **2a–d** с фенильным, *n*-бромфенильным, *n*-метоксифенильным, *n*-дифенильным заместителями эффективно реагируют в присутствии 2.5 экв. GaCl₃ с образованием трициклических продуктов **7a–i** с выходами 40–75%. Соединения **7** образуются с высокой диастереоселективностью в виде единственного изомера с *цис*-расположением метильного и цикlopентанового фрагментов. Конфигурации стереоцентров были однозначно определены с помощью экспериментов NOESY. В случае *m*-бромфенилзамещенного АЦДК **1d** реакция протекала с низкой региоселективностью с образованием двух региоизомеров **7g** (5-Br) и **7g'** (7-Br) в соотношении 1.3:1 с общим выходом 63%.

Схема 4



- 1a:** Ar = Ph
1b: Ar = 4-MeC₆H₄
1d: Ar = 3-BrC₆H₄
1g: Ar = 1-нафтил
2a: Ar' = Ph
2b: Ar' = 4-MeOC₆H₄
2c: Ar' = 4-BrC₆H₄
2d: Ar' = 4-PhC₆H₄



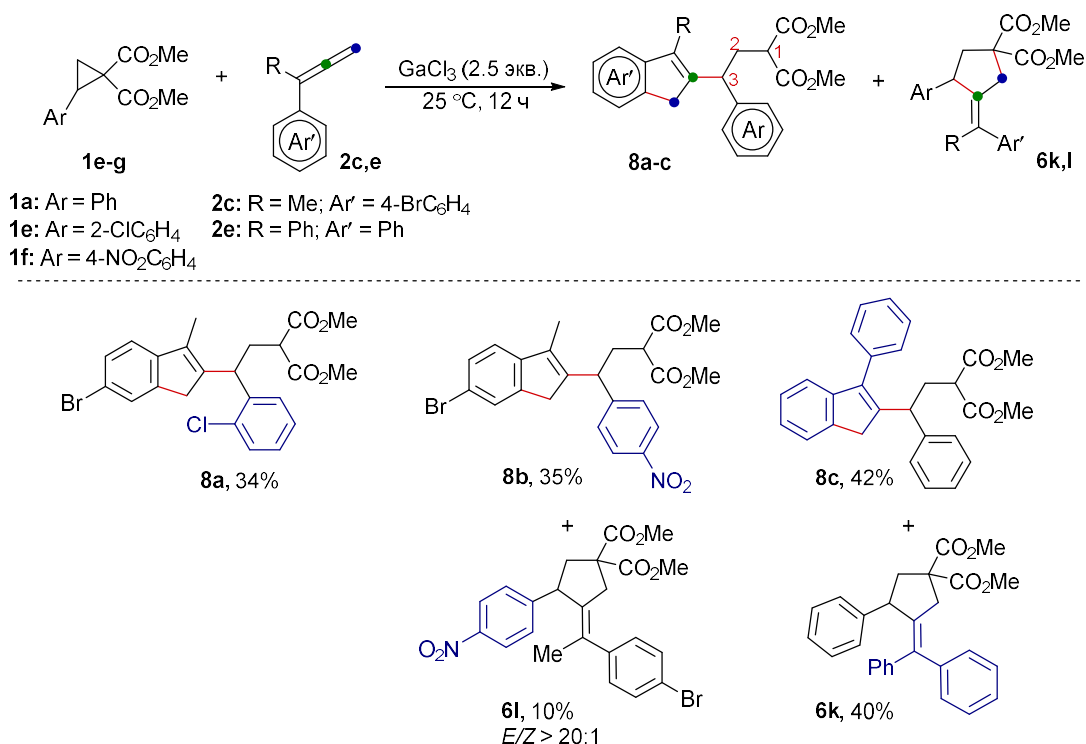
[a] Выходы превращения АЦДК **1** и диенов **2** в продукты **7**:
 без скобок - каскадный вариант; в скобках - двухстадийный вариант.

Было проведено сравнение эффективности синтеза соединений **7a,b,d,e,i** в однореакторном исполнении из АЦДК **1** и диенов **2** и с помощью двухстадийной последовательности с промежуточным выделением цикlopentanов **6** (Схема 4). Оказалось, что суммарные выходы **7** в двухстадийном синтезе близки или ниже, чем при проведении реакции в однореакторном варианте.

Проведённые эксперименты показали, что заключительная стадия каскадного процесса образования продуктов **7** – внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение – успешно протекает в случае наличия в

исходных АЦДК **1** электронодонорных арильных заместителей. В то же время присутствие акцепторных заместителей в арильных фрагментах АЦДК **1** изменяет путь реакции. Так, в реакции нитропроизводного **1f** с алленом **2c** в присутствии 2.5 экв. GaCl_3 (Схема 5) аллильный катион, который формируется при взаимодействии карбокатионного центра 1,3-цвиттер-иона с центральным углеродным атомом аллена, взаимодействует и с малонильным фрагментом, и с ароматическим заместителем аллена **2c**. Полученные метиленициклопентан **6l** и полизамещенный инден **8b**, несмотря на избыток GaCl_3 , не претерпевают последующей вторичной циклизации. Реакция АЦДК **1a** с 1,1-дифенилалленом **2e** протекает по аналогичному пути с образованием смеси изомерных аддуктов **6k** и **8c** с выходами 40% и 42%, соответственно. АЦДК **1e**, содержащий *o*-хлорфенильный заместитель, в реакции с алленом **2c** даёт только продукт **8a** с выходом 34%. Эти результаты указывают на влияние также стерических факторов на направление изученных реакций.

Схема 5



2.1.3. Обобщенный механизм реакций АЦДК с алленами, содержащими арильный заместитель

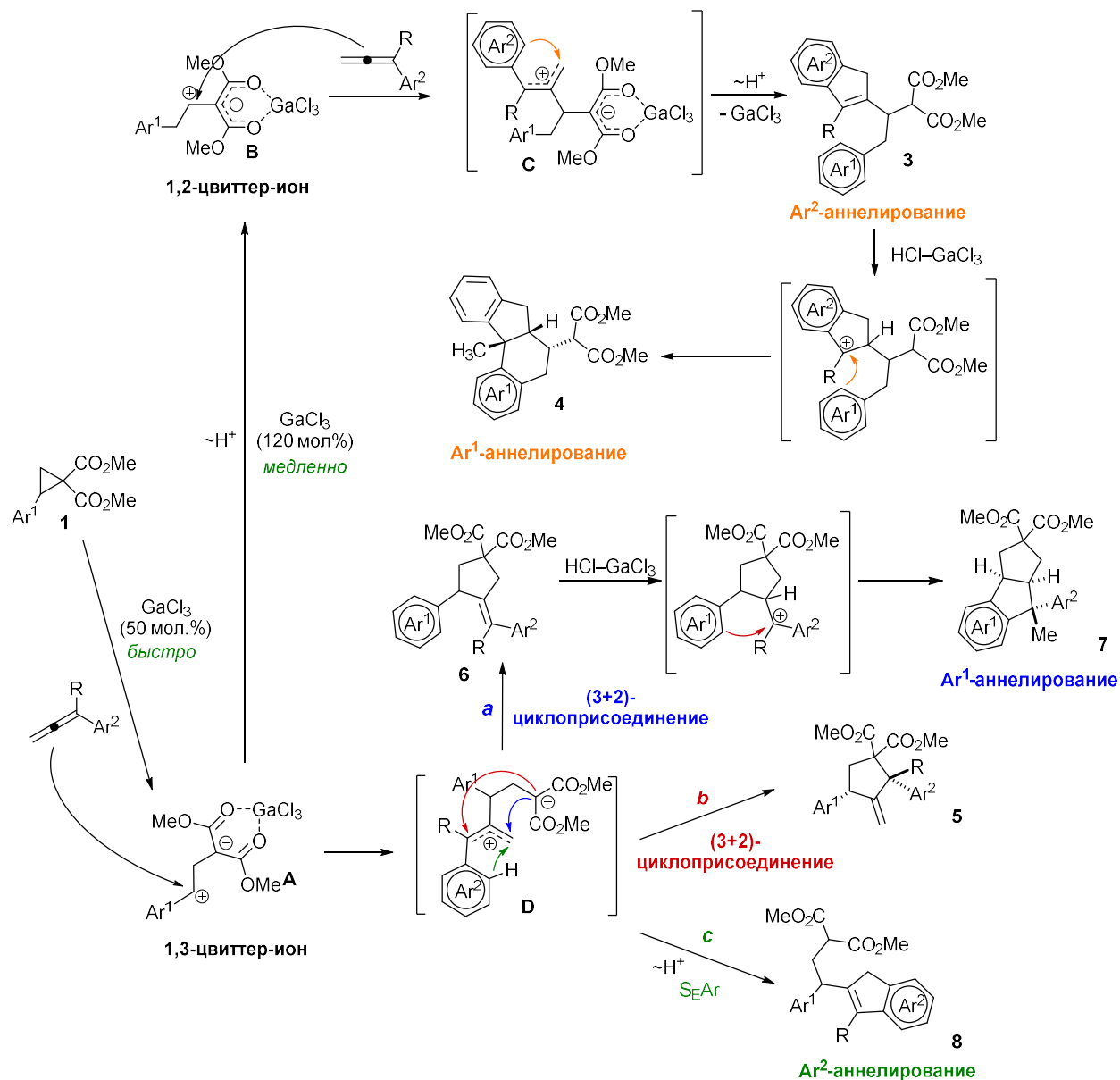
Механизмы образования продуктов **3–8** можно представить в следующем обобщенном виде (Схема 6). При добавлении эквимольного (и больше) количества безводного GaCl_3 к раствору АЦДК **1** в дихлорметане сначала генерируется 1,3-цвиттерионный галлиевый комплекс **A**, который со временем перегруппировывается в 1,2-цвиттерионный комплекс **B**. При последующем добавлении аллена **2** происходит взаимодействие карбокатионного центра комплекса **B** с центральным атомом углерода алленовой системы с образованием интермедиата **C**, содержащего фрагмент аллильного карбокатиона. Последующее внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение с участием арильного фрагмента Ar^2 аллена приводит к полизамещенному индену **3**. При температуре выше 0°C в присутствии GaCl_3 происходит второе внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение в арильном фрагменте Ar^1 исходного АЦДК. В результате образуется тетрациклическое соединение **4** с высокой диастереоселективностью.

При добавлении GaCl_3 к смеси АЦДК **1** и аллена **2** для образования 1,2-цвиттер-ионного комплекса **B** не хватает времени, поэтому атака центральным атомом алленовой системы происходит по карбокатионному центру 1,3-цвиттерионного комплекса **I** с образованием интермедиата **D**. Дальнейшее поведение комплекса **D** различается в зависимости от типа заместителей в арильных фрагментах и условий проведения реакции.

Последующая циклизация может происходить как по незамещенной (путь *a*), так и по замещенной (путь *b*) двойной связи фрагмента аллильного катиона в интермедиате **D**. В случае пути *b*, несмотря на наличие пространственных затруднений, происходит образование аддукта 1,5-циклизации – метилениклопентана **5**. Однако данное направление реакции не является основным. При реализации основного направления, пути *a* циклизация интермедиата **D** стерически более доступна и реализуется при различных условиях реакции, что приводит к образованию полизамещенного циклопентана **6** с экзоциклической двойной связью. Впоследствии, если в реакционной смеси

имеется избыток GaCl_3 , в метиленициклопентане **6** может происходить внутримолекулярная циклизация по Фриделю–Крафтсу с образованием соединения **7**.

Схема 6



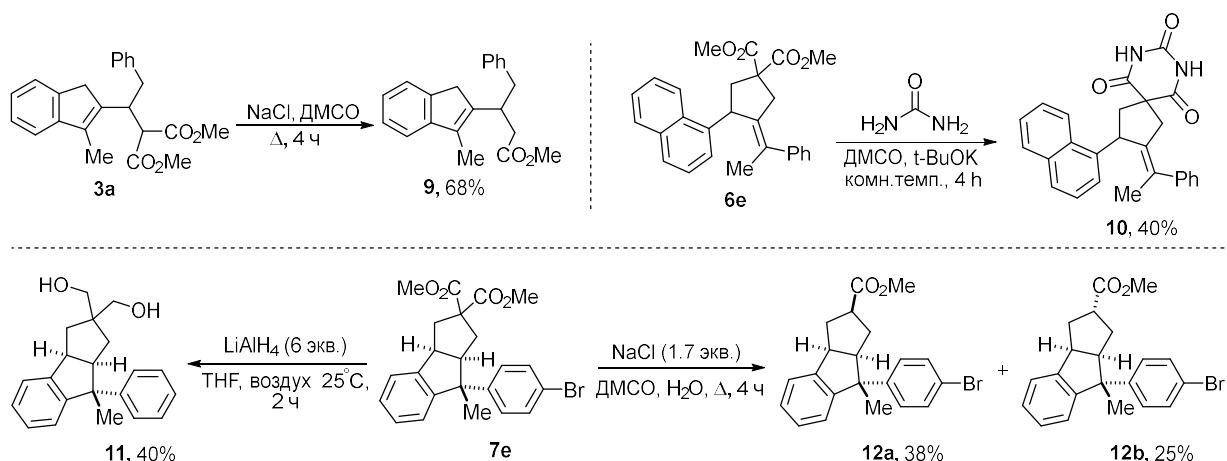
При протекании пути *c* реакция Фриделя–Крафтса идёт непосредственно в интермедиате **D** по ароматическому фрагменту Ar^2 аллена **2** с образованием замещенного индена **8**. Направление этих путей определяется электронными и стерическими эффектами заместителей в ароматических фрагментах АЦДК и алленов. Если ароматический заместитель Ar^1 в АЦДК содержит атом галогена или донорную группу, реакция протекает по пути *a* с образованием

тетрагидроциклопента[*a*]инденов **7**. Процесс протекает по пути *c* в случае присутствия акцепторной группы в арильной части Ar^1 АЦДК или взаимодействия АЦДК с объемным дифенилалленом **2e**, приводя к замещенным инденам **8**. В целом, необходимо отметить, что возможность протекания обнаруженных процессов обусловлена формированием высоко реакционноспособного фрагмента аллильного карбокатиона в интермедиатах **C** и **D**.

2.1.4. Пост-модификация полученных соединений

В целях демонстрации синтетического потенциала полученных соединений был осуществлен ряд их трансформаций (Схема 7). Так, при проведении реакции Крапчо для соединений **3a** и **7e** удалось получить соответствующие моноэфир **9** и **12** с выходами до 68%. При взаимодействии этилиденциклопентана **6e** и мочевины в присутствии *t*-BuOK был получен спироциклический барбитурат **10** с выходом 40%. Также удалось осуществить нетривиальное восстановление тетрагидроциклопента[*a*]индена **7e** избытком LiAlH_4 (6 экв.) с образованием соответствующего диола **11** в виде единственного диастереомера с выходом 40%. Стоит отметить, что в данном случае происходило не только восстановление двух сложноэфирных групп, но и нуклеофильное замещение атома брома гидрид-ионом [62] в ароматической части исходного субстрата **7e**.

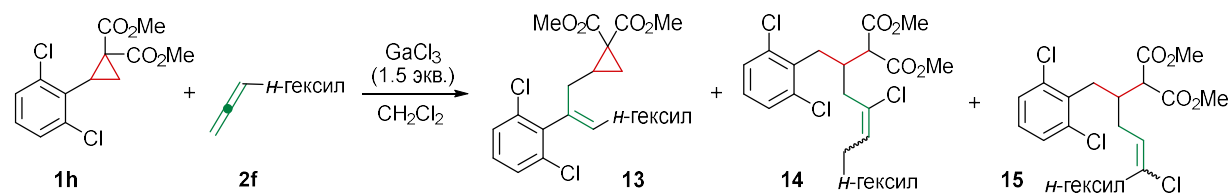
Схема 7



2.2. Реакционная способность АЦДК в реакциях с алленами, содержащими алкильный заместитель

Далее в рамках диссертационной работы было изучено взаимодействие комплексов АЦДК с алленами, содержащими только алкильные заместители. В качестве модельной была выбрана реакция 1,2-цвиттер-ионного комплекса АЦДК **1h** с *n*-гексилалленом **2f** (Таблица 4).

Таблица 4. Оптимизация реакции между АЦДК **1h** и алленом **2f**



№ ^[a]	T, °C	t	Выход, % ^[b]		Конверсия, %
			13	14 и 15	
1	0	30 мин	18	23	88
2	0	4 ч	22	26	93
3	0	24 ч	22	39	100
4	25	30 мин	6	27	100
5	40	30 мин	0	25	100
6 ^[c]	25	30 мин	0	0	68

[a] Стандартные условия: 0.1 М раствор **1h** в CH₂Cl₂, 4 экв. аллена **2f**.

[b] Выходы рассчитаны с помощью данных спектров ЯМР ¹H. 1,4-Динитробензол был использован в качестве внутреннего стандарта.

[c] Реакция с добавкой 1 экв. ди-*трет*-бутилпиридина на 1 экв. **1h**

Выбор АЦДК **1h** был обусловлен отсутствием возможности его комплексов вступать в реакции аннелирования, поскольку оба *o*-положения арильного фрагмента замещены. С другой стороны, применение аллена с длинным алифатическим заместителем открывает возможность для его C-H активации в реакции с 1,2-цвиттер-ионным комплексом АЦДК **1** по аналогии с интернальными алифатическими алкинами [63]. На первом этапе была проведена оптимизация условий реакции. Было обнаружено, что продуктами могут быть изомерные винилхлориды **14**, **15**, а также циклопропан **13**, который является результатом внедрения аллена по связи C-C между циклопропаном и арильным заместителем.

При варьировании температуры и времени реакции удалось достичь максимального выхода продукта **13** 22%.

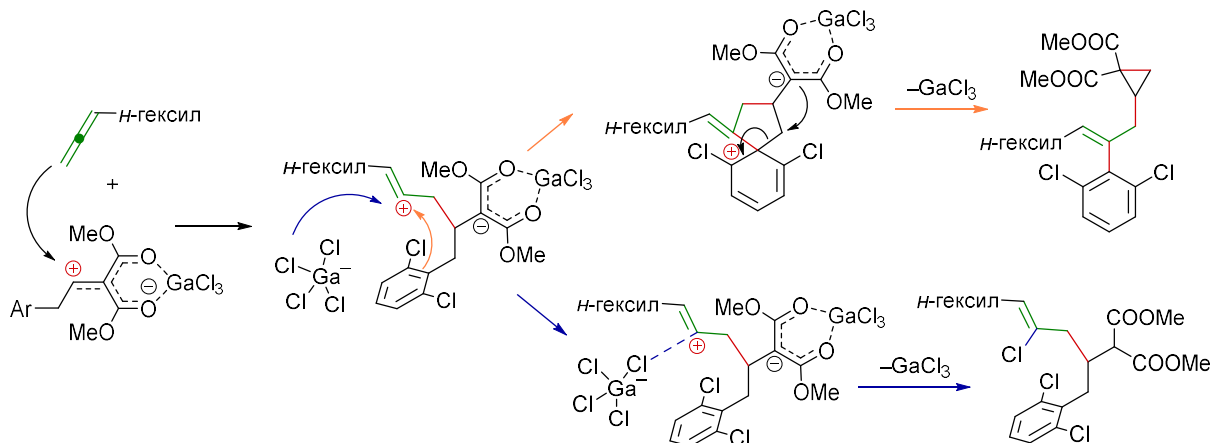
Умеренный выход целевого продукта **13** был обусловлен протеканием параллельного процесса образования замещенных винилхлоридов **14** и **15**, вероятно, благодаря генерации в реакционной среде аниона GaCl_4^- (Рис. 2). Ранее сотрудниками нашей лаборатории с помощью метода спектроскопии ЯМР была тщательно изучена структура галлиевого комплекса **Ia**, в котором аниона GaCl_4^- является противоионом [64]. В катионной части комплекса **Ia** один атом галлия координирует сразу три фрагмента метилиденмалоната, заместившие в исходном GaCl_3 три аниона хлора, которые затем формируют анион GaCl_4^- .



Рис. 2. Структура комплексов **I** и **Ia**.

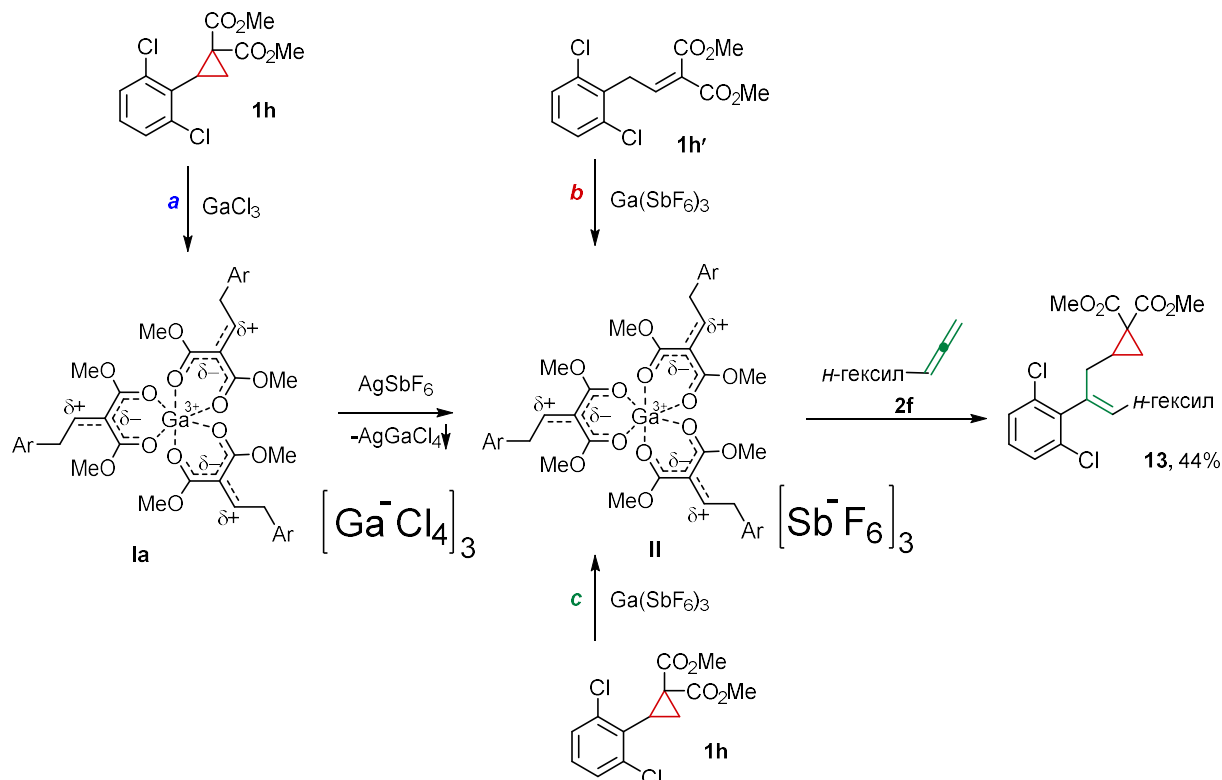
Образование продукта **13** и смеси изомерных винилхлоридов **14** и **15** предположительно протекает через формирование винилкарбокатионного интермедиата (Схема 8). При последующей ипсо-атаке винилкарбокатиона на арильный фрагмент через пятичленный интермедиат происходит образование соединения **9**. Если в качестве нуклеофильной частицы участвует тетрагалллатный анион – происходит образование винилхлоридов.

Схема 8



Для подавления реакции образования винилхлоридов **14** и **15** был предложен вариант с заменой противоиона GaCl_4^- на ненуклеофильный анион SbF_6^- с использованием AgSbF_6 (Схема 9). Было сделано несколько экспериментов по замене противоиона. В первом способе (путь *a*) добавление гексафторантимоната серебра осуществлялось к заранее сгенерированному комплексу **Ia**. При этом наблюдалось выпадение осадка AgGaCl_4 . В качестве другой стратегии (путь *b*) была предложена генерация комплекса **II** непосредственно из метилиденмалоната **1h'** и полученного *in situ* комплекса $\text{Ga}(\text{SbF}_6)_3$. Наконец, третий вариант удаления тетрахлоргаллат-анионов (путь *c*) заключался в генерации комплекса **I** из циклопропана **1h** и полученного *in situ* $\text{Ga}(\text{SbF}_6)_3$. В этом случае наблюдалась значительная олигомеризация исходного циклопропана вследствие высокой активности $\text{Ga}(\text{SbF}_6)_3$, что снижало выход целевого продукта **13**. Самым эффективным из изученных вариантов оказался путь *b*. В результате генерации комплекса **II** удалось полностью подавить процесс образования побочных винилхлоридов **14** и **15** и повысить выход целевого продукта **13** до 44%.

Схема 9



2.3. Реакционная способность АЦДК в реакциях с замещенными циклогептатриенами¹

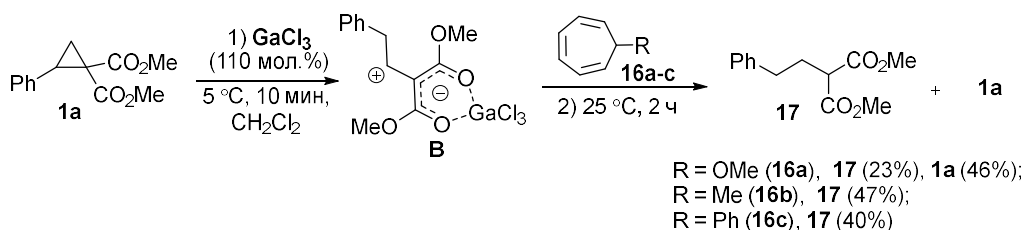
В рамках диссертационной работы были также исследованы превращения АЦДК под действием замещенных циклогептатриенов в присутствии различных кислот Льюиса. Циклогептатриены включают циклическую полиеновую систему, содержащую три сопряженные двойные связи. Наиболее полные данные по исследованию возможности перехвата цвиттер-ионных комплексов АЦДК триеновыми системами представлены в одной из последних работ нашей лаборатории [41]. В качестве перехватчика 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК в известных примерах, как правило, выступал тропон и его производные, а реакции протекали как процессы формального (8+3)-циклоприсоединения. Недавно в рамках работ нашей группы удалось использовать три-, тетра- и пентаметилзамещенные циклогептатриены в качестве перехватчиков 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК [40]. Для более глубокого понимания

¹ Материал данной главы опубликован в статье 64 из списка литературы

синтетических возможностей замещенных циклогептатриенов в реакциях перехвата цвиттер-ионных комплексов АЦДК **1** в настоящей работе были использованы моно-замещенные циклогептатриены **16**, содержащие донорные либо акцепторные заместители.

Взаимодействие галлиевого комплекса **B** АЦДК **1a** с метил- и фенилциклогептатриенами **16b,c** в основном сопровождалось образованием продукта гидрогенолиза **17** с выходами 47 и 40%, соответственно (Схема 10). Неожиданный результат был получен в реакции 1,2-цвиттер-ионного комплекса **B** с метоксициклогептатриеном **16a**, когда помимо образования продукта **17** происходило разрушение комплекса **B** с регенерацией исходного циклопропана **1a**. С целью подтверждения этого необычного результата реакцию проводили трижды. Образование комплекса **B** в ходе процесса было однозначно подтверждено. Ранее протекания подобного процесса регенерации АЦДК из их комплексов с галлием не отмечалось, при этом трансформации галлиевых комплексов типа **B** протекали с образованием либо алкенов, изомерных АЦДК, либо различных димеров и олигомеров [1; 66]. Такое поведение циклогептатриенов **16a–c**, содержащих катионстабилизирующие группы, обусловлено, по-видимому, возможностью образования катионов тропилия путем переноса гидрид-иона на галлиевый комплекс.

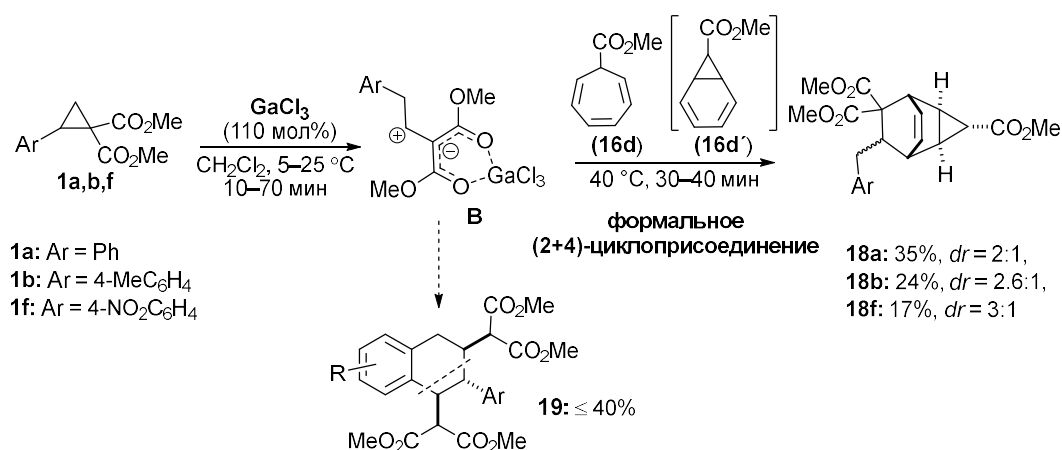
Схема 10



Далее было исследовано взаимодействие циклогептатриена **16d**, содержащего сложноэфирную группу, с цвиттер-ионными комплексами **A** и **B** АЦДК **1a,b,f**. При введении в реакцию с **16d** 1,2-цвиттер-ионных комплексов **B** были получены соединения **18a,b,f**, которые являются продуктами формального (4+2)-циклоприсоединения интермедиатов **B** к норкарадиену **16d'** – изомеру циклогептатриена **16d** (Схема 11). Выходы полученных трициклононенев **18a,b,f** были весьма умеренными, при этом максимальный выход (35%) был получен при

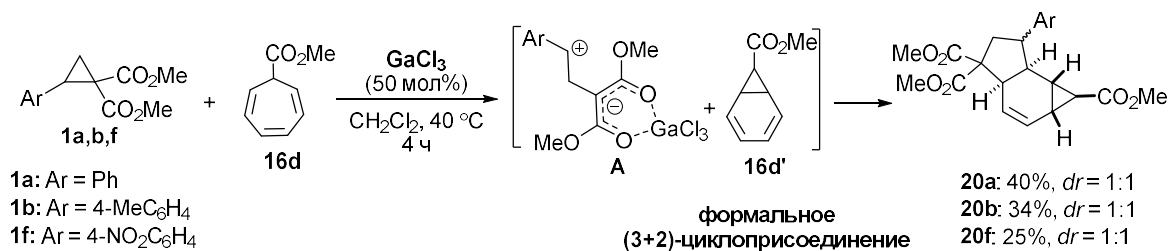
использовании незамещенного АЦДК **1a**. Соединения **18a,b,f** образовывались в виде смеси двух диастереомеров, из которых изомер с *цис*-расположением винилового мостика и бензильного заместителя был основным. Сложноэфирная группа в циклогептатриене понижает его реакционную способность, что в значительной степени обуславливает протекание побочных процессов, связанных в основном с образованием димеров АЦДК **1** под действием GaCl₃, и, прежде всего, 2-арил-1,3-бис-малонилтетралинов **19** [1], выход которых достигал 40%. Попытка повысить температуру реакции до 80 °С (нагревание в 1,2-дихлорэтаноле в течение 15 мин) оказалась еще менее успешной. В этих условиях выход целевого продукта **18** сокращался, а димеров **19** – возрастал.

Схема 11



При введении в реакцию с циклогептатриеном **16d** 1,3-цвиттер-ионных комплексов **A** АЦДК **1a,b,f** удалось выделить продукты формального (3+2)-циклоприсоединения **A** к норкарадиену **16d'** – трициклические соединения **20a,b,f** (Схема 12). В данном случае выходы соединений **20a,b,f** были несколько выше и в случае АЦДК **1a** достигали 40%.

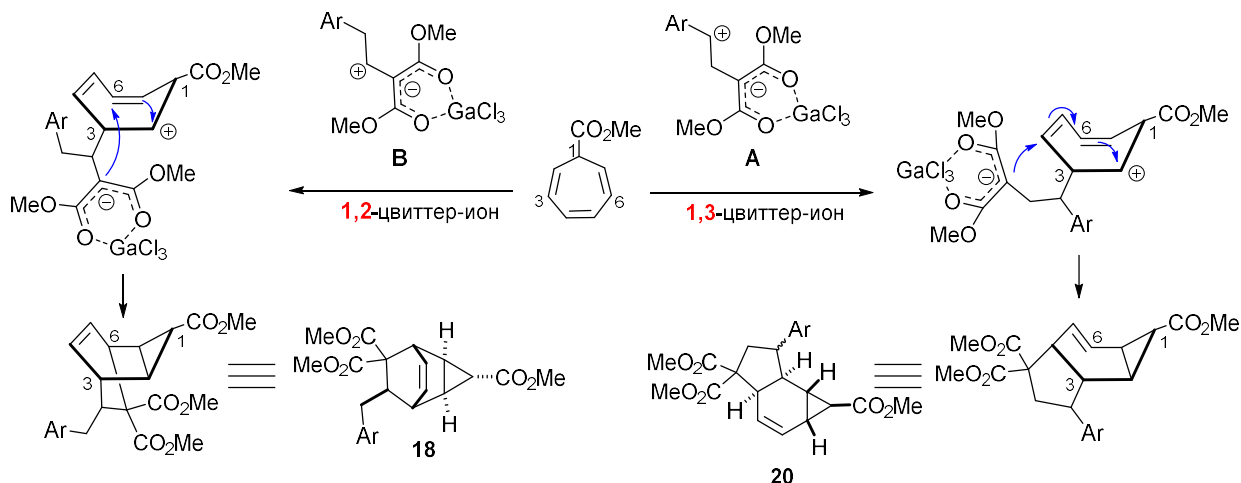
Схема 12



Соединения **20a,b,f** образовывались в виде смеси двух диастереомеров в примерно равном соотношении, при этом циклопропановый и цикlopентановый фрагменты имели *транс*-расположение.

Схематично образование соединений **18** и **20** можно представить в следующем виде. На первом этапе циклогептатриенкарбоксилат **16d** под действием GaCl₃, как кислоты Льюиса, изомеризуется в норкарадиеновую структуру **16d'**, которая далее реагирует с 1,3- (**A**) или 1,2- (**B**) цвиттер-ионным интермедиатом по пути постадийного формального (3+2)- или (4+2)-циклоприсоединения (Схема 11 и схема 12). Примеры циклогептатриен-норкарадиеновой изомеризации, особенно при наличии электроно-акцепторных заместителей, достаточно широко обсуждались в литературе [67; 68]. Также возможна реализация и другого варианта, при котором интермедиаты **A** и **B** атакуют атом C3 циклогептатриена **16d**, а далее происходит перегруппировка с сужением цикла и формированием циклопропанового фрагмента (Схема 13). При этом, в случае 1,2-цвиттер-ионных комплексов **B** замыкание по соседнему атому углерода с образованием четырехчленного цикла является невыгодным и предпочтительным становится циклизация по более удаленному атому C(6). Результатом этого процесса является образование трицикло[3.2.2.0^{2,4}]ноненовой структуры **18**. В случае 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов **A** замыкание по соседнему атому углерода является вполне ожидаемым, поскольку приводит к образованию аннелированного пятичленного цикла в структуре **20**. Оба варианта протекания процесса представляются нам одинаково вероятными.

Схема 13



Таким образом, было показано, что взаимодействие АЦДК **1** с циклогептатриенами **16**, содержащими в своей структуре катионстабилизирующие заместители или акцепторную сложноэфирную группу, под действием трихлорида галлия протекает по-разному. Так, в случае циклогептатриенкарбоксилата **16d** оказывается возможным осуществить межмолекулярное взаимодействие с 1,2- или 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами, генерируемыми из АЦДК **1** под действием GaCl₃, и синтезировать трициклические структуры **18** и **20**. Напротив, метил-, фенил- и метоксициклогептатриены **16a–c** в реакции с галлиевыми комплексами **B** проявили себя донорами гидрид-иона, при этом метоксипроизводное **16a** оказалось способным регенерировать исходный АЦДК **1a**, что является довольно необычным результатом.

Таким образом, в рамках настоящей диссертационной работы было исследовано взаимодействие 1,2- и 1,3-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с кумулированными и триеновыми перехватчиками, что позволило существенно расширить представления о синтетическом потенциале данных цвиттер-ионов, а также предложить ряд способов по синтезу полифункционализированных соединений с высокой молекулярной сложностью. В результате, были разработаны селективные методы синтеза замещенных трицикло[3.2.2.0^{2,4}]ноненов, гексагидроциклопропан[*e*]инденов, метиленициклопентанов, 3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[*a*]инденов и аннелированных бицикло[4.3.0]нонанов, а также определить закономерности протекания наблюдаемых процессов.

3. Экспериментальная часть

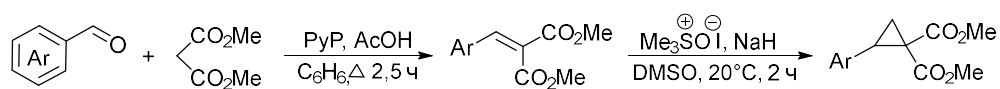
Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker AVANCE II 600» (600.1 МГц для ^1H и 100.6 МГц для ^{13}C) и «Bruker AVANCE II 300» (300 МГц для ^1H , 75.5 МГц для ^{13}C и 282.4 МГц для ^{19}F) для растворов в CDCl_3 с добавлением 0.05% Me_4Si в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги приведены в шкале δ : в спектрах ЯМР ^1H относительно сигнала Me_4Si ($\delta = 0.0$ м.д.), в спектрах ЯМР ^{13}C относительно сигнала хлороформа ($\delta = 77.1$ м.д.) и в спектрах ЯМР ^{19}F относительно сигнала CCl_3F ($\delta = 0.0$ м.д.). Мультиплетность сигналов обозначается как с (синглет), уш.с (уширенный синглет), д (дублет), дд (дублет дублетов), т (триплет), уш.т (уширенный триплет), дт (дублет триплетов), тт (триплет триплетов), кв (квадруплет), п (пентет), м (мультиплет). Значения констант спин-спинового взаимодействия J приведены в герцах (Гц). Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C и установление изомерного состава образующихся соединений проводили с помощью гомо- и гетероядерных одно- и двумерных корреляционных спектров 1D DEPT-135, 2D COSY, NOESY, HSQC и HMBC.

ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker “Alpha-T” для 0.5–2%-ных растворов в CHCl_3 . ГХ/МС анализ проводили на хроматографе Trace GC Ultra с Finnigan MAT DSQ II масс-детектором (ЭУ, 70 эВ, 200°C). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электрораспылением (ESI). Данные рентгеновской дифракции были получены при температуре 100 К на четырёхкруговом дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащённом пиксельным детектором HyPix6000HE (каппа-геометрия, режим непрерывного ω -сканирования), с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), монохроматизированного графитом. Интенсивности отражений были интегрированы и скорректированы на поглощение и распад с помощью программного пакета CrysAlisPro. Структура была решена прямыми методами (SHELXTS) и уточнена по F^2 в полноматричном МНК-приближении с использованием программы SHELXL-2018 в среде OLEX2. Все неводородные атомы были уточнены с анизотропными температурными параметрами. Водородные атомы помещены в расчётные позиции и уточнялись в модели "riding

atoms" с относительными изотропными параметрами смещения. Визуализация структуры выполнена в программе Mercury. Для метильных групп применена модель вращающегося фрагмента.

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (0.040–0.063 мм). Препаративная тонкослойная хроматография выполнялась на алюминиевых хроматографических пластинках фирмы Merck с нанесенным силикагелем и F254 индикатором. Визуализация ТСХ выполнялась с помощью УФ (254 нм) излучения. Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (0.040–0.063 мм) фирмы «Merck» при соотношении вещество: сорбент, равном ~ 1:50. Все использованные растворители и реагенты являются коммерчески доступными. Реагенты, приобретенные из коммерческих источников Sigma Aldrich, Acros, Merck, и растворители квалификации «хч» (>99.5%) использовались без дополнительной очистки. В остальных случаях исходные реагенты и растворители очищали и высушивали в соответствии со стандартными методиками. В работе использовали запаянный в ампуле безводный GaCl₃ фирмы «Sigma Aldrich». Все операции с GaCl₃ проводили в атмосфере сухого аргона. Дихлорметан для работы с GaCl₃ сначала выдерживали над гранулированным NaOH, а затем перегоняли над P₂O₅ в атмосфере сухого аргона.

Методика синтеза диметил 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов АЦДК **1a-g** (по стандартной синтетической последовательности реакций Кневенагеля/Кори-Чайковского [69])

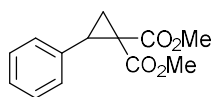


Раствор ароматического альдегида (0,038 моль, 1 экв), диметилового эфира малоновой кислоты (4,98 г, 1 экв), пиперидина (0,32 г, 0,1 экв) и уксусной кислоты (0,45 г, 0.2 экв) в 15 мл C₆H₆ нагревали холодильником с насадкой Дина–Старка в течение 3 ч до тех пор, пока вода не перестанет отделяться. Реакционную смесь промывали HCl (5% в воде, 3×20 мл) и NaHCO₃ (5% в воде, 3×20 мл). Органический слой сушили над MgSO₄, растворитель упаривали в вакууме.

Полученные арилиденмалонаты использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

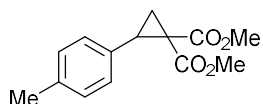
К перемешиваемой суспензии NaN (1,04 г, 1,15 экв) в сухом ДМСО (40 мл) в атмосфере аргона добавили триметилсульфоксония иодид (9,12 г, 1,1 экв). Затем добавляли раствор арилиденмалоната (38 ммоль) в сухом ДМСО (15 мл) за один раз. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре, выливали в H₂O-лед (50 г) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Объединенные органические слои промывали водой (3×40 мл), сушили над MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Продукт реакции выделяли перегонкой под вакуумом.

Диметил 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (1a)



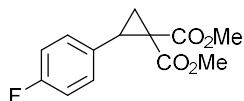
Выход – 94%. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.74 (дд, 1H, CH₂, ³J = 9.3 Гц, ²J = 5.2 Гц), 2.19 (дд, 1H, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.2 Гц), 3.22 (дд, 1H, CH, ³J = 9.3 и 8.0 Гц), 3.35 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2OMe), 7.13–7.33 (м, 5H, H_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 19.2 (CH₂), 32.6 (CH), 37.3 (C), 52.3 и 52.9 (2OMe), 127.5 (*p*-CH), 128.3 и 128.5 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 134.7 (*i*-C), 167.1 и 170.3 (2COO).

Диметил 2-(4-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1b)



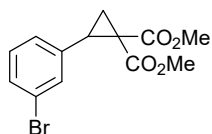
Выход – 80%. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.71 (дд, 1H, CH₂, ³J = 9.3 Гц, ²J = 5.1 Гц), 2.16 (дд, 1H, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.1 Гц), 2.29 (с, 3H, Me), 3.18 (дд, 1H, CH, ³J = 9.3 и 8.0 Гц), 3.37 и 3.77 (оба с, 2×3H, 2OMe), 7.06 (с, 4H, H_{Ar}).

Диметил 2-(4-фторфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1c)



Выход – 82%. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.70 (дд, 1H, CH₂, ³J = 9.3 Гц, ²J = 5.2 Гц), 2.11 (дд, 1H, CH₂, ³J = 7.9 Гц, ²J = 5.2 Гц), 3.17 (дд, 1H, CH, ³J = 9.3 и 7.9 Гц), 3.36 и 3.75 (оба с, 2×3H, 2OMe), 6.97 (м, 2H, 2 *m*-CH), 7.18 (м, 2H, 2 *o*-CH).

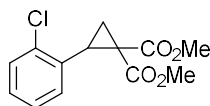
Диметил 2-(3-бромфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1d)



Выход – 77%. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.73 (дд, 1H, CH₂, ³J = 9.2 Гц, ²J = 5.3 Гц), 2.14 (дд, 1H, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.3 Гц), 3.17 (дд, 1H, CH, ³J = 9.2 и 8.0 Гц), 3.42 и 3.79 (оба с, 2×3H, 2OMe),

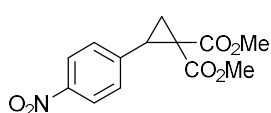
7.12–7.36 (м, 4Н, H_{Ar}). ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 19.1 (CH₂), 31.7 (CH), 37.2 (C), 52.3 и 52.9 (2OMe), 122.2 и 127.2 (2C_{Ar}), 127.1, 129.7, 130.6 и 131.7 (4CH_{Ar}), 166.7 и 169.9 (2COO).

Диметил 2-(2-хлорфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1e)



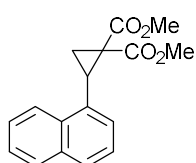
Выход – 60%. ЯМР ¹Н (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.79 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 9.1 Гц, ²J = 5.2 Гц), 2.26 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 8.3 Гц, ²J = 5.2 Гц), 3.36 (с, 4Н, OMe и CH), 3.81 (с, 3Н, OMe), 7.07–7.39 (м, 4Н, CH_{Ar}). ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 19.0 (CH₂), 31.3 (CH), 36.5 (C), 52.4 и 53.0 (2OMe), 126.7, 127.7, 128.8, 129.4 (4CH_{Ar}), 134.1 и 136.9 (2C_{Ar}), 167.1 и 170.0 (2COO).

Диметил 2-(4-нитрофенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1f)



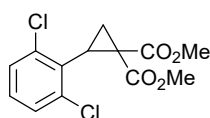
Выход – 42%. ЯМР ¹Н (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.83 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.4 Гц), 2.22 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.4 Гц), 3.28 (дд, 1Н, CH, ²J = ³J = 8.0 Гц), 3.42 и 3.81 (оба с, 2×3Н, 2OMe), 7.33–7.39 (м, 2Н, CH_{Ar}), 8.11–8.17 (м, 2Н, CH_{Ar}).

Диметил 2-(1-нафтил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1g)



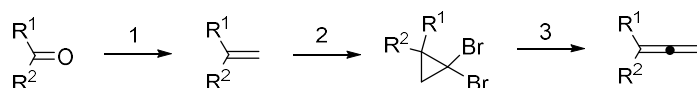
Выход – 80%. ЯМР ¹Н (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.81 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 9.2 Гц, ²J = 5.2 Гц), 2.32 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 8.0 Гц, ²J = 5.2 Гц), 3.37 (дд, 1Н, CH, ³J = 9.2 и 8.0 Гц), 3.28 и 3.79 (оба с, 2×3Н, 2OMe), 7.31–7.76 (м, 7Н, CH_{Ar}). ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 19.3 (CH₂), 32.7 (CH), 37.4 (C), 52.2 и 52.8 (2OMe), 125.9, 126.2, 126.6, 127.2, 127.6, 127.77 и 127.81 (7CH_{Ar}), 132.2, 132.7 и 133.2 (3C_{Ar}), 167.0 и 170.2 (2COO).

Диметил 2-(2,6-дихлорфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1h)



Выход – 50%. ЯМР ¹Н (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 2.13 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 9.3 Гц, ²J = 5.4 Гц), 2.49 (дд, 1Н, CH₂, ³J = 9.3 Гц, ²J = 5.4 Гц), 3.07 (дд, 1Н, CH, ²J = ³J = 9.3 Гц), 3.51 (с, 4Н, OMe и CH), 3.85 (с, 3Н, OMe), 7.10–7.32 (м, 3Н, CH_{Ar}).

Методика синтеза алленов **2a-e** (с использованием алленового синтеза Дёринга-ЛаФламма [70])

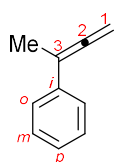


1) В токе аргона к суспензии NaH (1,6 экв, 32 ммоль) в ДМСО (50 мл) при перемешивании порциями добавляли $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$ (1,1 экв, 22 ммоль), смесь нагрели до 60°C и выдерживали при перемешивании до прекращения выделения газа. Остудили до комнатной температуры, порциями добавляли кетон (1 экв, 20 ммоль), реакцию смесь перемешивали 2 часа при 60°C. После этого добавляли воду (30 мл) и экстрагировали реакцию смесь гексаном (3×15 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 и удаляли растворитель в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Выход: 50–80%.

2) К раствору полученного алкена (1 экв, 12 ммоль) в CH_2Cl_2 (6 мл) добавляли CHBr_3 (1,5 экв, 18 ммоль), цетилтриметиламмоний бромид (0,1 экв, 1,2 ммоль), раствор NaOH (4 экв, 48 ммоль) в 1,5 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 6 часов на механической мешалке. После этого добавляли воду (10 мл) и экстрагировали реакцию смесь CH_2Cl_2 (3×15 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 и удаляли растворитель в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). Выход: 76–98%.

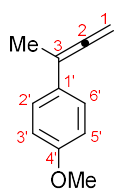
3) К магниевой стружке (2,5 экв, 25 ммоль) в ТГФ (16 мл) по каплям при перемешивании добавляли EtBr (2,5 экв, 25 ммоль), спустя 30 мин добавляли по каплям раствор полученного дибромциклопропана (1 экв, 10 ммоль) в ТГФ (15 мл). Реакционную смесь перемешивали 4 часа на механической мешалке. После этого добавляли насыщенный раствор NH_4Cl (10 мл) и экстрагировали реакцию смесь CH_2Cl_2 (3×15 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 и удаляли растворитель в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Хранили в атмосфере аргона при –20°C.

3-фенилбута-1,2-диен (2a)



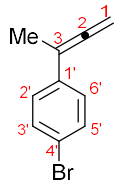
Бесцветная жидкость. Выход – 82%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.11 (т, 3H, Me, $J = 3.1$ Гц), 5.03 (кв, 2H, 2 H(1), $J = 3.1$ Гц), 7.20–7.27 (м, 1H, H(*p*)), 7.32–7.40 (м, 2H, 2 H(*o*)), 7.42–7.47 (м, 1H, 2 H(*m*)). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 16.7 (Me), 76.9 (C(1)), 99.9 (C(3)), 125.7 и 128.4 (C(*o*), C(*m*)), 126.6 (C(*p*)), 136.8 (C(*i*)), 209.0 (C(2)).

3-(4-метоксифенил)бута-1,2-диен (2b)



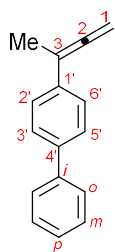
3-Желтоватое масло. Выход – 76%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.07 (т, 3H, Me, $J = 3.1$ Гц), 3.80 (с, 3H, OMe), 4.99 (кв, 2H, 2 H(1), $J = 3.1$ Гц), 6.84–6.90 (м, 2H, H(3') и H(5')), 7.30–7.36 (м, 2H, H(2') и H(6')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 16.8 (Me), 55.2 (OMe), 76.7 (C(1)), 99.3 (C(3)), 113.8 и 126.7 (4 CH_{Ar}), 128.9 (C(1')), 158.4 (C(4')), 208.6 (C(2)).

4-(4-бромфенил)бута-1,2-диен (2c)



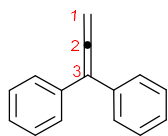
Желтоватое масло. Выход – 80%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.10 (т, 3H, Me, $J = 3.2$ Гц), 5.05 (кв, 2H, 2 H(1), $J = 3.2$ Гц), 7.23–7.28 (м, 2H, H(3') и H(5')), 7.39–7.45 (м, 2H, H(2') и H(6')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 16.6 (Me), 77.4 (C(1)), 99.1 (C(3)), 127.3 и 120.4 (4 CH_{Ar}), 131.4 (C(1')), 135.8 (C(4')), 208.9 (C(2)).

3-(1,1'-бифенил)бута-1,2-диен (2d)



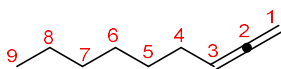
Желтоватый порошок. Выход – 48%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.12 (т, 3H, Me, $J = 3.2$ Гц), 5.04 (кв, 2H, 2 H(1), $J = 3.2$ Гц), 7.26–7.36 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.37–7.50 (м, 4H, 4 CH_{Ar}), 7.53–7.64 (м, 4H, 4 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 16.7 (Me), 77.1 (C(1)), 99.6 (C(3)), 126.1, 127.0 и 127.1 (6 CH_{Ar}), 127.2 (C(p)), 128.8 (2 CH_{Ar}), 135.8, 139.4 и 140.8 (3 C_{Ar}), 209.2 (C(2)).

3,3-дифенилпропа-1,2-диен (2e)



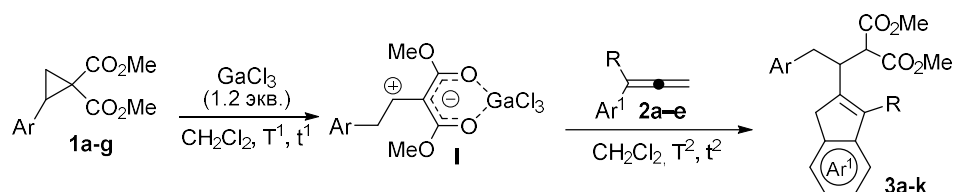
Желтоватое масло. Выход – 82%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 5.25 (с, 2H, 2 H(1)), 7.39–7.25 (м, 10H, 10 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 78.1 (C(1)), 109.2 (C(3)), 127.3, 128.5 и 136.3 (3 CH_{Ar}), 209.9 (C(2)).

Нона-1,2-диен (2f)



Бесцветная жидкость. Выход – 48%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 0.92–0.84 (м, 3H, H(9)), 1.46–1.22 (м, 8H, H(5), H(6)), H(7), H(8)), 2.05–1.94 (м, 2H, H(4)), 4.61–4.67 (м, 2H, H(1)), 5.04–5.14 (м, 1H, H(3)). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 14.1, 22.63, 28.3, 28.8, 29.1, 31.7 ($\text{C}_{\text{алк}}$), 74.5 (C(1)), 90.1 C(3)), 208.5 (C(2)).

Методика синтеза диметил-2-(1-(3-метил-1Н-инден-2-ил)-2-арилэтил)малонатов **3a-h** и диметил-2-(1-(3-фенил-1Н-инден-2-ил)-2-фенилэтил)малоната **3i**:



Все операции проводили в атмосфере сухого аргона. Раствор АЦДК **1a-g** (0,4 ммоль, 1 экв) в сухом CH_2Cl_2 (3 мл) охлаждали или оставляли при комнатной температуре (таблица 5); добавляли твердый GaCl_3 (0,48 ммоль 1,2 экв) одной порцией и реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 10–75 мин до завершения образования 1,2-цвиттер-иона **I**. Затем реакционную смесь охлаждали или нагревали до целевой температуры «Стадии 2» и добавляли раствор аллена **2** (4 экв., 1,6 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (0,5 мл).

Таблица 5 – Условия реакций получения различных диметил 2-(1-(3-метил-1Н-инден-2-ил)-2-арилэтил)малонатов **4**

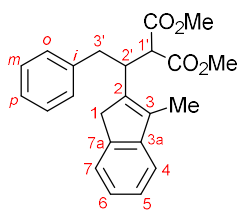
№	АЦДК 1	Ar	Аллен 2	Условия стадии 1	Условия стадии 2
1	a	Ph	a	10 мин, 0°C	2 ч, –60°C
2	b	4-MeC ₆ H ₄		15 мин, 0°C	1 ч, –20°C
3	c	4-FC ₆ H ₄		15 мин, 0°C	1 ч, –20°C
4	d	3-BrC ₆ H ₄		35 мин, 0–5°C	1 ч, –20°C
5	e	2-ClC ₆ H ₄		60 мин, 5–10°C	1 ч, –20°C
6	f	1-naphthyl		15 мин, 0°C	1 ч, 0°C
7	g	4-NO ₂ C ₆ H ₄		75 мин, 25°C	1 ч, 0°C
8–11	a	Ph	b-e	10 мин, 0°C	1 ч, –20°C

Реакционную смесь перемешивали при текущей температуре в течение 1 ч. После этого добавляли водный раствор HCl (10%, 10 мл) и экстрагировали реакционную смесь CH_2Cl_2 (3×15 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 и удаляли растворитель при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – бензол-этилацетат, 40:1).

Монокристалл **4a** был получен методом медленного насыщения диэтилового эфира гексаном. Кристаллографические данные для структуры **4a**

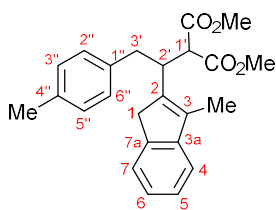
зарегистрированы в Кембриджском кристаллографическом центре данных (CCDC) под номером 2418912.

Диметил-2-(1-(3-метил-1*H*-инден-2-ил)-2-фенилэтил)малонат (3a)



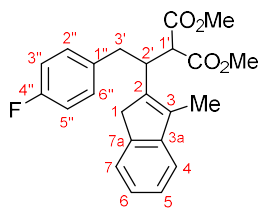
Выход – 64%. Бесцветное густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3064, 3047, 3023, 3011, 3007, 2955, 2927, 1754 и 1733 уш (C=O), 1603, 1521, 1496, 1455, 1436, 1398, 1386, 1354, 1259, 1249, 1226, 1182, 1163 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.71 (с, 3H, Me), 2.70 (дд, 1H, H(3')), ²J = 13.5 Гц, ³J = 10.6 Гц), 3.03 (дд, 1H, H(3')), ²J = 13.5 Гц, ³J = 3.6 Гц), 3.30 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.73 (д, 1H, H(1')), ³J = 10.6 Гц), 3.79 (с, 3H, OMe), 3.90 (тд, 1H, H(2')), ³J = 10.6 Гц, ³J = 3.6 Гц), 7.00–7.06 (м, 2H, 2 H(o)), 7.08–7.17 (м, 5H, 5 CH_{Ar}), 7.21 (д, 1H, CH_{Ar}, ³J = 7.4 Гц), 7.36 (д, 1H, CH_{Ar}, ³J = 7.4 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.1 (Me), 36.7 (C(1)), 39.2 (C(3')), 41.0 (C(2')), 52.5 и 52.7 (2 OMe), 57.0 (C(1')), 118.7, 123.3, 124.4 и 126.1 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 126.2 C(p), 128.2 и 128.8 (2 C(o), 2 C(m)), 137.2 (C(3)), 138.4 (C(7a)), 139.2 (C(i)), 142.5 (C(3a)), 146.4 (C(2)), 168.3 и 168.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₄O₄ (M): M+Na⁺, 387.1567. Обнаружено: m/z 387.1556.

Диметил-2-(2-(4-метилфенил)-1-(3-метил-1*H*-инден-2-ил)этил)малонат (3b)



Выход – 42%. Бесцветное густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3048, 3032, 3008, 2955, 1755 и 1733 уш (C=O), 1515, 1472, 1259, 1249, 1222, 1182, 1163 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.74 (т, 3H, Me, ⁴J = 1.9 Гц), 2.23 (с, 3H, Me), 2.67 (дд, 1H, H(3')), ²J = 13.5 Гц, ³J = 10.8 Гц), 2.99 (дд, 1H, H(3')), ²J = 13.5 Гц, ³J = 3.7 Гц), 3.29 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.70 (д, 1H, H(1')), ³J = 10.8 Гц), 3.79 (с, 3H, OMe), 3.89 (тд, 1H, H(1')), ³J = 10.8 Гц, ³J = 3.7 Гц), 6.91–6.97 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.09–7.24 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.36 (д, 1H, CH_{Ar}, ³J = 7.1 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.2 (Me), 21.0 (C_{Ar}Me), 36.8 (C(1)), 38.8 (C(3')), 41.0 (C(2')), 52.5 и 52.7 (2 OMe), 57.1 (C(1')), 118.7, 123.3, 124.3 и 126.1 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 128.7 и 128.9 (C(2''), C(3''), C(5'') и C(6'')), 135.7 (C(4'')), 136.0 (C(1'')), 137.1 (C(3)), 138.7 (C(7a)), 142.6 (C(3a)), 146.5 (C(2)), 168.1 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₄H₂₆O₄ (M): M+H⁺, 379.1904. Обнаружено: m/z 379.1888.

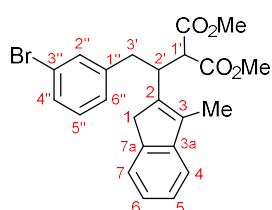
Диметил-2-(2-(4-фторфенил)-1-(3-метил-1*H*-инден-2-ил)этил)малонат (3с)



Выход – 45%. Бесцветное густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3061, 3047, 3018, 3008, 2955, 1756 и 1734 уш (C=O), 1603, 1511, 1472, 1436, 1391, 1355, 1256, 1251, 1229, 1208, 1181, 1159 см⁻¹.

ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.71 (т, 3H, Me, ⁴*J* = 1.9 Гц), 2.66 (дд, 1H, H(3'), ²*J* = 13.8 Гц, ³*J* = 10.8 Гц), 3.00 (дд, 1H, H(3'), ²*J* = 13.8 Гц, ³*J* = 3.5 Гц), 3.29 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.72 (д, 1H, H(1'), ³*J* = 10.8 Гц), 3.80 (с, 3H, OMe), 3.84 (тд, 1H, H(2'), ³*J* = 10.8 Гц, ³*J* = 3.5 Гц), 6.79–6.87 (м, 2H, H(3'') и H(5'')), 6.95–7.17 (м, 2H, H(2'') и H(6'')), 7.10–7.18 (м, 2H, H(5) и H(6)), 7.22 (д, 1H, CH_{Ar}, ³*J* = 6.9 Гц), 7.38 (д, 1H, CH_{Ar}, ³*J* = 6.9 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.1 (Me), 36.7 (C(1)), 38.4 (C(3')), 41.2 (C(2')), 52.6 и 52.8 (2 OMe), 56.9 (C(1')), 115.0 (д, C(3'') и C(5''), ²*J*_{CF} = 21.2 Гц), 118.8, 123.3, 124.5 и 126.2 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 130.2 (д, C(2'') и C(6''), ³*J*_{CF} = 7.8 Гц), 134.9 (д, C(1''), ⁴*J*_{CF} = 3.3 Гц), 137.5 (C(3)), 138.0 (C(7a)), 142.4 (C(3a)), 146.2 (C(2)), 161.4 (д, C(4''), ¹*J*_{CF} = 242.8 Гц), 168.2 и 168.9 (2 COO). ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, 282.4 МГц) δ , м.д.: –116.9 (тт, 1F, CF, ³*J*_{HF} = 8.6 Гц, ⁴*J*_{HF} = 5.6 Гц). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃FO₄ (*M*): *M*+Na⁺ 405.1473. Обнаружено: *m/z* 405.1473.

Диметил-2-(2-(3-бромфенил)-1-(3-метил-1*H*-инден-2-ил)этил)малонат (3d)

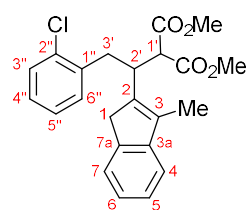


Выход – 37%. Бесцветное густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3051, 3024, 3004, 2955, 2928, 1755 и 1733 уш (C=O), 1595, 1569, 1519, 1473, 1436, 1398, 1323, 1247, 1182, 1163 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.76 (с, 3H, Me), 2.66 (дд, 1H, H(3'),

²*J* = 13.8 Гц, ³*J* = 10.8 Гц), 3.02 (дд, 1H, H(3'), ²*J* = 13.8 Гц, ³*J* = 3.6 Гц), 3.28 (уш. с, 2H, H(1)), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.70 (д, 1H, H(1'), ³*J* = 10.8 Гц), 3.79 (с, 3H, OMe), 3.88 (тд, 1H, H(2'), ³*J* = 10.8 Гц, ³*J* = 3.6 Гц), 6.91 (д, 1H, H(6'), ³*J* = 7.8 Гц), 6.99 (т, 1H, H(5'), ³*J* = 7.8 Гц), 7.10–7.18 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.19–7.29 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.37 (д, 1H, CH_{Ar}, ³*J* = 7.1 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.2 (Me), 36.6 (C(1)), 38.8 (C(3')), 40.6 (C(2')), 52.6 и 52.8 (2 OMe), 56.9 (C(1')), 122.3 (C(3'')), 118.8, 123.3, 124.5 и 126.2 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 127.4 (C(6'')), 129.4 (C(4'')), 129.8, (C(5'')), 131.8 (C(2'')), 137.5 (C(3)), 137.8 (C(7a)), 141.6 (C(1'')), 142.4 (C(3a)), 146.2 (C(2)), 168.1 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃BrO₄ (*M*, для ⁷⁹Br): *M*+

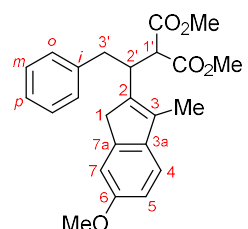
Na^+ , 465.0672. Обнаружено: m/z 465.0670.

Диметил-2-(2-(2-хлорфенил)-1-(3-метил-1*H*-инден-2-ил)этил)малонат (3e)



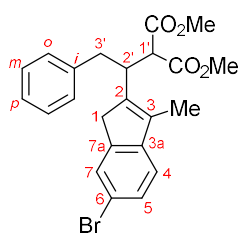
Выход – 33%. Бесцветное густое масло. ИК ($CHCl_3$) $\tilde{\nu}$ 3046, 3023, 3003, 2955, 1758 и 1734 cm^{-1} ($C=O$), 1524, 1475, 1436, 1247, 1211, 1182 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.71 (т, 3H, Me, $^4J = 1.9$ Гц), 2.91 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 10.7$ Гц), 3.15 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 4.0$ Гц), 3.27 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.1$ Гц), 3.40 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.1$ Гц), 3.51 (с, 3H, OMe), 3.75 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.7$ Гц), 3.78 (с, 3H, OMe), 4.05 (тд, 1H, H(2'), $^3J = 10.7$ Гц, $^3J = 4.0$ Гц), 6.95–7.29 (м, 7H, CH_{Ar}), 7.37 (д, 1H, CH_{Ar} , $^3J = 7.1$ Гц). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.0 (Me), 36.5 (C(1)), 36.9 (C(3')), 39.1 (C(2')), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 57.1 (C(1')), 118.7, 123.3, 124.4, 126.1 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 126.6, 127.8, 129.4 и 131.0 (C(3''), C(4''), C(5'') и C(6'')), 134.2 (C(2'')), 136.7 C(1''), 137.5 (C(3)), 138.2 (C(7a)), 142.5 (C(3a)), 146.3 (C(2)), 168.2 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $C_{23}H_{23}ClO_4$ (M , для ^{35}Cl): $M+Na^+$, 421.1177. Обнаружено: m/z 421.1182.

Диметил-2-(1-(6-метокси-3-метил-1*H*-инден-2-ил)фенил)этил)малонат (3f)



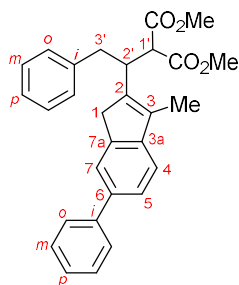
Выход – 38%. Бесцветное густое масло. ИК ($CHCl_3$) $\tilde{\nu}$ 3054, 3000, 2955, 2838, 1755 и 1733 cm^{-1} ($C=O$), 1608, 1584, 1511, 1482, 1455, 1436, 1386, 1250, 1179, 1166 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.68 (с, 3H, Me), 2.68 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.2$ Гц, $^3J = 10.6$ Гц), 3.02 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.2$ Гц, $^3J = 3.7$ Гц), 3.27 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.71 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.6$ Гц), 3.79 (с, 3H, OMe), 3.80 (с, 3H, OMe), 3.83–3.91 (м, 1H, H(2')), 6.77 (дд, 1H, H(5), $^3J = 8.2$ Гц, $^4J = 2.5$ Гц), 6.96–7.19 (м, 7H, 7 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.1 (Me), 36.7 (C(1)), 39.2 (C(3')), 41.0 (C(2')), 52.5, 52.7 и 55.6 (3 OMe), 57.0 (C(1')), 110.1 (C(7)), 111.4 (C(5)), 118.9 (C(4)), 126.2 (C(*p*)), 128.2 (2 C(*o*)), 128.8 (2 C(*m*)), 136.0 (C(2)), 136.7 (C(3)), 139.3 (C(*i*)), 139.6 (C(7a)), 144.2 (C(3a)), 157.7 (C(6)), 168.3 и 168.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $C_{24}H_{26}O_5$ (M): $M+H^+$, 395.1853; $M+Na^+$, 417.1672. Обнаружено: m/z 395.1846; 417.1666.

Диметил-2-(1-(6-бром-3-метил-1*H*-инден-2-ил)фенилэтил)малонат (3g)



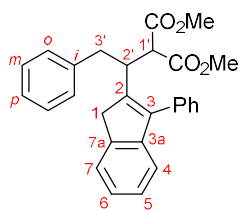
Выход – 32%. Бесцветное густое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.70 (т, 3H, Me, $^4J = 1.9$ Гц), 2.69 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.2$ Гц, $^3J = 10.9$ Гц), 3.07 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.2$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц), 3.30 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.51 (с, 3H, OMe), 3.70–3.92 (м, 2H, H(1') и H(2')), 3.81 (с, 3H, OMe), 6.91–7.60 (м, 8H, 8 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.0 (Me), 36.7 (C(1)), 39.2 (C(3')), 41.0 (C(2')), 52.6 и 52.8 (2 OMe), 56.8 (C(1')), 120.0, 126.6 и 129.8 (C(4), C(5) и C(7)), 126.3 (C(p)), 128.3 (2 C(o)), 128.8 (2 C(m)), 136.0 (C(2)), 136.8 (C(3)), 139.0 (C(i)), 139.1 (C(3a)), 144.5 (C(7a)), 168.2 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrO}_4$ (M): M^+ Na^+ , 465.0672, 467.0653. Обнаружено: m/z 465.0672; 467.0650.

Диметил-2-(1-(3-метил-6-фенил-1*H*-инден-2-ил)-2-фенилэтил)малонат(3h)



Выход – 44%. Красное густое масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3064, 3052, 3020, 3002, 2956, 1755 и 1733 уш (C=O), 1601, 1520, 1473, 1452, 1436, 1259, 1250, 1180, 1160 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.74 (т, 3H, Me, $^4J = 2.0$ Гц), 2.72 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 10.9$ Гц), 3.05 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц), 3.37 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.50 (с, 3H, OMe), 3.76 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.9$ Гц), 3.79 (с, 3H, OMe), 3.92 (тд, 1H, H(2'), $^3J = 10.9$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц), 6.95–7.67 (м, 13H, 13 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.1 (Me), 36.8 (C(1)), 39.2 (C(3')), 41.1 (C(2')), 52.5 и 52.7 (2 OMe), 57.0 (C(1')), 118.9, 122.2 и 125.3 (C(4), C(5) и C(7)), 126.2 и 126.8 (2 C(p)), 127.1 (2 C(m)), 128.2 (2 C(o)), 128.7 (2 C(m)), 128.8 (2 C(o)), 137.0 (C(2)), 137.6 (C(3)), 138.9 (C(6)), 139.1 (C(7a)), 141.8 и 143.1 (2 C(i)), 145.6 (C(3a)), 168.2 и 168.8 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (M): $M+H^+$, 441.2060; $M+Na^+$, 463.1880. Обнаружено: m/z 441.2068; 463.1885.

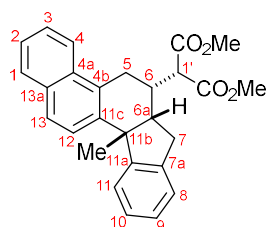
Диметил-2-(2-фенил-1-(3-фенил-1*H*-инден-2-ил)этил)малонат (3i)



Выход – 54%. Жёлтое густое масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3051, 3024, 3005, 2955, 2928, 2848, 1733 уш (C=O), 1602, 1518, 1495, 1457, 1437, 1320, 1261, 1252 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.73 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 10.0$ Гц), 2.99 (дд, 1H, H(3'),

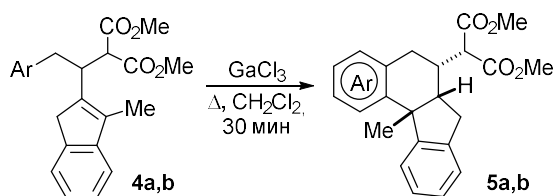
$^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 3.3$ Гц), 3.52 (с, 3H, OMe), 3.53–3.57 (м, 2H, H(1)), 3.72 (с, 3H, OMe), 3.74 (д, 1H, H(1')), $^3J = 10.0$ Гц), 3.76–3.87 (м, 1H, H(2')), 6.64–7.52 (м, 14H, C_{Ar}H). ЯМР ^{13}C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 37.3 (C(1)), 39.9 (C(3')), 44.2 (C(2')), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 120.2, 123.6, 124.7, 126.2, 126.3 и 127.2 (C(*p*), C(*p'*), C(4), C(5), C(6) и C(7)), 128.2, 128.3, 128.9 и 129.2 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 134.4, 139.0, 140.5, 142.4, 143.3 и 145.9 (C(*i*), C(*i'*), C(2), C(3), C(3a) и C(7a)), 168.2 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₈H₂₈O₄ (*M*): $M + \text{Na}^+$, 449.1723; $M + \text{K}^+$, 465.1463. Обнаружено: m/z 449.1706; 465.1458.

Диметил-2-(11b-метил-6,6a,7,11b-тетрагидро-5H-индено[1,2-*a*]фенантрен-6-ил)малонат (4a)



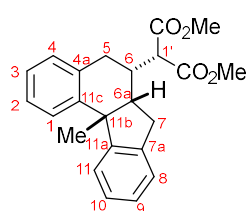
Выход – 35%. Бесцветное густое масло (*d.r.* > 30:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3067, 3056, 3051, 3002, 2957, 2929, 1755 и 1733 уш (C=O), 1530, 1511, 1475, 1437, 1380, 1350, 1320, 1293, 1271, 1249, 1218, 1202, 1182, 1160 см⁻¹. ЯМР ^1H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.82 (с, 3H, Me), 2.55 (ддд, 1H, H(6a), $^3J = 11.2$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, $^3J = 3.3$ Гц), 2.76–2.87 (м, 2H, 2 H(7)), 2.97 (дд, 1H, H(5), $^2J = 16.7$ Гц, $^3J = 12.1$ Гц), 3.13–3.26 (м, 1H, H(6)), 3.44 (дд, 1H, H(5), $^2J = 16.7$ Гц, $^3J = 5.3$ Гц), 3.65 (д, 1H, H(1')), $^3J = 10.8$ Гц), 3.78 (с, 3H, OMe), 3.88 (с, 3H, OMe), 7.08–7.14 (м, 2H, H(9) и H(10)), 7.19–7.27 (м, 1H, H(11)), 7.40 (т, 1H, H(3), $^3J = 8.0$ Гц), 7.48 (т, 1H, H(2), $^3J = 8.0$ Гц), 7.56 (д, 1H, H(13), $^3J = 8.8$ Гц), 7.59 (д, 1H, H(12), $^3J = 8.8$ Гц), 7.63 (д, 1H, H(8), $^3J = 7.6$ Гц), 7.70 (д, 1H, H(4), $^3J = 8.0$ Гц), 7.91 (д, 1H, H(1), $^3J = 8.0$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 26.5 (C(5)), 28.2 (Me), 29.9 (C(7)), 32.7 (C(6)), 49.6 (C(6a)), 50.8 (C(11b)), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 57.0 (C(1')), 123.1 (C(1)), 123.8 (C(8)), 124.8 (C(9)), 125.3 (C(3)), 126.2 (C(2)), 126.3 (C(13)), 126.5 (C(11)), 126.9 и 127.0 (C(10) и C(12)), 127.6 (C(13a)), 128.2 (C(4)), 131.8 (C(4a)), 131.9 (C(4b)), 137.5 (C(11c)), 141.7 (C(7a)), 150.1 (C(11a)), 168.7 и 168.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₇H₂₆O₄ (*M*): $M + \text{H}^+$, 415.1904. Обнаружено: m/z 415.1895.

Методика синтеза замещенных тетрагидробензо[*c*]флуоренилмалонатов **5**



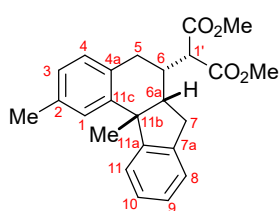
Твердый GaCl_3 (0,12 ммоль, 1 экв) добавляли к раствору инденов **4a,b** (0,12 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (2 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 30 мин. После этого добавили водный раствор HCl (10%, 3 мл) и реакционную смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×5 мл). Органический слой выдерживали над MgSO_4 затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической пластине (20×20 см) элюент бензол–этилацетат, 40:1, Продукты **5** были получены в виде единственного изомера.

Диметил-2-(11b-метил-6,6a,7,11b-тетрагидро-5H-бензо[c]флуорен-6-ил)малонат (4b)



Выход – 12%. Бесцветное густое масло (*d.r.* > 30:1). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3070, 3054, 3040, 3031, 3013, 3004, 2957, 2928, 2854, 755 и 1733 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1602, 1517, 1491, 1474, 1437, 1377, 1333, 1276, 1248, 1227, 1206, 1182, 1162 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.72 (с, 3H, Me), 2.42–2.53 (м, 1H, H(6a)), 2.75–2.89 (м, 4H, 2 H(5) и 2 H(7)), 3.00–3.14 (м, 1H, H(6)), 3.52 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.9$ Гц), 3.75 (с, 3H, OMe), 3.82 (с, 3H, OMe), 6.98–7.24 (м, 6H, 6 CH_{Ar}), 7.41 (д, 1H, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Гц), 7.56 (д, 1H, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 29.4 (Me), 29.9 (C(7)), 30.0 (C(5)), 32.9 (C(6)), 50.0 (C(6a)), 50.4 (C(11b)), 52.7 (2 OMe), 56.7 (C(1')), 123.7, 124.8, 125.8, 126.6, 126.7, 126.9, 128.6 и 129.1 (8 CH_{Ar}), 133.1 (C(4a)), 141.2 (C(11c)), 141.4 (C(7a)), 150.5 (C(11a)), 168.7 и 168.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 365.1747. Обнаружено: *m/z* 365.1742.

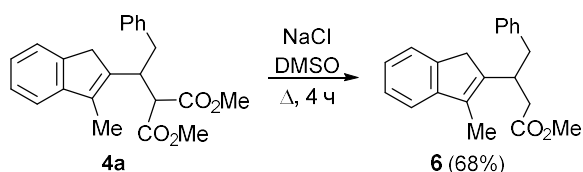
Диметил-2-(2,11b-диметил-6,6a,7,11b-тетрагидро-5H-бензо[c]флуорен-6-ил)малонат (4c)



Выход – 50%. Бесцветное густое масло (*d.r.* > 30:1). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3065, 3050, 3037, 3034, 3023, 3006, 3001, 2957, 2927, 1754 и 1733 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1503, 1476, 1437, 1377, 1333, 1276, 1249,

1215, 1182, 1163 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.70 (с, 3H, Me), 2.22 (с, 3H, Me), 2.39–2.50 (м, 1H, H(6a)), 2.73–2.82 (м, 4H, 2 H(5) и 2 H(7)), 2.89–3.10, (м, 1H, H(6)), 3.50 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.9$ Гц), 3.75 (с, 3H, OMe), 3.82 (с, 3H, OMe), 6.81–6.91 (м, 2H, 2 CH_{Ar}), 7.10–7.24 (м, 4H, 4 CH_{Ar}), 7.27 (д, 1H, CH_{Ar} , $^3J = 7.4$ Гц). 1 ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.3 (Me), 29.4 (C(7)), 29.5 (C(5)), 30.0 (Me), 32.9 (C(6)), 50.1 (C(6a)), 50.3 (C(11b)), 52.7 (2 OMe), 56.7 (C(1')), 123.7, 124.8, 126.6, 126.8, 126.9, 128.9 и 129.0 (7 CH_{Ar}), 130.0 (C(2)), 136.0 (C(4a)), 140.9 (C(11c)), 141.5 (C(7a)), 150.5 (C(11a)), 168.7 и 168.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (M): $M+H^+$, 379.1904. Обнаружено: m/z 379.1888.

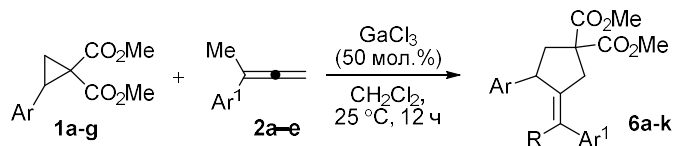
Методика синтеза метил 3-(3-метил-1H-инден-2-ил)-4-фенилбутаноата **9**



Раствор индена **4a** (100 мг, 0,27 ммоль), NaCl (8 мг, 0,14 ммоль) и воды (0,07 мл) в ДМСО (4 мл) кипятили в течение 4 ч. Смесь охладили до комнатной температуры, добавили 10 мл рассола и экстрагировали хлористым метиленом (3×6 мл). Органический слой промыли рассолом и выдержали над безводным MgSO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – бензол). Выход 54 мг (68%). Бесцветное густое масло.

ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3051, 3002, 2954, 2928, 2856, 1731 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1604, 1520, 1496, 1455, 1439, 1422, 1248, 1182 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.84 (т, 3H, Me, $^4J = 1.9$ Гц), 2.48–2.67 (м, 2H, 2 H(1')), 2.73–2.93 (м, 2H, 2 H(3')), 3.30 (уш. с, 2H, 2 H(1)), 3.56 (с, 3H, OMe), 3.56–3.64 (м, 1H, H(2')), 7.05–7.42 (м, 9H, 9 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.0 (Me), 36.4 (C(1)), 37.3 (C(2')), 39.4 (C(1')), 41.5 (C(3')), 51.5 (OMe), 118.5, 123.2, 124.0 и 126.0 (C(4), C(5), C(6) и C(7)), 126.1 (C(p)), 128.2 и 128.9 (2 C(o) и 2 C(m)), 134.8 (C(3)), 139.6 (C(7a)), 141.7 (C(i)), 142.2 (C(3a)), 146.8 (C(2)), 172.7 (COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (M): $M+H^+$, 307.1693. Обнаружено: m/z 307.1694.

Методика синтеза диметилэтилиденциклопентан-1,1-дикарбоксилатов **6**:



Твердый GaCl_3 (0,2 ммоль, 0,5 экв) был добавляли к раствору АЦДК **1a-g** (1 экв, 0,4 ммоль) и алленов **2a-e** (3,5 экв., 1,4 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (3 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем добавляли водный раствор HCl (10%, 3 мл), и реакционная смесь была экстрагирована CH_2Cl_2 (3×5 мл). Органический слой был высушен над MgSO_4 и растворитель был удален в вакууме. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – бензол–этилацетат, 40:1), затем проводили дополнительную очистку на хроматографической пластине (20×20 см), элюент бензол–этилацетат, 40:1. В результате были получены продукты **6a-k** в виде смеси *E/Z*-изомеров.

Диметил-3-фенил-4-(1-фенилэтилиден)циклопентан-1,1-дикарбоксилат (**6a**)

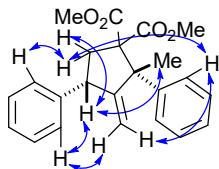
Выход – 85%. Жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3055, 3050, 3007, 3002, 2955, 2928, 2855, 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1599, 1521, 1492, 1436, 1271, 1248, 1182 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.67 (уш. с, 3H, Me), 2.14 (дд, 1H, H(2), $^2J = 13.1$ Гц, $^3J = 8.6$ Гц), 2.90–3.21 (м, 3H, H(2) и 2H(5)), 3.59 (с, 3H, OMe), 3.69 (с, 3H, OMe), 4.08 (уш.т, 1H, H(3), $^3J = 8.1$ Гц), 7.17–7.55 (м, 10H, 10 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.1 (Me), 41.5 (C(5)), 44.5 (C(2)), 47.1 (C(3)), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 126.1 и 126.5 (C(*p*) и (C(*p'*))), 127.3, 127.7, 128.2 и 128.7 (2 C(*o*), 2 C(*m*), 2 C(*o'*) и 2 C(*m'*)), 132.8 (C(1')), 137.2 (C(*i*)), 144.2 (C(4)), 145.1 (C(*i'*)), 171.6 и 171.8 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 365.1747. Обнаружено: *m/z* 365.1757.

Диметил-2-метил-3-метилен-2,4-дифенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (**5a**)

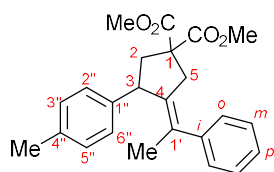
d.r. > 30/1. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.99 (уш. с, 3H, Me), 2.35 (дд, 1H, H(5), $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц), 2.82–3.22 (м, 1H, H(5)), 3.44 (с, 3H, OMe), 3.75 (с, 3H, OMe), 4.13–4.25 (м, 1H, H(4)), 4.94 (дд, 2H, H(1'), $^2J = 8.3$ Гц, $^4J = 3.0$ Гц), 7.13–7.51 (м, 10H, 10 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C

(CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 24.8 (Me), 37.6 (C(5)), 47.2 (C(4)), 51.8 и 52.4 (2 OMe), 56.4 (C(2)), 67.4 (C(1)), 110.5 (C(1')), 126.6 и 126.7 (C(*p*) и (C(*p*')), 127.4, 128.4, 128.5 и 128.6 (2 C(*o*), 2 C(*m*), 2 C(*o*') и 2 C(*m*')), 141.0 (C(*i*')), 146.0 (C(*i*)), 161.2 (C(3)), 170.1 и 171.3 (2 COO).

Ключевые взаимодействия по данным спектра NOESY:

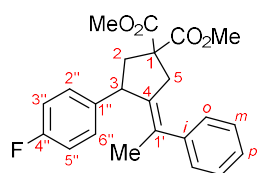


Диметил-3-(1-фенилэтилидена)-4-(*n*-толил)циклопентан-1,1-дикарбоксилат (6b)



Выход – 90%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3038, 3032, 3010, 3003, 2955, 1730 уш (C=O), 1599, 1514, 1494, 1477, 1436, 1377, 1270, 1249, 1198, 1183, 1168 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.67 (уш. с, 3H, Me), 2.12 (дд, 1H, H(2), ²*J* = 13.0 Гц, ³*J* = 8.5 Гц), 2.32 (с, 3H, Me), 2.90–3.18 (м, 3H, H(2) и 2 H(5)), 3.59 (с, 3H, OMe), 3.68 (с, 3H, OMe), 4.03 (уш.т, 1H, H(3), ³*J* = 8.5 Гц), 7.09–7.36 (м, 9H, 9 CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.0 и 21.1 (2 Me), 41.5 (C(5)), 44.5 (C(2)), 46.7 (C(3)), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 126.5 (C(*p*)), 127.2, 127.4, 128.2 и 129.4 (2 C(*o*), 2 C(*m*), C(2') и C(6'), C(3') и C(5')), 132.7 (C(1')), 135.6 (C(4')), 137.3 (C(*i*)), 142.1 (C(1')), 144.3 (C(4)), 171.7 и 171.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₄H₂₆O₄ (*M*): *M*+*H*⁺, 379.1904. Обнаружено: *m/z* 379.1903.

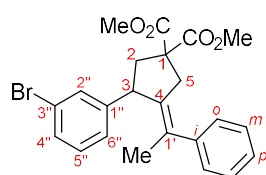
Диметил-3-(4-фторфенил)-4-(1-фенилэтилиден)-циклопентан-1,1-дикарбоксилат (6с)



Выход – 80%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3051, 3044, 3035, 3018, 2955, 2929, 1730 уш (C=O), 1602, 1509, 1477, 1436, 1376, 1270, 1247, 1213, 1183, 1162 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.69 (уш. с, 3H, Me), 2.13 (дд, 1H, H(2), ²*J* = 12.8 Гц, ³*J* = 8.4 Гц), 2.95–3.22 (м, 3H, H(2) и 2 H(5)), 3.63 (с, 3H, OMe), 3.72 (с, 3H, OMe), 4.09 (уш.т, 1H, H(3), ³*J* = 8.5 Гц), 7.96–7.03 (м, 2H, H(3') и H(5')), 7.20–7.27 (м, 5H, 5 CH_{Ar}), 7.32–7.40 (м, 2H, 2 CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.:

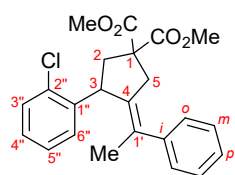
21.1 (Me), 41.4 (C(5)), 44.5 (C(2)), 46.4 (C(3)), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 115.3 (д, C(3'')) и C(5''), $^2J_{CF} = 21.3$ Гц), 126.6 (C(p)), 127.6 и 128.3 (2 C(o) и 2 C(m)), 128.7 (д, C(2'')) и C(6''), $^3J_{CF} = 7.6$ Гц), 133.1 (C(1')), 137.1 (C(i)), 140.7 (д, C(1')), $^4J_{CF} = 3.1$ Гц), 144.0 (C(4)), 161.3 (д, C(4')), $^1J_{CF} = 244.2$ Гц), 171.6 и 171.8 (2 COO). ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , 282.4 МГц) δ , м.д.: -117.9 (тт, 1F, CF, $^3J_{\text{HF}} = 8.6$ Гц, $^4J_{\text{HF}} = 5.6$ Гц). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{FO}_4$ (M): $M+H^+$, 383.1653. Обнаружено: m/z 383.1640.

Диметил-3-(3-бромфенил)-4-(1-фенилэтилиден)-циклопентан-1,1-дикарбоксилат (6d)



Выход – 83%. Светло-жёлтое густое масло ($d.r. > 20:1$). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3046, 3030, 3007, 2956, 2929, 1731 уш (C=O), 1594, 1567, 1522, 1495, 1475, 1436, 1376, 1269, 1249, 1183 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.67 (уш. с, 3H, Me), 2.10 (дд, 1H, H(2), $^2J = 13.1$ Гц, $^3J = 8.4$ Гц), 2.92–3.18 (м, 3H, H(2) и 2 H(5)), 3.61 (с, 3H, OMe), 3.69 (с, 3H, OMe), 4.04 (уш.т, 1H, H(3), $^3J = 8.4$ Гц), 7.16–7.42 (м, 9H, 9 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.2 (Me), 41.5 (C(5)), 44.3 (C(2)), 46.9 (C(3)), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 122.8 (C(3'')), 126.0, 126.7, 129.4, 130.3 и 130.4 (C(p), C(2'')), C(4''), C(5'') и C(6'')), 127.7 и 128.3 (2 C(o) и 2 C(m)), 133.5 (C(1')), 136.5 (C(i)), 143.9 (C(4)), 147.5 (C(1')), 171.5 и 171.8 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrO}_4$ (M, для ^{79}Br): $M+H^+$, 443.0852. Обнаружено: m/z 443.0838.

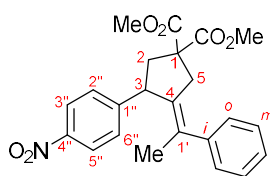
Диметил-3-(2-хлорфенил)-4-(1-фенилэтилиден)-циклопентан-1,1-дикарбоксилат (6e)



Выход – 88%. Светло-жёлтое густое масло ($d.r. > 20:1$). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3069, 3058, 3050, 3043, 3004, 2955, 1731 уш (C=O), 1597, 1523, 1474, 1436, 1270, 1247, 1207, 1198, 1182 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.62 (уш. с, 3H, Me), 2.07 (дд, 1H, H(2), $^2J = 12.9$ Гц, $^3J = 8.6$ Гц), 3.00 (д, 1H, H(5), $^2J = 16.0$ Гц), 3.10–3.22 (м, 2H, H(2) и H(5)), 3.60 (с, 3H, OMe), 3.70 (с, 3H, OMe), 4.47 (уш.т, 1H, H(3), $^3J = 8.6$ Гц), 7.10–7.39 (м, 9H, 9 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.2 (Me), 41.5 (C(5)), 42.2 (C(2)), 44.4 (C(3)), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 126.6 (C(p)), 127.3, 127.5, 128.2 и 129.7

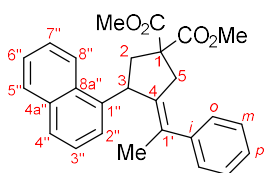
(C(3''), C(4''), C(5'') и C(6'')), 128.3 и 127.7 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 133.0 (C(2'')), 133.6 (C(1'')), 136.8 (C(*i*)), 142.4 (C(1'')), 144.0 (C(4)), 171.6 и 171.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃ClO₄ (*M*, для ³⁵Cl): *M*+*H*⁺, 399.1358; *M*+*Na*⁺, 421.1177. Обнаружено: *m/z* 399.1362; 421.1177.

Диметил 3-(4-нитрофенил)-4-(1-фенилэтилиден)-циклопентан-1,1-дикарбоксилат(6f)



Выход – 70%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3058, 3048, 3044, 3018, 3007, 2956, 2929, 1731 уш (C=O), 1600, 1521 уш (N–O), 1493, 1436, 1348 уш (N–O), 1297, 1273, 1251, 1182, 1168 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.65 (уш. с, 3H, Me), 2.10 (дд, 1H, H(2), ²*J* = 13.2 Гц, ³*J* = 8.7 Гц), 2.96–3.20 (м, 3H, H(2) и 2 H(5)), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.70 (с, 3H, OMe), 4.19 (уш.т, 1H, H(3), ³*J* = 8.7 Гц), 7.17–7.40 (м, 5H, 5 CH_{Ar}), 7.41–7.48 (м, 2H, H(2') и H(6')), 8.17–8.22 (м, 2H, H(3') и H(5')). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.4 (Me), 41.5 (C(5)), 44.1 (C(2)), 47.1 (C(3)), 52.8 и 52.9 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 124.2 (C(2') и C(6')), 126.9 (C(*p*)), 127.5 и 128.2 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 128.4 (C(3') и C(5')), 134.1 (C(1')), 136.2 (C(*i*)), 143.5 (C(4)), 146.5 (C(4')), 152.9 (C(1')), 171.2 и 171.5 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃NO₆ (*M*): *M*+*Na*, 432.1418. Обнаружено: *m/z* 432.1411.

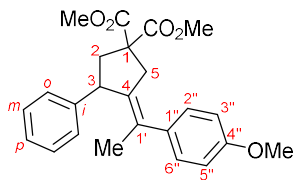
Диметил 3-(нафталин-1-ил)-4-(1-фенилэтилиден)-циклопентан-1,1-дикарбоксилат (6g)



Выход – 76%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3066, 3050, 3003, 2955, 1730 уш (C=O), 1597, 1512, 1436, 1396, 1324, 1266, 1250, 1215, 1182 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.63 (уш. с, 3H, Me), 2.13 (дд, 1H, H(2), ²*J* = 13.0 Гц, ³*J* = 8.4 Гц), 3.07 (д, 1H, ²*J* = 16.0 Гц, H(5)), 3.25–3.35 (м, 2H, H(2) и H(5)), 3.52 (с, 3H, OMe), 3.72 (с, 3H, OMe), 4.85 (уш.т, 1H, ³*J* = 8.4 Гц, H(3)), 7.26–7.60 (м, 9H, 9 CH_{Ar}), 7.72 (д, 1H, ³*J* = 7.9 Гц, CH_{Ar}), 7.87 (д, 1H, ³*J* = 7.9 Гц, CH_{Ar}), 8.19 (д, 1H, ³*J* = 8.3 Гц, CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.4 (Me), 41.3 (C(5)), 43.2 (C(2)), 43.3 (C(3)), 52.6 и 52.8 (2 OMe), 59.9 (C(1)), 123.1, 123.7, 125.6, 125.9, 126.0, 126.6, 126.9 и 129.0 (8 CH_{Ar}), 127.8 и 128.3 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 131.5 и 134.2 (C(4a'') и C(8a'')), 133.2

(C(1')), 137.1 (C(*i*)), 140.5 (C(1'')), 144.1 (C(4)), 171.5 и 172.0 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₇H₂₆O₄ (*M*): $M+H^+$, 415.1904. Обнаружено: m/z 415.1897.

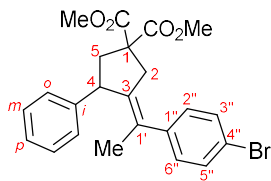
Диметил-3-(1-(4-метоксифенил)этилиден)-4-фенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (6h)



Выход – 71%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3051, 3021, 3002, 2955, 2911, 2839, 1729 уш (C=O), 1607, 1577, 1511, 1493, 1455, 1436, 1376, 1272, 1251, 1179 см⁻¹.

ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.65 (уш. с, 3H, Me), 2.13 (дд, 1H, H(2), ²*J* = 13.4 Гц, ³*J* = 8.5 Гц), 2.87–3.25 (м, 3H, H(2) и 2H(5)), 3.60 (с, 3H, OMe), 3.68 (с, 3H, OMe), 3.81 (с, 3H, OMe), 4.07 (уш.т, 1H, H(3), ³*J* = 8.5 Гц), 6.87 (д, 2H, H(3'') и H(5''), ³*J* = 8.8 Гц), 7.15 (д, 2H, H(2'') и H(6''), ³*J* = 8.8 Гц), 7.18–7.40 (м, 5H, 5 CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.1 (Me), 41.6 (C(5)), 44.4 (C(2)), 47.1 (C(3)), 52.6, 52.7 и 55.3 (3 OMe), 59.7 (C(1)), 113.5 (C(3'') и C(5'')), 126.1 (C(*p*)), 127.3 и 128.6 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 128.8 (C(2'') и C(6'')), 132.3 (C(1')), 136.6 и 136.7 (C(4) и C(1'')), 145.2 (C(*i*)), 158.1 (C(4'')), 171.7 и 171.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₄H₂₆O₅ (*M*): $M+H^+$, 395.1853; $M+Na^+$, 417.1672. Обнаружено: m/z 395.1844; 417.1661.

Диметил-3-(1-(4-бромфенил)этилиден)-4-фенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (6i)

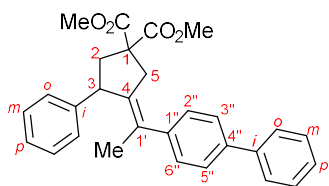


Выход – 63%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3051, 3001, 2955, 2848, 1740 уш (C=O), 1601, 1521, 1488, 1455, 1436, 1392, 1322, 1272, 1252 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃,

300.1 МГц) δ , м.д.: 1.64 (уш. с, 3H, Me), 2.15 (дд, 1H, H(5), ²*J* = 13.3 Гц, ³*J* = 8.9 Гц), 2.89–3.17 (м, 3H, H(2) и 2H(5)), 3.60 (с, 3H, OMe), 3.69 (с, 3H, OMe), 4.05 (уш.т, 1H, H(4), ³*J* = 8.5 Гц), 6.97–7.40 (м, 9H, 9 CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 20.8 (Me), 41.5 (C(2)), 44.4 (C(5)), 47.2 (C(4)), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 59.6 (C(1)), 126.2 C(*p*), 127.3 (2 C(*o*)), 128.7 (2 C(*m*)), 129.5 и 131.3 (C(3''), C(5''), C(2'') и C(6'')), 120.3, 131.6, 138.1, 143.0, 144.8 (C(1'), C(1''), C(3), C(4'') и C(*i*)), 171.5 и 171.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃BrO₄ (*M*): $M+H^+$, 443.0852, 445.0833; $M+Na^+$, 465.0663, 467.0638. Обнаружено: m/z 443.0835,

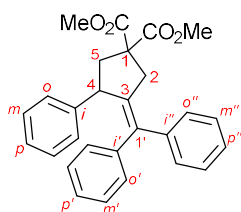
445.0820; 465.0672 467.0653.

Диметил-3-(1-([1,1'-бифенил]-4-ил)этилиден)-4-фенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (6j)

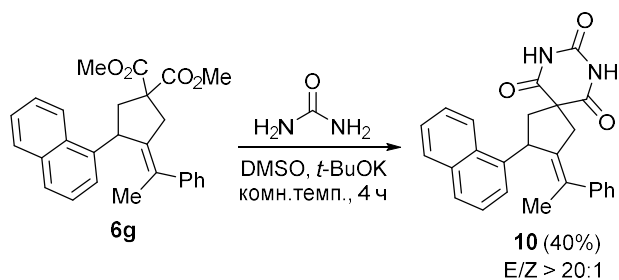


Выход – 76%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 10:1). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3051, 3025, 3004, 2955, 1729 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1518, 1488, 1452, 1436, 1323, 1272, 1251, 1222, 1211, 1183, 1168 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.71 (уш. с, 3H, Me), 2.16 (дд, 1H, H(2), $^2J = 13.4$ Гц, $^3J = 9.0$ Гц), 2.98–3.12 (м, 2H, H(2) и H(5)), 3.18–3.28 (м, 1H, H(5)), 3.60 (с, 3H, OMe), 3.70 (с, 3H, OMe), 4.10 (уш.т, 1H, H(3), $^3J = 9.0$ Гц), 7.16–7.39 (м, 8H, 8 CH_{Ar}), 7.40–7.48 (м, 2H, 2 CH_{Ar}), 7.53–7.65 (м, 4H, 4 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 20.9 (Me), 41.6 (C(5)), 44.4 (C(2)), 47.2 (C(3)), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 59.7 (C(1)), 126.1 (C(*p*)), 126.9 и 127.0 (4 CH_{Ar}), 127.2 (C(*p*)), 127.3, 128.1, 128.7 и 128.8 (8 CH_{Ar}), 132.4 (C(1')), 137.4 (C(4)), 139.3, 140.9, 143.0 и 145.0 (4 C_{Ar}), 171.6 и 171.8 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 441.2060; $M+Na^+$, 463.1880. Обнаружено: m/z 441.2061; 463.1884.

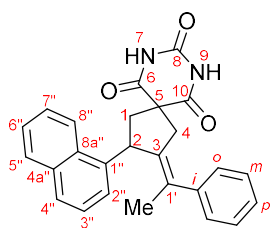
Диметил 3-(дифенилметилен)-4 фенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (6k)



Выход – 72%. Светло-жёлтое густое масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3052, 3038, 3005, 2955, 2904, 2846, 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1518, 1493, 1438, 1455, 1272, 1252 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.20 (дд, 1H H(5), $^2J = 13.0$ Гц, $^3J = 9.0$ Гц), 2.94 (ддд, H(5), $^2J = 13.0$ Гц, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.0$ Гц), 3.17 (дд, 1H, H(2), $^2J = 16.3$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц), 3.48 (дд, 1H, H(2), $^2J = 16.3$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц), 3.68 (с, 3H, OMe), 3.75 (с, 3H, OMe), 4.17 (1H, H(4), $^3J = 9.0$, $^4J = 2.0$ Гц), 6.77–7.23 (м, 15H, 5 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 42.0, 43.8, 47.7 (C(4)), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 59.8 (C(1)), 125.6, 126.2 и 126.7 (C(*p*), C(*p'*) и C(*p''*)), 127.5, 127.8, 127.9, 128.0, 128.9 и 129.1 (2C(*o*), 2C(*o'*), 2C(*o''*), 2C(*m*), 2C(*m'*) и 2C(*m''*)), 138.7, 141.4, 141.7, 142.4 и 144.8 (C(1'), C(3), C(*i*), C(*i'*) и C(*i''*)), 171.7 и 171.9 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 427.1904, $M+Na^+$, 449.1723. Обнаружено: m/z 427.1912; 449.1732.

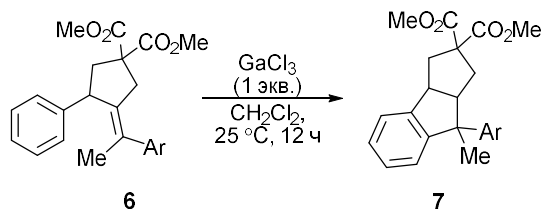
диазаспиро[4.5]декан-6,8,10-триона **11**

Раствор дикарбоксилата **7f** (60 мг, 0,144 ммоль, 1 экв.), мочевины (60 мг, 1 ммоль, 7 экв.) и *t*-BuOK (56 мг, 0,48 ммоль, 3,5 экв.) в ДМСО (2 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Затем смесь разбавляли 3 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×8 мл). Органический слой промывали рассолом, сушили над MgSO_4 и растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической пластине (20×20 см), элюент — смесь бензола и этилацетата, 40:1, что дало чистый продукт **11** в виде бесцветного масла с выходом 24 мг (40%, *E/Z* > 20/1).



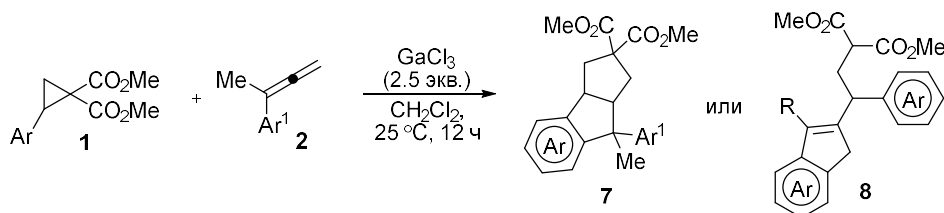
ИК (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ 3384 (N-H), 3046, 3041, 3002, 2957, 2927, 2855, 1761, 1735 и 1713 cm^{-1} (C=O), 1599, 1514, 1495, 1461, 1425, 1378, 1336, 1318, 1246, 1206, 1183 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.68 (уш. с, 3H, Me), 2.50 (дд, 1H, H(1), $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 9.0$ Гц), 2.94–3.08 (м, 2H, H(1) и H(4)), 3.41 (д, 1H, $^2J = 15.8$ Гц, H(4)), 5.17 (уш.т, 1H, $^3J = 9.0$ Гц, H(2)), 7.21–7.31 (м, 3H, 3 CH_{Ar}), 7.31–7.39 (м, 2H, 2 H(*m*)), 7.43–7.61 (м, 4H, 4 CH_{Ar}), 7.73 (уш. с, 1H, NH), 7.77 (д, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, CH_{Ar}), 7.82 (уш. с, 1H, NH), 7.90 (д, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, CH_{Ar}), 8.18 (д, 1H, $^3J = 8.5$ Гц, CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.3 (Me), 43.8 (C(1)), 44.2 (C(2)), 45.5 (C(4)), 56.4 (C(5)), 123.2, 123.4, 125.6, 126.1, 126.8 и 127.1 (7 CH_{Ar}), 127.7 и 128.3 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 129.0 (CH_{Ar}), 131.4 и 134.1 (C(4a'') и C(8a'')), 133.6 (C(1')), 136.8 (C(*i*)), 140.4 (C(1'')), 143.8 (C(4)), 147.9, 170.9 и 171.1 (3 CONH). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: $M + \text{Na}^+$, 433.1523. Обнаружено: *m/z* 433.1524

Методика синтеза диметил-8-метил-8-арил-3,3а,8,8а-тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилатов **7а, b, d, e, i** из соответствующих диметил-3-фенил-4-(1-арилэтилиден)циклопентан-1,1-дикарбоксилатов **6**:



Твердый GaCl_3 (1 экв, 0,12 ммоль) добавляли к раствору диметил 3-фенил-4-(1-арилэтилиден)циклопентан-1,1-дикарбоксилатов **7** (1 экв, 0,12 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (3 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После этого добавляли водный раствор HCl (10%, 3 мл) и экстрагировали реакцию смесь CH_2Cl_2 (3×5 мл). Органический слой сушили над MgSO_4 , после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – бензол-этилацетат, 100:1).

Методика синтеза диметил-8-метил-8-арил-3,3а,8,8а-тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилатов **8** или диметил-8-метил-8-арил-3,3а,8,8а-тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилатов **7** из АЦДК **1** и алленов **2**:

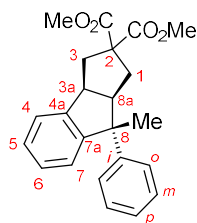


Твердый GaCl_3 (2,5 экв, 0,3 ммоль) добавляли к раствору АЦДК **1** (1 экв, 0,12 ммоль) и аллена **2** (3,5 экв, 0,42 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (3 мл) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После этого был добавлен водный раствор HCl (10%, 3 мл), затем реакцию смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (3×5 мл).

Органический слой высушили над MgSO_4 и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – бензол-этилацетат, 100:1).

Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-8-метил-8-фенил-3,3a,8,8a-**

тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1H)-дикарбоксилат (7a)

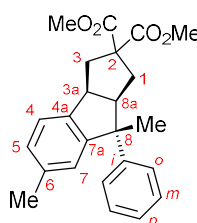


Выход – 40%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1).

ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.71 (уш. с, 3H, Me), 1.98 (т, 1H, H(1), $^3J = 12.5$ Гц), 2.34 (дд, 1H, H(3), $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц), 2.46 (дд, 1H, H(1), $^2J = 12.7$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц), 2.85–3.01 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.51–3.58 (м, 1H, H(3a)), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 7.09 (д, 2H, H(2'') и H(6''), $^3J = 8.4$ Гц), 7.16–7.41 (м, 5H, 5 CH_{Ar}), 7.42–7.48 (м, 2H, H(2'') и H(6'')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.5 (Me), 36.3(C(1)), 38.9 (C(3)), 46.3 (C(3a)), 52.7 и 52.9 (2 OMe), 53.1(C(2)), 57.7 (C(8a)), 61.7 и (C(8)), 124.7, 124.9, 125.9, 127.3 и 127.7 (5 CH_{Ar}), 126.3 и 128.2 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 147.1, 147.7 и 150.4 (C(4a), C(7a) и C(*i*)), 172.0 и 172.6 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 365.1747; $M+Na^+$, 387.1567; $M+K^+$, 403.1306. Обнаружено: *m/z* 365.1760; 387.1574; 403.1313.

Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-6,8-диметил-8-фенил-3,3a,8,8a-**

тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1H)-дикарбоксилат (7b)

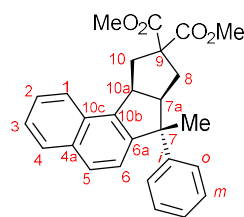


Выход – 30%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ^1H

(CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.70 (с, 3H, C(8)Me), 1.98 (т, 1H, H(1), $^3J = 12.4$ Гц), 2.31 (дд, 1H, H(3), $^2J = 13.8$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц), 2.36 (уш. с, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{Me}$), 2.45 (дд, 1H, H(1), $^2J = 12.9$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц), 2.83–2.89 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.47–3.56 (м, 1H, H(3a)), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 6.93–6.99 (м, 3H, 3 CH_{Ar}), 7.08–7.25 (м, 3H, 3 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{Me}$), 23.2 (Me), 36.3 (C(1)), 38.9 (C(3)), 45.9 (C(3a)), 52.6 (C(2)), 52.6 и 52.8 (2 OMe), 57.9 (C(8a)), 61.7 (C(8)), 124.3, 125.4, 125.7 и 128.5 (4 CH_{Ar}), 126.2 и 128.1 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 136.8, 144.1, 144.7 и 150.4 (C(4a), C(7a), C(6) и C(*i*)), 171.9 и 172.6 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 379.1904; $M+Na^+$, 401.1723; $M+K^+$, 417.1463. Обнаружено: *m/z* 379.1899; 401.1717; 417.1455.

Диметил(7*R,7*aR**,10*aS**)-7-метил-7-фенил-7*a*,8,10,10*a*-**

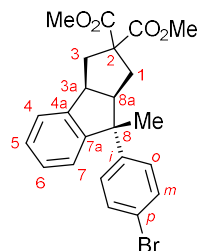
тетрагидропенталено[1,2-*a*]нафталин-9,9(7*H*)-дикарбоксилат (7*c*)



Выход – 50%. Светло-жёлтое густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3052, 3038, 3005, 2955, 2904, 2846, 1729 уш (C=O), 1597, 1497, 1437, 1269, 1251, 1180, 1166 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.67 (дд, 1H, H(8), ²*J* = 13.3 Гц, ³*J* = 6.7 Гц), 1.77 (с, 3H, Me), 2.13 (т, 1H, H(8), ³*J* = 13.3 Гц), 2.38–2.50 (м, 1H, H(7*a*)), 2.85 (дд, 1H, H(10), ²*J* = 14.1 Гц, ³*J* = 6.7 Гц), 3.28 (д, 1H, H(10), ²*J* = 14.1 Гц), 3.41 (с, 3H, OMe), 3.59 (с, 3H, OMe), 3.81 (т, 1H, H(10*a*), ³*J* = 6.7 Гц), 7.18–7.52 (м, 9H, 9 CH_{Ar}), 7.73 (т, 2H, 2 CH_{Ar}, ³*J* = 6.7 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 31.8 (Me), 37.2 (C(8)), 40.3 (C(10*a*)), 40.9 (C(10)), 45.9 C(9), 52.1 (C(7*a*)), 52.6 и 52.9 (2 OMe), 58.4 C(7), 125.0, 125.2, 125.3, 126.18, 126.25, 126.9, 127.3, 127.8 и 128.5 (9 C_{Ar}), 126.5, 133.9, 134.0, 140.9 и 147.1 (5 C_{Ar}), 172.4 и 173.4 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₇H₂₆O₄ (*M*): *M*+*H*⁺, 415.1904; *M*+*Na*⁺, 437.1723. Обнаружено: *m/z* 415.1906; 437.1730.

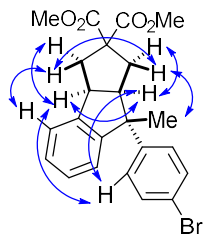
Диметил(3*aS,8*R**,8*aR**)-8-(*n*-бромфенил)-8-метил-3,3*a*,8,8*a*-**

тетрагидроциклопента[*a*]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилат (7*d*)

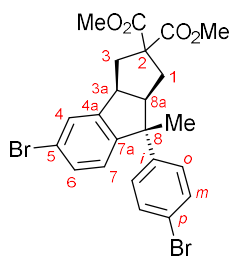


Выход – 75%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.72 (с, 3H, Me), 2.00 (т, 1H, H(1), ³*J* = 12.4 Гц), 2.38 (дд, 1H, H(3), ²*J* = 13.8 Гц, ³*J* = 4.3 Гц), 2.48 (дд, 1H, H(1), ²*J* = 13.1 Гц, ³*J* = 7.0 Гц), 2.90–2.96 (м, 2H, H(3) и H(8*a*)), 3.54–3.58 (м, 1H, H(3*a*)), 3.65 (с, 3H, OMe), 3.77 (с, 3H, OMe), 6.86 (д, 2H, H(*o*), ³*J* = 8.7 Гц), 7.15–7.17 (м, 1H, H(7)), 7.24–7.26 (м, 1H, CH(4)), 7.31–7.34 (м, 4H, 4 CH_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.3 (Me), 36.2 (C(1)), 38.8 (C(3)), 46.2 (C(3*a*)), 52.7 и 52.9 (2 OMe), 52.8 (C(2)), 57.6 (C(8*a*)), 61.6 (C(8)), 119.7 (C(*p*)), 124.7, 124.8, 127.4 и 127.9 (4 C_{Ar}H), 128.1 (2 C(*o*)), 131.1 (2 C(*m*)), 146.9, 147.0 и 149.4 (C(4*a*), C(7*a*), и C(*i*)), 171.8 и 172.5 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₃BrO₄ (*M*): *M*+*H*⁺, 443.0852, 445.0833. Обнаружено: *m/z* 443.0845, 445.0829.

Ключевые взаимодействия по данным спектра NOESY:

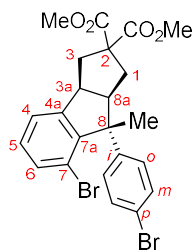


Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-5-бromo-8-(*n*-бромфенил)-8-метил-3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[*a*]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилат (7e)**



Выход – 45%. Бледно-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3050, 3004, 2955, 2932, 2855, 1730 уш. (C=O), 1521, 1487, 1436, 1271, 1249, 1182 см⁻¹. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.66 (с, 3H, Me), 1.96 (т, 1H, H(1), ³*J* = 13.0 Гц), 2.30 (дд, 1H, H(3), ²*J* = 14.0 Гц, ³*J* = 4.3 Гц), 2.44 (дд, 1H, H(1), ²*J* = 12.7 Гц, ³*J* = 7.0 Гц), 2.83–2.95 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.47–3.56 (м, 1H, H(3a)), 3.65 (с, 3H, OMe), 3.74 (с, 3H, OMe), 6.77–6.84 (м, 2H, H(*o*), ³*J* = 8.7 Гц), 7.00 (д, 1H, H(7) ³*J* = 8.7 Гц), 7.27–7.34 (м, 2H, H(*m*)), 7.34–7.36 (м, 1H, H(4)), 7.40–7.44 (м, 1H, H(6)). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.2 (Me), 36.1 (C(1)), 38.6 (C(3)), 46.1 (C(3a)), 52.5 (C(2)), 52.8 и 52.9 (2 OMe), 57.7 (C(8a)), 61.5 (C(8)), 120.0 и 121.6 (C(*p*) и C(5)), 126.4, 128.0 и 130.6 (C(4), C(6), C(7)), 128.0 и 131.2 (2 C(*o*), 2 C(*m*)), 146.2, 148.7 и 149.3 (C(4a), C(7a), и C(*i*)), 171.6 и 172.3 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₂Br₂O₄, (*M*): *M*+Na⁺, 544.9758. Обнаружено: *m/z* 544.9755.

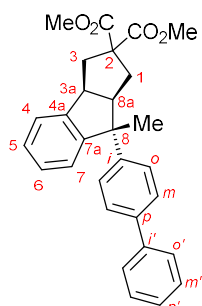
Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-7-бром-8-(*n*-бромфенил)-8-метил-3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[*a*]инден-2,2(1*H*)-дикарбоксилат (7e')**



Выход – 32%. Бледно-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.93 (с, 3H, Me), 2.05 (т, 1H, H(1), ³*J* = 12.5 Гц), 2.37 (дд, 1H, H(3), ²*J* = 14.0 Гц, ³*J* = 4.6 Гц), 2.50 (дд, 1H, H(1), ²*J* = 12.5 Гц, ³*J* = 7.0 Гц), 2.77–2.94 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.47–3.56 (м, 1H, H(3a)), 3.65 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 6.81–6.86 (м, 2H, H(*o*)), 7.16–7.19 (м, 2H, H(4) и H(6)), 7.28–7.36 (м, 2H, H(*m*)), 7.41–7.46 (м, 1H, H(5)). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.1 (Me), 36.4 (C(1)), 39.1 (C(3)), 46.3 (C(3a)), 52.8 и 52.9 (2 OMe), 55.1 (C(2)), 58.8 (C(8a)), 61.3 (C(8)), 129.9 и 121.8

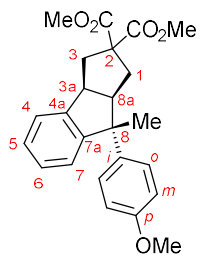
(C(*p*) и C(5)), 124.0, 129.6 и 132.7 (C(4), C(6), C(7)), 127.9 и 131.3 (2 C(*o*), 2 C(*m*)), 145.0, 147.0 и 150.3 (C(4a), C(7a), и C(*i*)), 171.7 и 172.3 (2 COO).

Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-8-([1,1'-бифенил]-4-ил)-8-метил-3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1H)-дикарбоксилат (7f)**



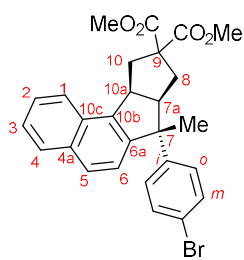
Выход – 50%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.75 (с, 3H, Me), 2.00 (т, 1H, H(1), $^3J = 12.5$ Гц), 2.36 (дд, 1H, H(3), $^2J = 13.9$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц), 2.48 (дд, 1H, H(1), $^2J = 12.8$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц), 2.88–3.05 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.56–3.64 (м, 1H, H(3a)), 3.63 (с, 3H, OMe), 3.74 (с, 3H, OMe), 7.03 (д, 2H, CH_{Ar} , $^3J = 8.5$ Гц), 7.16–7.47 (м, 8H, CH_{Ar}), 7.49–7.55 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.59 (д, 1H, CH_{Ar} , $^3J = 7.3$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.4 (Me), 36.3 (C(1)), 38.9 (C(3)), 46.4 (C(3a)), 52.7 и 52.9 (2 OMe), 52.9 (C(2)), 57.7 (C(8a)), 61.7 (C(8)), 124.7, 124.9, 127.2, 127.4 и 127.8 (5 C_{ArH}), 126.7, 126.9, 127.1 и 128.8 (2 C(*o*), 2 C(*m*), 2 C(*o'*) и 2 C(*m'*)), 138.8, 140.9, 147.1, 147.6, 149.5 (5 C_{Ar}), 172.0 и 172.6 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (*M*): $M+H^+$, 441.2060; $M+Na^+$, 463.1880; $M+K^+$, 479.1619. Обнаружено: *m/z* 441.2056; 463.1880; 479.1619.

Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-8-(*n*-метоксифенил)-8-метил-3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[а]инден-2,2(1H)-дикарбоксилат (7g)**



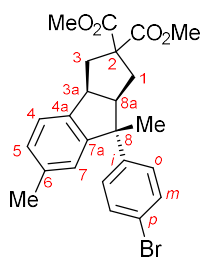
Выход – 62%. Светло-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.68 (с, 3H, Me), 1.96 (т, 1H, H(1), $^3J = 12.4$ Гц), 2.34 (дд, 1H, H(3), $^2J = 13.9$ Гц, $^3J = 4.2$ Гц), 2.44 (дд, 1H, H(1), $^2J = 12.6$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц), 2.85–2.97 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.50–3.65 (м, 1H, H(3a)), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 6H, 2 OMe), 6.69–6.75 (м, 2H, H(*m*)), 6.84–6.90 (м, 2H, H(*o*)), 7.11–7.32 (м, 4H, 4 CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.5 (Me), 36.3 (C(1)), 38.9 (C(3)), 46.3 (C(3a)), 52.4 (C(2)), 52.6 и 52.9 (2 OMe), 55.3 (OMe), 57.9 (C(8a)), 61.8 (C(8)), 113.4 (2 C(*m*)), 127.3 (2 C(*o*)), 124.7, 124.8, 127.2 и 127.6 (4 C_{ArH}), 142.6, 147.0, 147.9 и 157.6 (C(4a), C(7a), C(*i*) и C(*p*)), 172.0 и 172.6 (2 COO).

Диметил(7*R,7a*R**,10a*S**)-7-(*n*-бромфенил)-7-метил-7a,8,10,10a-тетрагидропенталено[1,2-а]нафтален-9,9(7H)-дикарбоксилат (7h)**



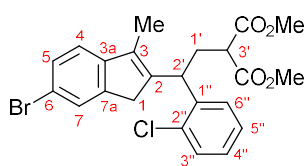
Выход – 76%. Бледно-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.69 (дд, 1H, H(8), $^2J = 13.5$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц), 1.78 (с, 3H, Me), 2.10 (т, 1H, H(8), $^3J = 13.5$ Гц), 2.38–2.48 (м, 1H, H(7a)), 2.87 (дд, 1H, H(10), $^2J = 14.7$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц), 3.32 (д, 1H, H(10), $^2J = 14.7$ Гц), 3.44 (с, 3H, OMe), 3.65 (с, 3H, OMe), 3.80–3.84 (м, 1H, H(10a)), 7.16–7.20 (м, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 7.36–7.42 (м, 3H, 3 CHAr), 7.46–7.52 (м, 4H, 4 CHAr), 7.16–7.20 (м, 9H, 9 CHAr). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 31.7 (Me), 37.1 (C(8)), 40.1 (C(10a)), 40.7 (C(10)), 45.7 C(9), 51.8 (C(7a)), 52.5 и 52.9 (2 OMe), 58.2 C(7), 120.2 125.1 125.3 126.0 127.0 127.3 128.6 130.3 130.8 133.7 133.9 140.2 146.2 172.2 173.3 (14 C_{Ar}), 172.4 и 173.4 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BrO}_4$ (*M*): $M+H^+$, 493.1009, 495.0990; $M+\text{Na}^+$, 515.0828, 517.0809. Обнаружено: *m/z* 493.1011, 495.0995; 515.0837, 517.0817.

Диметил(3a*S,8*R**,8a*R**)-8-(*n*-бромфенил)-6,8-диметил-3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[*a*]инден-2,2(1H)-дикарбоксилат (7i)**



Выход – 59%. Бледно-жёлтое густое масло (*d.r.* > 20:1). ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3050, 3002, 2955, 2930, 1728 уш. (C=O), 1515, 1488, 1455, 1437, 1325, 1250, 1179 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.67 (с, 3H, Me), 1.96 (т, 1H, H(1), $^3J = 12.4$ Гц), 2.31 (дд, 1H, H(3), $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 4.4$ Гц), 2.36 (с, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{Me}$), 2.43 (дд, 1H, H(1), $^2J = 12.4$ Гц, $^3J = 7.0$ Гц), 2.81–2.93 (м, 2H, H(3) и H(8a)), 3.44–3.53 (м, 1H, H(3a)), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 6.81–6.87 (м, 2H, H(*o*)), 6.91 (уш. с, 1H, H(7)), 7.10 (уш. с, 2H, H(4) и H(5)), 7.26–7.32 (м, 2H, H(*o*)). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{Me}$), 23.1 (Me), 36.2 (C(1)), 38.9 (C(3)), 45.8 (C(3a)), 52.5(C(2)), 52.6 и 52.9 (2 OMe), 57.8 (C(8a)), 61.6 (C(8)), 124.4, 125.2 и 128.8 (3 $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.1 и 131.1 (2 C(*o*), 2 C(*m*)), 119.7, 137.0, 144.0, 147.2 и 149.5 (5 C_{Ar}) 171.9 и 172.5 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BrO}_4$ (*M*): $M+H^+$ 457.1009; 459.0990. Обнаружено: *m/z* 457.1010; 459.0998.

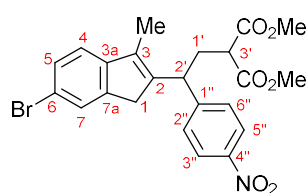
Диметил-2-(2-(6-бром-3-метил-1*H*-инден-2-ил)-2-(2-хлорфенил)этил)малонат (8a)



Выход – 34%. Бледно-жёлтое густое масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3055, 3005, 2957, 2928, 2855, 1732 уш. (C=O), 1600, 1520, 1472, 1438, 1251, cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

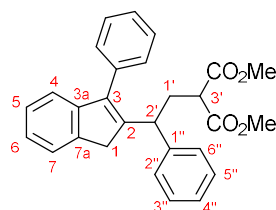
2.17 (т, 1H, Me, $^5J = 2.0$ Гц), 2.48–2.72 (м, 2H, H(1')), 2.86 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.5$ Гц), 3.31 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.5$ Гц), 3.34 (т, 1H, H(3'), $^3J = 7.2$ Гц), 3.13 (с, 3H, OMe), 3.20 (с, 3H, OMe), 4.57 (дд, 1H, H(2'), $^3J = 9.1$ Гц, $^3J = 7.2$ Гц), 7.08–7.49 (м, 7H, C_{Ar}H). ЯМР ^{13}C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.9 (Me), 33.2 (C(1')), 36.9 (C(1)), 38.7 (C(2')), 50.0 (C(3')), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 120.0, 126.5, 127.1, 127.8, 127.9, 129.3, 130.0 (7 C_{Ar}H), 131.4, 134.3, 135.4, 139.7, 140.9, 144.5 и 145.4 (C(2), C(3), C(3a), C(7a) C(6), C(1'), C(2')), 169.4 и 169.5 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₂BrClO₄, (M): $M + \text{Na}^+$, 501.0262. Обнаружено: m/z 501.0281.

Диметил-2-(2-(6-бром-3-метил-1H-инден-2-ил)-2-(4-нитрофенил)этил)малонат (8b)



Выход – 33%. Бледно-жёлтое густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3047, 3022, 3002, 2957, 2928, 2856, 1733 уш. (C=O), 1601, 1523, 1475, 1436, 1348, 1251 см⁻¹. ЯМР ^1H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.14 (т, 1H, Me, $^5J = 2.0$ Гц), 2.51–2.72 (м, 2H, H(1')), 2.94 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.5$ Гц), 3.30 (т, 1H, H(3'), $^3J = 7.0$ Гц), 3.32 (д, 1H, H(1), $^2J = 22.5$ Гц), 3.62 (с, 3H, OMe), 3.75 (с, 3H, OMe), 4.24 (дд, 1H, H(2'), $^3J = 9.5$ Гц, $^3J = 7.0$ Гц), 7.13 (д, 1H, H_{Ar}, $^3J = 8.0$ Гц), 7.39–7.44 (м, 3H, H_{Ar}), 7.44–7.47 (м, 1H, H(7)), 8.14–8.20 (м, 2H, CH_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 10.6 (Me), 32.4 (C(1')), 36.6 (C(1)), 41.8 (C(2')), 49.8 (C(3')), 52.7 и 52.8 (2 OMe), 120.2, 126.7 и 129.5 (C(4), C(5), C(7)), 124.0 и 128.3 (2 C(o), 2 C(m)), 136.0, 140.9, 144.2, 144.9 и 150.1 (C(2), C(3), C(3a), C(7a) C(6), C(i), C(p)), 169.2 и 169.3 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₃H₂₂BrNO₆, (M): $M + \text{Na}^+$, 510.0523, 512.0504. Обнаружено: m/z 510.0509; 512.0491.

Диметил-2-(2-фенил-2-(3-фенил-1H-инден-2-ил)этил)малонат (8с)

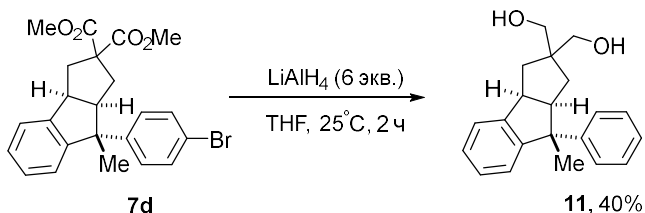


Выход – 54%. Светло-жёлтое густое масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3051, 3024, 3005, 2955, 2928, 2848, 1733 уш. (C=O), 1602, 1518, 1495, 1457, 1437, 1320, 1261, 1252 см⁻¹. ЯМР ^1H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 2.73 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 10.0$ Гц), 2.99 (дд, 1H, H(3'), $^2J = 13.3$ Гц, $^3J = 3.3$ Гц), 3.52 (с, 3H, OMe), 3.53–3.57 (м, 2H, H(1)), 3.72 (с, 3H, OMe), 3.74 (д, 1H, H(1'), $^3J = 10.0$ Гц), 3.76–3.87 (м,

1H, H(2')), 6.64–7.52 (м, 14H, C_{Ar}H). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 37.3 (C(1)), 39.9 (C(3')), 44.2 (C(2')), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 120.2, 123.6, 124.7, 126.2, 126.3 и 127.2 (C(*p*), C(*p*'), C(4), C(5), C(6) и C(7)), 128.2, 128.3, 128.9 и 129.2 (2 C(*o*) и 2 C(*m*)), 134.4, 139.0, 140.5, 142.4, 143.3 и 145.9 (C(*i*), C(*i*'), C(2), C(3), C(3a) и C(7a)), 168.2 и 168.7 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₈H₂₈O₄ (*M*): *M*+Na⁺, 449.1723; *M*+K⁺, 465.1463. Обнаружено: *m/z* 449.1706; 465.1458.

Методика синтеза ((3a*S*,8*R*,8a*R*) (8-метил-8-фенил-1,2,3,3a,8,8a-гексагидроциклопента[*a*]инден-2,2-диил)диметанола (**11**)

Соединение **7d** (80 мг, 0.18 ммоль) растворили в 8 мл сухого ТГФ. Полученный раствор добавляли к суспензии LiAlH₄ (40 мг, 1.05 ммоль) в 4 мл сухого ТГФ при перемешивании и выдерживали при комнатной температуре. Через 2 часа в реакционную смесь гасили 16 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×15 мл). Органические фазы объединили и промыли 28 мл водного раствора 10% NaOH и 2×12 мл рассола, выдерживали над MgSO₄ и растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической пластине (20×20 см), элюент — гексан–ацетон, 1:1, что дало чистый продукт **11**. Выход 22 мг (40%). Бесцветное густое масло.

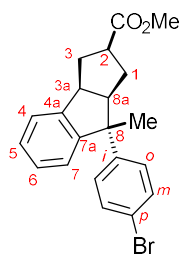
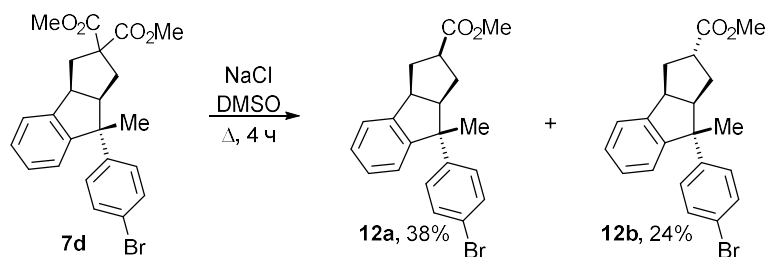


ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.21 (т, 1H, H(1), ²*J*=³*J*= 12.6 Гц), 1.64–1.75 (м, 4H, Me и H(3)), 1.93 (дд, 1H, H(3), ²*J*= 13.6 Гц, ³*J*= 9.3 Гц), 2.01 (дд, 1H, H(1), *J*= 12.6 Гц, ³*J*= 7.2 Гц), 2.05 (уш. с, 1H, OH), 2.43 (уш. с, 1H, OH), 3.01 (дт, 1H, H(8a), ³*J*= 12.6 Гц, ³*J*= 7.2 Гц), 3.40–3.43 (м, 1H, H(3a)), 3.48 (д, 1H, CH₂O, ³*J*= 10.2 Гц), 3.54 (д, 1H, CH₂O, ³*J*= 10.2 Гц), 3.62 (уш. с, 2H, CH₂O), 6.94–7.00 (м, 2H, 2H(*o*)), 7.13–7.09 (м, 1H, H(*p*)), 7.16–7.23 (м, 4H, 2H(*m*) и 2H_{Ar}), 7.26–7.32 (м, 2H, 2H_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 23.5 (Me), 33.5 (C(1)), 36.6 (C(3)), 46.2 (C(3a)), 50.2 (C(2)), 53.3 (C(8)), 57.7 (C(8a)), 69.0 и 72.3 (2 CH₂O), 124.4 и 125.0 (2 CH_{Ar}), 125.7 (C(*p*)), 126.3 (2 C(*o*)), 126.9 и 127.4 (2 CH_{Ar}), 128.0 (2 C(*m*)), 147.7

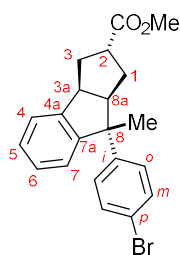
(C(7a)), 148.0 (C(4a)), 150.5 (C(*i*)). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₁H₂₄O₂ (*M*): *M*+Na⁺, 331.1669. Обнаружено: *m/z* 331.1674.

Методика синтеза метил 8-(4-бромфенил)-8-метил-1,2,3,3а,8,8а-гексагидроциклопента[*a*]инден-2-карбоксилата **12**

Раствор соединения **7d** (96 мг, 0.21 ммоль), NaCl (21 мг, 0.36 ммоль) и воду (0.12 мл) в ДМСО (6 мл) кипятили 4 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, залили 30 мл рассола и экстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Органические слои объединили, промыли рассолом, выдерживали над безводным MgSO₄ и затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической пластине (20×20 см). Элюент: петролейный эфир–ацетон, 2:1. Были получены чистые продукты **12a** и **12b** с *dr* = 1.5/1. Суммарный выход: 51 мг (62%); Бесцветное масло



Основной диастереомер (**12a**): ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.57–1.64 (м, 1H, H(1)), 1.67 (с, 3H, Me), 1.97– 2.16 (м, 2H, H(1) и H(3)), 2.45–2.55 (м, 1H, H(3)), 2.79– 2.92 (м, 2H, H(2) и H(8a)), 3.42– 3.50 (м, 1H, H(3a)), 3.61 (с, 3H, OMe), 6.82–6.87 (м, 2H, 2 H(*o*)), 7.11– 7.15 (м, 1H, H(7)), 7.20–7.37 (м, 5H, 5 H_{Ar}). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 23.4 (Me), 32.4 (C(1)), 34.6 (C(3)), 45.3 (C(2)), 46.0 (C(3a)), 51.6 (OMe), 52.6 (C(8)), 59.2 (C(8a)), 119.6 (C(*p*)), 124.7, 124.8, 127.1 и 127.9 (4 CH_{Ar}), 128.1 (2 C(*o*)), 131.1 (2 C(*m*)), 146.8, 147.8 и 149.7 (C(4a), C(7a) и C(*i*)), 175.3 (COO).



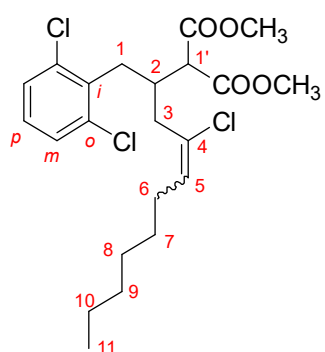
Минорный диастереомер (**12b**): ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 1.67 (с, 3H, Me), 1.82 (дт, 1H, H(1), ²*J* = 13.5 Гц, ³*J* = 8.4 Гц), 2.09 (ддд, 1H, H(1), ²*J* = 13.5 Гц, ³*J* = 8.4 Гц, ³*J* = 5.8 Гц), 2.14– 2.23 (м, 1H, H(3)),

2.31 (дт, 1H, H(3), $^2J = 13.8$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц), 2.70 (дт, 1H, H(2), $^3J = 13.8$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц), 2.97 (q, 1H, H(8a), $^3J = 8.2$ Гц), 3.56 (уш. т, 1H, H(3a), $^3J = 8.2$ Гц), 3.66 (с, 3H, OMe), 6.80–6.86 (м, 2H, 2 H(*o*)), 7.09–7.15 (м, 1H, H(7)), 7.20–7.35 (м, 5H, 5 HAr). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 23.7 (Me), 31.6 (C(1)), 35.2 (C(3)), 43.7 (C(2)), 47.5 (C(3a)), 51.7 (OMe), 53.2 (C(8)), 57.2 (C(8a)), 119.5 (C(*p*)), 124.2, 124.6, 127.2 и 127.7 (4 CHAr), 128.1 (2 C(*o*)), 131.0 (2 C(*m*)), 146.6, 148.2 и 150.0 (C(4a), C(7a), и C(*i*)), 176.4 (COO). HRMS (ESI): m/z рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ (M , для 79Br) $M+H^+$, 385.0798; $M+Na^+$, 407.0617. Найдено: m/z 385.0791; 407.0614.

Методика синтеза диметил (*E*)-2-(4-хлор-1-(2,6-дихлорфенил)ундец-4-ен-2-ил)малоната (**14**)

К раствору ДАЦ **1h** (107 мг, 0.35 ммоль, 1.0 экв.) в хлористом метиле 3 мл добавили GaCl_3 (93 мг, 0.53 ммоль, 1.5 экв.) в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре. Кипятили реакционную смесь 1 ч, после чего охладили реакционную массу до 0°C и добавили раствор аллена **2f** (109 мг, 0.88 ммоль, 2.5 экв.) в 2 мл CH_2Cl_2 . Реакционную массу выдерживали при 0°C сутки. Залили реакционную смесь водным раствором HCl (10%, 3 мл) и провели экстракцию хлористым метиленом (3×5 мл). Органический слой промыли рассолом и выдержали над безводным MgSO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток хроматографировали в системе бензол-этилацетат, 100:1.

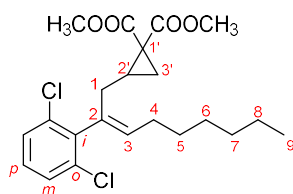
Диметил (*E*)-2-(4-хлор-1-(2,6-дихлорфенил)ундец-4-ен-2-ил)малонат (**14**)



Выход – 14 мг (9%). Бесцветное густое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 0.89–1.92 (м, 3H, H(11)), 1.27–1.37 (м, 8H, H(7–10)), 1.97–2.06 (м, 2H, H(6)), 2.43 (дд, 1H, H(3), $^2J = 14.0$ Гц, $^3J = 6.5$ Гц), 2.81 (дд, 1H, H(3), $^2J = 15.0$ Гц, $^3J = 9.0$ Гц), 3.05–3.11 (м, 1H, H(2)), 3.15 (дд, 1H, H(1), $^2J = 14.0$ Гц, $^3J = 6.5$ Гц), 3.43 (дд, 1H, H(1), $^2J = 14.0$ Гц, $^3J = 9.0$ Гц), 3.62 (д, 1H, H(1'), $^3J = 3.8$ Гц), 3.75 (с, 3H, Me), 3.80 (с, 3H, Me), 5.71 (т, 1H, H(5), $^3J = 7.7$ Гц), 7.13 (т, 1H, H(*p*), $^3J = 8.0$ Гц), 7.32 (д, 2H, H(*m*), $^3J = 8.0$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 14.0 (Me), 22.6 (C(6)), 28.7, 28.8, 29.3 и 31.6 (C(7), C(8), C(9), C(10)), 31.9 (C(1)), 34.6 (C(3)), 36.2 (C(2)), 52.1, 52.2 и 52.3 (2 OMe

и C(1')), 128.3 (C(*p*)), 128.5 (C(*m*)), 131.1 (C(4)), 131.3 (C(5)), 135.5 (C(*i*)), 136.3 (C(*o*)), 168.9 и 169.3 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₂H₂₉Cl₃O₄: $M+H^+$, 463.1204, 465.1176. Обнаружено: m/z 463.1195; 465.1150.

Диметил (E)-2-(2-(2,6-дихлорфенил)нон-2-ен-1-ил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13)



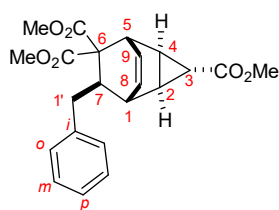
К смеси GaCl₃ (0.13 ммоль, 23 мг) и AgSbF₆ (0.10 ммоль, 34 мг), взвешенной в боксе, шприцом через септ добавили раствор этилиден малоната **1h'** (0.16 ммоль, 50 мг) в 1 мл CH₂Cl₂ при комнатной температуре, остудили до 0°C и добавили раствор аллена **2f** (0.50 ммоль, 62 мг) в 1 мл CH₂Cl₂. Выдерживали реакционную массу при 0°C 18 ч. Залили реакционную смесь водным раствором HCl (10%, 3 мл) и провели экстракцию хлористым метиленом (3×5 мл). Объединенную органическую фазу выдержали над безводным MgSO₄, растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток хроматографировали в системе бензол-этилацетат, 100:1. Выход – 30 мг (44%). Бесцветное густое масло. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ, м.д.: 0.92 (т, 3H, CH₃, ³*J* = 7.0 Гц), 1.26 (дд, 1H, H(3')), ²*J* = 7.8 Гц, ³*J* = 4.9 Гц), 1.31–1.36 (м, 5H, H(7), H(8) и H(3')), 1.37–1.43 (м, 2H, H(6)), 1.45–1.51 (м, 2H, H(5)), 1.94–2.00 (м, 1H, H(2')), 2.14 (дд, 1H, H(1), ²*J* = 14.6 Гц, ³*J* = 9.8 Гц), 2.24 (кв, 2H, H(4), ³*J* = 7.3 Гц), 2.84 (дд, 1H, H(3'), ²*J* = 14.6 Гц, ³*J* = 4.9 Гц), 3.71 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 5.44 (т, 1H, H(3), ³*J* = 7.3 Гц), 7.14 (т, 1H, H(*p*), ³*J* = 8.0 Гц), 7.31–7.34 (м, 2H, H(*m*)). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ, м.д.: 14.1 (C(9)), 21.6 (C(1)), 27.4 (C(2')), 22.6, 28.0, 28.9, 29.2, 29.3 и 31.7 (C(3'), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8)), 33.8 (C(1')), 52.50 и 52.55 (2 OMe), 127.9 и 128.0 (2 C(*m*)), 128.3 (C(*p*)), 134.7 (C(3)), 133.0, 135.0, 135.1 и 140.8 (2 C(*o*), C(*i*), C(2)), 168.5 и 170.6 (2 COO). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₂H₂₈Cl₂O₄: $M+H^+$, 427.1437, 429.1409; $M+Na^+$, 449.1257, 451.1229. Обнаружено: m/z 427.1431, 429.1404; 449.1260, 451.1216.

Методика синтеза трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-енов **18**.

К раствору АЦДК **1a,b,f** (0.4 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (3 мл) в атмосфере аргона при температуре 5°C для **1a,b** или 25°C в случае **1f** прибавили сухой GaCl₃

(0.44 ммоль) и полученную смесь перемешивали при указанной температуре в течение 10 или 70 минут до полного образования 1,2-цвиттер-ионных комплексов **I**. Далее прибавили раствор метил циклогепта-2,4,6-триен-1-карбоксилата **16d** (0.48 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (0.5 мл) и перемешивали при 40°C в течение 35 минут. По окончании реакции смесь охладили до комнатной температуры, прибавили 10%-ный раствор соляной кислоты (10 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3×15 мл). Объединенную органическую фазу выдерживали над безв. MgSO_4 , растворитель удалили при пониженном давлении. Целевые соединения **18a,b,f** выделяли с помощью колоночной и/или тонкослойной хроматографии на SiO_2 , используя в качестве элюента смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении от 20:1 до 10:1 для соединений **18a,b** и от 20:1 до 5:1 для **18f**.

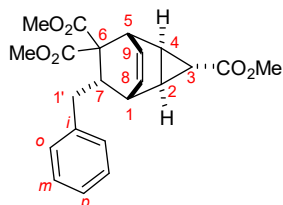
Триметил 7-бензилтрицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен-3,6,6-трикарбоксилат (18a). Из 93.7 мг **1a**, 77.5 мг GaCl_3 и 72.1 мг **16d** получили 53 мг (35%) соединения **18a** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 2:1, бесцветное масло. ИК-спектр: (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3056, 3002, 2986, 2955, 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1603, 1495, 1438, 1267, 1181, 1168 cm^{-1} . Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 384 (6, M^+), 293 (1), 234 (14), 215 (2), 202 (41), 171 (21), 150 (29), 115 (40), 98 (34), 91 (100), 77 (12), 59 (32). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6^+$: $\text{M}+\text{H}^+$, 385.1646. Обнаружено m/z 385.1646.



Основной диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.28–1.40 (м, 2H, H(3) и H(4)), 1.45–1.55 (м, 1H, H(2)), 1.96 (т, 1H, H(1')), $^2J=^3J=12.8$ Гц, 2.58–2.70 (м, 1H, H(1)), 2.82 (дд, 1H, H(1')), $^2J=12.8$ Гц, $^3J=4.2$ Гц, 3.33 (ддд, 1H, H(7)), $^3J=12.8$ Гц, $^3J=4.2$ Гц, $^3J=2.1$ Гц, 3.48–3.92 (м, 1H, H(5)),

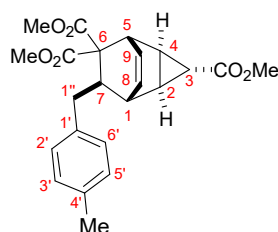
3.56, 3.66 и 3.83 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.84 (уш. т, 1H, H(8), $^3J=7.3$ Гц), 6.13 (уш. т, 1H, H(9), $^3J=7.3$ Гц), 7.15–7.33 (м, 5H, Ph). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.5 (C(4)), 18.1 (C(3)), 20.4 (C(2)), 33.0 (C(1)), 37.3 (C(1')), 37.7 (C(5)), 46.0 (C(7)), 51.6, 52.0 и 53.0 (3 OMe), 64.4 (C(6)), 126.2 (C(p)), 127.0 (C(8)), 128.5 (2 C(o)), 128.8 (2 C(m)), 129.3 (C(9)), 139.8 (C(i)), 170.8, 171.4 и 173.3 (3 COO).



Минорный диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.28–1.40 (м, 1H, H(3)), 1.87–1.92 (м, 1H, H(2)), 2.51–2.59 (м, 1H, H(4)), 2.60–2.70 (м, 2H, H(1) и H(1')), 2.92–3.11 (м, 2H, H(1') и H(7)), 3.48–3.92 (м, 1H, H(5)), 3.64, 3.71 и 3.72 (все с, 3 × 3H, 3 OMe), 5.68 (уш. т, 1H, H(9), $^3J = 7.1$ Гц), 5.78 (уш. т, 1H, H(8), $^3J = 7.1$ Гц), 7.15–7.33 (м, 5H, Ph). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.2 (C(2)), 17.4 (C(4)), 18.9 (C(3)), 32.0 (C(1)), 34.3 (C(1')), 37.7 (C(5)), 42.6 (C(7)), 51.7, 52.1 и 52.8 (3 OMe), 61.5 (C(6)), 126.3 (C(p)), 127.3 (C(8)), 128.6 (2 C(o)), 128.8 (2 C(m)), 132.3 (C(9)), 139.7 (C(i)), 171.0, 171.6 и 173.7 (3 COO).

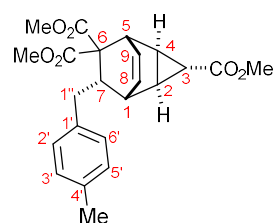
Триметил 7-(4-метилбензил)трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен-3,6,6-трикарбоксилат (18b). Из 99.2 мг **1b**, 77.8 мг GaCl_3 и 72.0 мг **16d** получили 38.2 мг (24%) соединения **18b** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 2.6:1, бесцветное масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3048, 3003, 2954, 2928, 1732 (C=O), 1514, 1489, 1438, 1411, 1374, 1335, 1268, 1251, 1180, 1168 cm^{-1} . Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 398 (3, M^+), 366 (11), 338 (43), 306 (19), 278 (43), 254 (9), 247 (38), 219 (53), 204 (22), 185 (100), 179 (25), 145 (91), 129 (37), 113 (33), 105 (69), 91 (46), 77 (15), 59 (18). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_6^+$: $\text{M} + \text{H}^+$, 399.1802. Обнаружено m/z 399.1796



Основной диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.24–1.39 (м, 2H, H(3) и H(4)), 1.47–1.56 (м, 1H, H(2)), 1.91 (т, 1H, H(1')), $^2J = ^3J = 12.8$ Гц, 2.32 (с, 3H, Me), 2.61–2.69 (м, 1H, H(1)), 2.77 (дд, 1H, H(1')), $^2J = 12.8$ Гц, $^3J = 4.2$ Гц, 3.29 (ддд, 1H, H(7), $^3J = 12.8$ Гц, $^3J = 4.2$ Гц, $^3J = 2.4$ Гц), 3.54–3.64 (м, 1H,

H(5)), 3.56, 3.65 и 3.83 (все с, 3 × 3H, 3 OMe), 5.83 (уш. т, 1H, H(8), $^3J = 7.3$ Гц), 6.12 (уш. т, 1H, H(9), $^3J = 7.3$ Гц), 6.99–7.28 (м, 4H, H_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.5 (C(4)), 18.1 (C(3)), 20.4 (C(2)), 21.0 (Me), 33.0 (C(1)), 36.8 (C(1')), 37.7 (C(5)), 46.0 (C(7)), 51.6, 52.0 и 53.0 (3 OMe), 64.4 (C(6)), 127.1 (C(8)), 128.7 (C(2') и C(6')), 129.1 (C(3') и C(5')), 129.2 (C(9)), 135.7 (C(4')), 136.7 (C(1')), 170.8, 171.4 и 173.3 (3 COO).

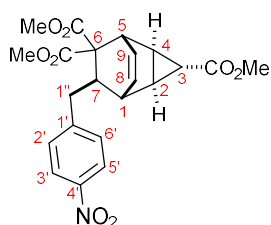


Минорный диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.24–1.39 (м, 1H, H(3)), 1.87–1.95 (м, 1H, H(2)), 2.26 (с, 3H, Me), 2.52–2.60 (м, 1H, H(4)), 2.61–2.69 (м, 2H, H(1) и H(1')), 2.87–3.03 (м, 2H, H(1') и H(7)), 3.56–3.82 (м, 1H, H(5)), 3.64, 3.70 и 3.71 (все с, 3 × 3H, 3 OMe), 5.67 (уш. т, 1H, H(9), $^3J = 7.1$ Гц), 5.78 (уш. т, 1H, H(8),

$^3J = 7.1$ Гц), 6.99–7.28 (м, 4H, H_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.2 (C(2)), 17.4 (C(4)), 18.9 (C(3)), 20.4 (Me), 32.0 (C(1)), 33.8 (C(1')), 37.7 (C(5)), 42.7 (C(7)), 51.7, 52.1 и 52.8 (3 OMe), 61.5 (C(6)), 127.3 (C(8)), 128.8 (C(2') и C(6')), 129.1 (C(3') и C(5')), 132.3 (C(9)), 135.8 (C(4')), 136.5 (C(1')), 171.0, 171.7 и 173.7 (3 COO).

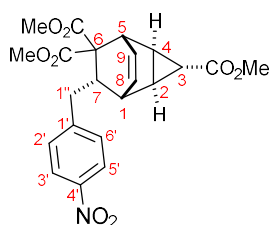
Триметил 7-(4-нитробензил)трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-ен-3,6,6-трикарбоксилат (6f). Из 111.5 мг **1f**, 77.7 мг GaCl_3 и 72.3 мг **16d** получили 29.1 мг (17%) соединения **18f** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 3:1, светло-желтое масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3050, 3001, 2954, 2928, 1732 (C=O), 1604, 1522 (N=O), 1493, 1439, 1348 (N=O), 1268, 1251, 1180, 1169 cm^{-1} . Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 429 (5, M^+), 397 (13), 369 (5), 338 (7), 316 (2), 309 (20), 278 (14), 250 (15), 216 (15), 203 (21), 189 (33), 166 (14), 149 (100), 145 (23), 113 (19), 91 (52), 77 (13), 59 (17). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_8^+$: $\text{M} + \text{H}^+$, 430.1496. Обнаружено m/z 430.1494.



Основной диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.18–1.43 (м, 2H, H(3) и H(4)), 1.48–1.58 (м, 1H, H(2)), 2.14 (т, 1H, H(1')), $^2J = ^3J = 12.8$ Гц, 2.48–2.63 (м, 1H, H(1)), 2.89 (дд, 1H, H(1')), $^2J = 12.8$ Гц, $^3J = 4.6$ Гц, 3.38 (ддд, 1H, H(7)), $^3J = 12.8$ Гц, $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 2.2$ Гц, 3.55–3.65 (м, 1H, H(5)),

3.57, 3.66 и 3.84 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.83 (уш. т, 1H, H(8), $^3J = 7.3$ Гц), 6.17 (уш. т, 1H, H(9), $^3J = 7.3$ Гц), 7.34–7.40 (м, 2H, H(2') и H(6')), 8.15–8.21 (м, 2H, H(3') и H(5')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.2 (C(4)), 18.2 (C(3)), 20.2 (C(2)), 33.3 (C(1)), 37.4 (C(1')), 37.6 (C(5)), 45.5 (C(7)), 51.7, 52.2 и 53.2 (3 OMe), 64.3 (C(6)), 123.8 (C(3') и C(5')), 126.3 (C(8)), 129.6 (C(2') и C(6')), 130.0 (C(9)), 146.6 (C(4')), 147.8 (C(1')), 170.5, 171.1 и 173.1 (3 COO).



Минорный диастереомер. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.:

1.20–1.45 (м, 1H, H(3)), 1.79–1.88 (м, 1H, H(2)), 2.48–2.65 (м, 2H, H(1) и H(4)), 2.82–2.94 (м, 1H, H(1')), 3.00–3.13 (м, 2H, H(1') и H(7)), 3.54–3.87 (м, 1H, H(5)), 3.62, 3.70 и 3.72 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.72 (уш. т, 1H, H(9), $^3J = 6.8$ Гц), 5.80 (уш. т, 1H, H(8), $^3J = 7.1$ Гц),

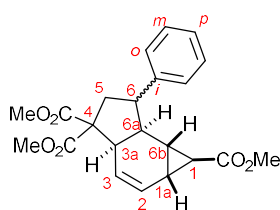
7.45–7.51 (м, 2H, H(2') и H(6')), 7.46–7.52 (м, 2H, H(3') и H(5')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 17.0 (C(2)), 17.3 (C(4)), 19.0 (C(3)), 32.4 (C(1)), 34.5 (C(1')), 37.0 (C(5)), 42.4 (C(7)), 51.8, 52.3 и 53.0 (3 OMe), 61.3 (C(6)), 127.2 (C(3') и C(5')), 127.6

(C(8)), 129.5 (C(2') и C(6')), 131.8 (C(9)), 146.6 (C(4')), 147.8 (C(1')), 170.6, 171.4 и 173.5 (3 COO).

Методика синтеза гексагидроциклопропан[е]инденов **20a,b,f**.

Безводный GaCl₃ (0.2 ммоль) в атмосфере аргона одной порцией прибавили к раствору АЦДК **1a,b,f** (0.4 ммоль) и метил циклогепта-2,4,6-триен-1-карбоксилата **16d** (0.48 ммоль) в сухом CH₂Cl₂ (3 мл). Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч. По окончании реакции смесь охладили до 15°C, прибавили 10%-ный раствор соляной кислоты (10 мл), экстрагировали дихлорметаном (3×15 мл). Объединенную органическую фазу выдерживали над безв. MgSO₄, растворитель удалили при пониженном давлении. Целевые соединения **20a,b,f** выделяли с помощью колоночной и/или тонкослойной хроматографии на SiO₂, используя в качестве элюента смесь петролейного эфира и этилацетата в соотношении от 20:1 до 10:1 для соединений **20a,b** и от 20:1 до 5:1 для **20f**.

Триметил 6-фенил-1a,3a,5,6,6a,6b-гексагидроциклопропа[е]инден-1,4,4(1H)-трикарбоксилат (20a).



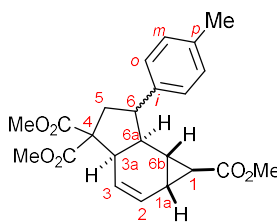
Из 93.5 мг **1a**, 35.3 мг GaCl₃ и 72.4 мг **16d** получили 61.3 мг (40%) соединения **20a** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1, бесцветное масло. ИК (CHCl₃) $\tilde{\nu}$ 3055, 3024, 3004, 2954, 1732 (C=O), 1603, 1495, 1439, 1408, 1319, 1250, 1181, 1172 см⁻¹. Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 384 (9, M⁺), 352 (10), 324 (18), 293 (19), 261 (9), 234 (51), 220 (9), 203 (18), 189 (9), 171 (25), 143 (18), 128 (17), 115 (100), 91 (100), 84 (78), 77 (19), 59 (71). HRMS (ESI) рассчитано для C₂₂H₂₅O₆⁺: $M+H^+$, 385.1646. Обнаружено m/z 385.1638.

Диастереомер 1. ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.64–1.72 (м, 1H, H(6b)), 1.78 (дд, 1H, H(1), ³J = 4.6 Гц, ³J = 3.6 Гц), 1.86–1.95 (м, 1H, H(1a)), 2.05 (дд, 1H, H(5), ²J = 13.1 Гц, ³J = 10.1 Гц), 2.85–3.15 (м, 3H, H(5), H(6) и H(6a)), 3.30–3.37 (м, 1H, H(3a)), 3.61, 3.76 и 3.78 (все с, 3 × 3H, 3 OMe), 5.06 (дд, 1H, H(3), ³J = 10.2 Гц, ³J = 1.6 Гц), 6.08 (ддд, 1H, H(2), ³J = 10.2 Гц, ³J = 5.3 Гц, ⁴J = 3.0 Гц), 7.15–7.40 (м, 5H, Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 75.5 МГц) δ , м.д.: 19.9 (C(1a)), 23.8 (C(6b)), 28.4 (C(1)), 41.6 (C(5)), 42.6 (C(6a)), 42.9 (C(3a)), 49.2 (C(6)), 51.7, 52.5 и 52.9 (3 OMe), 63.5

(C(4)), 122.8 (C(3)), 126.7 (C(*p*)), 127.4 (C(2)), 127.6 (2 C(*o*)), 128.7 (2 C(*m*)), 142.2 (C(*i*)), 170.4, 172.7 и 173.0 (3 COO).

Диастереомер 2. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.19 (ддд, 1H, H(6b), $^3J = 8.4$ Гц, $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 1.0$ Гц), 1.53 (дд, 1H, H(1), $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц), 1.57–1.67 (м, 1H, H(1a)), 2.44–2.73 (м, 2H, H(5)), 3.16–3.41 (м, 3H, H(3a), H(6a), H(6)), 3.56, 3.75 и 3.79 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.24 (дд, 1H, H(3), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 2.6$ Гц), 6.17 (ддд, 1H, H(2), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 4.9$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц), 7.10–7.36 (м, 5H, Ph). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.3 (C(1a)), 24.1 (C(6b)), 30.5 (C(1)), 37.0 (C(6a)), 38.8 (C(5)), 41.6 (C(3a)), 45.8 (C(6)), 51.6, 52.5 и 53.0 (3 OMe), 64.1 (C(4)), 123.3 (C(3)), 126.6 (C(*p*)), 128.2 (2 C(*o*)), 129.1 (2 C(*m*)), 129.5 (C(2)), 140.3 (C(*i*)), 169.8, 171.7 и 172.7 (3 COO).

Триметил 6-(*n*-толил)-1a,3a,5,6,6a,6b-гексагидроциклопропа[е]инден-1,4,4(1H)-трикарбоксилат (20b).

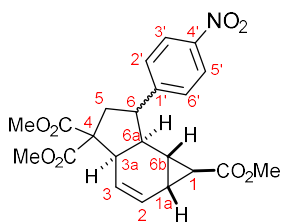


Из 99.3 мг **1b**, 35.5 мг GaCl_3 и 72.0 мг **16d** получили 54.1 мг (34%) соединения **20b** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1, бесцветное масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3038, 3017, 2954, 2926, 1730 (C=O), 1515, 1489, 1440, 1321, 1269, 1245, 1182, 1171 cm^{-1} . Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 398 (20, M^+), 366 (11), 338 (25), 306 (21), 278 (22), 275 (16), 248 (26), 219 (35), 185 (100), 157 (14), 145 (29), 129 (26), 115 (21), 105 (43), 91 (29), 77 (9), 59 (11). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_6^+$: $\text{M} + \text{H}^+$, 399.1802. Обнаружено m/z 399.1795.

Диастереомер 1. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.59–1.70 (м, 1H, H(6b)), 1.77 (дд, 1H, H(1), $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 3.6$ Гц), 1.84–1.96 (м, 1H, H(1a)), 2.03 (дд, 1H, H(5), $^2J = 13.0$ Гц, $^3J = 5.5$ Гц), 2.31 (с, 3H, Me), 2.82–2.91 (м, 1H, H(6a)), 3.00–3.10 (м, 2H, H(5) и H(6)), 3.29–3.37 (м, 1H, H(3a)), 3.60, 3.75 и 3.77 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.05 (дд, 1H, H(3), $^3J = 10.1$ Гц, $^3J = 1.4$ Гц), 6.07 (ддд, 1H, H(2), $^3J = 10.1$ Гц, $^3J = 5.3$ Гц, $^4J = 2.9$ Гц), 6.98–7.20 (м, 4H, H_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 19.8 (C(1a)), 21.0 (Me), 23.8 (C(6b)), 28.4 (C(1)), 41.7 (C(5)), 42.6 (C(6a)), 42.8 (C(3a)), 48.8 (C(6)), 51.7, 52.5 и 53.0 (3 OMe), 63.5 (C(4)), 122.8 (C(3)), 127.3 (C(2)), 127.5 (C(2') и C(6')), 129.3 (C(3') и C(5')), 136.2 (C(4')), 139.1 (C(1')), 170.4, 172.7 и 173.0 (3 COO).

Диастереомер 2. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.17–1.23 (м, 1H, H(6b)), 1.53 (дд, 1H, H(1), $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц), 1.59–1.70 (м, 1H, H(1a)), 2.32 (с, 3H, Me), 2.45–2.64 (м, 2H, H(5)), 3.15–3.37 (м, 3H, H(3a), H(6a), H(6)), 3.56, 3.75 и 3.78 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.22 (дд, 1H, H(3), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 2.4$ Гц), 6.17 (ддд, 1H, H(2), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 5.0$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц), 6.98–7.20 (м, 4H, H_{Ar}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 20.9 (Me), 21.4 (C(1a)), 24.3 (C(6b)), 30.4 (C(1)), 36.9 (C(6a)), 38.9 (C(5)), 41.6 (C(3a)), 45.4 (C(6)), 51.6, 52.6 и 52.9 (3 OMe), 64.1 (C(4)), 123.2 (C(3)), 128.9 (C(2') и C(6')), 129.0 (C(3') и C(5')), 129.5 (C(2)), 136.0 (C(4')), 137.2 (C(1')), 169.9, 171.7 и 172.8 (3 COO).

Триметил 6-(4-нитрофенил)-1a,3a,5,6,6a,6b-гексагидроциклопропа[e]инден-1,4,4(1H)-трикарбоксилат (20f).



Из 111.7 мг **1f**, 35.4 мг GaCl_3 и 72.0 мг **16d** получили 43.0 мг (25%) соединения **20f** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 1:1, бесцветное масло. ИК (CHCl_3) $\tilde{\nu}$ 3047, 3003, 2955, 2929, 2854, 1732 (C=O), 1603, 1523 (N=O), 1494, 1440, 1401, 1349 (N=O), 1318, 1252, 1179, 1173 cm^{-1} . Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 429 (24, M^+), 397 (19), 369 (37), 352 (32), 337 (34), 309 (43), 306 (52), 292 (39), 278 (46), 260 (19), 248 (100), 232 (31), 216 (91), 203 (89), 189 (75), 170 (72), 150 (66), 128 (24), 118 (35), 113 (61), 91 (71), 77 (32), 59 (54). HRMS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_8^+$: $\text{M}+\text{H}^+$, 430.1496. Обнаружено m/z 430.1497.

Диастереомер 1. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.54–1.63 (м, 1H, H(6b)), 1.80 (дд, 1H, H(1), $^3J = 4.6$ Гц, $^3J = 3.6$ Гц), 1.93 (ддд, 1H, H(1a), $^3J = 8.3$ Гц, $^3J = 5.2$ Гц, $^3J = 3.6$ Гц), 2.06 (дд, 1H, H(5), $^2J = 14.4$ Гц, $^3J = 8.0$ Гц), 2.90–2.99 (м, 1H, H(6a)), 3.04–3.27 (м, 2H, H(5) и H(6)), 3.33–3.38 (м, 1H, H(3a)), 3.62, 3.77 и 3.80 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.08 (дд, 1H, H(3), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 1.4$ Гц), 6.10 (ддд, 1H, H(2), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 5.2$ Гц, $^4J = 3.0$ Гц), 7.35–7.41 (м, 2H, H(2') и H(6')), 8.16–8.22 (м, 2H, H(3') и H(5')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 19.7 (C(1a)), 23.5 (C(6b)), 28.3 (C(1)), 41.3 (C(5)), 42.7 (C(6a)), 42.9 (C(3a)), 49.1 (C(6)), 51.8, 52.7 и 53.1 (3 OMe), 63.5 (C(4)), 122.5 (C(3)), 124.0 (C(3') и C(5')), 127.5 (C(2)), 128.5 (C(2') и C(6')), 146.9 (C(4')), 150.1 (C(1')), 170.0, 172.4 и 172.8 (3 COO).

Диастереомер 2. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.1 МГц) δ , м.д.: 1.02–1.17 (м, 1H, H(6b)), 1.52–1.63 (м, 2H, H(1) и H(1a)), 2.56–2.68 (м, 2H, H(5)), 3.22–3.36 (м, 2H, H(3a) и H(6a)), 3.40–3.55 (м, 1H, H(6)), 3.58, 3.78 и 3.81 (все с, $3 \times 3\text{H}$, 3 OMe), 5.26 (дд, 1H, H(3), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 2.5$ Гц), 6.20 (ддд, 1H, H(2), $^3J = 10.2$ Гц, $^3J = 4.8$ Гц, $^4J = 2.3$ Гц), 7.35–7.41 (м, 2H, H(2') и H(6')), 8.12–8.18 (м, 2H, H(3') и H(5')). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 МГц) δ , м.д.: 21.0 (C(1a)), 23.9 (C(6b)), 30.1 (C(1)), 36.9 (C(6a)), 39.0 (C(5)), 41.6 (C(3a)), 45.7 (C(6)), 51.7, 52.7 и 53.2 (3 OMe), 64.1 (C(4)), 123.1 (C(3)), 123.4 (C(3') и C(5')), 129.6 (C(2)), 130.1 (C(2') и C(6')), 146.7 (C(4')), 148.6 (C(1')), 169.4, 171.3 и 172.4 (3 COO).

Взаимодействие АЦДК **1a** с монозамещенными циклогептатриенами **16a–c**.

Реакции циклогептатриенов **16a–c** проводили с предварительно полученным из АЦДК **1a** (~0.4 ммоль) галлиевым комплексом **I** как описано в общей методике синтеза трицикло[3.2.2.0^{2,4}]нон-8-енов **18a,b,c**. Далее к реакционной смеси добавляли раствор метокси- (**16a**), метил- (**16b**) или фенилциклогептатриенов (**16c**) (~0.47 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (0.5 мл) и перемешивали при комнатной температуре 2 ч. По окончании реакции смесь обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты (10 мл), экстрагировали дихлорметаном (3×15 мл). Объединенную органическую фазу выдерживали безв. MgSO_4 и растворитель удаляли при пониженном давлении. Предварительный анализ реакционных смесей проводили с помощью спектров ЯМР ^1H . Образовавшиеся соединения **17** и **1a** выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 , используя бензол в качестве элюента. Из галлиевого комплекса, приготовленного взаимодействием 93.7 мг **1a** с 77.2 мг GaCl_3 , после прибавления 57.6 мг **16a** получили 21.6 мг (23%) диметил-(2-фенилэтил)малоната **17** [71] и 43.0 мг (46%) исходного **1a** [70], спектры ЯМР ^1H и ^{13}C которых полностью совпадают с литературными данными.

Аналогично при взаимодействии галлиевого комплекса **1a** с метил- (**16b**, 50.8 мг) или фенилциклогептатриеном (**16c**, 79.1 мг) получили 44.3 мг (47%) и 37.7 мг (40%) соединения **17** соответственно.

Выводы

1. Разработаны новые хемоселективные синтетические подходы к полифункционализированным региоизомерным инденам – 2-арил-1- и 2-арил-2-(инден-2-ил)этилмалонатам, – которые образуются в реакциях арилзамещенных алленов с 1,2- и 1,3-цвиттер-ионными галлиевыми комплексами 2-арилциклопропил-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) в результате аннелирования к арильному заместителю аллена с образованием пятичленного цикла. Показано, что управление хемоселективностью процесса происходит за счет варьирования порядка смешения реагентов и количеств активирующей кислоты Льюиса – хлорида галлия. Обнаружено, что наличие электронодонорных заместителей в арильном фрагменте 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов АЦДК способствует более глубокому протеканию реакции с образованием тетрагидронафталиновых производных.
2. Разработан эффективный способ синтеза замещенных цикlopentanовых производных с помощью реакции формального (3+2)-циклоприсоединения АЦДК к арилзамещенным алленам. Показано, что процесс можно также использовать в постадийном или одnoreакторном синтезе тетрагидроциклопента[*a*]инденов.
3. Установлено, что в реакции *n*-гексилаллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом происходит образование необычного продукта, который является результатом внедрения аллена по связи С–С исходного АЦДК. Данный процесс является началом исследования уникального класса реакций С–С-внедрения на примере взаимодействия 1,2-цвиттер-ионных комплексов АЦДК с алкилалленами.
4. Выявлена зависимость направления взаимодействия АЦДК с циклогептатриенами, содержащем в своей структуре один донорный заместитель или акцепторную сложноэфирную группу, под действием трихлорида галлия протекает по-разному. Циклогептатриенкарбоксилат, содержащий акцепторную сложноэфирную группу, взаимодействовал с 1,2- или 1,3-цвиттер-ионными галлиевыми комплексами АЦДК с образованием трициклических структур. Напротив, метил-, фенил- и метоксициклогептатриены в реакциях с 1,2-цвиттер-ионным галлиевым комплексом проявили себя донорами гидрид-иона, давая продукты гидрогенолиза АЦДК

Список литературы

1. Novikov R., Tarasova A., Korolev V., Timofeev V., Tomilov Y. A new type of donor–acceptor cyclopropane reactivity: the generation of formal 1,2- and 1,4-dipoles // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53 (12), 3187–3191.
2. Sergeev P., Novikov R., Tomilov Y. Cyclization reactions of cyclopropane derivatives with conjugated carbo- and heterosystems // *Russ. Chem. Rev.*, **2024**, 93 (3), RCR5111.
3. Ghosh K., Das S. Recent advances in ring-opening of donor acceptor cyclopropanes using C-nucleophiles // *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19 (5), 965–982.
4. Kim A., Kim S.-G. Lewis-acid-catalysed Friedel–Crafts alkylation of donor–acceptor cyclopropanes with electron-rich benzenes to generate 1,1-diarylalkanes // *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 6419–6422.
5. Talukdar R., Saha A., Tiwari D. P., Ghorai M. K. Ring opening of DA-cyclopropanes with electron rich arene/heteroarene: synthesis of 2-(2,2-diarylethyl)malonates // *Tetrahedron*, **2016**, 72 (5), 613–624.
6. Kaicharla T., Roy T., Thangaraj M., Gonnade R. G., Biju A. T. Lewis acid catalyzed selective reactions of donor–acceptor cyclopropanes with 2-naphthols // *Angew. Chem.*, **2016**, 128 (34), 10215–10218.
7. Yong Xia, Fenzhen Chang, Lili Lin, Yali Xu, Xiaohua Liu, Xiaoming Feng. Asymmetric ring-opening of cyclopropyl ketones with β -naphthols catalyzed by a chiral *N,N'*-dioxide–scandium(iii) complex // *Org. Chem. Front.*, **2018**; 5 (8): 1293–1296.
8. Zhu M., Wang D.-C., Xie M.-S., Qu G.-R., Guo H.-M. Enantioselective Friedel–Crafts alkylation reactions of β -naphthols with donor–acceptor aminocyclopropanes // *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24 (58), 15512–15516.
9. Emmett M. R., Kerr M. A. Nucleophilic ring opening of cyclopropane hemimalonates using internal brønsted acid activation // *Org. Lett.*, **2011**, 13 (16), 4180–4183.

10. Wales S. M., Walker M. M., Johnson J. S. asymmetric synthesis of indole homo-michael adducts via dynamic kinetic Friedel–Crafts alkylation with cyclopropanes // *Org. Lett.*, **2013**, 15 (10), 2558–2561.
11. Nanteuil F., Loup J., Waser J. Catalytic Friedel–Crafts reaction of aminocyclopropanes // *Org. Lett.*, **2013**, 15 (14), 3738–3741.
12. Bajtos B., Yu M., Zhao H., Pagenkopf B. L. C-2/C-3 Annulation and C-2 alkylation of indoles with 2-alkoxycyclopropanoate esters // *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (31), 9631–9634.
13. Yadav V. K., Kumar N. V. 2,3-Heteroaromatic ring-fused cyclohexanones via heteroaromatic homo-Nazarov cyclization of donor–acceptor substituted cyclopropanes // *Chem. Commun.*, **2008**, 44 (32), 3774–3776.
14. Sin S., Kim S.-G., Stereoselective cascade reactions of donor–acceptor cyclopropanes with *m*-*n*,*n*-dialkylaminophenyl α,β -unsaturated carbonyls: diastereoselective synthesis of *cis*- and *trans*-tetralins // *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358 (16), 2701–2706.
15. Kim S.-G. Dimethyl 7-(dimethylamino)-3,4-dihydro-1-(2-oxopropyl)-4-phenylnaphthalene-2,2(1H)-dicarboxylate // *Molbank*, **2017**, M933.
16. Talukdar R., Tiwari D. P., Saha A., Ghorai M. K. Diastereoselective synthesis of functionalized tetrahydrocarbazoles via a domino-ring opening–cyclization of donor–acceptor cyclopropanes with substituted 2-vinyloindoles // *Org. Lett.*, **2014**, 16 (15), 3954–3957.
17. Chen W., Zhang H.-H., Luo Y.-C. Sc(OTf)₃-Catalyzed [3+3] annulation of cyclopropane 1,1-diesters with β -(indol-2-yl)- α,β -unsaturated ketones: synthesis of polysubstituted tetrahydrocarbazoles // *Synlett*, **2015**, 26 (12), 1687–1692.
18. Li B. Q., Qiu Z.-W., Ma A.-J., Peng J.-B., Feng N., Du J.-Y., Pan H.-P., Zhang X.-Z., Xu X.-T. Diastereoselective synthesis of cycloheptannelated indoles via lewis-acid-catalyzed (4 + 3)-cyclization of donor–acceptor cyclopropanes // *Org. Lett.*, **2020**, 22 (5), 1903–1907.

19. Grover H. K., Lebold T. P., Kerr M. A. Tandem cyclopropane ring-opening/conia-ene reactions of 2-alkynyl indoles: a [3+3] annulative route to tetrahydrocarbazoles // *Org. Lett.*, **2011**, 13 (2), 220–223.
20. Liu Q.-J., Yan W.-G., Wang L., Zhang X. P., Tang Y. One-pot catalytic asymmetric synthesis of tetrahydrocarbazoles // *Org. Lett.*, **2015**, 17 (16), 4014–4017.
21. Cochrane S. R., Kerr M. A. 3,4-Annulated indoles via tandem cyclopropane ring-opening/conia-ene and michael addition/conia-ene reactions // *Org. Lett.*, **2022**, 24 (30), 5509–5512.
22. Karmakar R., Suneja A., Singh V. K. Ag(I)-Catalyzed indolization/C3-functionalization cascade of 2-ethynylanilines via ring opening of donor–acceptor cyclopropanes // *Org. Lett.*, **2016**, 18 (11), 2636–2639.
23. Ivanova O., Budynina E., Grishin Y., Trushkov I., Verteletskii P. Donor-Acceptor Cyclopropanes as Three-Carbon Components in a (4+ 3 Cycloaddition Reaction with 1, 3-Diphenylisobenzofuran // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (6), 1107–1110.
24. Chagarovskiy A., Ivanova O., Budynina E., Kolychev E., Nechaev M., Trushkov I., Mel'nikov M. Reaction of donor-acceptor cyclopropanes with 1,3-diphenylisobenzofuran. Lewis acid effect on the reaction pathway // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2013**, 62 (11), 2407—2423.
25. Kreft A., Lucht A., Grunenberg J., Jones P. G., Werz D. B. Kinetic studies of donor–acceptor cyclopropanes: the influence of structural and electronic properties on the reactivity // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58 (7), 1955–1959.
26. Chagarovskiy A., Budynina E., Ivanova O., Grishin Y., Trushkov I., Verteletskii P. Lewis acid-catalyzed reactions of donor–acceptor cyclopropanes with furan derivatives // *Tetrahedron*, **2009**, 65 (27), 5385–5392.
27. Ichinose N., Mizuno K., Hiromoto Z., Otsuji Y. (2 σ + 4 π) Photocycloaddition of 1,2-diarylcyclopropanes to 9,10-dicyanoanthracene via geminate radical ion pair // *Tetrahedron*, **1986**, 27 (46), 5619–5620.

28. Wang Y., Luttrull D. K., Dinnocenzo J. P., Goodman J. L., Farid S., Gould I. R. Associative return electron transfer. A bond-coupled electron transfer in the photoreactions of cyclopropylamines // *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2 (11), 1169–1176.
29. Ivanova O., Budynina E., Grishin Y., Trushkov I., Verteletskii P. Lewis acid catalyzed reactions of donor–acceptor cyclopropanes with anthracenes // *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 31, 5329–5335.
30. Ivanova O., Budynina E., Chagarovskiy A., Kaplun A., Trushkov I., Melnikov M. Lewis acid-catalyzed [3+4] annulation of 2-(heteroaryl)-cyclopropane-1,1-dicarboxylates with cyclopentadiene // *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, 353 (7), 1125–1134.
31. Budynina E., Ivanova O., Chagarovskiy A., Grishin Y., Trushkov I., Melnikov M. Formal [3+2]-cycloaddition of donor–acceptor cyclopropanes to 1,3-dienes: cyclopentane assembly // *J. Org. Chem.*, **2015**, 80 (24), 12212–12223.
32. Li Y.-F., Yang C., Xi Y.-T., Tan Q., Ding C.-H., Xu B. Palladium-catalyzed asymmetric [3+2] cycloaddition reaction of vinyl cyclopropane with electron-deficient diene // *Synlett*, **2024**, 35 (18), 2101–2106.
33. Dieskau A. P., Holzwarth M. S., Plietker B., Fe-Catalyzed allylic C–C-bond activation: vinylcyclopropanes as versatile α,β,γ -synthons in traceless allylic substitutions and [3+2]-cycloadditions // *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134 (11), 5048–5051.
34. Xu H., Hu J.-L., Wang L., Liao S., Tang Y. asymmetric annulation of donor–acceptor cyclopropanes with dienes // *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (25), 8006–8009.
35. Zhang C., Tian J., Ren J., Wang Z. Intramolecular parallel [4+3] cycloadditions of cyclopropane 1,1-diesters with [3]dendralenes: efficient construction of [5.3.0]decane and corresponding polycyclic skeletons // *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23 (6), 1231–1236.
36. Rivero A. R., Fernández I., Sierra M. Á. Regio- and diastereoselective stepwise [8+3]-cycloaddition reaction between tropone derivatives and donor–acceptor cyclopropanes // *Org. Lett.*, **2013**, 15 (19), 4928–4931.

37. *Tejero R., Ponce A., Adrio J., Carretero J. C.* Ni-Catalyzed [8+3] cycloaddition of tropones with 1,1-cyclopropanediester // *Chem. Commun.*, **2013**, 49 (88), 10406–10408.
38. *Młostoń G., Kowalczyk M., Palusiak M., Oliver G. A., Köller H. F., Werz D. B.* Diastereoselective (8+3)-cycloadditions of donor-acceptor cyclopropanes with tropothione // *Eur. J. Org. Chem.*, **2024**, 27 (6), e202301182.
39. *McLeod D. A., Thøgersen M. K., Barløse C. L., Skipper M. L., Obregón E. B., Jørgensen K. A.* Enantioselective (8+3) cycloadditions by activation of donor-acceptor cyclopropanes employing chiral Brønsted base catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202206096.
40. *Borisov D., Platonov D., Sokolov N., Novikov R., Tomilov Y.* Formal high-order cycloadditions of donor-acceptor cyclopropanes with cycloheptatrienes // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63 (39), e202410081.
41. *Yadav V., Sriramurthy V.* Formal [3+2] and [3+3] additions of acceptor-substituted cyclopropylmethylsilanes to allenylsilanes // *Org. Lett.*, **2004**, 6 (24), 4495–4498.
42. *Wang Z., Ren J., Wang Z.* Lewis acids promoted formal intramolecular [3+2] parallel and cross-cycloadditions of cyclopropane 1,1-diesters with allenes // *Org. Lett.*, **2013**, 15 (22), 5682–5685.
43. *Yu Q., Ma S.* Lewis acid-catalyzed unexpected selective C–C bond cleavage: an efficient and mild construction of cyclopentenones // *Chem. Commun.*, **2012**, 48 (96), 11784–11786.
44. *Liu C.-H., Yu Z.-X.* Rhodium(I)-Catalyzed bridged [5+2] cycloaddition of cis-allene-vinylcyclopropanes to synthesize the bicyclo[4.3.1]decane skeleton // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56 (30), 8667–8671.
45. *Wegner H., Meijere A., Wender P.* Transition metal-catalyzed intermolecular [5+2] and [5+2+1] cycloadditions of allenes and vinylcyclopropanes // *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (18), 6530–6531.

46. Paul A. Wender, Masahiro Fuji, Craig O. Husfeld, Kerry A. Love. Rhodium-Catalyzed [5+2] Cycloadditions of Allenes and Vinylcyclopropanes: Asymmetric Total Synthesis of (+)-Dictamnol // *Org. Lett.*, **1999**, 1 (1), 137–140.
47. Karmakar U., Jeong H., Cho E. Nickel-Catalyzed 3,2-hydroallylation of 1,1-disubstituted allenes with vinyl cyclopropanes: access to functionalized 1,4-dienes // *Org. Lett.*, **2025**, 27 (46), 12880–12885.
48. Tombe R., Iwamoto T., Kurahashi T., Matsubara S. Regio- and diastereoselective nickel-catalyzed cycloaddition of activated cyclopropanes with allenes // *Synlett*, **2014**, 25 (16), 2281–2284.
49. Novikov R., Balakirev D., Timofeev V., Tomilov Y. Complexes of donor–acceptor cyclopropanes with tin, titanium, and gallium chlorides mechanism studies // *Organometallics*, **2012**, 31 (24), 8627–8638.
50. Budynina E., Ivanov K., Chagarovskiy A., Rybakov V., Trushkov I., Melnikov M. From umpolung to alternation: modified reactivity of donor–acceptor cyclopropanes towards nucleophiles in reaction with nitroalkanes // *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22 (11), 3692–3696.
51. Novikov R., Tarasova A., Korolev V., Shulishov E., Timofeev V., Tomilov Y. Donor–acceptor cyclopropanes as 1,2-dipoles in GaCl₃-mediated [4+2]-annulation with alkenes: easy access to the tetralin skeleton // *J. Org. Chem.*, **2015**, 80 (16), 8225–8235.
52. Belaya M., Knyazev D., Novikov R., Tomilov Y. “Diels-Alder reaction” in the ionic version: GaCl₃-promoted formation of substituted cyclohexenes from donor–acceptor cyclopropanes and dienes // *Tetrahedron Letters*, **2020**, 61 (25), 151990.
53. Belaya M., Knyazev D., Borisov D., Novikov R., Tomilov Y. GaCl₃-Mediated cascade [2+4]-cycloaddition/[4+2]-annulation of donor–acceptor cyclopropanes with conjugated dienes: strategy for the construction of benzobicyclo[3.3.1]nonane skeleton // *J. Org. Chem.*, **2021**, 86 (12), 8089–8100.
54. Knyazev D., Belaya M., Volodin A., Korlyukov A., Novikov R., Tomilov Y. Gallium trichloride-mediated reactions of ‘double’ donor–acceptor cyclopropanes with alkenes and dienes // *Mendeleev Commun.*, **2023**, 33 (1), 30–33.

55. Borisova I., Borisov D., Kolotyrkina N., Zhou B., Ye L.-W., Novikov R., Tomilov Y. GaCl₃-Promoted reactions of donor-acceptor cyclopropanes with conjugated diacetylenes // *Asian J. Org. Chem.*, **2025**, 14 (9), e00392.
56. Royer M., Herbette G., Eparvier V., Beauchêne J., Thibaut B., Stien D. Secondary metabolites of *Bagassa guianensis* Aubl. wood: A study of the chemotaxonomy of the Moraceae family // *Phytochemistry*, **2010**, 71 (14–15), 1708–1713.
57. Wender P., Fuji M., Husfeld C., Love J. Rhodium-Catalyzed [5 + 2] cycloadditions of allenes and vinylcyclopropanes: asymmetric total synthesis of (+)-dictamnol // *Org. Lett.*, **1999**, 1 (1), 137–140.
58. Prabal Banerjee, Akkattu T. Biju. Donor–Acceptor Cyclopropanes in Organic Synthesis // *Wiley-VCH*, **2024**, pp 457.
59. Ershova, A., Ulchenko, E., Borisov, D., Budynina, E., Novikov, R. and Tomilov, Y. 1,3- and 1,2-Zwitterionic Complexes of Donor-Acceptor Cyclopropanes in Reactions with Arylallenes // *Chem. Eur. J.*, **2025**, 31: e01226.
60. Ershova A., Ulchenko E., Borisov D., Budynina E., Novikov R., Tomilov Y. GaCl₃-Catalyzed cascade cyclization of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates as 1,3-zwitterions with 3-arylbuta-1,2-dienes // *Synthesis*, **2025**, 57 (24), 3685–3691.
61. Novikov R., Tarasova A., Denisov D., Borisov D., Korolev V., Timofeev V., Tomilov Y. [4+2] Annulation of donor–acceptor cyclopropanes with acetylenes using 1,2-zwitterionic reactivity // *J. Org. Chem.*, **2017**, 82 (5), 2724–2738.
62. Czollner L., Frantsits W., Küenburg B., Hedenig U., Fröhlich J., Jordis U. New kilogram-synthesis of the anti-alzheimer drug (–)-galanthamine // *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39 (15), 2087–2088.
63. Novikov R., Borisov D., Denisov D., Novikov M, Potapov K, Tomilov Y. The concept of Gallium-controlled double C–H functionalization of aliphatic CH₂-groups driven by Vinyl carbocations. // *Nat Commun.*, **2024**, 15, 8073

64. Novikov R., Denisov D., Potapov K., Tkachev Y., Shulishov E., Tomilov Y. Ionic Ga-complexes of alkylidene- and arylmethylidenemalonates and their reactions with acetylenes: an in-depth look into the mechanism of the occurring gallium chemistry // *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (43), 14381–14390.
65. Borisov D., Ershova A., Platonov D., Novikov R., Tomilov Y. Pathways of reactions of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates with monosubstituted cycloheptatrienes under the action of GaCl₃ // *Russ. Chem. Bull.*, **2024**, 73 (5), 1229–1236.
66. Novikov R., Tomilov Y. Dimerization of donor–acceptor cyclopropanes // *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25 (1), 1–10.
67. Ciganek E. The direct observation of a norcaradiene-cycloheptatriene equilibrium // *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87 (5), 1149–1150.
68. Menzek A., Balci M. Cycloheptatriene norcaradiene equilibrium in dimethyl trans-3,8-dihydroheptalene-3,8-dicarboxylate // *Aust. J. Chem.*, **1993**, 46, 1613–1621.
69. Novikov R., Tarasova A., Korolev V., Timofeev V., Tomilov Y. A new type of donor–acceptor cyclopropane reactivity: the generation of formal 1,2- и 1,4-dipoles // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53 (12), 3187–3191.
70. Yang X., She Y., Chong Y., Zhai H., Zhu H., Chen B., Huang G., Yan R. Iodothiocyantation/Nitration of allenes with potassium thiocyanate/silver nitrite and iodine // *J. Org. Chem.*, **2016**, 358 (19), 3130–3134.
71. Sone Y., Kimura Y., Ota R., Mochizuki T., Ito J., Nishii Y. Catalytic hydrogenolysis of enantioenriched donor–acceptor cyclopropanes using H₂ and palladium on charcoal // *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2842–2847.