Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН)

на правах рукописи

ПЛАТОНОВ ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
д.х.н., проф. Томилов Ю.В.

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ 5

2. Синтез и свойства циклогептатриенов (Литературный обзор) 7

2.1. Реакции (6+1)-циклоприсоединения: расширение цикла по Бюхнеру 7

2.2. Реакции (4+3)-циклоприсоединения 15

2.2.1. Реакция циклопропенов с циклопентадиенонами 16

2.2.2. Реакции циклопропенов с тиофендиоксидами 20

2.2.3. Реакции циклопропенов с пиридазинами 22

2.2.4. Реакции циклопропенов с фуранами 22

2.2.5. Реакции циклопропенов с α-пиранонами 24

2.3. Реакции (5+2)-циклоприсоединения 25

2.3.1. Перегруппировка норборнадиенов 25

2.3.2. Перегруппировка бицикло[3.2.0]гептадиенов 27

2.4. Классический «линейный» синтез 28

2.5. Каскадный синтез: (3+2+2)-циклизация 30

2.6. Прочие методы получения циклогептатриенов 35

2.7. Использование катионов тропилия в синтезе замещенных циклогептатриенов 36

2.7.1. Реакции с *C*-нуклеофилами 37

2.7.2. Реакции с *N*- и *O*-нуклеофилами 39

2.8. Использование циклогептатриенов в органическом синтезе 41

2.8.1. Реакции циклоприсоединения 41

2.8.2. Синтез металлокомплексов 43

3. Электронодефицитные циклогептатриены: получение, свойства и исполь зование в синтезе полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений (Обсуждение результатов) 45

3.1. Синтез электронодефицитных циклогептатриенов 46

3.1.1. Каскадный синтез по типу (1+2+2+2)-циклизации 47

3.1.2. Каскадный синтез по типу (3+2+2)-циклизации 53

3.1.3. Реакции (4+3)-циклоприсоединения 54

3.1.4. Синтез диазепинов – азааналогов циклогептатриенов 62

3.2. Строение и СН- кислотность электронодефицитных циклогептатриенов 66

3.3. Синтезы на основе ГМЦГ 72

3.3.1. Восстановление ГМЦГ 73

3.3.2. Взаимодействие ГМЦГ-К с электрофильными реагентами 78

3.3.2.1. Реакции с алкилгалогенидами 78

3.3.2.2. Реакции азосочетания с ионами арил- и циклопропилдиазония 94

3.3.2.3. Реакции с галогенами 105

3.3.3. Электроокисление ГМЦГ-К в ацетонитриле 110

3.3.4. Реакции ГМЦГ-К с нуклеофильными реагентами 114

3.3.4.1. Реакции с азидами 114

3.3.4.2. Реакции с аминами: синтез замещенных изохинолонов 124

3.3.4.3. Спектральные и оптические свойства изохинолонов 135

3.4. Синтез DA-хромофоров 153

3.4.1. Синтез 1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопентадиенидов 153

4. Экспериментальная часть 183

5. Выводы 268

6. Список литературы 271

Список сокращений

TBAF – тетрабутиламмония фторид

DABCO – диазабицикло[2.2.2]октан

ГМЦГ (HMCH) – 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен

ГМЦГ-А – анион 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена

ГМЦГ-К – гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенид калия

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДМАД – диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

МДА – метилдиазоацетат

МТБЭ – метилтретбутиловый эфир

ПМЦП – 1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопентадиен

РСА – ренгеноструктурный анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

NF – не фуллереновые

1. Введение

Циклогептатриены относятся к полинепредельным циклическим соединениям, обладающим высокой реакционной способностью и известны более ста лет. Помимо этого, электронодонорные циклогептатриены легко образуют катионы тропилия, обладающие ароматическим характером, которые нашли достаточно широкое применение, как в органическом синтезе, так и в химии металлокомплексов. Как методы синтеза электронодонорных триенов, так и их реакции хоть и фрагментарно, но достаточно широко изучены и подчиняются закономерностям, известным для аналогичных полиненасыщенных соединений.

Ароматические соединения занимают большое место как в теории, так и в практике органической химии. Гораздо меньше известно о структурах, имеющих антиароматический характер. При этом они, как правило, имеют сильно отличающиеся от своих ароматических аналогов свойства и повышенную реакционную способность. Электронодефицитные циклогептатриены, синтезированные нами и не имеющие описанных в литературе аналогов, способны образовывать формально антиароматические стабильные анионы, что в корне меняет реакционную способность данных систем. Наиболее изученным нами (с 2008 г.) является анион гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (ГМЦГ-А), который в виде калиевой соли стабилен в твердом виде на воздухе неограниченное количество времени и даже в водных растворах при pH равном или более 7 в течение нескольких часов. Нами определены критерии, позволяющие отнести циклогептариены к «электронодефицитным». Химия других представителей синтезированных нами электронодефицитных циклогептатриенов сейчас изучается исходя из найденных для него закономерностей, что позволяет установить общность в данном ряду.

Основное достоинство каскадных (домино) реакций заключается в возможности построения сложных молекул за одну экспериментальную стадию, что повышает общий выход продуктов из простых и доступных исходных соединений. Как при синтезе циклогептатриенов, так и при изучении их реакционной способности мы использовали каскадные процессы, что позволило проводить направленный синтез структур с высокой регио- и стереоселективностью, особенно при использовании полифункциональных исходных соединений, и получать сложные соединения, кардинально отличающиеся по структуре от исходных субстратов.

В диссертационной работе рассмотрены несколько найденных нами подходов к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов, их возможности и ограничения. Сделаны некоторые выводы о строении электронодефицитных циклогептатриенов и ключевых факторах, влияющих на их свойства. Основной объем посвящен как ожидаемым, так и необычным реакциям, связанным с наличием нескольких типов реакционных центров как в *H*-форме циклогептатриенов, так и в анионной форме. Как и следовало ожидать, анионы из-за своей антиароматичности обладают гораздо большей и разнообразной реакционной способностью, не имеющей аналогов среди описанных в литературе циклогептатриенов, анионы которых нестабильны.

Химия электронодефицитных циклогептатриенов это практически исключительно реакции их анионов. Это приводит к тому, что при планировании синтеза необходимо стремиться к максимизации электроноакцепторных заместителей в молекуле. Показано, что возможность образования стабильного аниона существенно увеличивает ценность циклогептатриенов как синтонов, а наличие фенильных заместителей снижает реакционную способность драматическим образом.

Установлено, что для электронодефицитных циклогептатриенов и их анионов совершенно не характерны межмолекулярные реакции циклоприсоединения. Скорее всего, это связано со стерическими факторами, так как внутримолекулярные реакции циклоприсоединения после алкилирования анионов циклическими ароматическими катионами, такими как тропилий, циклопропенилий или пирилий, протекают очень легко. Легко протекают реакции с ионами диазония и сильно поляризованными молекулами, такими как азиды. Неожиданными, на первый взгляд, являются легко идущие реакции ГМЦГ-А с нуклеофилами – аминами, анилинами и гидразидами, приводящие после ряда каскадных процессов к производным изохинолонов, являющихся pH-зависимыми флуоресцентными красителями.

Проведенные исследования являются по-прежнему актуальными, поскольку за последние год-два нами было получено около десятка новых структур (*синтез и реакционная способность которых не включен в данную диссертацию*), которые согласно найденным нами закономерностям должны обладать высоким синтетическим потенциалом.

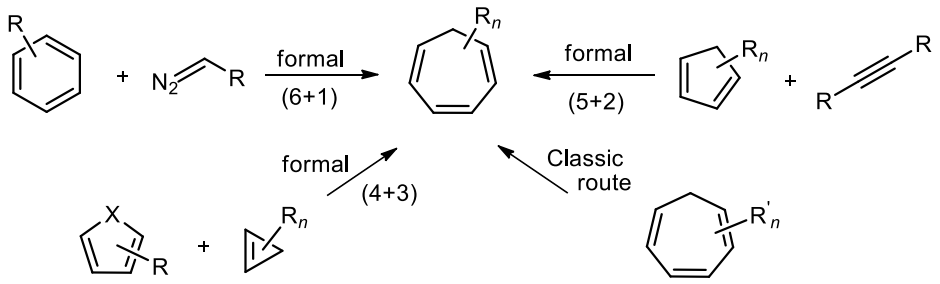
2. Синтез и свойства циклогептатриенов (Литературный обзор)

Следует отметить, что ГМЦГ, его стабильный анион и все реакции на их основе не имеют даже близких аналогов среди описанных в литературе. Большинство соединений, которым посвящена данная диссертация, нами были получены впервые, а также впервые изучены их превращения.

Поэтому работе предшествует литературный обзор, демонстрирующий основные методы синтеза известных циклогептатриенов, по большей части алкил и арил замещенных, и аналогичные превращения, которые позволяют проследить основные закономерности и выявить отличия в путях реагирования.

Стоит отметить, что, к сожалению, не существует универсальных методов синтеза циклогептатриенов, позволяющих получить циклогептатриены с произвольным набором заместителей, тем более в виде единственных изомеров. Основные методы синтеза можно разбить на четыре группы. Это реакция Бюхнера (расширение бензольных циклов при реакции с карбенами), (4+3) и (5+2) циклоприсоединения и модификации как самих циклогептатриенов, так и других молекул, содержащих семичленный цикл.

Схема 1



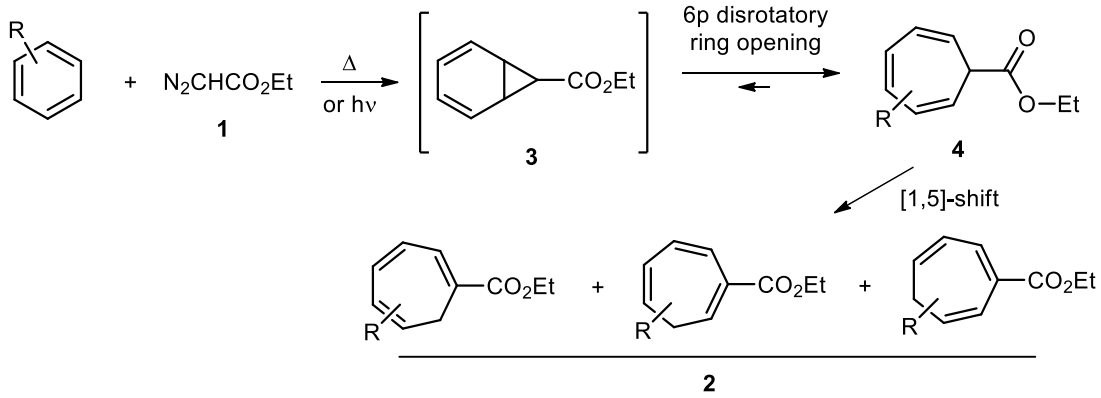
2.1 Реакции (6+1)-циклоприсоединения: расширение цикла по Бюхнеру

Расширение цикла по Бюхнеру, пожалуй, является самым универсальным и удобным методом синтеза замещенных циклогептатриенов. Исходными в данном случае служат замещенные бензолы и их производные, которые относятся к доступным соединениям. Наиболее хорошо метод работает в случае наличия электронодонорных заместителей. Вторым компонентом данной реакции являются диазосоединения, которые также доступны.

Ещё в 1885 г. Бюхнер и Курциус [1] показали, что при фотолитическом разложении или термолизе этилдиазоацетата **1** в ароматических углеводородах

(бензол, толуол или ксилол) происходит образование (этоксикарбонил)циклогептатриенов **2** (схема 2).

Схема 2



Первоначально образующийся (этоксикарбонил)карбен циклопропанирует двойную связь в ароматическом соединении с образованием норкарадиена **3**. Данный норкарадиен находится в равновесии с циклогептатриеном **4,** получающимся в результате шестиэлектронной ($4\pi+2\sigma$)-ретроэлектроциклизации.

Содержание в равновесной смеси норкарадиена или циклогептатриена зависит от заместителей в циклогептатриеновом кольце, причем на данный момент оно мало предсказуемо, однако известно, что сильные π-акцепторы в положении при алкильном атоме углерода, такие как CN, COOR, CHO, BR_2 стабилизируют норкарадиеновую структуру. Такой же эффект, но более слабый, оказывают π-доноры и σ-доноры. Противоположное влияние оказывают σ-акцепторы, дестабилизируя норкарадиен и смещая равновесие в сторону циклогептатриена [2] (рис. 1).

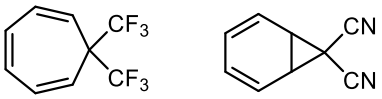


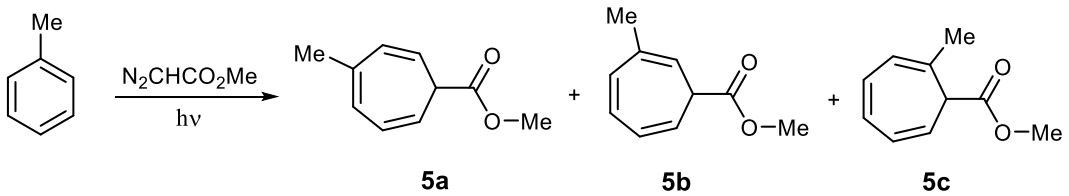
Рисунок 1

Расположенные в других положениях заместители, по большей части, стабилизируют норкарадиеновую структуру. Введение к кольцо гетероатома оказывает схожее влияние. В целом же циклогептатриены являются термодинамически более устойчивыми и в большей части случаев в растворе в спектрах ЯМР наблюдаются только сигналы циклогептатриена.

Низкая региоселективность фотолиза или термолиза являлется основным недостатком данного подхода. Показателен пример, когда при фотолизе

метилдиазоацетата в толуоле образуется сразу три изомерных метилциклогептатриенкарбоксилата **5a–c** с соотношением изомеров 60:35:5 и суммарным выходом 43%, что делает эту реакцию непрепаративной из-за того [3], (схема 3), что изомеры плохо разделимы, и это мало приемлемо для синтетического использование если оно не предполагает получения тропилиевых катионов.

Схема 3



В случае термолиза картина становится еще более сложной из-за изомеризации образующихся (кинетических) продуктов с образованием трёх других изомеров циклогептатриененкарбоксилатов (**II**, **III**, **IV**), за счёт характерных для циклогептатриенов гидридных сдвигов [4] (схема 4). Скорость изомеризации зависит от заместителей в циклогептатриене(табл. 1).

Схема 4

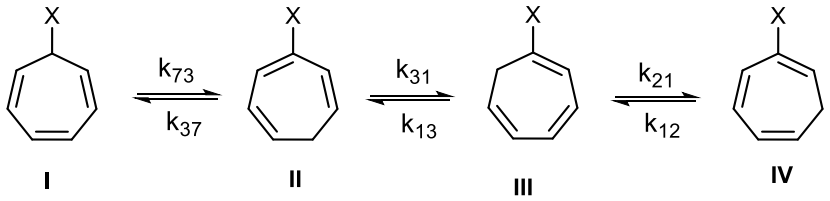


Таблица 1. Зависимость скорости изомеризации от заместителей в **I**.

X	NMe_2	OMe	SMe	Me	Ph	CN
K_{73}	700	100	40	9	100	60

Анализ данных говорит о том, что реакция может быть как ионной, так и радикальной. Распределение изомеров в равновесной смеси зависит от природы заместителя X, как представлено в таблице 2.

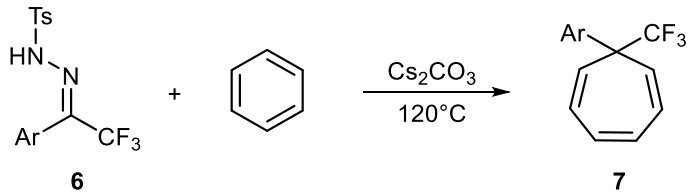
С учетом того, что региоселективность можно контролировать подбором заместителей, данный метод по-прежнему используют даже сейчас при синтезе определенных циклогептатриенов, несмотря на все его недостатки. Связано это с доступностью исходных субстратов и простотой проведения синтеза.

Таблица 2. Состав равновесной смеси в монозамещенных циклогептатриенах.

T (°C)	X	I (%)	II (%)	III (%)	IV (%)
100	$N(Me)_2$	100	–	–	–
120	OMe	88	9	3	–
114	SMe	76	16	8	–
140	Me	57	24	17	2
136	Ph	64	18	18	–
142	CN	52	24	24	–

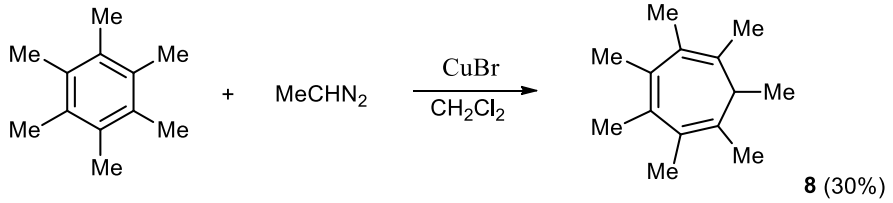
Хорошим примером является синтез циклогептатриенов 7 с выходами до 70% термолизом в бензоле трифторметиларилдиазометана, получаемого *in situ* из тозилгидразонов трифторацетофенонов **6**. Отсутствие протона в седьмом положении позволяет избежать образования смеси изомеров [5] (схема 5).

Схема 5



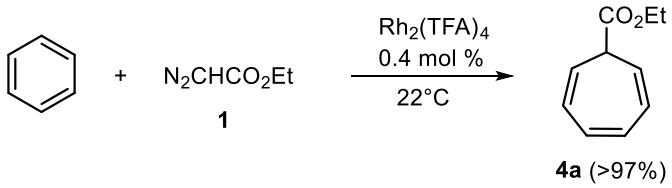
Большую часть проблем, связанных с низкой селективностью, удается снять применением металлокомплексного катализа. Использование катализатора решает сразу несколько проблем. За счёт проведения синтеза при более низкой температуре решается проблема изомеризации образующихся кинетических циклогептатриенов. Кроме того, в случае использования несимметричных субстратов увеличивается региоселективность. Также почти всегда увеличивается выход продуктов реакции из-за уменьшения осмоления. Если проводить синтез гептаметилциклогептатриена **8** с использованием в качестве катализатора CuBr можно уменьшить избыток исходного гексаметилбензола с выходом продукта около 30%. В данном случае уменьшение избытка гексаметилбензола носит принципмальное значение, поскольку его нельзя использовать как растворитель из-за его высокой стоимости и крайне затруднительного отделения циклогептатриена от непрореагировавшего исходного субстрата. Относительно низкий выход в данном случае связан, в том числе, со стерический фактором, который также не благоприятствует протеканию целевой реакции [6] (схема 6).

Схема 6



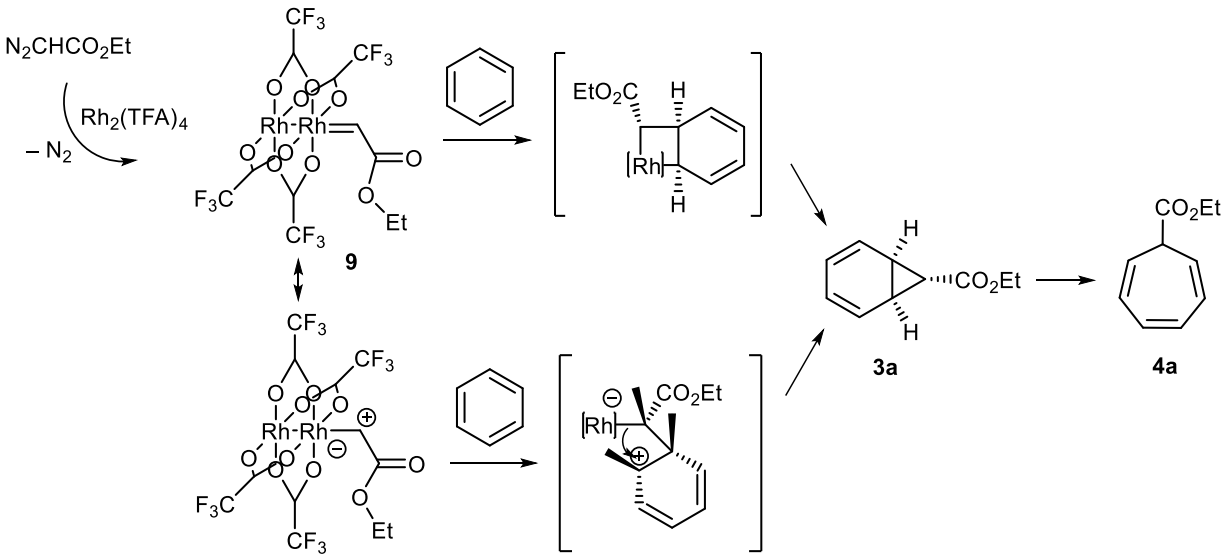
Среди родиевых катализаторов циклопропанирования наибольшую эффективность показал трифторацетат родия. Синтез циклогептатриена **4a** в виде единственного изомера практически с количественным выходом можно провести при взаимодействие этилдиазоацетата **1** с бензолом при использовании бензола как растворителя (соотношения бензол:диазоацетат (50–100):1) [7] (схема 7).

Схема 7



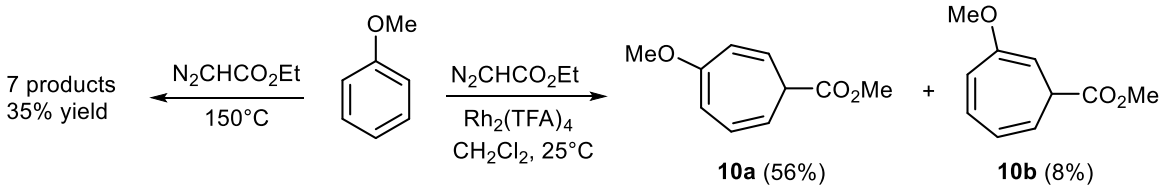
Комплексы палладия, рутения, меди и в большей степени родия, используемые для каталитического циклопропанирования, нашли широкое применение в данной реакции. Использование катализатора приводит к тому, что на первой стадии вместо (алкоксикарбонил)карбена главным интермедиатом является металлокарбеновый комплекс **9**, образующийся при взаимодействии диазоэфира с металлокомплексом. Взаимодействие этого комплекса с бензолом приводит к образованию норкарадиена **3**, переходящего в продукт **4** [8] (схема 8).

Схема 8



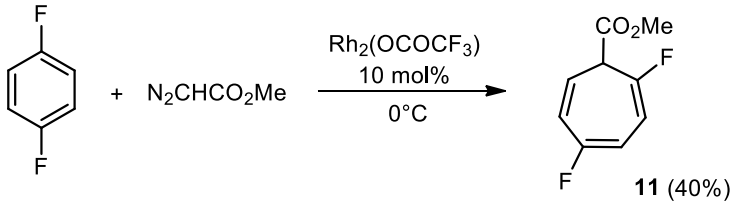
Хорошим примером каталитического варианта реакции является взаимодействие этилдиазоацетата **1** с анизолом. В случае термического варианта образуется смесь семи продуктов с суммарным выходом 35%, искользование катализатора приводит к образованию только двух кинетических изомеров метоксициклогептатриенкарбоксилатов **10a** и **10b** с выходами 56 и 8% [9] (схема 9).

Схема 9



Другим вариантом повышения селективности процесса является использование симметричных исходных субстратов. Например, каталитические реакции 1,3,5-трифторбензола или мезитилена с диазоэфирами приводят к образованию единственного изомера. В случае акцепторных заместителей даже менее симметричные субстраты относительно формально двойных связей, например 1,4-дифторбензол, также позволяют получить единственный изомер циклогептатриена **11** [10] (схема 10). В данном случае это связано с тем, что циклопропанируется максимально удаленная от акцепторного заместителя двойная связь.

Схема 10

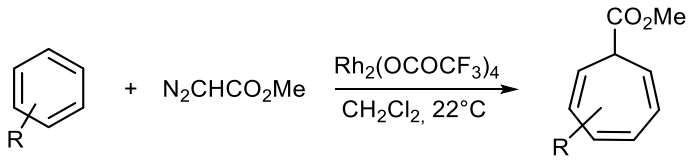


К сожалению, далеко не все заместители пригодны для использования в данном методе. Даже один сильно акцепторного заместителя может привести к драматическому падению выхода. Очень показательны данные из статьи в которой исследовалось влияние заместилелей в бензольном кольце на выход циклогептатриенов (таблица 3) [11]

Наиболее показательны два последних примера. Два же и более π-акцепторных заместителей в исходном бензоле делает реакцию и вовсе невозможной. Таким образом, расширения цикла по Бюхнеру хоть и эффективно для большого числа исходных, оно практически не позволяет получать циклогептатриены даже с тремя акцепторными заместителями. Помимо этого,

региоселективность в большинстве случаев малопредсказуема, хотя, как уже было сказано выше, в случае, если конечной целью является синтез тропилиевых солей, это может не являтся проблемой.

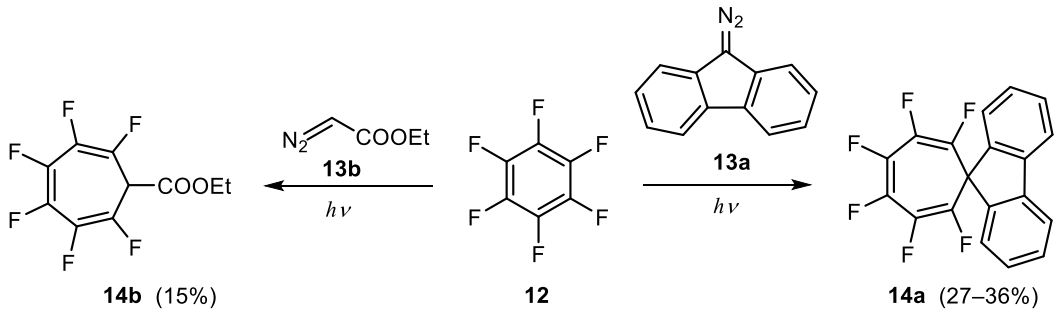
Таблица 3. Выходы циклогептатриенов в зависимости от замещенности в бензолах.



Арен	Выход %
Бензол	>97%
Толуол	95
о-ксилол	80
м-ксилол	90
п-ксилол	90
мезитилен	60
анизол	73
хлорбензол	72
этилбензоат	10
гексафторбензол	5

На этом фоне достаточно удивительным смотрится тот факт, что гексафторбензол (**12**) в условиях фотолиза способен вступать в реакцию Бюхнера, пусть и с невысокими выходами. Например, при фотолизе диазофлюорена **13** в гексафторбензоле был получен соответствующий гексафтор замещенный циклогептатриен **14** [12] (схема 11).

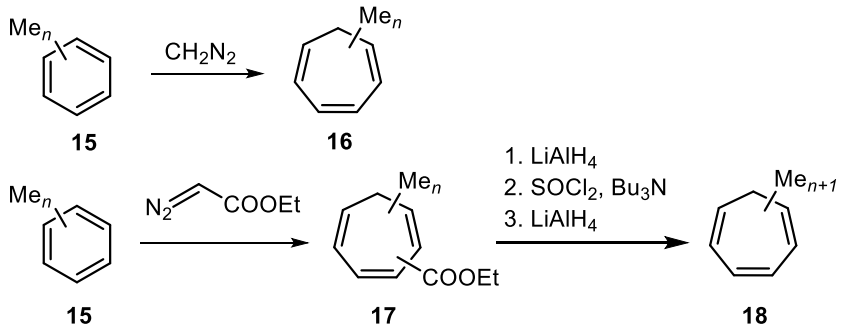
Схема 11



Аналогичным образом, но с еще более низкими выходами, протекает реакция с этилдиазоацетатом (схема 11). [13]

Группа японских авторов [14] осуществила синтез различных метил-замещенных циклогептатриенов в том числе, с помощью реакции Бюхнера (схема 12).

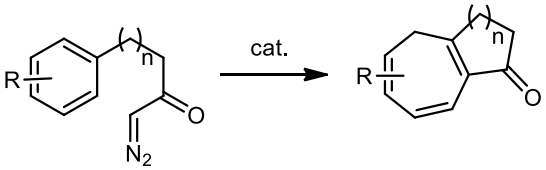
Схема 12



В статье реализовано два подхода – прямой с использованием диазометана и последовательный с использованием этилдиазоацетата с восстановлением этоксикарбонильной группы до спирта, замены OH на Cl и восстановлением до метила. Эти два подхода позволяют получать строго определенные по взаимному расположению метильных заместителей изомеры полиметилциклогептатриенов, хотя по положению двойных связей это, как правило, смеси изомеров.

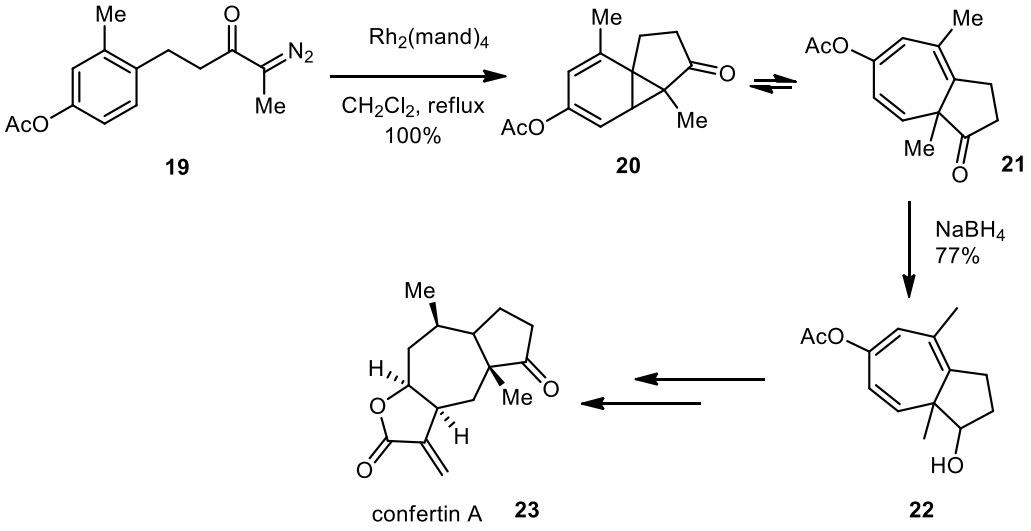
С точки зрения синтеза биологически активных соединений наиболее интересные результаты были получены при использовании внутримолекулярной реакции Бюхнера. Подавляющее большинство исследований, опубликованных на сегодняшний день, сосредоточены на соединениях с двух- или трехуглеродными связями между диазокарбонильным заместителем и ареном [15], [16], [17] (схема 13).

Схема 13



Например, в первой демонстрации полезности Rh-катализируемой внутримолекулярной реакции Бюхнера, МакКерви и Кеннеди [16] сообщили, что разложение диазокетона **19** на тетраманделате диродия количественно дает смесь норкfрадиена **20** и циклогептатриена **21**. Хотя норкарадиен **20** преобладает в равновесной смеси, при хемоселективном восстановлении получается только циклогептатриен **22** с выходом 77% в виде смеси диастереомеров. Циклогептатриен **22** впоследствии был в несколько стадий трансформирован в (±)-конфертин А **23** (схема 14)/

Схема 14

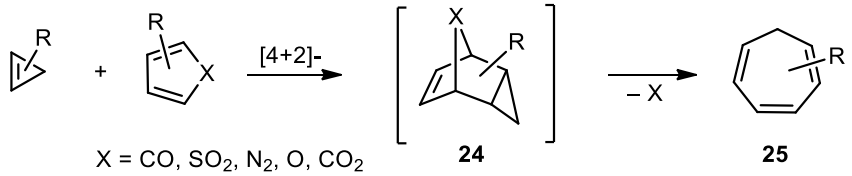


Вкратце можно подытожить, что реакция Бюхнера достаточно удобна для синтеза циклогептатриенов ввиду доступности исходных соединений, но осложнена низкой региоселективностью и невозможностью синтеза циклогептатриенов с электроноакцепторными заместителями в бензольном кольце. Что касается региоселективности, то она может быть увеличена в случае внутримолекулярных реакций.

2.2. Реакции (4+3)-циклоприсоединения

Эта схема синтеза базируется на реакциях тандемного циклоприсоединения (ретроциклоприсоединения). В качестве C_3 фрагмента используется циклопропен, а в качестве C_4 фрагмента в данной методологии чаще всего используются циклопентадиенон, тиофен диоксид или реже пиридазин, которые выступают как циклодиены с «уходящей группой X» (схема 15).

Схема 15

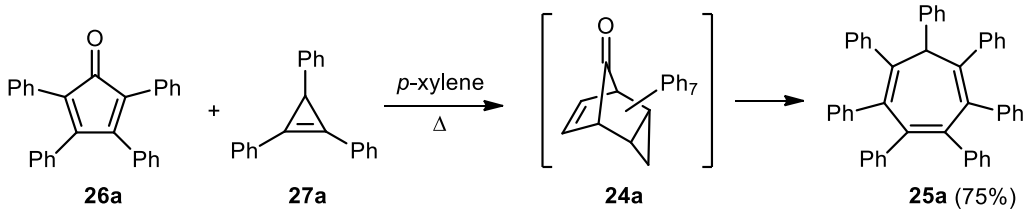


На первой стадий происходит [4+2]-циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера с обращённой полярностью), приводящая к, как правило, не регистрируемому трициклическому соединению **24,** в котором уходящая группа расположена в голове моста, а затем после термического элиминирования группы X к циклогептатриену **25**.

2.2.1 Реакция циклопропенов с циклопентадиенонами

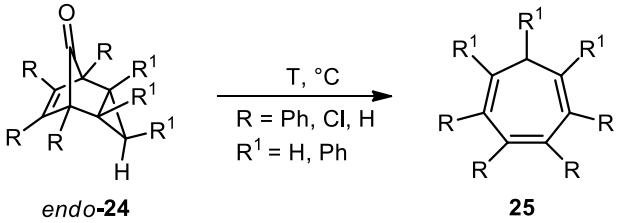
Замещенные циклопентадиеноны в достаточно доступны как коммерчески, так и для синтеза. Есть большое количество работ, в которых они используются как диены в реакции Дильса-Альдера. Применительно к рассматриваемому вопросу, коммерчески доступный тетрафенилциклопентадиенон **26a** при кипячении в ксилоле вступает в реакцию с трифенилциклопропеном **27a**, что после отщепления CO от первоначально образующегося гептафенилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-она **24a** и последующей перегруппировки приводит к образованию гептафенилциклогептатриена **25a** с выходом 75% (схема 16) [18].

Схема 16



Позже проведением отдельного исследования было показано, что на скорость декарбонилирования трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-онов критическое влияние оказывает конфигурация трехчленного цикла. Менее устойчивые *эндо*-трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-оны декарбонилируются довольно крайне легко, часто в момент образования. При этом заместители сильно влияют на скорость этого процесса. Фенильные заместители значительно замедляет превращение трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-онового скелета, в случае водорода реакция проходит наиболее легко [19] (табл. 4).

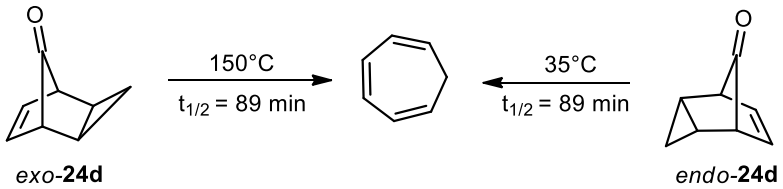
Таблица 4. Время полупревращения замещенных трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-онов.



	R	R^1	T°C	$t_{1/2}$ мин
24a	Ph	Ph	70	770
24b	Ph	H	65	63
24c	Cl	H	50	45
24d	H	H	35	89

Экзо-трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-оны (*exo*-**24**) изомеризуются значительно медленнее, что приводит к необходимости использовать значительно более высокие температуры (схема 16а).

Схема 16а



Столь значительные различия в скоростях декарбонилирования обусловлены различными механизмами протекания данного процесса. Так, декарбонилирование *эндо*-изомера протекает одновременно с раскрытием трехчленного цикла, что обусловлено хорошим эффективным перекрыванием орбиталей циклопропана, образующих банановидную связь C(2)–C(4), с орбиталями, образующими связи C(1)–C(8) и C(5)–C(8 карбонила (рис. 2).

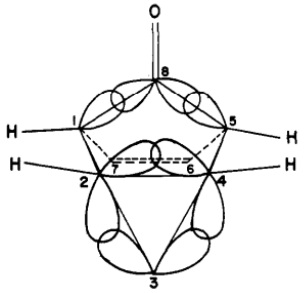
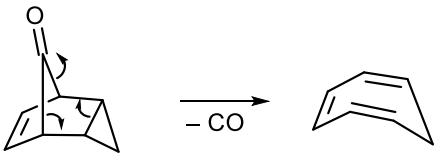


Рисунок 2

Таким образом, в случае *эндо*-изомера при декарбонилировании раскрывается циклопропан, что энергетически выгодно и образуется циклогептатриен в конформации ванна, что в случае циклогептатриена является предпочтительным (схема 17).

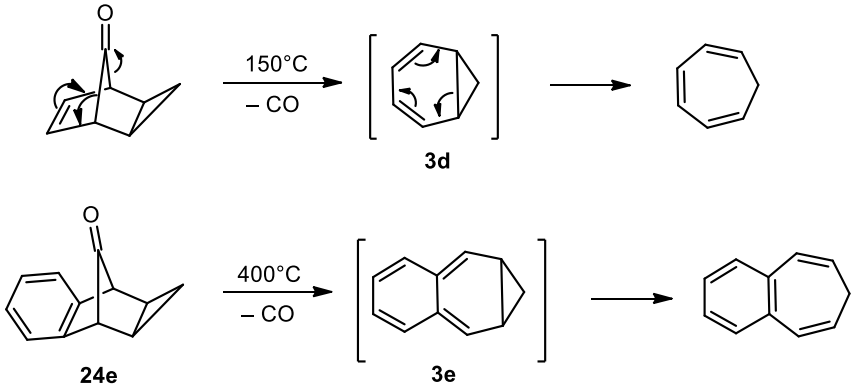
Схема 17



В случае *экзо*-изомера процесс происходит с участием двойной связи и является двухстадийным. В качестве интермедиата образуется норкарадиен **3d**, который затем перегруппировывается в циклогептатриен. Очевидно, что такой путь энергетически более затратный: особенно показателен в этом плане случай,

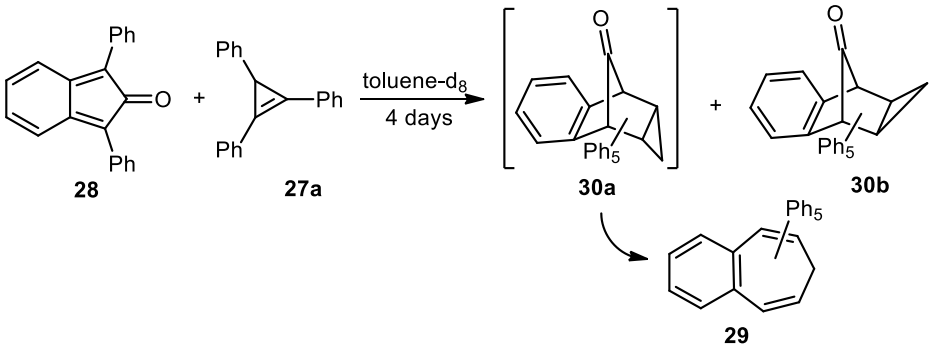
когда образование норкарадиена **3e** сопровождается нарушением ароматичности фрагмента исходного соединения **24e** [19] (схема 18).

Схема 18



Стерические факторы являются ключевыми при определении стереоселективности первого этапа реакции между замещёнными циклопентадиенонами и циклопропенами. Так, в упомянутом выше синтезе гептафенилциклогептатриена **25a** из-за высокой стерической загруженности выгодно образование *эндо*-аддукта **24a**, что приводит к образованию тропилидена **13a** в относительно мягких условиях с всоким выходом. Однако, если заменить затруднённый тетрафенилциклопентадиенон **26a** менее затруднённым бензодифенилциклопентадиеноном **28**, то, как показал мониторинг данной реакции с помощью ЯМР ^{1}H, с трифенилциклопропеном **15a** образуется смесь пентафенилбензотропилидена **29** и *экзо*-аддукта **30b** (4:1) [20], который, как отмечено выше, является более стабильным, чем соответствующий *эндо*-аддукт **30a** (схема 19).

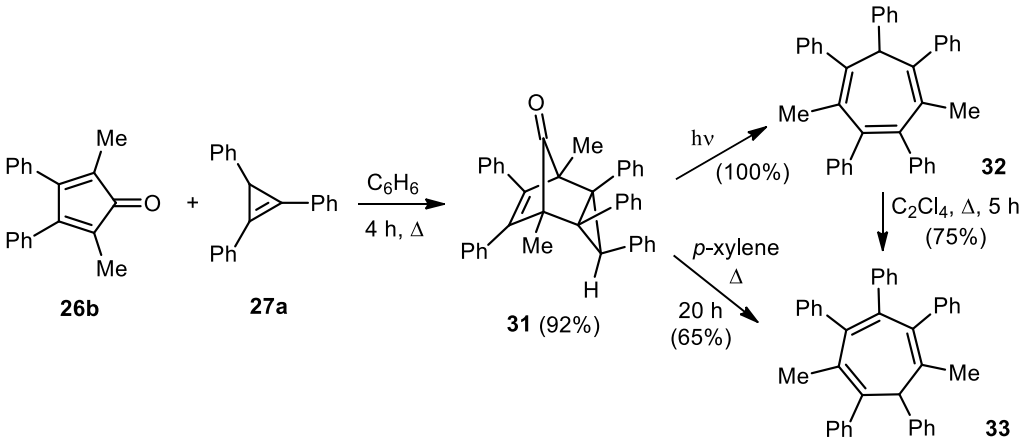
Схема 19



Дополнительные сложности также создает возможность изомеризации образующихся циклогептатриенов за счёт [1,5]-гидридных сдвигов. В работе [21] авторы показали, что изменение условий декарбонилирование аддукта **31**, полученного взаимодействием трифенилциклопропена **27a** и диметил-

дифенилциклопентадиенона **26b**, приводит к образованию разных изомеров циклогептатриена. При более мягком фотолизе формируется «кинетический» циклогептатриен **32**, тогда как термолиз в кипящем ксилоле приводит к образованию изомерного ему циклогептатриена **33**, причём доказана возможность термической изомеризации **32** в **33**, то есть циклогептатриен **33** является «термодинамическим» продуктом реакции (схема 20).

Схема 20



В целом данный метод является достаточно надёжным для синтеза довольно большого числа циклогептатриенов. Вместе с тем есть два фактора, приводящие к тому, что набор заместителей при его использовании все-таки является довольно узким. Первый фактор связан с природой исходных соединений. Циклопентадиеноны довольно легко димеризуются и существует крайне ограниченное число циклопентадиенонов, которые можно выделить в чистом виде, причем почти все они содержат минимум два арильных заместителя. Раздимеризация димеров далеко не всегда протекает с высоким выходом, чаще всего она вообще не возможна. Циклопропены мало коммерчески доступны, синтез же их с желаемыми заместителями является непростой синтетической задачей из-за малой доступности исходных соединений и дороговизны катализаторов, а также ограничений по характеру заместителей для успешного протекания таких процессов, например, циклопропенирования.

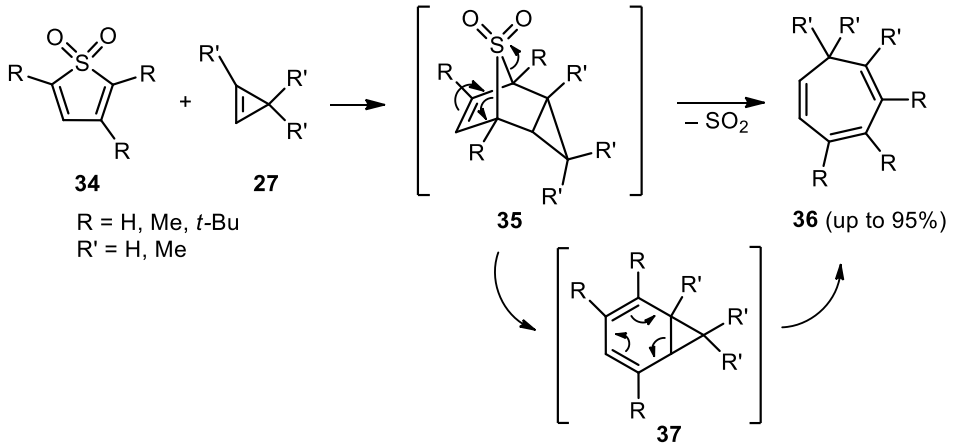
Второе ограничение связано с тем, что первой стадией данного процесса является реакция Дильса-Альдера с обращённой полярностью субстратов, которая подчиняется определенным электронным факторам не протекает при наличия электроноакцепторных заместителей при двойной связи циклопропена.

Тем не менее, к несомненному достоинству метода можно отнести то, что почти всегда в ходе реакции получается циклогептатриен с определенным положением заместителей и двойных связей, а не смесь изомеров. Кроме того, данная схема предсказуема и позволяет получать запланированные соединения.

2.2.2. Реакции циклопропенов с тиофендиоксидами

Тиофендиоксиды в целом реагируют как циклопентадиены. Например, при взаимодействии тиофендиоксидов **34** с циклопропенами **27** на первой стадии образуется трициклический аддукт **35**, который не удаётся зафиксировать даже при –60 °C, но который в ходе реакции дает соответствующий циклогептатриен **36** [22] (схема 21).

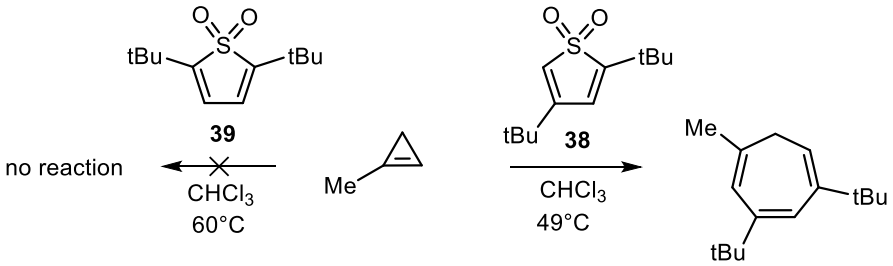
Схема 21



Предполагаемый в статье механизм перегруппировки аддукта **35** в циклогептатриен **36** основан на том, что элиминирование SO_2 приводит сначала к образованию норкарадиена **37**, что кажется не очевидным, учитывая ранее изученные закономерности декарбонилирования трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октен-8-онов. Тем более, что соединение **37** зафиксировано не было, поэтому данное утверждение является чисто умозрительным.

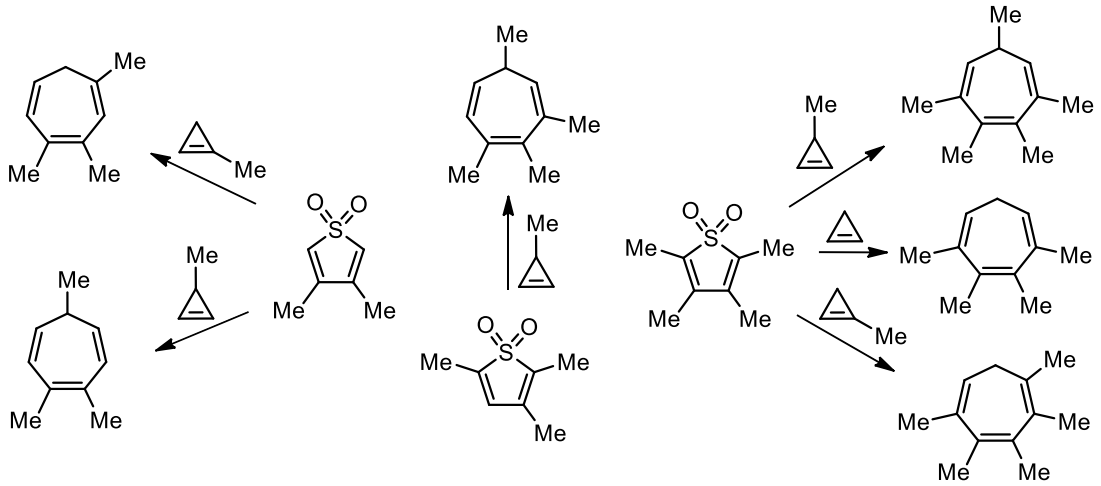
Реакция ожидаемо чувствительна к стерическим факторам, как и в случае циклопентадиенонов. Например, 1-метилциклопропен легко вступает в реакцию с соединением **38** при 50 °C, тогда как с соединением **39** не взаимодействует даже при продолжительном нагревании при 60 °C, хотя здесь явно не хватает данных для проведения реакции в более жестких условиях (схема 22).

Схема 22



А вот для синтеза полиалкилциклогептатриенов метод оказался достаточно удобным. Так, группа Окамото в упомянутой ранее работе [14], использовавшая данный подход с участием циклопропена, 1- или 3-метилциклопропенов, синтезировала некоторые из изомеров три-, тетра- и пентаметилциклогептатриенов, причем все в виде единственных изомеров (схема 23).

Схема 23

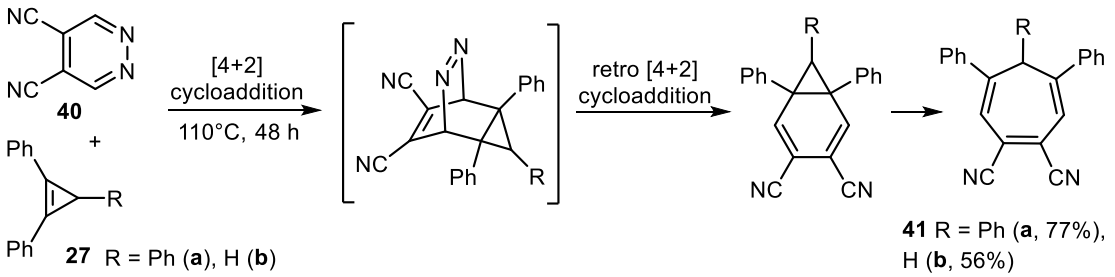


Тиофендиоксиды менее склонны к димеризации, чем циклопентадиеноны. При этом они еще и более доступны. Так, в отличие от циклопентадиенона, не получающегося из-за быстрой димеризации [23] даже в виде раствора, незамещённый тиофендиоксид может быть выделен в чистом виде при температуре ниже –40 °C [24]. Коммерческая доступность их сравнима с циклопентадиенонами, то есть весьма ограничена, а синтетическая доступность определяется заместителями в тиофеновом кольце. Алкилированные тиофены гладко окисляются широко распространенными окислителями, например, перекисью водорода, тогда как для окисления тиофенов с акцепторными группами нужна уже надтрифторуксусная кислота или даже HOF·MeCN, что делает их малодоступными [25].

2.2.3. Реакции циклопропенов с пиридазинами

Сами по себе пиридазины достаточно доступны и легко синтезируются, в том числе с электроноакцепторными заместителями. Но в литературе описаны лишь два примера синтеза циклогептатриенов из пиридазинов. Это взаимодействие дицианопиридазина **40** с трифенил- или 1,2-дифенилциклопропенами **27a,b,** протекающее в относительно мягких условиях, с приемлемыми выходами привело к образованию замещенных циклогептатриенов **41a,b** [26] (схема 24).

Схема 24

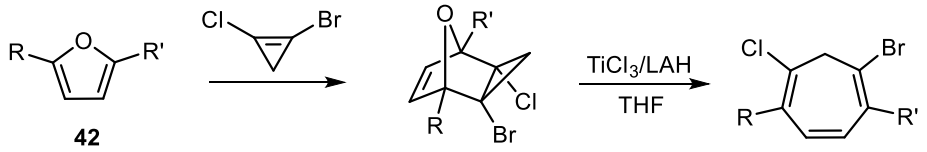


Причина заключается, скорее всего, в том, что пиридазины в реакциях [4+2]-циклоприсоединения являются малоактивными диенами, за исключением упомянутого дицианопиридазина **27** [27]**.** Поэтому это нельзя позиционировать как метод синтеза циклогептатриенов, а всего лишь как один из аспектов химии пиридазина **27.** Хотя в данном случае происходит достаточно редкое введение акцепторных заместителей в циклогептатриены, кроме того, реакция протекает региоселективно.

2.2.4. Реакции циклопропенов с фуранами

Фураны достаточно хорошо изучены и относительно доступны. В литературе описано несколько примеров взаимодействия циклопропенов с фуранами, приводящих к формированию циклогептатриенов, хотя химизм происходящих взаимодействий заметно отличается от синтезов с циклопентадиенонами. Например, образующиеся при взаимодействии 2-бром-1-хлорциклопропена с фуранами **42a–c** аддукты **43** при их последующей обработке алюмогидридом лития в присутствии соединений низковалентного титана, генерируемых *in situ,* дают соответствующие циклогептатриены **44a–c** с невысоким выходом (схема 25) [28].

Схема 25



42

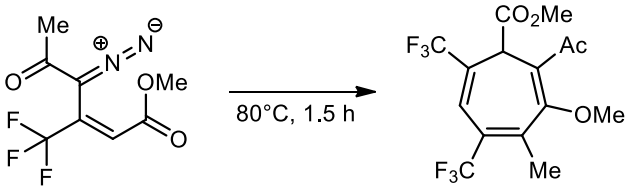
R = R' = H (**a**); Me (**b**);
R = H, R' = Me (**c**)

43 (**a**, 48%), (**b**, 60%), (**c**, (56%)

44a–c (~30%)

Очень интересное превращение обнаружила группа В. Николаева при исследовании реакционной способности винилдиазосоединений [29]. Неожиданно было обнаружено, что термическое дедиазотирование диазосоединения **45** способно приводить к образованию циклогептатриена **46** (схема 26).

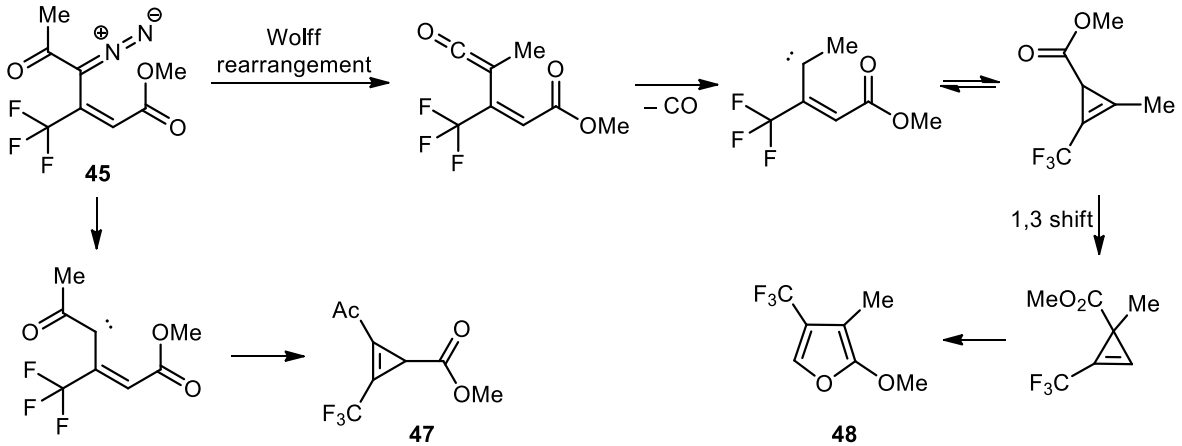
Схема 26



45 **46**

Авторы предлагают совершенно необычный механизм для данной реакции, основанный на изучении других реакций данного диазосоединения. Известно, что винилдиазоацетат **45** может дедиазотироваться с образованием циклопропена **46.** Также предполагается, что при термолизе возможно образование и фурана **47** (схема 27).

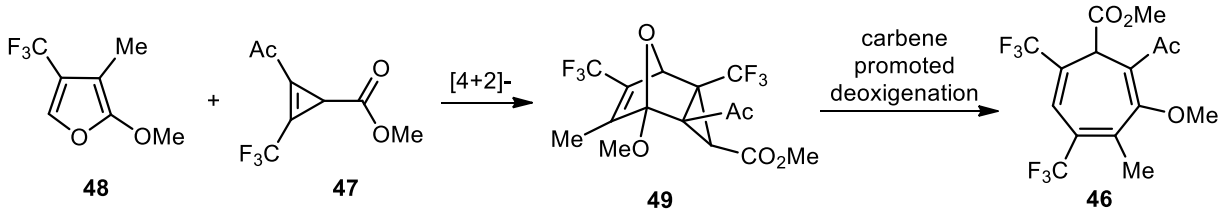
Схема 27



45 **47** **48**

Далее логично предположить, что образовавшиеся циклопропен **47** и фуран **48** вступают в реакцию Дильса-Альдера, давая трициклический аддукт **49** [30]. Дальнейшее элиминирование кислорода (схема 24) приводит к образованию циклогептатриена **46** (схема 28).

Схема 28

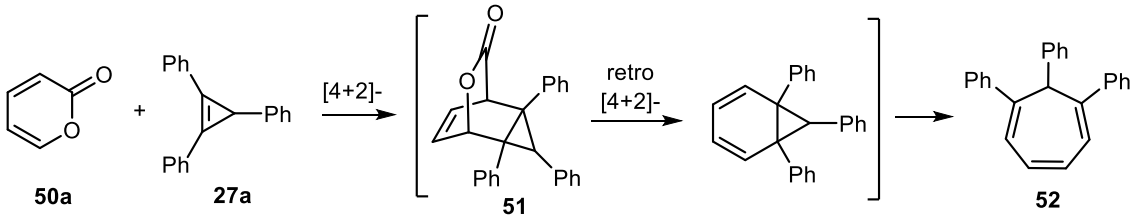


К сожалению, данный процесс не удалось распространить на другие использованные авторами субстраты, особенно с учетом того, что по характеру заместителей данный циклогептатриен представляется достаточно уникальным.

2.2.5. Реакции циклопропенов с α-пиранонами

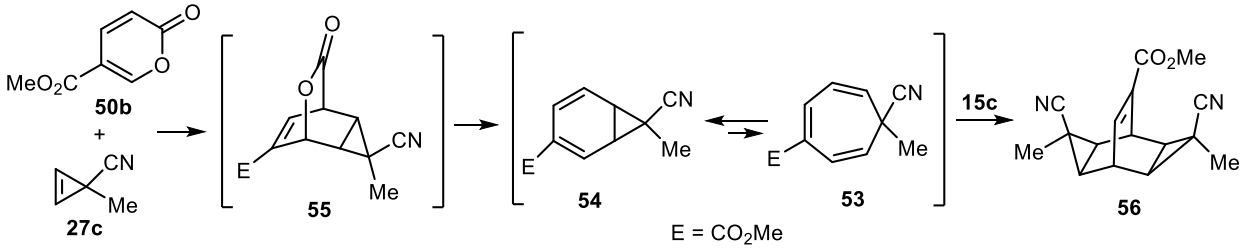
Среди частных методов синтеза циклогептатриенов имеет смысл упомянуть достаточно гладко протекающее взаимодействие циклопропенов с α-пиранонами. В целом, пираноны ведут себя схожим с пиридазинами образом, при этом они более реакционноспособны [31]. Так, нагревание трифенилциклопропена **27a** с незамещённым пирановом **50a** после отщепления CO_2 в условиях реакции приводит к образованию трифенилциклогептатриена **52e** [32] (схема 28).

Схема 28



Другой пример данной реакции – взаимодействие метилового эфира кумалиновой кислоты **50b** с метилциклопропенкарбонитрилом **27c**. К сожалению, при данном наборе заместителей равновесие в продуктах реакции смещено в сторону норкарадиена **54,** и он реагирует с молекулой циклопропена, приводя к образованию тетрациклического аддукта **56** и образования циклогептатриена **53** не наблюдается [33] (схема 29).

Схема 29



В целом следует отметить, что данный подход изучен слабо с учетом относительной доступности пиранонов, скорее всего, из-за куда меньшей доступности циклопропенов.

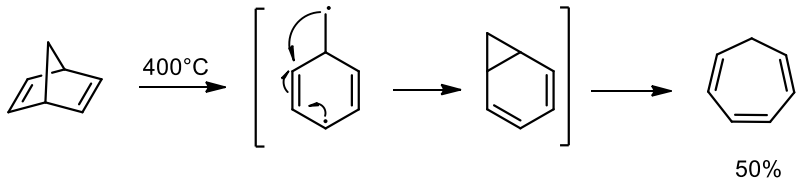
2.3. Реакции (5+2)-циклоприсоединения

На самом деле в данном разделе будут рассмотрены реакции изомеризации бициклогептадиенов в циклогептатриены, но поскольку для синтеза бициклогептадиенов по реакции (5+2)-циклоприсоединения в качестве одного из компонентов чаще всего используется циклопентадиен, то их можно рассматривать как реакции формального циклоприсоединения, приводящие к циклогептатриенам.

2.3.1. Перегруппировка норборнадиенов

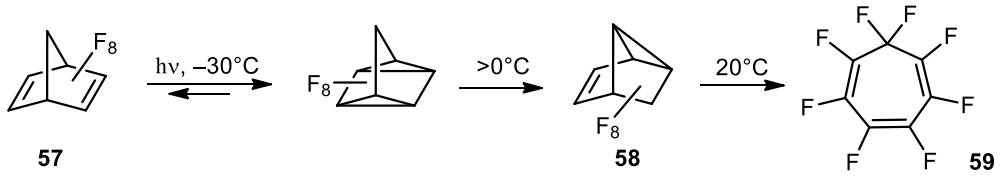
В промышленности данный метод синтеза незамещенного циклогептатриена является самым удобным**.** Норборнадиен, который получают циклоприсоединением к циклопентадиену ацетилена или винилхлорида с последующим дегидрохлорированием, подвергают пиролизу при 400 °С и получают тропилиден с выходом около 50%. Скорее всего процесс носит радикальный характер. После гомолитического разрыва одной из связей мостика, образуется бирадикал, который через промежуточное образование норкарадиена дает в конечном итоге циклогептатриен [34; 35](схема 30).

Схема 30



Альтернативным методом проведения подобного синтеза является фотолиз. Так, перфторнорборнадиен **57** подвергается фотолитической перегруппировке в ацетонитриле при –30 °С с промежуточным образованием перфторквадрициклана, что является достаточно типичным процессом. Далее при небольшом повышении температуры образовавшийся перфторквадрициклан изомеризуется в непредельное соединение **58**, которое при комнатной температуре превращается в октафтор-циклогептатриен **59** [36] (схема 31).

Схема 31



Заместители оказывают сильное влияние на скорость перегруппировки. Введение любых заместителей приводит к ее облегчению, причем донорные или акцепторные заместители влияют сильнее, чем обычные алкильные. Показателен ряд, приведенный на рисунке 3. Видно, что введение стабилизирующих радикалов в положения 1 и 7 влияют сильнее всего. Так, норборнадиен **60a,** имеющий только алкильные заместители, перегруппировавается при 272 °C [37]; фенилы в **60b** снижают температуру до 200 °C [38], а фенильные или метоксильные группы в голове моста снижают температуру изомеризации норборнадиенов **60c,d** уже до ~170 °C. Сочетание же донорных и акцепторных заместителей в норборнадиене **60e** имеет наибольший эффект, снижая температуру перегруппировки до 55 °C [39] (рис. 3).

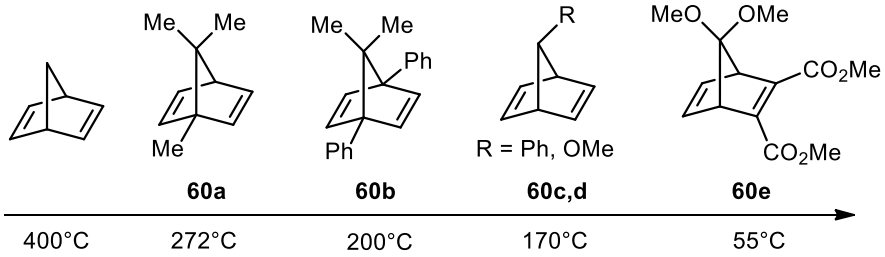
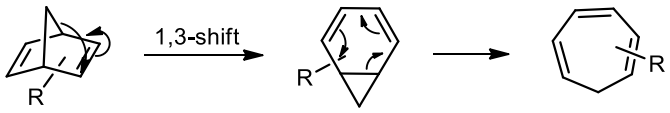


Рисунок 3. Условия перегруппировки в ряду замещенных норборнадиенов.

Позднее был предложен вариант протекания данной перегрупировки в мягких условиях через 1,3-сигматропный сдвиг, также через первоначальное образование норкарадиенов, с последующим раскрытием в циклогептатриены [40](схема 32).

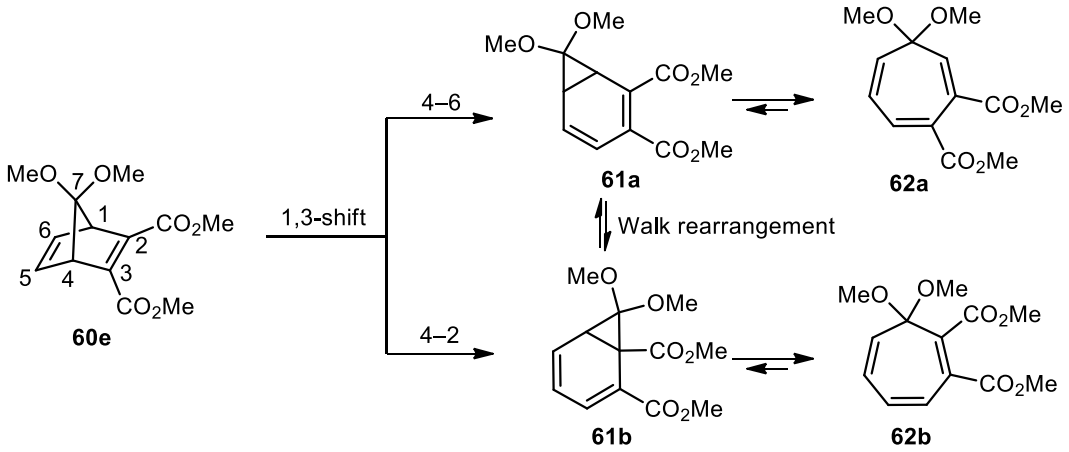
Схема 32



С этой стороны интересно рассмотреть перегруппировку норборнадиена **60e**. Первоначально ожидаемо происходят два конкурирующих [1,3]-сдвига, 4–2 и 4–6. Образующиеся в результате норкарадиены **61a** и **61b** перегруппировываются в циклогептатриены **62a** и **62b**. Но затем в условиях реакции в результате

«шагающей» перегруппировки (walk rearrangement) циклогептатриен **62b** количественно перегруппировывается в циклогептатриен **62a** [39] (схема 33).

Схема 33

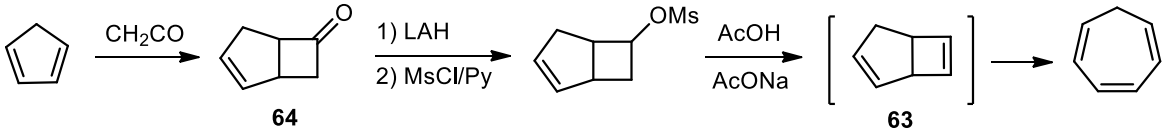


Опять же из-за слабой предсказуемости результатов высоко температурных перегруппировок и вытекающей из этого несистемности, данный подход вряд ли можно считать подходящим методом. Тем не менее, для ограниченного числа циклогептатриенов он представляется вполне высокоэффективным.

2.3.2. Перегруппировка бицикло[3,2,0]гептадиенов

В 1954 г. [41] на основе циклопентадиена был предложен еще один метод синтеза тропилидена, подразумевающий перегруппировку образующегося на конечной стадии *in situ* бицикло[3,2,0]гептадиена **63**. Четырехстадийный процесс состоял из реакции циклопентадиена с кетеном с образованием [2+2]-циклоаддукта **64**, который восстанавливали алюмогидридом лития в бициклогептенол. Мезилирование мезилхлоридом в пиридине с последующим сольволизом в уксусной кислоте с добавлением ацетата натрия приводит к тропилидену с выходом 50% в расчете на кетон **64** (схема 34).

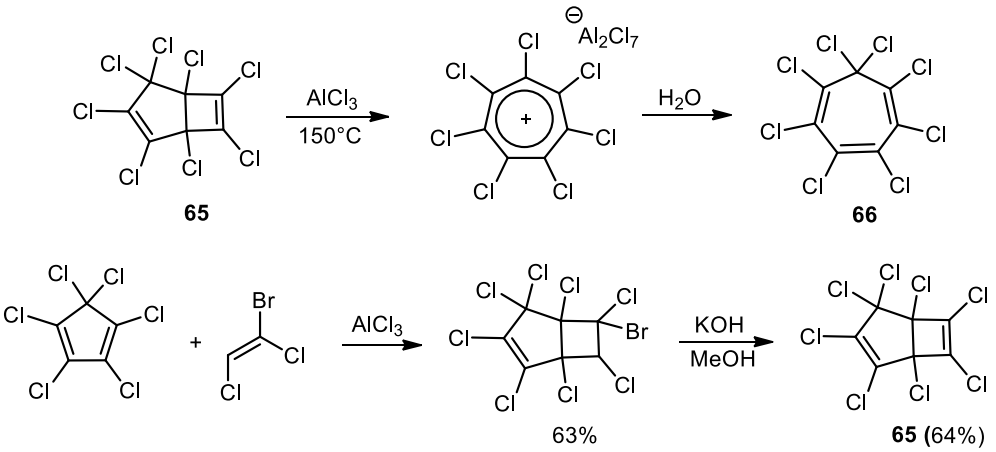
Схема 34



Опять же данный подход не удается трансформировать в метод, поскольку подобного рода процессы определяются природой заместителей. Одним из немногочисленных удачно реализованных синтезов по данной схеме можно рассматривать получение октахлорциклогептатриена **66** с выходом 80% [42] из

октахлорбицикло[3.2.0]гепта-2,6-диена **65**, который, в свою очередь, получается в результате двухстадийного синтеза из доступных перхлорциклопентадиена и бромдихлорэтилена [43] (схема 35).

Схема 35

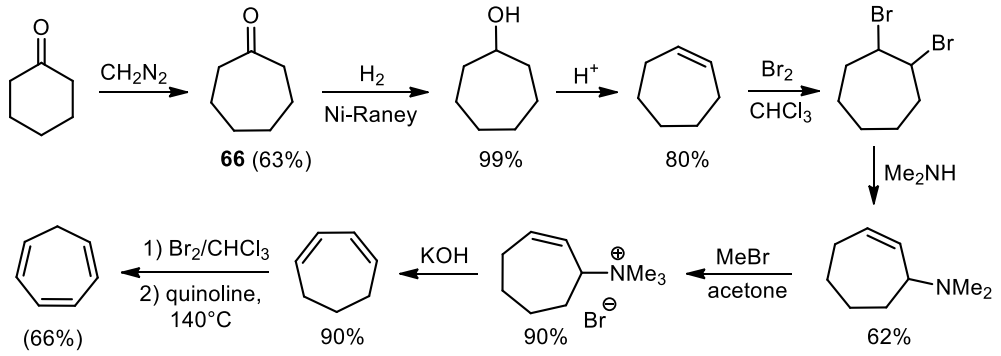


Практически бесполезным данную схему делает то, что исходные бицикло[3.2.0]гептадиены менее доступны, чем целевые продукты, а направление процесса заранее плохо предсказуемо.

2.4. Классический «линейный» синтез

С точки зрения использования классических методов к планированию синтеза семичленных циклов можно упомянуть разработанный в 1938 г. в рамках изучения реакции расширения цикла циклических кетонов диазометаном получение препаративных количеств тропилидена для изучения его физико-химических свойств [44]. Процедура представляла собой классический «линейный» синтез, базирующийся на создание семичленного цикла **66** и его многостадийную модификацию, ведущую к целевому соединению из циклогексанона (схема 36).

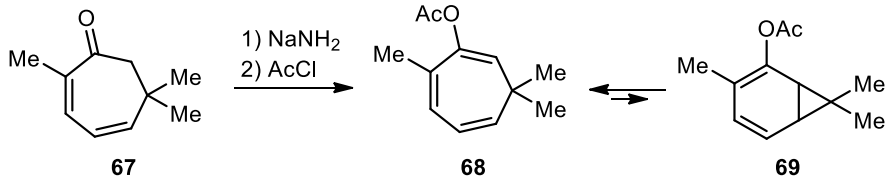
Схема 36



Такой подход является крайне затратным как по времени, так и материально и приводит к низким выходам целевого соединения из-за большого количества

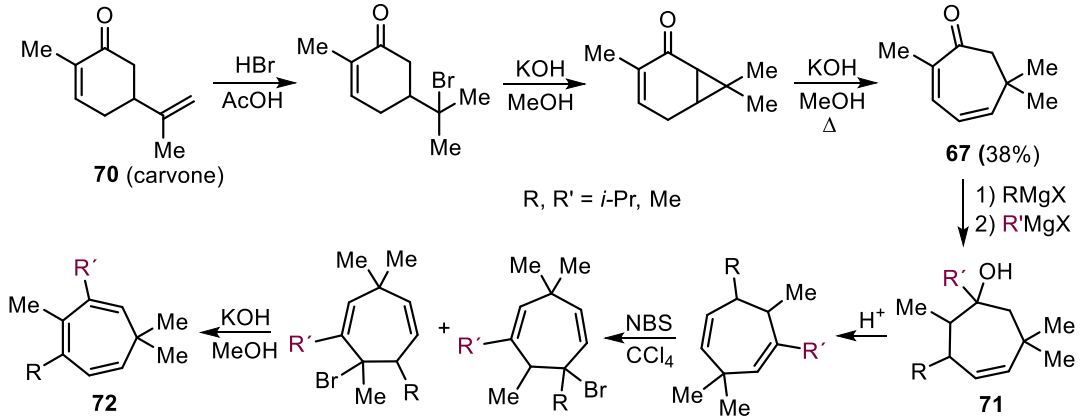
стадий, но в то же время он позволил наработать циклогептатриен в количестве нескольких десятков граммов. Классическим подходом можно также назвать синтез замещённых 7,7-диметилциклогептатриенов. В качестве исходных были использованы природные терпеноиды эукарвон **67** и карвон **70**. [45] В данном случае последовательно проводится ацилирование депротонированного эукарвона **67,** что приводит к донорно-замещенному циклогептатриену **68**, находящемуся в равновесии с норкарадиеном **69** с преобладанием циклогептатриена **68** (схема 37).

Схема 37



На основе карвона **70**, реализован синтез серии пентазамещённых циклогептатриенов **72**. При этом карвон в три стадии превращают в эукарвон **67**, который затем подвергают двум модификациям, получая циклогептены **71,** которые затем еще в три стадии превращают в циклогептатриены **72** [46] (схема 38).

Схема 38



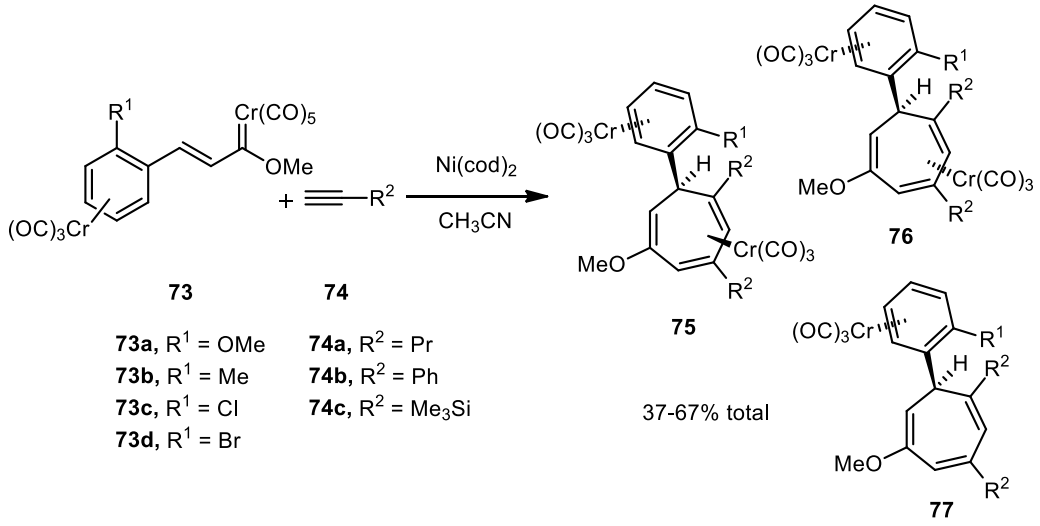
Жестким ограничением метода является доступность исходных соединений. В частности, схема синтеза не позволяет произвольно выбирать заместители R и R´, что налагает дополнительные ограничения и не позволяет, например, получать электронодефицитные циклогептатриены.

В целом, этот метод позволяет при наличии подходящих исходных соединений решать целевые задачи, но каждый раз требует индивидуального подхода при планировании стратегии синтеза.

2.5. Каскадный синтез: (3+2+2)-циклизация

Весьма интересным с концептуальной точки зрения представляется использование каскадного синтеза по схеме (3+2+2)-циклоприсоединения, так как потенциально он является весьма гибким из-за использования в качестве билдинг-блоков небольших молекул, что разнообразит набор заместителей. В работе Камикавы с соавторами [47] в качестве трехатомного блока используются Фишеровские карбеновые комплексы хрома **73**, а в качестве C_2 компонента алкины **74** (схема 39). При этом образующиеся арилциклогептатриены **75–77** имеют различную координацию трикарбонилхрома относительно непредельных фрагментов молекулы.

Схема 39



В другой работе [48] использованы комплексы рутения и показана возможность использования в одной реакции двух разных ацетиленов, что расширяет синтетические возможности метода. В качестве исходного соединения в данном подходе используется аллильный комплекс рутения **78,** который либо сам, либо через образование комплекса **79** вводится в реакцию с ацетиленами, приводя к комплексам **80a–c** (схема 40).

Образующиеся комплексы могут быть окислены иодом с получением циклогептатриенов, хотя эта часть работы выполнена достаточно фрагментарно (схема 41). Крупным недостатком данного подхода является использование стехиометрических количеств металлокомплекса. По сути, это не метод синтеза циклогептатриенов, а метод получения их металлокомплексов.

Схема 40

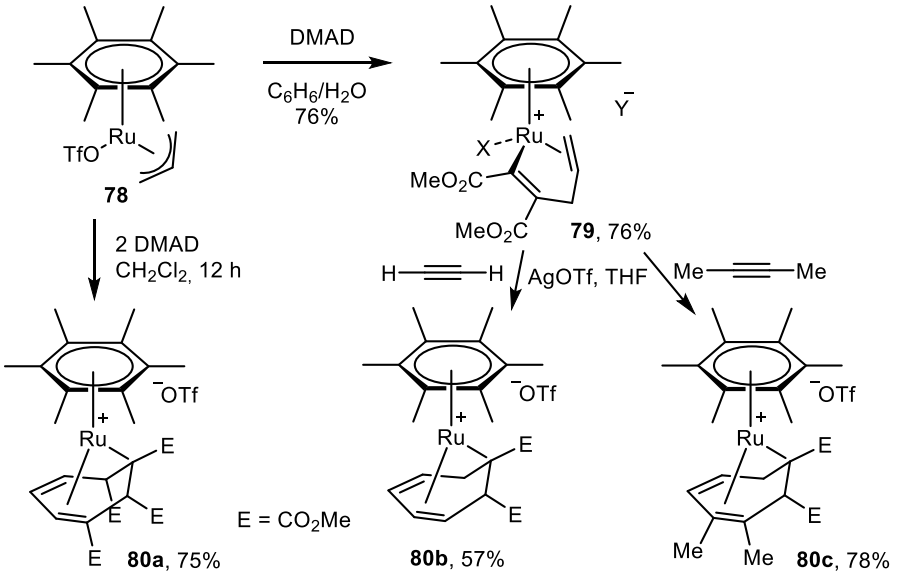
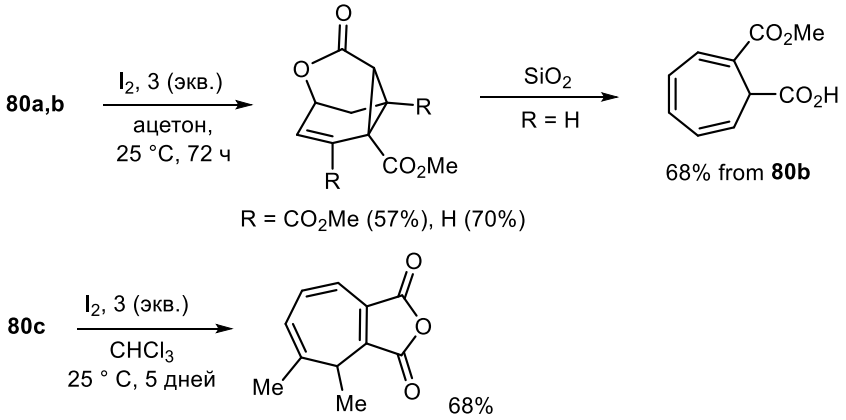
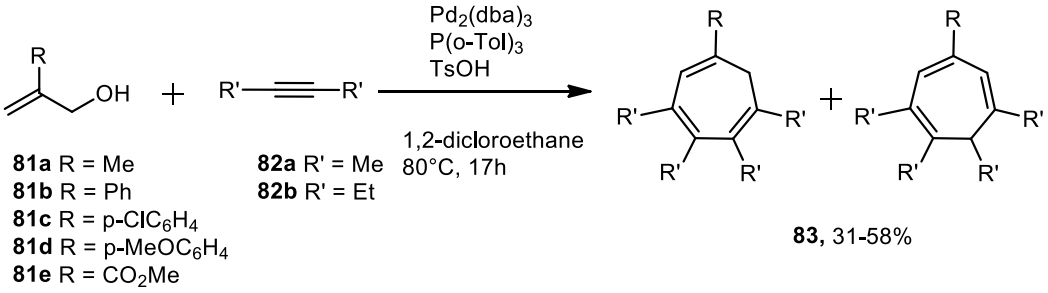


Схема 41



Этого недостатка лишен описанный Цукадой с соавторами синтез с использованием каталитических количеств $Pd_2(dba)_3$ [49]. В качестве C_3 компонента в данном подходе используются доступные аллиловые спирты **81**, а в качестве C_2 — диалкилацетилены **82** (схема 42).

Схема 42



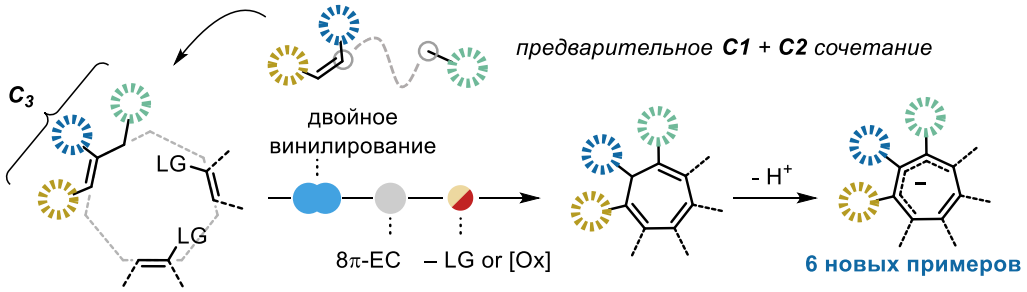
Замещенные циклогептатриены получаются в виде смеси двух изомеров. К сожалению, данный подход пока слабо изучен и непонятно, насколько он

универсален. Да и использование металлокомплексов также не повышает его синтетическую ценность.

Основным преимуществом каскадного синтеза является возможность построения сложных молекул из простых и доступных исходных в одну реакционную стадию. К сожалению, применительно к синтезу электроно-дефицитных циклогептатриенов по схеме (1+2+2+2)-циклизации нам удалось синтезировать только ГМЦГ.

В нашей лаборатории в 2023 г. предложили [50] использовать предварительное расширение нуклеофильного блока в используемой нами каскадной схеме (1+2+2+2)-циклизации до фрагмента C_3. Это позволило более точно настроить его кислотность и, следовательно, анион-стабилизирующие свойства пропенового фрагмента, тем самым улучшив эффективность каскадной реакции по схеме использования C_3 + 2 C_2 блоков, сделав доступными новые заместители в семичленном цикле (схема 43).

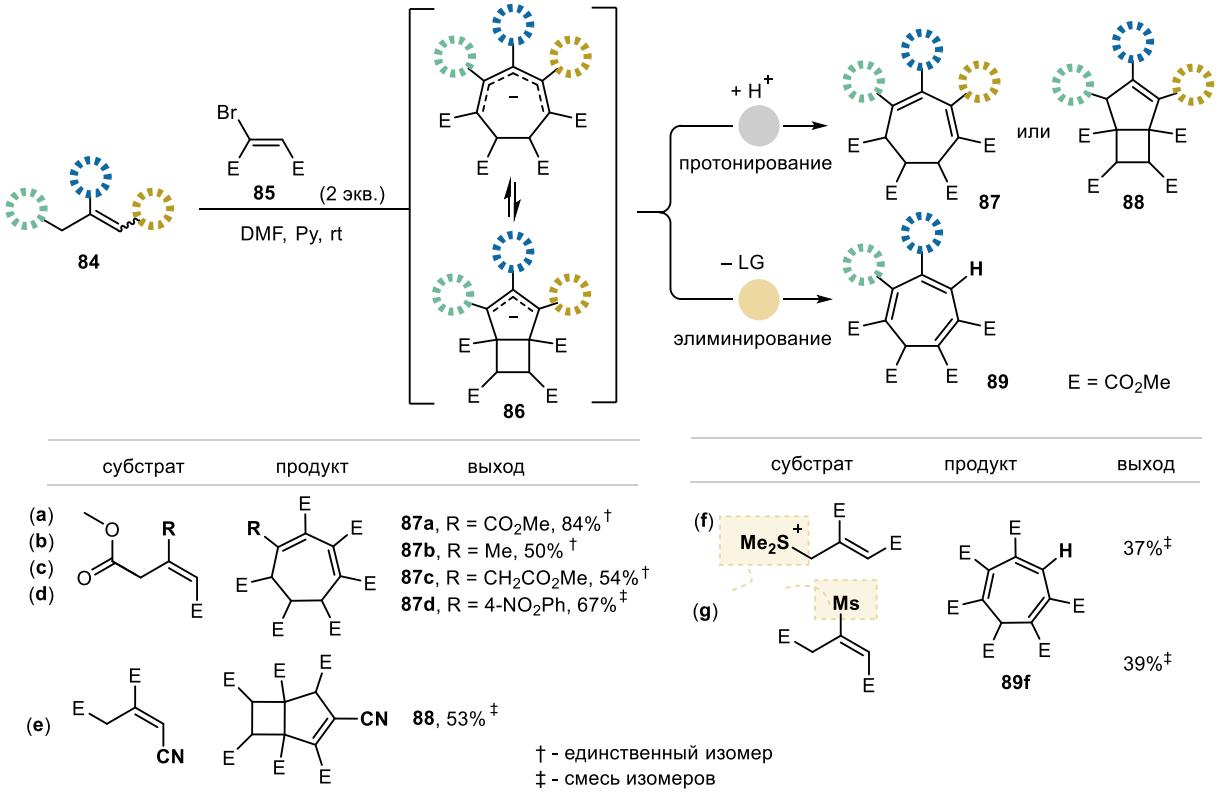
Схема 43



Сначала была исследована каскадная реакция триметилаконитата **84a** с диметилброммалеатом **85** в смеси пиридин/ДМФА, что позволило получить циклогептадиен **87a** с выходом 84%. Позднее в реакцию был успешно введен ряд аллильных СН-кислот, несущих три заместителя, включая сульфоний, сульфонил, нитрил, алкил и электронодефицитные арильные заместители (схема 44). Реакция протекает через промежуточное образование циклогептадиенильного аниона **86**, находящегося в равновесии с бициклическим анионом. Дальнейшее их протонирование или отщепление уходящей группы приводит к продуктам **87–89**. Субстраты с алкильными и арильными заместителями в среднем положении **84b–d** пропенового фрагмента дают циклогептадиеновые продукты **87b–d**, аналогичные образующимся из триметилаконитата. И наоборот, в случае пропена с цианогруппой **84e** в равновесной смеси анионов преобладает бицикло-

гептенильный анион, при протонировании которого образуется бициклогептен **88**. Конечная стадия каскадной последовательности меняется на элиминирование, когда пропены содержат уходящую группу, образующую новый циклогептатриен **89f** из сульфоний- и сульфонилзамещенных пропиленов **84f,g**. Таким образом, новый подход, включающий использование C_3 + 2 C_2 фрагментов обладает более широким набором функциональных возможностей и позволяет вводить различные заместители, недоступные по схеме (1+2+2+2)-циклизации.

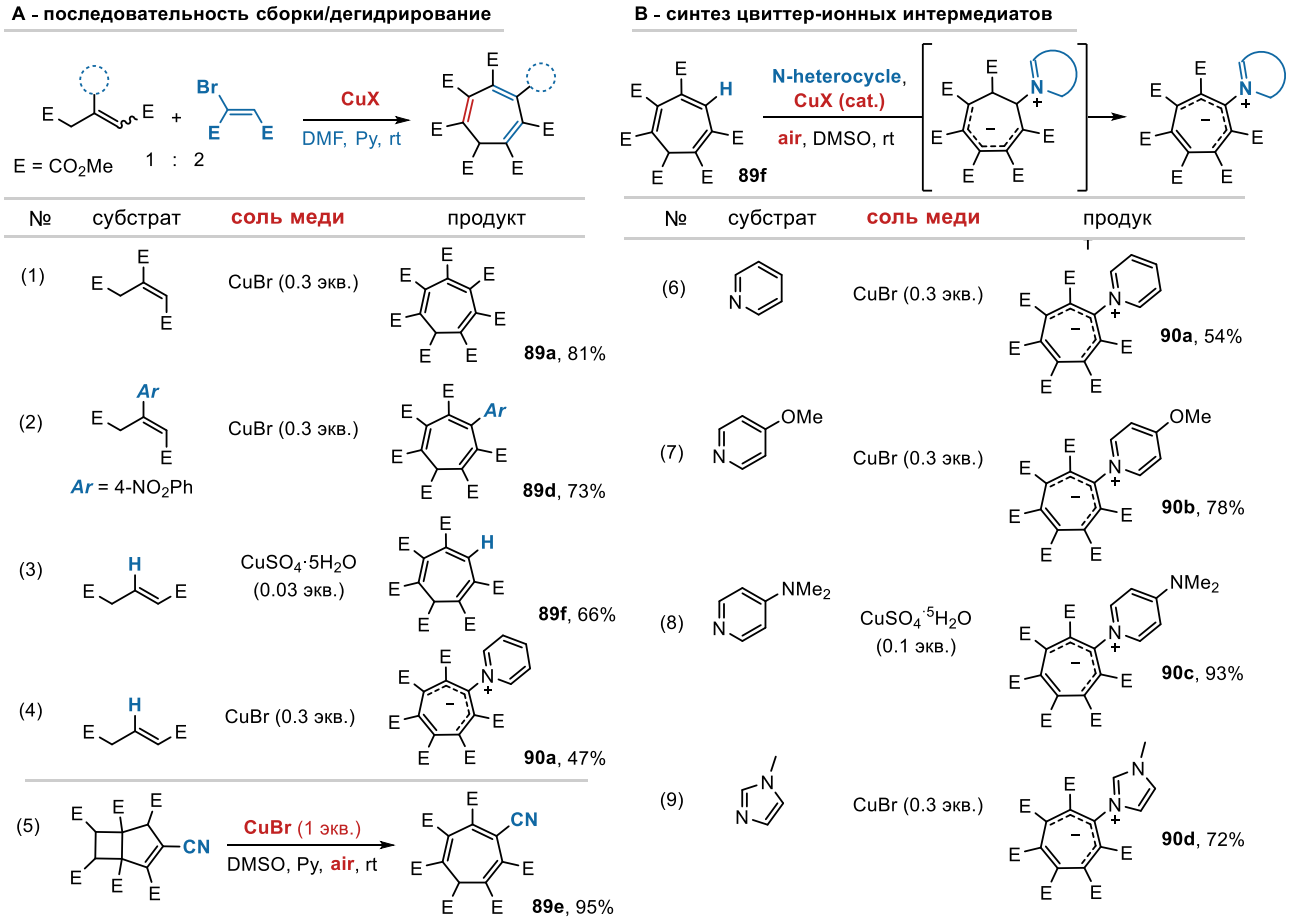
Схема 44



В дальнейшем нам удалось провести окисление части полученных циклогептадиенов и бициклогептена **88** до циклогептатриенов. Наибольшую эффективность показало окисление кислородом воздуха под действием солей меди. Причем данный процесс может быть реализован не только с выделенными соединениями, но и в варианте ‘one pot’. В большинстве случаев однократное добавление каталитического количества соли меди в реакционную смесь после завершения первоначальной каскадной последовательности приводило к достаточно высокой чистоте циклогептатриенов **89a,d** (схема 45). При окислении **88** наибольшая чистота продукта и скорость реакции достигались при окислении предварительно выделенных бициклогептенов на отдельной стадии синтеза большим количеством CuBr (1 экв.) на воздухе с образованием циклогептатриена

89e с выходом 95%. В то же время окисление субстратов, содержащих алкильные заместители, не дало желаемых продуктов. Крайне интересный факт был обнаружен при добавлении в каскадную реакцию образования **89f** каталитических количеств CuBr. Неожиданно был выделен новый цвиттер-ион **90a** (схема 45). Образование этого продукта путем формальной активации CH можно объяснить нуклеофильным присоединением пиридина по незамещенному положению семичленного цикла в **89f**, в результате чего образуется фрагмент циклогептадиенил-аниона, который, в свою очередь, подвергается окислительному дегидрированию. Тот же продукт был получен при взаимодействии выделенного циклогептатриена **89f** с пиридином в дегидрирующих условиях, что подтверждает предложенный механизм. Кроме того, этой реакции подверглись также несколько электронодонорных азотистых гетероциклов, образующих цвиттер-ионные циклогептатриены **90b–d** (схема 45). В случае реакций с электронодефицитными или стерически затрудненными гетероциклами образования цвиттер-ионов не наблюдается.

Схема 45

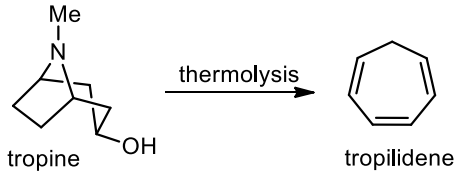


Таким образом, нашему научному коллективу удалось найти новый вариант синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, содержащих 6 и 7 электроно-акцепторных фрагментов, не требующий применения металлокомплексного катализа на стадии сборки семичленного цикла из доступных исходных соединений. При этом в данной схеме совершенно явно присутствуют возможности для расширения ее в дальнейшем.

2.6. Прочие методы получения циклогептатриенов

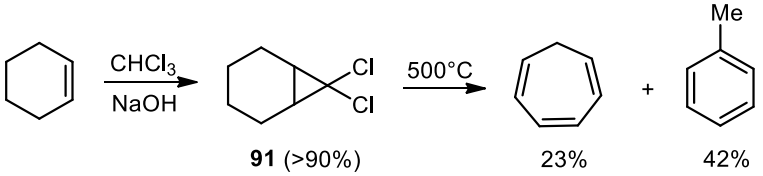
В данном разделе перечислены не рассмотренные выше методы получения циклогептатриенов, которые не являются системными и состоят из единичных примеров. Одним из них является термолиз тропина, который по понятным причинам имеет лишь историческую ценность; так как в 1881 г. А. Ладенбург [51] именно так впервые получил циклогептатриен, в результате чего появилось тривиальное название «тропилиден» (схема 46).

Схема 46



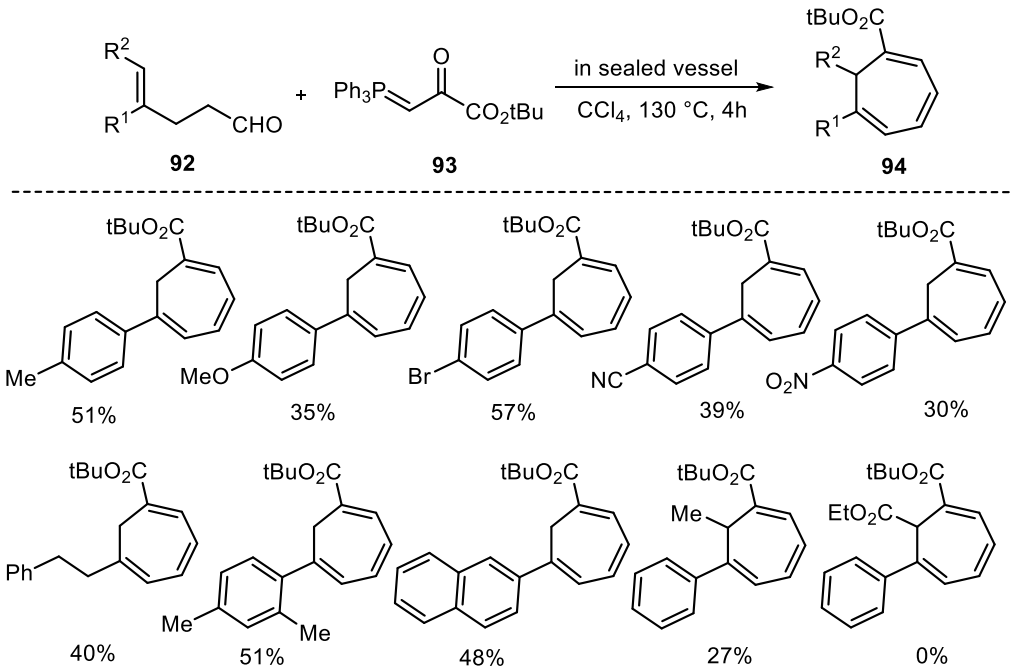
Еще один несистемный метод синтеза тропилидена был предложен Винбергом [52]. Примененный им пиролиз 7,7-дихлорноркарана **91** в проточном реакторе при 500 °C позволил получить циклогептатриен в смеси с толуолом. Выходы были весьма посредственными, однако надо учесть, что исходные соединения являются достаточно доступными, поскольку дихлорноркаран легко получается циклопропанированием циклогексена дихлоркарбеном в межфазных условиях (схема 47).

Схема 47



Также к неуниверсальным методам можно отнести описанную в 2021 г. реакцию гомоаллильного альдегида **92** с реагентом Виттига **93** [53] (схема 48).

Схема 48



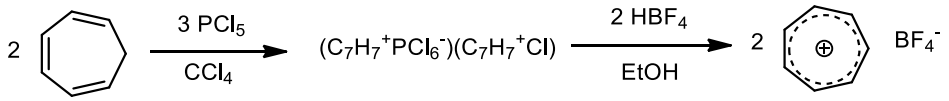
Теоретически, данный метод можно рассматривать как пример подхода к (C_5+C_2)-циклизации и он может обладать некоторым потенциалом для развития. Но, скорее всего, эта реакция узко специфична.

2.7. Использование тропилиевого катиона в синтезе замещенных циклогептатриенов

Последний достаточно простой и универсальный (при этом прогнозируемый) метод получения замещенных циклогептатриенов основан на введении заместителей через промежуточное образование устойчивых ароматических катионов тропилия. Существует три наиболее простых и общих способа синтеза катионов тропилия, работающих как на незамещенном циклогептатриене, так и на ряде его производных.

Первым является взаимодействие с пятихлористым фосфором [54] (схема 49).

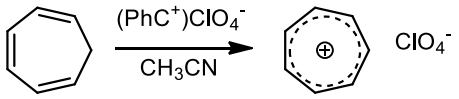
Схема 49



Данный метод хорошо работает на алкил- и арилзамещенных циклогептатриенах.

Вторым методом является отрыв гидрид-иона от циклогептатриена при помощи трифенилметильного катиона (например, [30]) (схема 50).

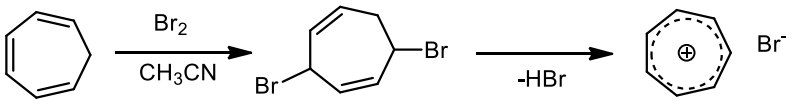
Схема 50



Метод также достаточно универсальный, работает на циклогептатриенах с рядом функциональных групп, но чувствителен к стерическим затруднениям.

Последний метод основан на том, что галогенпроизводные циклогептатриена представляют из себя соли тропилия с галоген-анионами (например, [55]) (схема 51).

Схема 51

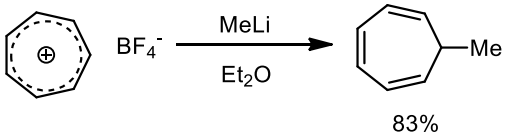


Основными реакциями, протекающими с сохранением семичленного цикла и приводящие к замещенным циклогептатриенам, являются реакции с разнообразными нуклеофилами.

2.7.1. Реакции с *C*-нуклеофилами

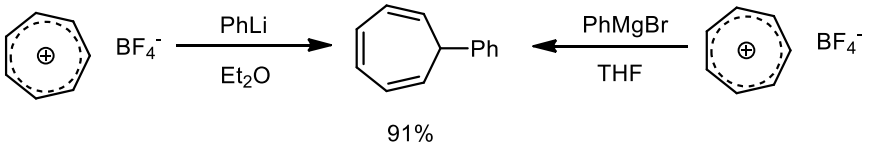
Соли тропилия легко вступают в реакции с металлоорганическими соединениями. Так, при реакции борфторида тропилия с метиллитием получается метилциклогептатриен в виде единственного изомера [56] (схема 52).

Схема 52



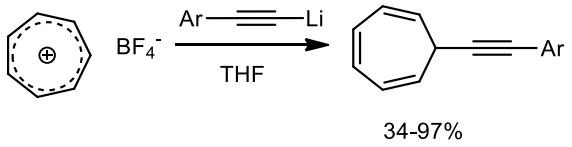
Для введения фенильного заместителя можно использовать как фениллитий [57], так и фенилмагний бромид [58] (схема 53).

Схема 53



Аналогичным образом протекает реакция между борфторидом тропилия и широким рядом (более 20 примеров) ацетиленидов лития, приводя к алкинилциклогептатриенам [59] (схема 54).

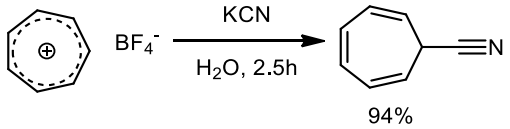
Схема 54



Полученные циклогептатриены в присутствии родиевых катализаторов отщепляют бензол и генерируют алкинилкарбены, которые перехватываются олефинами с образованием алкинилциклопропанов.

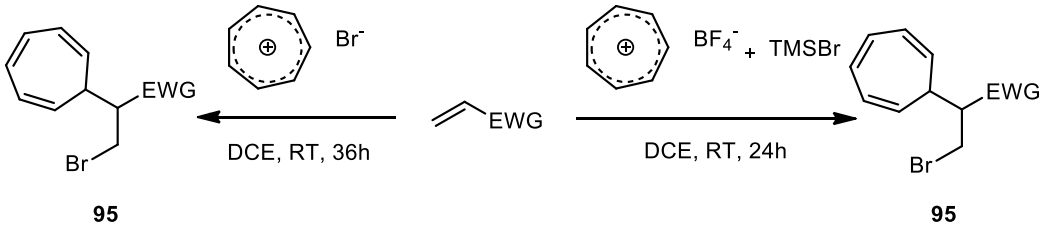
При взаимодействии катиона тропилия с цианид ионом продуктом реакции является цианоциклогептатриен [60] (схема 55).

Схема 55



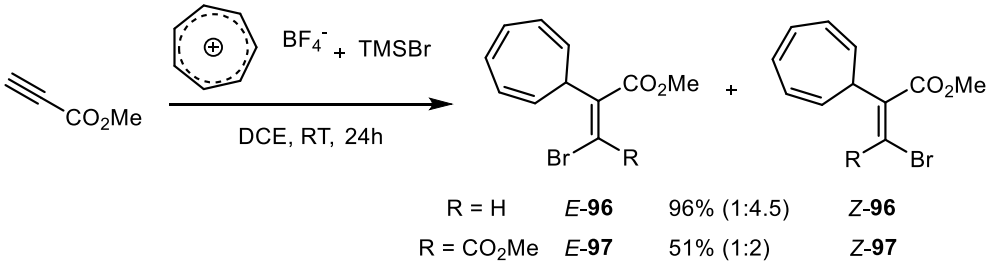
Также катион тропилия может быть использован как активный алкилирующий агент. Группа Нгуена [61] использовала его для присоединения к электронодефицитным олефинам, в качестве которых использовались эфиры и амиды акриловой кислоты, что с выходами 54–97% привело к циклогептатриенам **88** (схема 56).

Схема 56



Вместо акрилатов в качестве акцепторов Михаэля можно использовать эфиры ацетиленкарбоновых кислот (там же), что приводит к замещенным винил-циклогептатриенам **96** и **97** (схема 57).

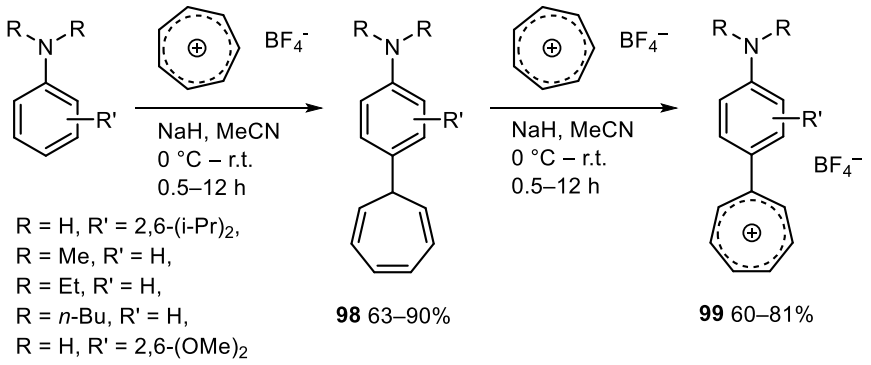
Схема 57



Реакция алкилирования замещенных анилинов была использована для синтеза

ряда pH/redox-зависимых, чувствительных к основаниям Льюиса и фторид-анионам красителей **99** [62] (схема 58).

Схема 58



2.7.2. Реакции с *N*- и *O*-нуклеофилами

Алкилирование алифатических аминов возможно напрямую [63] (схема 59) или путем использования метокситропилий-катиона [64] (схема 60).

Схема 59

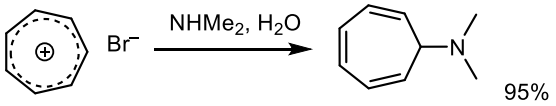
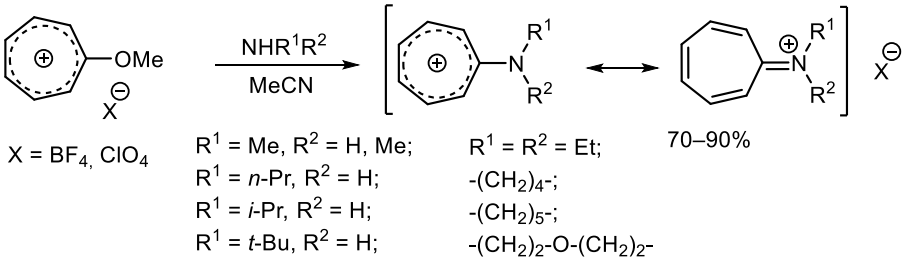
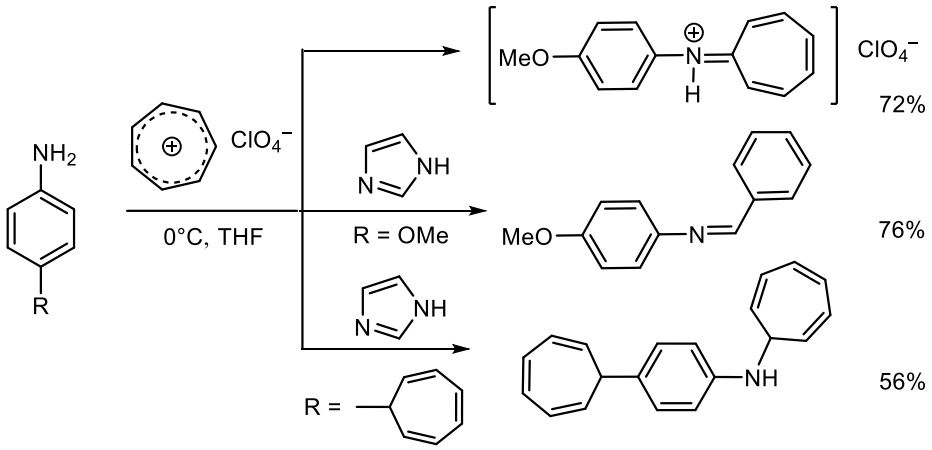


Схема 60



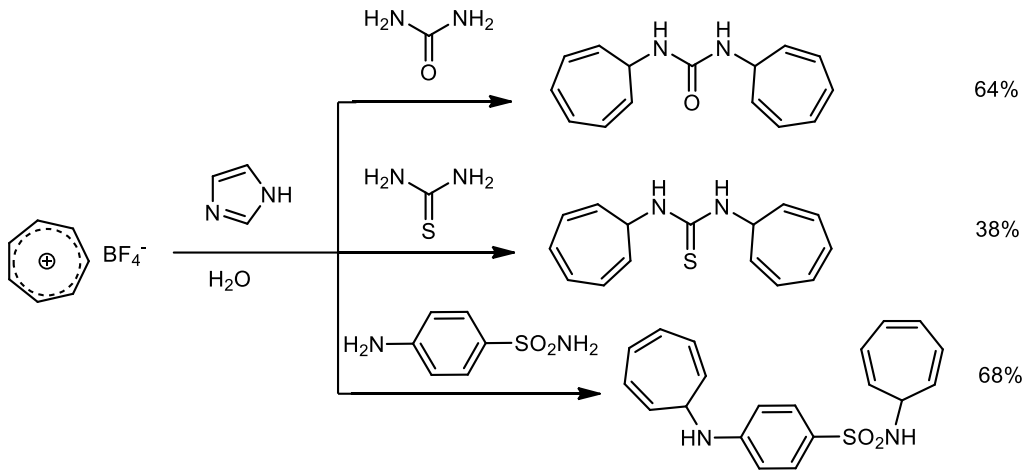
Аналогичная реакция может быть проведена с анилинами [65] (схема 61).

Схема 61



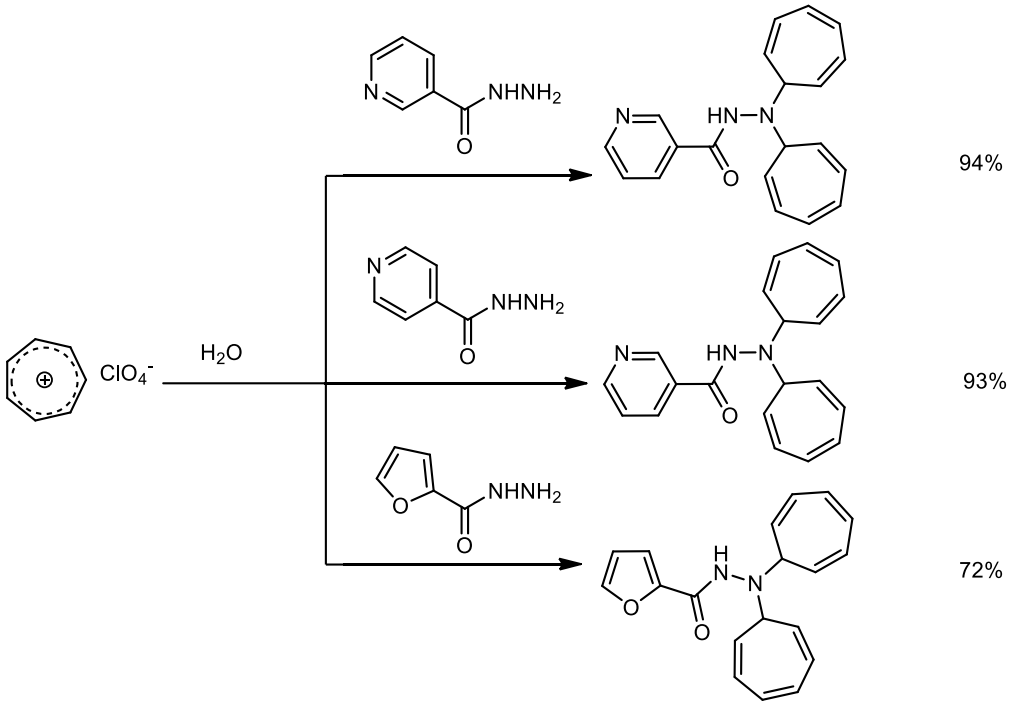
Тропилиевый катион весьма реакционноспособен и алкилирует даже не подвергающиеся алкилированию алкилгалогенидами напрямую атомы азота, например, амидные [66] (схема 62).

Схема 62



Аналогичная реакция происходит с гидразидами карбоновых кислот [67] (схема 63).

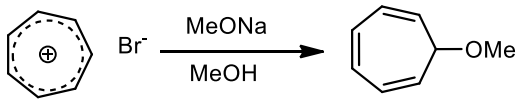
Схема 63



Реакции катионов тропилия со спиртами протекают в целом так же, как и с аминами, но алкокси- и, особенно, арилоксициклогептатриены значительно более лабильны.

Так, при взаимодействии бромида тропилия с метилатом натрия в метаноле Ноксом был получен бромид метокситропилия [55] (схема 64).

Схема 64



Из-за меньшей прочности связи C–O по сравнению со связью C–N катион тропилия может быть использован как органо-катализатор при синтезе соединений со связями C–O–C (например, [68], [69], [70]), при этом целевые соединения не содержат циклогептатриенового фрагмента и подробно рассматривать данные работы в этом обзоре нет смысла.

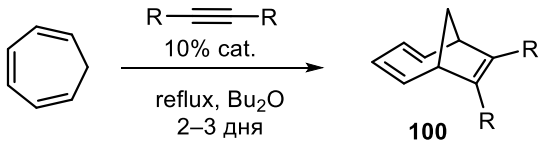
2.8. Использование циклогептатриенов в органическом синтезе

Наиболее системными и обширными применениями циклогептатриенов (в основном самого тропилидена) являются реакции циклоприсоединения и синтез металлокомплексов. Поскольку электроноакцепторные циклогептатриены в данные реакции не вступают, данная область будет рассмотрена вкратце.

2.8.1. Реакции циклоприсоединения

Тропилиден способен вступать в реакции как [4+2]-, так и [6+2]-циклоприсоединения. Рейнгольд и соавторы изучили взаимодействие тропилидена с ацетиленами по типу [6+2] циклоприсоединения, катализируемое карбонилами хрома или железа с образованием бицикла **100** [71] (схема 65).

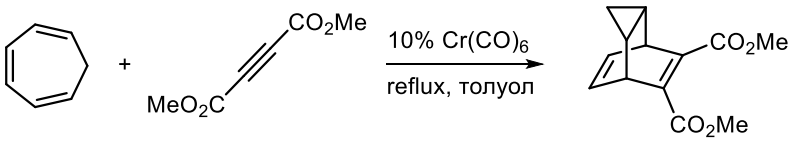
Схема 65



cat. = $Cr(CO)_6$ or $Fe_2(CO)_9$ R = TMS (65%), Et (47%), Me (81%)

Интересно, что при использовании ДМАД и замене растворителя на толуол происходит образование продукта [4+2]-циклоприсоединения **101** (схема 66).

Схема 66

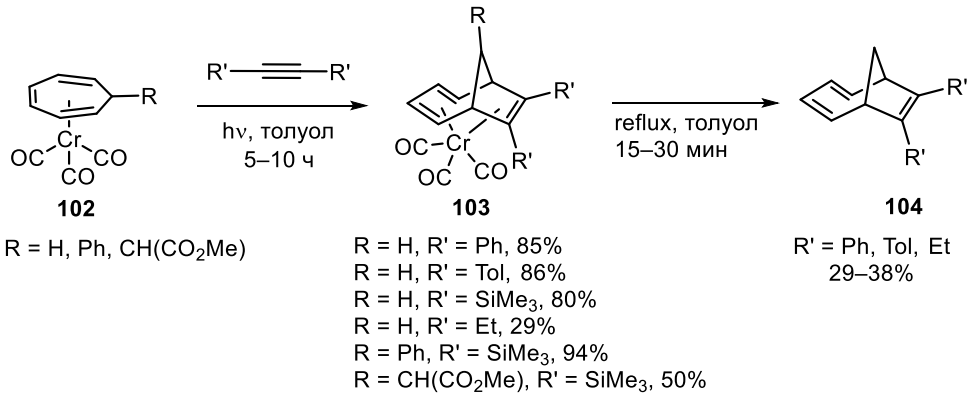


101 (40%)

В той же статье описано проведение реакции [6+2]-циклоприсоединения не в каталитическом варианте, а с использованием тропилиевых комплексов хрома **102**

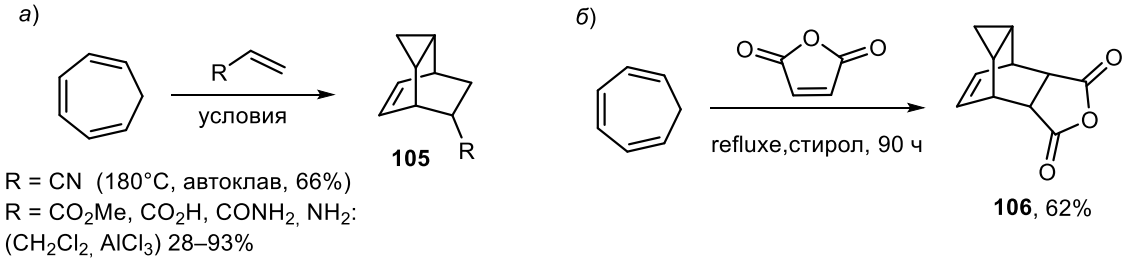
с образованием комплексов **103**, часть из которых была превращена в бициклические соединения **104** (схема 67).

Схема 67



Акрилаты также относительно легко реагируют с тропилиденом по схеме [4+2]-циклоприсоединения с образованием бициклов **105** [72] (схема 68, *а*).

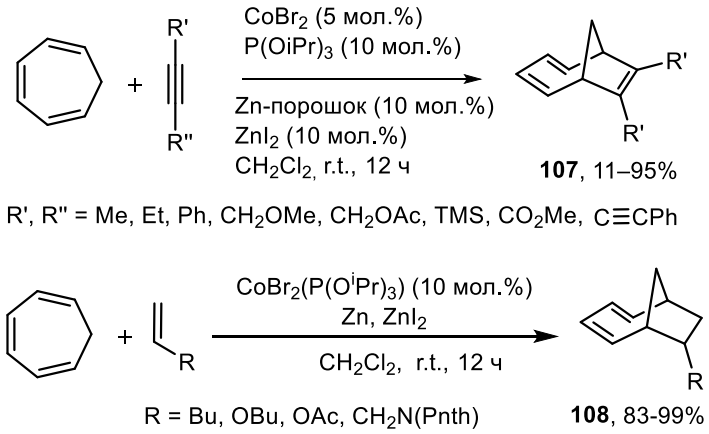
Схема 68



При простом кипячении в толуоле тропилиден реагирует с малеиновым ангидридом с образованием трициклического аддукта **106** [73] (схема 68, *б*).

Хилт с соавторами осуществили [6+2]-циклоприсоединение к тропилидену олефинов и ацетиленов с использованием кобальтовых катализаторов с получением бициклов **107** и **108** [74] (схема 69).

Схема 69



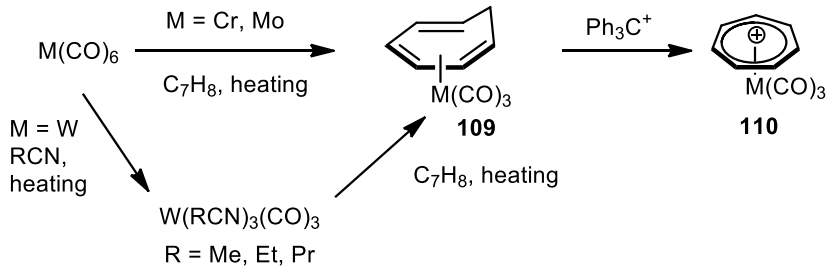
2.8.2. Синтез металлокомплексов

Как уже отмечалось, одной из важных областей синтетического использования соединений циклогептатриенового ряда является синтез металлокомплексов. К сожалению, все они относятся к π-комплексам циклогептатриена и тропилия, а поскольку электронодефицитные циклогептатриены не образуют устойчивых тропилиевых катионов, то и синтез комплексов упомянутого типа из них невозможен. Электронодефицитные циклогептатриеновые комплексы, по всей видимости, не образуются из-за стерических затруднений и низкой электронной плотности в кольце. Поэтому в данном разделе будет рассмотрено только ограниченное количество примеров.

По синтезу и свойствам циклогептатриеновых комплексов существует хороший обзор, в котором описаны основные схемы их синтеза [75].

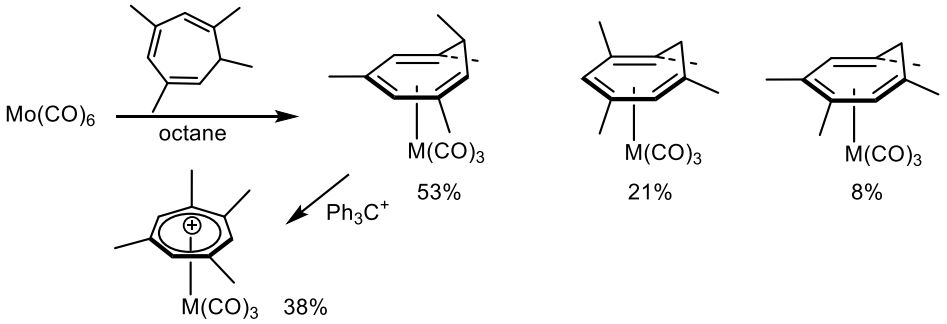
Существует три общих подхода к синтезу комплексов. Первый заключается в использовании карбонилов металлов. Традиционный метод получения комплексов циклогептатриена предполагает замещение карбонильных групп в гексакарбонилах металлов циклогептатриеновым лигандом. На карбонилах кобальта и молибдена этот способ работает напрямую, в случае вольфрама необходим предварительный синтез промежуточных нитрильных комплексов. Полученные комплексы легко трансформируются в циклогептатриенильные (схема 70).

Схема 70



Также этот способ применим к замещенным циклогептатриенам (схема 71).

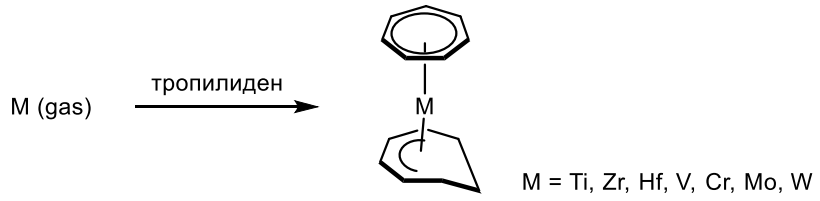
Схема 71



Аналогичные комплексы синтезированы для ванадия.

Второй подход основан на методе испарения металлов (MVS) (схема 72).

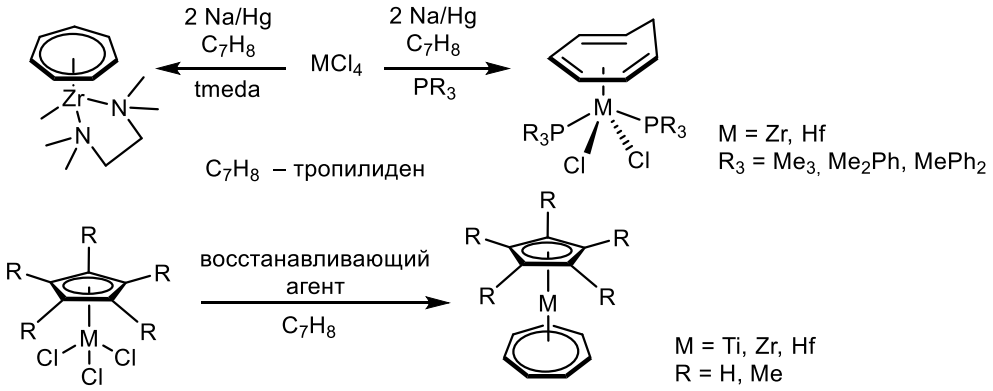
Схема 72



Источником атомов металла в данном методе может быть как использование паров, так и разложение/восстановление различных соединений металлов.

Третий метод связан с взаимодействием хлоридов металлов (схема 73).

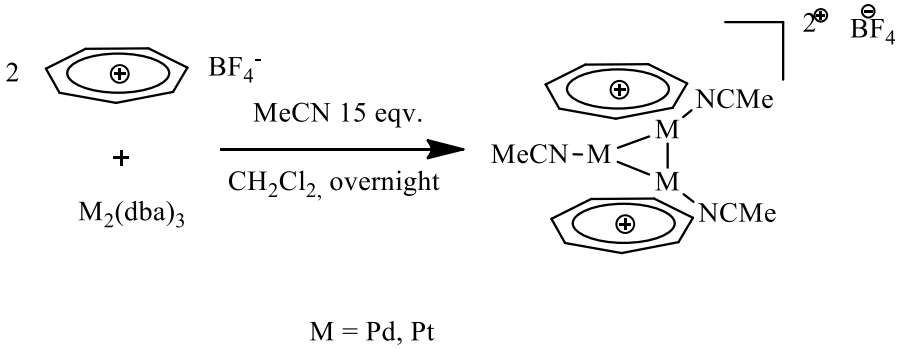
Схема 73



Синтезированные с помощью этих методов комплексы могут подвергаться перелигандированию с образованием других циклогептатриеновых комплексов.

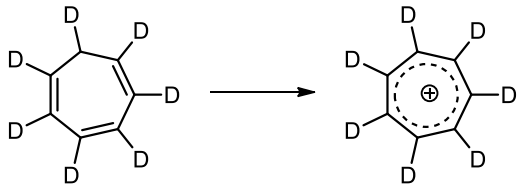
Описанные выше комплексы относятся к моноатомным по металлу. В последнее время бурно развивается область, связанная с синтезом металлокомплексов, в которых между двумя тропилиевыми лигандами находятся металлические кластеры. Наиболее исследованы синтез и свойства комплексов, в которых кластер состоит из трех атомов палладия или платины (или их сочетания) [76], [77] (схема 74).

Схема 74

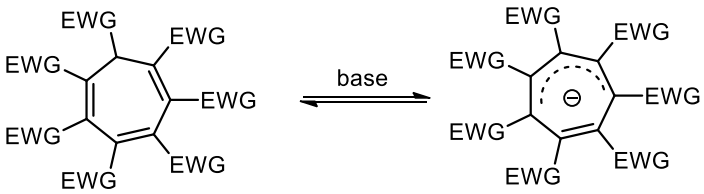


3. Электронодефицитные циклогептатриены: получение, свойства и использование в синтезе полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений (Обсуждение результатов)

В результате проведенных нами с 2008 г. исследований были разработаны методы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, изучены их строение и свойства, а также реакционная способность. Сравнение с описанными в литературе циклогептатриенами позволило выявить ряд ключевых отличий и определить их причины и некоторые критерии, позволяющие относить циклогептатриены к «электронодефицитным». В общем виде это можно сформулировать посредством образования катионных и анионных форм:



D = H, Alk, Ar, XAlk (X = O, N, S)



EWG = COOMe, CN, CF_3, COAlk, Hal

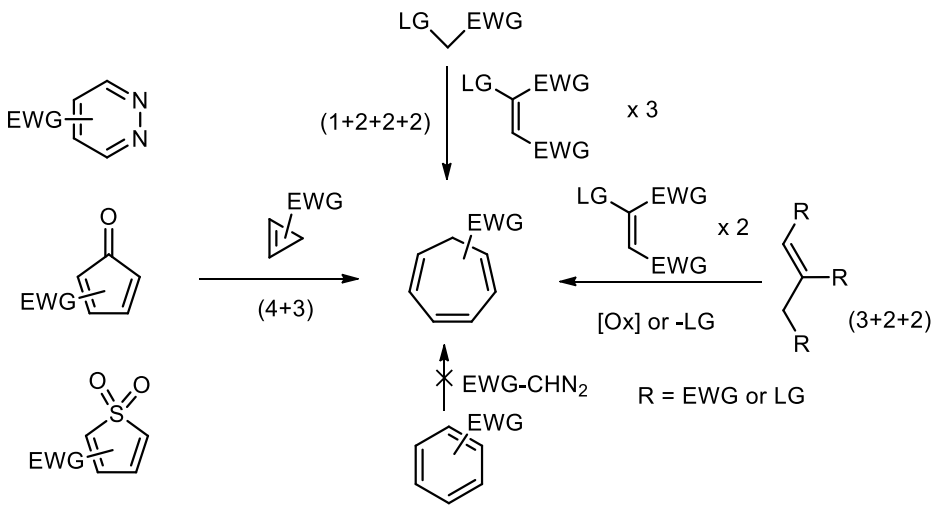
Синтезированные ранее циклогептатриены в подавляющей массе содержат в молекуле либо донорные, либо один, максимум два, электроноакцепторных заместителя. Все они способны к образованию стабильных, но высоко реакционноспособных ароматических катионов тропилия. Как было подробно изложено в литературном обзоре, сами циклогептатриены легко вступают в реакции циклоприсоединения, катионы тропилия реагируют с рядом нуклеофилов без затрагивания двойных связей и без перестройки семичленного цикла. Каскадных процессов при этом не наблюдается. Также циклогептатриены и катионы тропилия используются для синтеза π-комплексов переходных металлов.

Синтезированные нами электронодефицитные циклогептатриены принципиально отличаются от электронодонорных. Несколько забегая вперед, можно сказать, что для них ярко выражен комплекс свойств, который начинает проявляться при количестве электроноакцепторных заместителей более пяти и

основной причиной является то, что электронодефицитные циклогептатриены способны образовывать стабильные формально антиароматические анионы. Сами электронодефицитные циклогептатриены из-за стерических затруднений не вступают в реакции циклоприсоединения и вообще на сегодняшний момент для них нами обнаружены только реакции гидрирования и присоединение первичных аминов по Михаэлю. Анионы же обладают весьма разнообразной реакционной способностью. Как правило, реакции протекают по каскадному механизму и часто претерпевают перестройку семичленного цикла, причем в большинстве случаев регио- и стереоселективно, приводя к карбо- и гетероциклам. При этом анионы способны реагировать не только с электрофилами, но и из-за наличия в молекуле электронодефицитных двойных связей с нуклеофилами, что делает их химию весьма разнообразной. Можно сказать, что проведенные исследования носят концептуальный характер, поскольку привлекли внимание к ранее не исследованной области химии циклогептатриенов и, помимо этого, вносят определенный вклад в развитие теории антиароматичности. Также нами получен ряд соединений с практически значимыми свойствами.

3.1. Синтез электронодефицитных циклогептатриенов

Как рассмотрено в литературном обзоре, существует три системных схемы синтеза циклогептатриенов. Модификация структуры циклогептатриенов для синтеза электронодефицитных циклогептатриенов не подходит и нами не рассматривалась при планировании. Реакция Бюхнера тоже не позволяет ввести более двух электроноакцепторных заместителей. Поэтому нам удалось использовать реакции циклоприсоединения и каскадные синтезы, которые в литературе описаны очень фрагментарно и не носят системного характера.



3.1.1. Каскадный синтез по типу (1+2+2+2)-циклизации

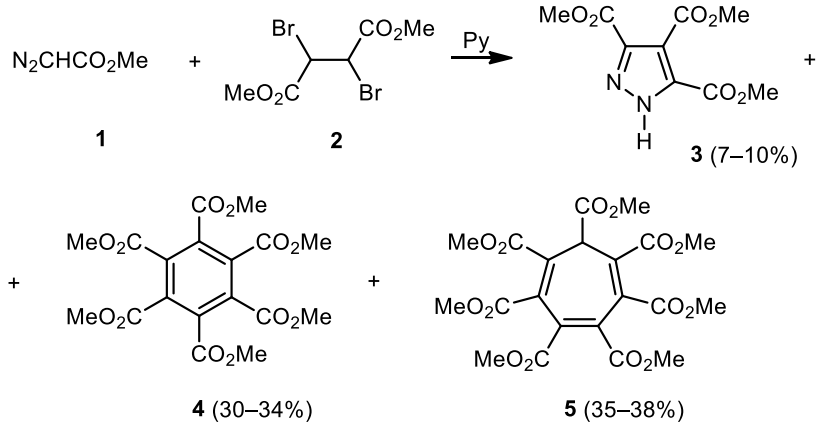
Ранее мы показали [78], [79], что диазоэфиры и диазокетоны способны вступать в реакцию с некоторыми илидами пиридиния, образуя ковалентную связь между атомом углерода илида и концевым атомом азота. Диазадиен, полученный первоначально после отщепления молекулы пиридина, в дальнейшем реагирует с илидом пиридиния с присоединением одного или двух илидных фрагментов к атомам углерода связей C=N, присоединенных к одной электроноакцепторной группе. Степень превращения определяется природой функциональных групп и наличием заместителей у атома углерода илида и завершается, как правило, образованием азагетероциклов – производных пиразола, пиридазина или тетрагидропиридазина. Тот факт, что первоначальное взаимодействие диазокарбонильного соединения с илидом пиридиния с последующим отщеплением пиридина не прекращалось на стадии образования азина, а последний легко вступал в реакцию еще с одной молекулой илида, побудил нас изучить поведение соединений, способных генерировать два илидных центра в молекуле. В качестве исходного вещества для этой цели использовали диметилдибромсукцинат как первого представителя возможного ряда, основанного на дикарбоновых кислотах. Но оказалось, что в данном случае образование диилида ожидаемо невозможно, зато реализуется другой более интересный каскадный процесс.

Первоначально [80] мы исследовали взаимодействие метилдиазоацетата **1** с диметилдибромсукцинатом **2** в пиридине. Реакционную смесь, содержащую трехкратный мольный избыток мезодибромсукцината **2**, перемешивали в течение 48–60 ч при комнатной температуре до исчезновения исходного дибромида. За это время

реакционная смесь становилась практически черной и из нее частично выпадал гидробромид пиридиния. Затем большую часть пиридина удаляли в вакууме и методом колоночной хроматографии на SiO_2 выделяли 3,4,5-триметокси-карбонилпиразол **3**, гексаметиловый эфир бензолгексакарбоновой кислоты **4** и ранее неизвестный гептаметиловый эфир циклогепта-1,3,5-триенгептакарбоновой кислоты (ГМЦГ, **5**), выход последнего составляет до 38% (схема 1).

Строение циклогептатриена **5** и положение заместителей в нем установлены по данным рентгеноструктурного анализа (подробно описано в разделе **3.2**) кристаллов, выделенных из раствора AcOEt при постепенной частичной замене растворителя на ТГФ, а также по спектрам ЯМР ^{1}H и ^{13}C.

Схема 1



Частичное образование пиразола **3** (7–10%), вероятно, происходит в результате 1,3-диполярного присоединения диазоацетата **1** к диметилброммалеату **6**. Последний образуется в качестве основного изомера при дегидробромировании исходного дибромсукцината **2** под действием пиридина аналогично действию триэтиламина (химический сдвиг для олефинового протона броммалеата **6** наблюдается при δ_H 6.50 м.д.). Образующийся при этом триметил-2-пиразолинтрикарбоксилат легко отщепляет HBr с образованием пиразола **3**.

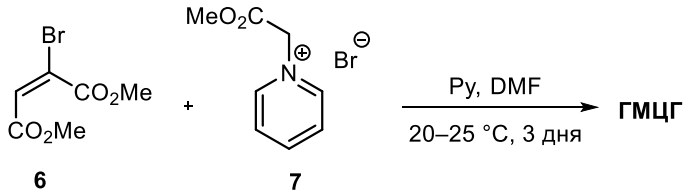
Интерпретация образования циклических продуктов **4** и **5** представляет собой более сложную задачу. Наиболее вероятной причиной их образования, на первый взгляд, мог быть каскадный процесс с участием трех молекул диметил-2-бутиндиоата (ДМАД). Известно, что это соединение способно давать бензолгексакарбоксилат **4** в присутствии металлокомплексных катализаторов, например соединений кобальта [81], а также вступать в последовательные реакции с активными СН-кислотами в присутствии пиридина, приводящие к линейным или

карбоциклическим аддуктам, построенным с участие двух-трех молекул ДМАД [82], [83]. Но, во-первых, образование этого соединения в использованных мягких условиях реакции трудно представить и, во-вторых, мы показали, что соединения **4** и **5** не обнаружены в реакционной смеси при использовании ДМАД вместо дибромсукцината **2**. Таким образом, на тот момент точного механизма образования ГМЦГ нам установить не удалось.

Позднее [84] нами были проведены дополнительные исследования, которые позволили как уточнить механизм образования ГМЦГ, так и разработать новую методику синтеза, базирующуюся на более простых исходных соединениях, с простым и удобным методом выделения и более высоким выходом (до 51%).

Метилдиазоацетат, как оказалось, в условиях реакции разлагается HBr до метилбромацетата, который, в свою очередь, в присутствии пиридина образует *N*-(метоксикарбонилметил)пиридинийбромид **7**, который в присутствии пиридина вступает в каскадную реакцию с броммалеатом **6**, приводящую к образованию ГМЦГ (схема 2).

Схема 2



Мы провели несколько экспериментов по оптимизации, варьируя растворитель и его количество, а также количество пиридина. Таким образом, нами установлено, что наиболее эффективными условиями являются использование ДМФА в качестве растворителя и мольное соотношение компонентов **1**, **3**, Py и ДМФА 3 : 1 : 3.5 : 7, соответственно. В этих условиях выход ГМЦГ составляет 50–51%. В тех же условиях выход ГМЦГ снижается почти на 10% при использовании в качестве растворителя ДМСО и на 30% при использовании ацетонитрила или метанола (табл. 1). Во всех случаях присутствие пиридина является обязательным, однако использование пиридина в качестве растворителя снижает выход целевого соединения до 30%.

Таблица 1. Выход ГМЦГ в зависимости от условий реакции.

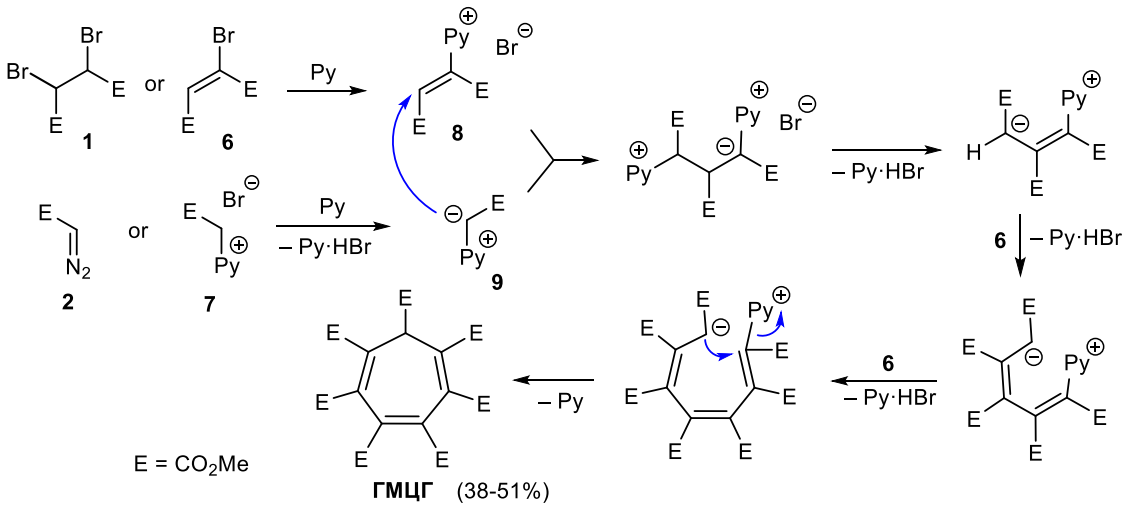
Растворитель	Мольное отношение **1** : **3** : Py : раств-тель	Метод выделения	Выход, %
DMF	3:1:3.5:3.5	A	50
DMF	3:1:3.5:7	A	51
DMF	3:1:7:7	B	40
DMF	3:1:12:9	B	18
–	3:1:10:0	B	30
DMSO	3:1:3.5:7	A	41
CH_3CN	3:1:3.5:9	B	32
CH_3OH	3:1:3.5:9	B	31

В случаях, когда выходы ГМЦГ относительно высоки (40–50%), его выделение представляет собой достаточно простой процесс, который осуществляется путем разбавления реакционной смеси водой и последующей фильтрации образовавшегося осадка. Полученное соединение окрашено в светло-фиолетовый цвет, но по спектрам ЯМР является достаточно чистым. При необходимости ГМЦГ может быть перекристаллизован из этилацетата. В первоначальном варианте требовалось хроматографическое разделение на силикагеле.

Следует отметить, что для получения ГМЦГ вместо броммалеата **6** можно использовать диметилдибромсукцинат **1**. В этом случае для полного связывания образующегося HBr необходимо использовать 6–7-кратный мольный избыток пиридина. С другой стороны, использование триэтиламина или карбоната калия, как правило, не приводит к образованию ГМЦГ, что указывает на то, что пиридин действует не только как основание, но и как катализатор в этой реакции.

В частности, пиридин играет ключевую роль в этом каскадном процессе, активируя оба исходных субстрата. Таким образом, реакция пиридина с броммалеатом **6** приводит к образованию винилпиридинийбромида **8**, который характеризуется более высокой электрофильностью двойной связи по сравнению с самим броммалеатом. Также пиридин как основание способен образовывать илид пиридиния **9** из соли пиридиния **7**, который действует как активный нуклеофил. В результате взаимодействия интермедиатов **8** и **9** и отщепления HBr образуется аллильный анион, присоединение к которому интермедиата **6** приводит к образованию сопряженного пентадиенильного аниона (схема 3).

Схема 3



Последующее присоединение еще одного диметилмалеатного фрагмента дает уже семиатомный интермедиат, который подвергается 8π-электроциклизации и отщеплению пиридина с образованием искомого продукта.

Образование интермедиата **8** в реакции пиридина с диметилброммалеатом **6**, а также гидробромида пиридиния в ДМФ или ДМСО подтверждено методом ЯМР спектра (рис. 1). Обработка пиридиниевой соли **7** раствором **8** в ДМФА приводит к образованию ГМЦГ с выходом 38%.

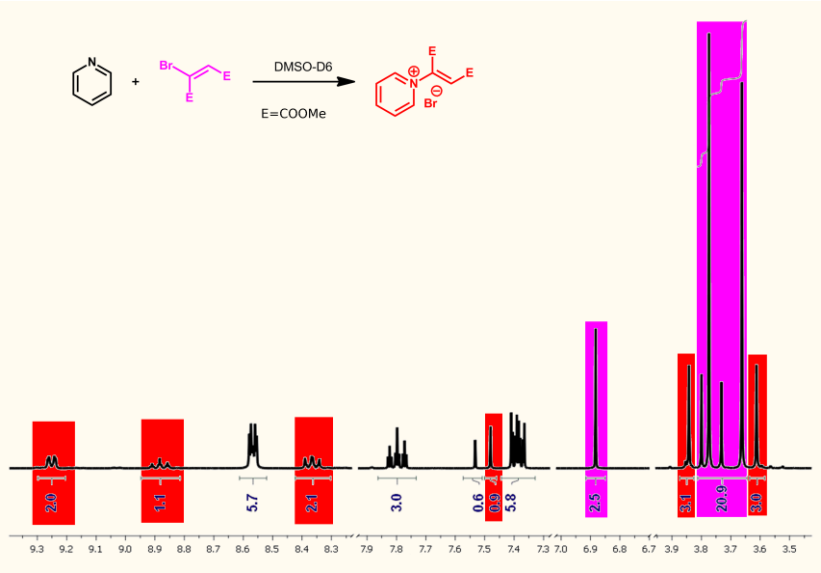
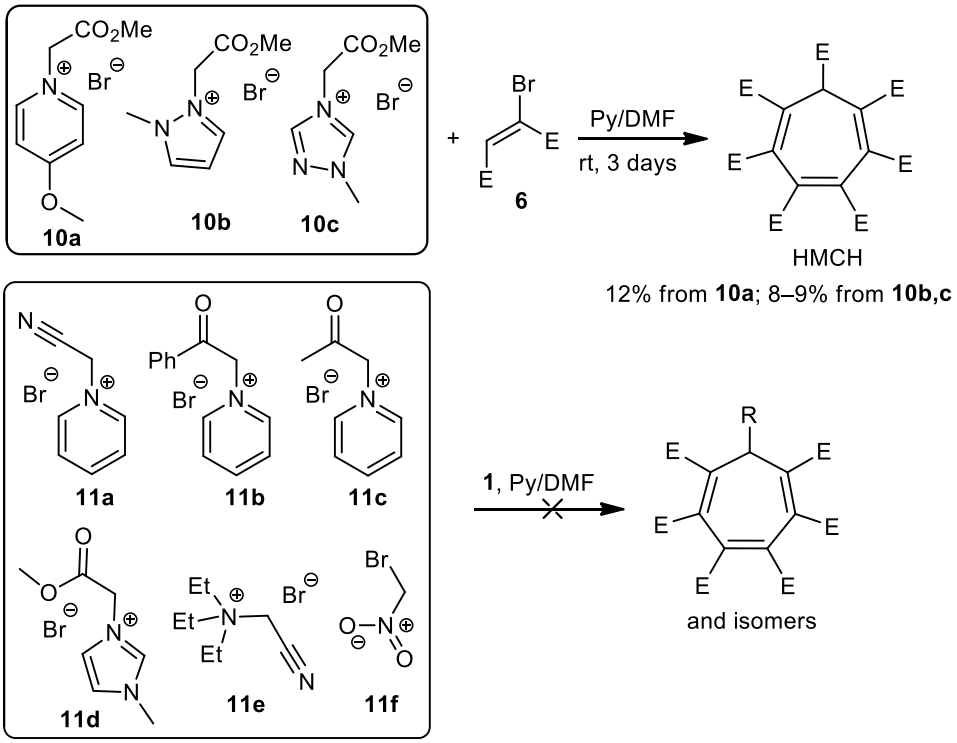


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^{1}H интермедиата 8.

Примечательно, что реакция сопровождается побочными превращениями, что затрудняет проведение процесса с высокой селективностью. Однако коммерческая доступность исходных материалов и простота методики делают синтез ГМЦГ даже с выходом 50% весьма удобным и практичным.

Также нами показано, что замена соли пиридиния **7** на родственные соединения **10a–c** в реакции с броммалеатом **6** приводит к резкому снижению выхода ГМЦГ. Следует отметить, что реакции с участием илидов пиразолия **10b** и триазолия **10c** для образования ГМЦГ ранее не были описаны. Наши попытки использовать соли пиридиния с другими электроноакцепторными фрагментами, например **11a–f**, не привели к образованию замещенных циклогептатриенов, подобных ГМЦГ (схема 4). Во всех случаях получаются сложные смеси неидентифицируемых соединений, большей частью растворимые в воде. В спектрах ЯМР реакционных смесей практически полностью отсутствуют сигналы в области 5.0–5.4 м.д., которые по аналогии с ГМЦГ должны быть характерны для метинового протона циклогептатриенового фрагмента.

Схема 4



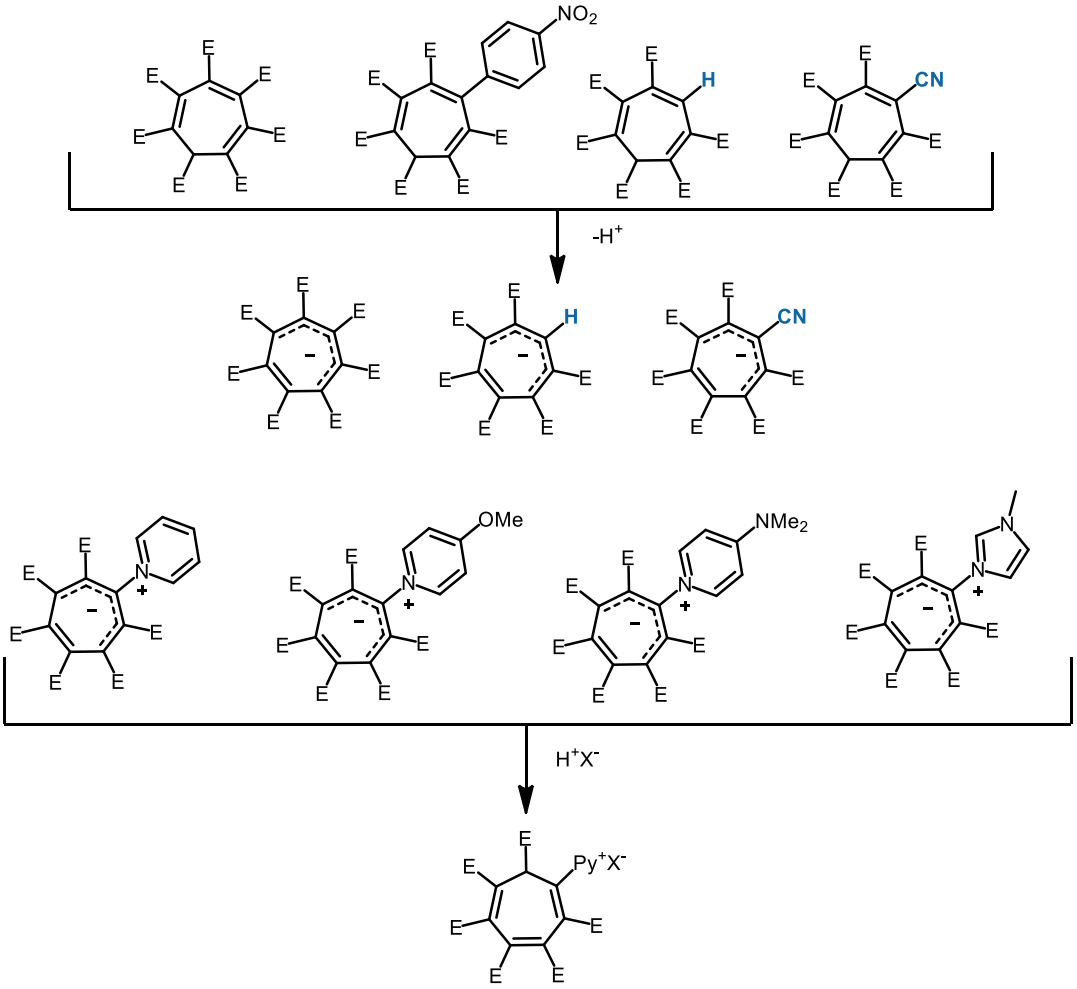
Таким образом, нами разработан удобный препаративный метод, позволяющий осуществить каскадную сборку ГМЦГ по схеме (1+2+2+2), который на сегодняшний момент является самым изученным представителем электронодефицитных циклогептатриенов. К сожалению, на сегодняшний момент данный подход не удалось распространить на других представителей ряда. Скорее всего согласно предложенному механизму реакции это является следствием уникального влияния метоксикарбонильных заместителей на процесс наращивания цепи и ключевую стадию циклизации.

3.1.2. Каскадный синтез по типу (3+2+2)-циклизации

Как отмечалось в предыдущем разделе, основным преимуществом каскадного синтеза является возможность построения сложных молекул из простых и доступных исходных в одну реакционную стадию. К сожалению, применительно к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов по схеме (1+2+2+2) удалось синтезировать только ГМЦГ. В разделе **2.5.** литературного обзора описано три примера синтеза циклогептатриенов по схеме (3+2+2). В нем реализована идея большего контроля за ходом реакции посредством снижения на одну стадий каскадного процесса. К сожалению, это скорее отдельные примеры, а не методология. Более того, используется металлокомплексный катализ, причем в двух случаях из трех продукт является тропилиевым металлокомплексом, что требует эквимольных количеств металла. Да и количество акцепторных заместителей в описанных продуктах низкое.

Мы предположили, что предварительное расширение нуклеофильного блока в используемой нами каскадной схеме до фрагмента С3 позволит более точно настроить его кислотность и, следовательно, анион-стабилизирующие свойства пропенового фрагмента, тем самым улучшив эффективность каскадной реакции С3+2С2 и предоставив возможность введения новых заместителей в семичленное кольцо. В 2023 году этот подход был успешно реализован на ряде примеров, что позволило получить как сам ГМЦГ, так и еще три электронодефицитных циклогептатриена с количеством электроноакцепторных заместителей от 6 до 7, а также ряд цвиттер-ионов родственной природы (схема 5).

Схема 5



Таким образом, нам удалось найти новый вариант синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, содержащих 6 и 7 электроноакцепторных фрагментов, не требующий применения металлокомплексного катализа на стадии сборки семичленного кольца. При этом в данной схеме совершенно явно присутствуют возможности для расширения.

Данный материал не рассматривается подробно, поскольку не является предметом данной диссертации и включен в нее в информационных целях, сами исследования подробно изложены в литературном обзоре, раздел **2.5**.

3.1.3. Реакции (4+3)-циклоприсоединения

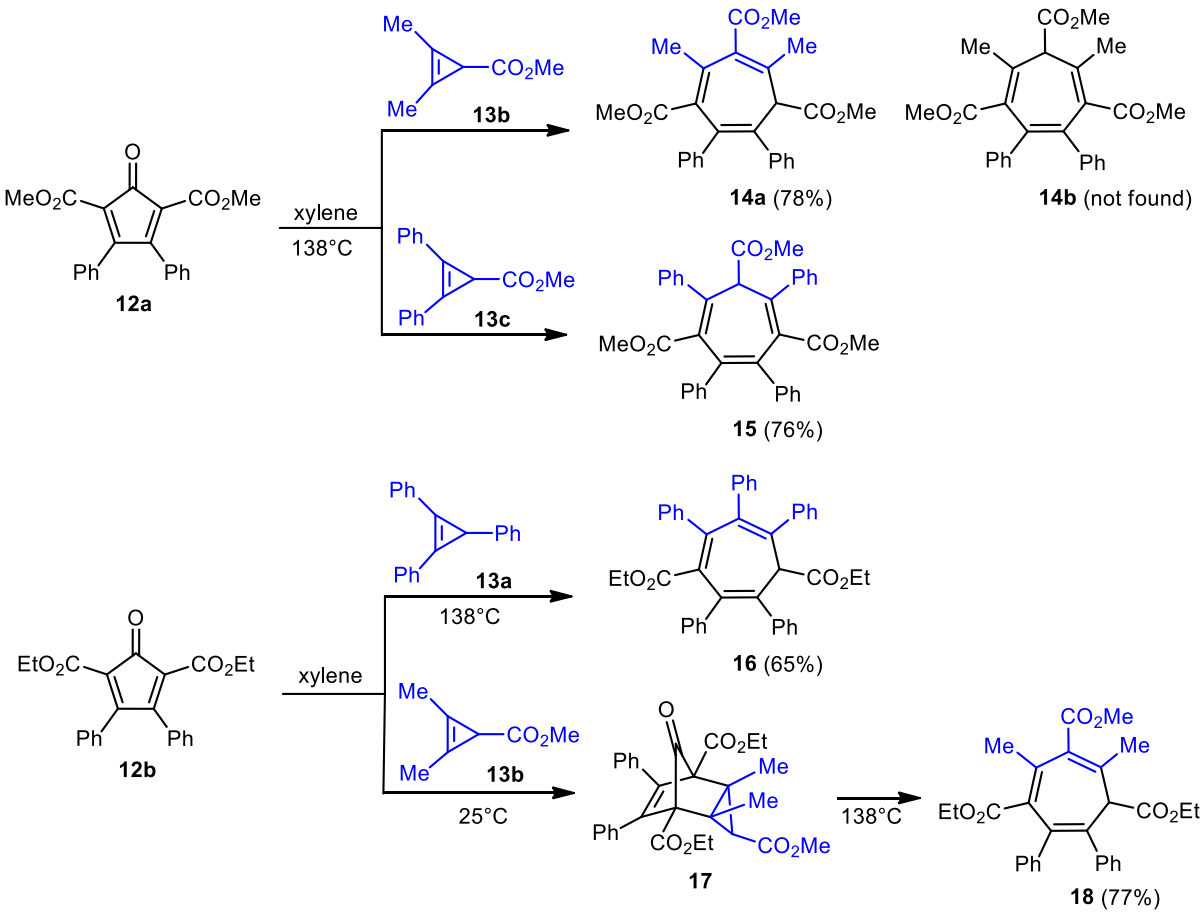
Также нами была изучена возможность синтеза электронодефицитных циклогептатриенов с помощью достаточно хорошо зарекомендовавшей себя для синтеза алкил и арил замещенных циклогептатриенов реакции (4+3) циклоприсоединения. [85].

Для получения гептазамещенных циклогептатриенов, максимально близких к ГМЦГ, т.е. содержащих максимально возможное количество электроно-акцепторных групп, мы изначально выбрали наиболее очевидную схему, включающую последовательность реакций Дильса-Альдера между замещенными циклопентадиенонами и циклопропенами с последующим декарбонилированием промежуточного бициклического аддукта.

Диметил- и диэтил-2-оксо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилаты (**12a,b**) являются наиболее доступными стабильными циклопентадиенонами. Их легко получить из соответствующих ацетон-1,3-дикарбоксилата и бензила [86]. Были использованы следующие циклопропены, синтезированные по описанным методикам: 1,2,3-трифенилциклопропен (**13a**) [87], метил-2,3-диметил- (**13b**) и метил-2,3-дифенилциклопроп-2-ен-1-карбоксилаты (**13c**) [88]. Реакция диенов **12a,b** с циклопропенами **13a–c** в кипящем п-ксилоле позволила синтезировать замещенные циклогептатриены **14-16** и **18**, содержащие до трех сложноэфирных групп в молекуле, с выходами до 78% (схема 6).

Как оказалось, даже при наличии в кольце различных заместителей целевые продукты образуются региоселективно в виде одного изомера. Это подтверждено как данными рентгеноструктурного монокристаллического анализа соединений **14a**, **16** и **18** (рис. 2), так и спектрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C, полученными для растворов соединений в $CDCl_3$. Во всех случаях единственный протон кольца локализовался у атома углерода, содержащего сложноэфирную группу. Однако несколько неожиданным представляется тот факт, что этот протон строго локализован в определенном положении при наличии нескольких сложноэфирных групп.

Схема 6



Например, реакция циклопентадиенона **12a** с циклопропеном **13b** дала только циклогептатриен **14a**, хотя согласно вероятной схеме реакций должен был бы образоваться симметричный изомер **14b**. Действительно, реакция того же циклопентадиенона **12a** с циклопропеном **13c**, содержащим фенильные группы вместо метильных, дала ожидаемый симметричный циклогептатриен **15**.

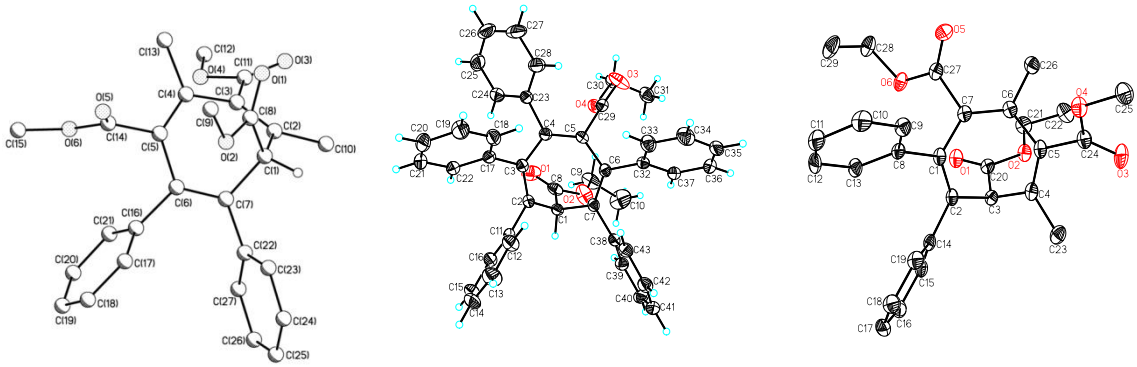


Рисунок 2. Данные РСА для соединений **14a**, **16** и **18.**

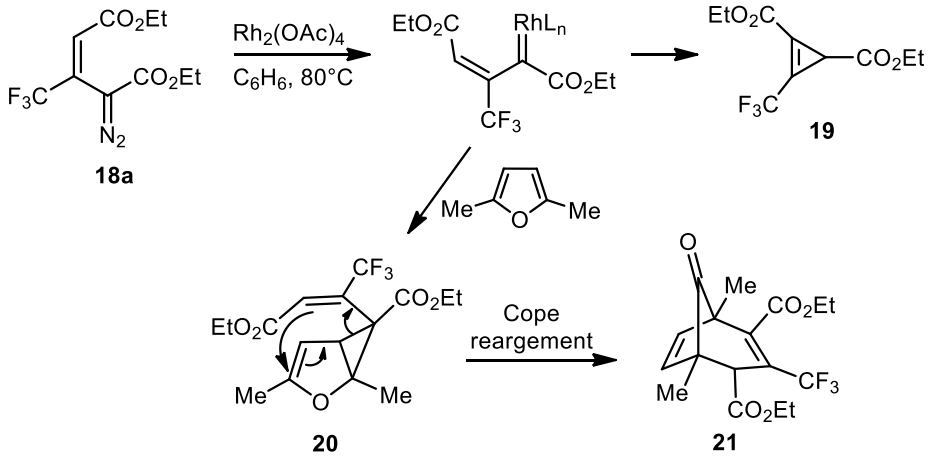
Двухстадийную схему с реакцией Дильса-Альдера на первой стадии подтверждает реакция циклопентандиенона **12b** с циклопропеном **13b** при комнатной температуре. По данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C было обнаружено образование аддукта **17**. Далее он превращался в замещенный циклогептатриен-1,3,5-

трикарбоксилат **18** с таким же расположением двойных связей в кольце, как и в аналогичном соединении **14a** (схема 6). Выделить чистый аддукт **17** нам не удалось из-за его высокой лабильности. При этом контроль реакционной смеси методом ЯМР-спектроскопии показал, что максимальное образование соединения **17** происходит при реакции **12b** с **13b** при 25°С в течение 30 мин.

С целью увеличения количества электроноакцепторных заместителей в целевой молекуле мы попытались провести реакцию циклопентадиенона **12a** с известным диметил-2-(трифторметил)циклопропен-1,3-дикарбоксилатом, содержащим три электроноакцепторных заместителя. К сожалению, из-за электронодефицитной природы как диена, так и диенофила, реакции между ними не наблюдалось. В связи с этим возникла необходимость поиска альтернативных методов синтеза циклогептатриенов с большим количеством (более трех) электроноакцепторных заместителей в кольце.

Поиск новых подходов к синтезу полизамещенных циклогептатриенов был основан на исследовании Ванга и соавторов [89] посвященных синтезу 3-трифторметилированных 8-оксабицикло[3.2.1]окта-2,6-диенов. Ими было установлено, что реакция винилдиазоацетата **18a** с 2,5-диметилфураном в бензоле, катализируемая тетраацетатом диродия, дает помимо циклопропена **19** бициклическое соединение **21** за счет бимолекулярной реакции родиевого интермедиата (схема 7).

Схема 7

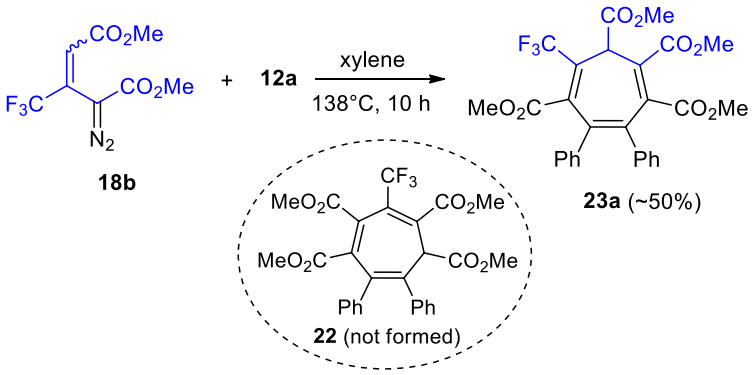


Образование винилциклопропана **20** является ключевым этапом этого процесса. Затем он легко подвергается [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием 8-оксабицикло[3.2.1]окта-2,6-диеновой структуры **21**.

Мы предположили, что если использовать в этой процедуре циклопентадиенон **12a** вместо фурана, то декарбонилирование бициклического кетона приведет к образованию циклогептатриена, содержащего пять электроноакцепторных групп в кольце. И хотя трудно было ожидать, что карбеноид родия прореагирует с электронодефицитным циклопентадиеноном **12**, возможность 1,3-диполярного циклоприсоединения **18a** к **12** с последующим дедиазотированием образовавшегося пиразолина с образованием ожидаемого винилциклопропана все же оставалась. Эта схема была привлекательна еще и тем, что известны реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к циклопентадиенону. В результате этих реакций были получены пиразолины, которые при кипячении в бензоле дедиазотировались с образованием циклопропанов [86].

Для проверки этой гипотезы мы изучили реакцию циклопентадиенона **12a** с винилдиазоацетатом **18b** при кипячении их смеси в ксилоле. В результате этой реакции был получен гептазамещенный циклогептатриен, однако расположение заместителей в нем оказались иными, чем мы ожидали, исходя из реакций циклопентадиенона **12** с циклопропенкарбоксилатами **13b,c** (схема 6) или по аналогии с превращением циклопропена **19** (схема 7), т.е. вместо ожидаемого циклогептатриена **22** с симметричным расположением заместителей (без учета положения двойных связей в кольце) образовался циклогептатриен **23a** (схема 8), что однозначно следует из данных РСА (рис. 3).

Схема 8



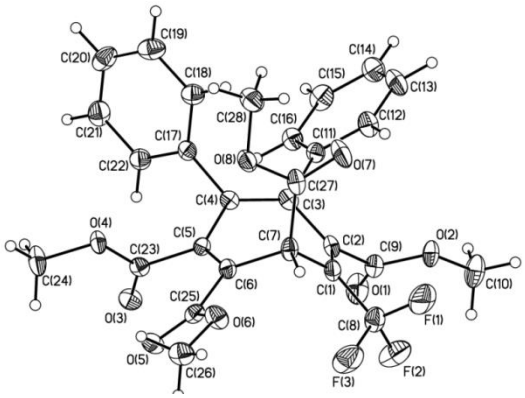
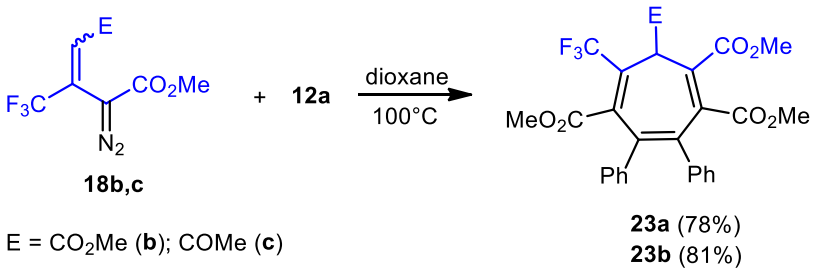


Рисунок 3. Структура соединения **23a.**

Полученные результаты побудили нас к более тщательному изучению реакций замещенных винилдиазоацетатов с циклопентадиенонами, в частности **12a**. Для этого по аналогии с синтезом **18b** были также получены ацетил- и цианозамещенные винилдиазоацетаты **18c,d.** [90], [91] Было установлено, что реакция **12a** с **18b** в кипящем ксилоле дает недостаточно высокий выход соответствующего циклогептатриена, что потребовало оптимизации условий реакции. Как оказалось, гораздо лучшие результаты можно получить, если реакцию проводить в кипящем диоксане. При этом значительно снизилась не только температура, но и время реакции (с 8–10 ч в ксилоле до 4 ч в диоксане). Действительно, реакция **12a** с диазосоединениями **18b,c** в кипящем диоксане дает циклогептатриены **23a,b** с выходами 78 и 81% соответственно (схема 9). Следует отметить, что использование $Rh_2(OAc)_4$ в этом процессе существенно снижает выход циклогептатриена **23a** (до 35%), что указывает на некарбеновый путь его образования.

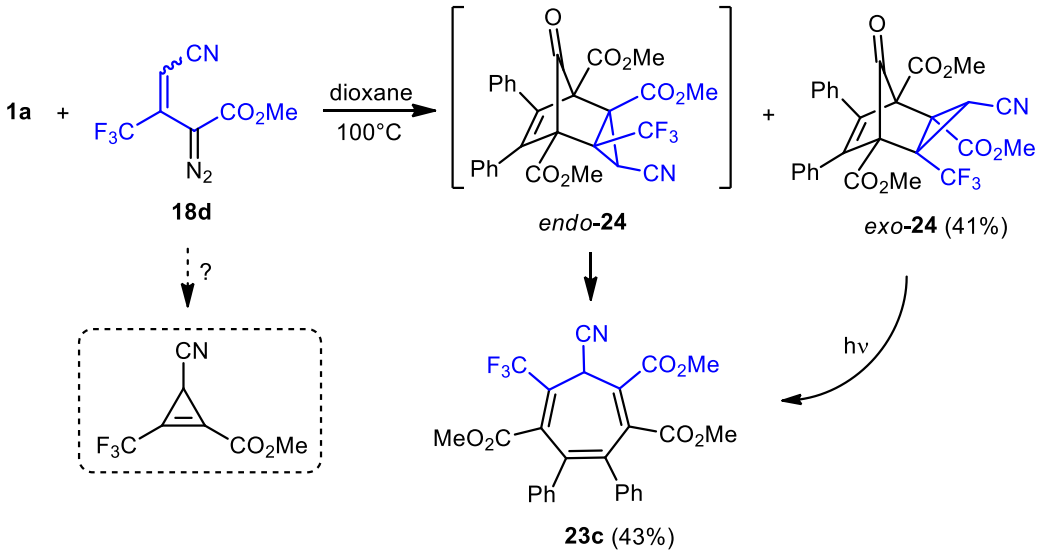
Схема 9



Интересный результат был получен при взаимодействии циклопентадиенона **12a** с цианозамещенным винилдиазоацетатом **18d**. Наряду с циклогептатриеном **23c** было выделено примерно такое же количество гептазамещенного трицикло[3.2.1.02,4]окт-6-ен-8-она, экзо-**24** (схема 10). Строение этих соединений подтверждено данными РСА (рис. 4).

Кроме того, мы показали, что фотолиз экзо-**24** в диоксане при 25°C сопровождается его декарбонилированием с образованием того же циклогептатриена **23c**. На основании этих данных можно предположить, что образование других циклогептатриенов **14a–c** также происходит через промежуточную генерацию трициклических аддуктов. Однако последние, вероятно, образуются в виде менее термически стабильных эндоизомеров.

Схема 10



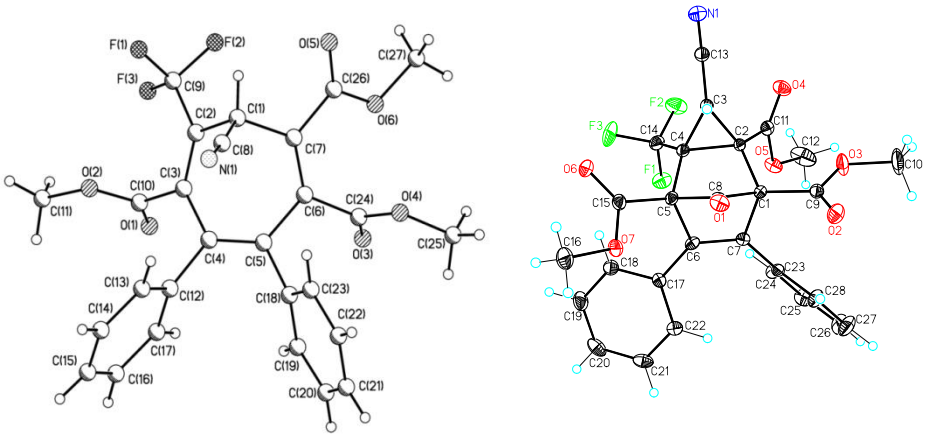
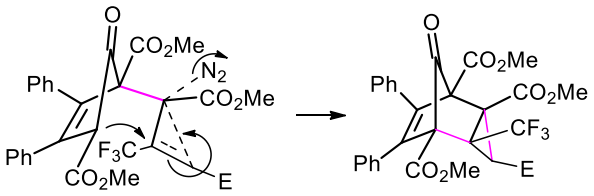


Рисунок 4. Структура соединений **23c** и *exo*-**24.**

Таким образом, образование замещенных циклогептатриенов **23** в реакциях циклопентадиенона **12a** с винилдиазоацетатами **18** формально соответствует [4+2]-циклоприсоединению диена к соответствующему циклопропену. Однако, учитывая, что циклопентадиенон **12a** не реагирует с циклопропеном **19**, маловероятно, что подобные реакции протекали бы с другими циклопропенами, содержащими в молекуле три электроноакцепторных заместителя. Вероятнее всего, реакция действительно начинается с образования связи C–C между наиболее

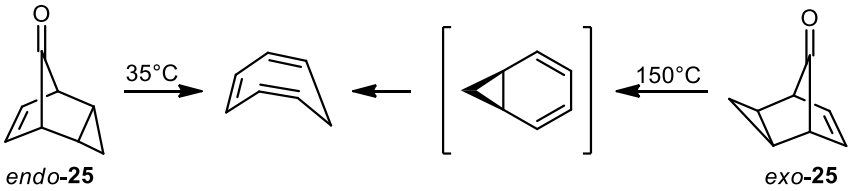
реакционноспособным α-атомом углерода диазосоединения и атомом C(1) циклодиена. Далее происходит отщепление молекулы азота с одновременной перегруппировкой углеродного фрагмента, что приводит к образованию двух новых связей C–C, т.е. к образованию трехчленного кольца и норборненовой структуры. По-видимому, в этом случае более предпочтительным является состояние, при котором терминальный конец винильной группы диазосоединения удален от карбонильной группы циклопентадиенона, что в итоге приводит к трициклической структуре с эндоориентацией трехчленного кольца (схема 11).

Схема 11



Легкость декарбонилирования в случае эндо-изомеров хорошо согласуется с закономерностями декарбонилирования изомерных трицикло[3.2.1.$0^{2,4}$]окт-6-ен-8-онов **25**. [19] Действительно, эндо-изомер легко декарбонилируется даже при 35°C, тогда как экзо-**25** теряет молекулу CO с той же скоростью только при 150 °C (схема 12).

Схема 12



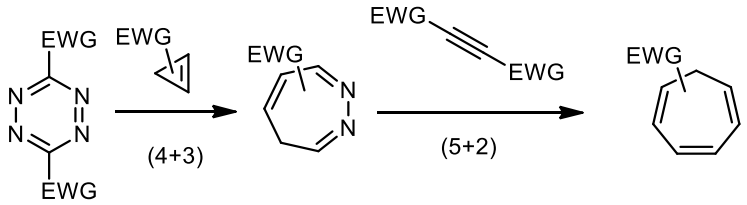
Таким образом, мы разработали два региоселективных метода синтеза гептазамещенных циклогептатриенов с несколькими электроноакцепторными заместителями в кольце. Один из методов заключается во взаимодействии диалкил-2-оксо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов **12** с цикло-пропенами, не содержащими электроноакцепторных заместителей при двойной связи. Второй метод, формально протекающий как [4+3] циклоприсоединение, но в реальности идущий по принципиально другому механизму, заключается во взаимодействии циклопентадиенонов **12** с винилдиазоацетатами, которые, в отличие от циклопропенов, должны содержать электроноакцепторные заместители у каждого атома углерода. В последнем случае образующиеся циклогептатриены содержат в кольце пять электроноакцепторных заместителей. К сожалению, малая

доступность циклопентадиенонов с четырьмя электроноакцепторными заместителями (например, тетраметоксикарбонил), не позволила нам получить наиболее интересных представителей ряда.

3.1.4. Синтез диазепинов – азааналогов циклогептатриенов

При ретро синтетическом анализе построения циклогептатриенового кольца можно предложить схему синтеза, основанную на [4+2] циклоприсоединении ацетиленов к диазепинам с последующим отщеплением азота (схема 13).

Схема 13



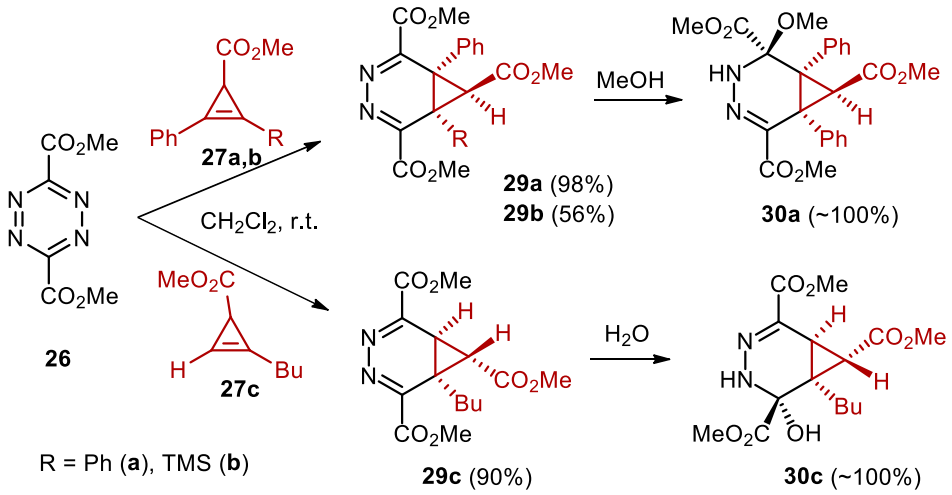
Нами была исследована возможность получения электронодефицитных циклогептатриенов с использованием данного подхода. [92]

Замещенные циклогептатриены, находящиеся в равновесии с норкарадиеновой формой [93], [94], как и другие семичленные полиеновые системы, привлекательны своей высокой реакционной способностью в перициклических реакциях. При этом диазепинам и диазаноркарадиенам уделяется существенно меньше внимания. 3,4-диазепины в большинстве случаев существенно менее стабильны, чем их изомерные 1,2-диазаноркарадиены [95], и часто рассматриваются как промежуточные продукты образования и взаимопревращений последних. [96] Основной метод синтеза диазаноркарадиенов состоит в реакции циклоприсоединения циклопропенов к тетразинам, сопровождающейся ретро-[4+2]-циклоприсоединением с образованием целевых продуктов, в которой в качестве исходного материала используются циклопропенкарбоксилаты, содержащие алкильные и арильные заместители. [97], [98], [99]

Электронодефицитные 1,2-диазепины представляют собой гетероаналоги ГМЦГ, в которых два фрагмента C–CO_2Me замещены атомами азота. Примечательно, что сам ГМЦГ не обнаружил изомеризации в соответствующий норкарадиен, хотя в некоторых его превращених, таких как реакция гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенида калия с тетрафторборатом тропилия (см. раздел **3.3.2.1.**), этот процесс происходит даже при –30 °C. [100]

Наиболее удобным методом синтеза диазаноркарадиенов, содержащих три сложноэфирные группы в молекуле, является реакция диметоксикарбонил-тетразина **26** [101] с замещенными метилциклопроп-2-ен-1-карбоксилатами, которые, в свою очередь, получаются каталитическим циклопропенированием ацетиленов метилдиазоацетатом. Таким образом, реакции тетразина **26** с циклопроп-2-ен-1-карбоксилатами, содержащими либо две фенильные группы **27a**, либо фенильную и триметилсилильную **27b**, либо только одну бутильную группу **27c**, протекают в мягких условиях при комнатной температуре с образованием стабильных 3,4-диазаноркарадиенов **29a–c** (схема 14). Структуры продуктов **29b** и **29c** (опосредованно через аддукт **30c**) установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (рис. 5). При растворении в метаноле соединения **29a** происходит его присоединение с образованием аддукта **30a**. Диазаноркарадиен **29c** оказался еще более реакционноспособным и образует соединение **30c** даже в присутствии следов воды. Так, **30c** образуется в дейтерохлороформе и на силикагеле, что затрудняет очистку **29c**. Высокая гигроскопичность подобных соединений наблюдалась ранее. [97]

Схема 14



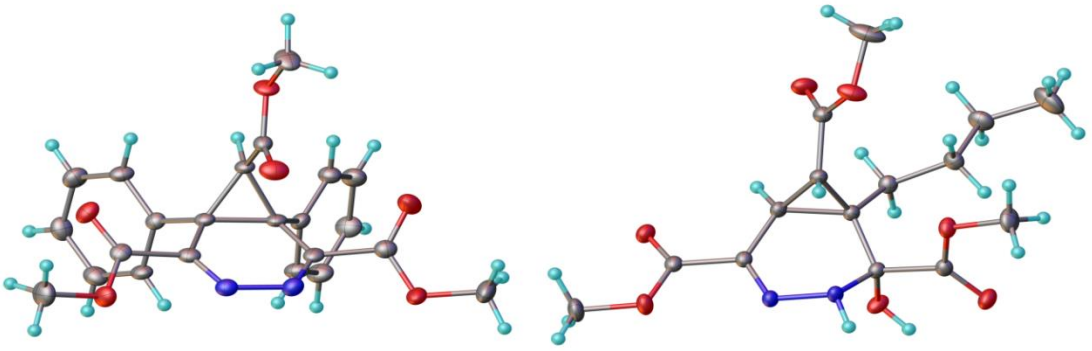
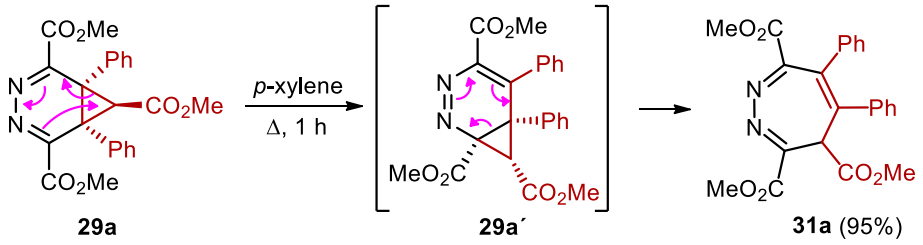


Рисунок 5. Структура соединений **29b** и **30c.**

При нагревании в толуоле или ксилоле соединение **29a** перегруппировывается в 1,2-диазепин **31a**. Последний может быть получен прямой реакцией тетразина **26** с циклопропаном **27a** при кипячении в ксилоле в течение 2 ч. По данным РСА, структура **31a** не соответствует ожидаемому разрыву связи C(1)–C(6) в диазаноркарадиене **29a**. По-видимому, продукт **31a** образуется в результате walk rearrangement [94] **27a** в **27a´** и электроциклического расширения кольца в **31a** (схема 15, рис. 6). К сожалению, при кипячении в ксилоле диазаноркарадиены **29b** и **29c** образуют неидентифицируемые смеси. Стоит отметить, что, насколько нам известно, превращение **29a** в **31a** является первым примером перегруппировки диазаноркарадиена в диазепин. [95]

Схема 15



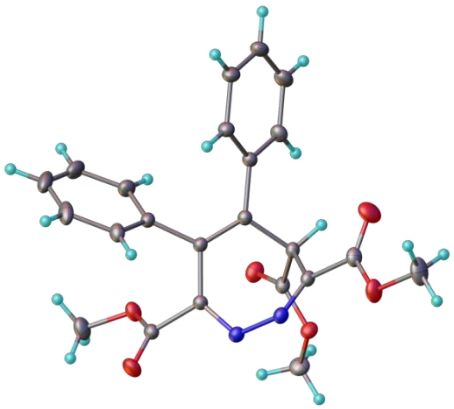
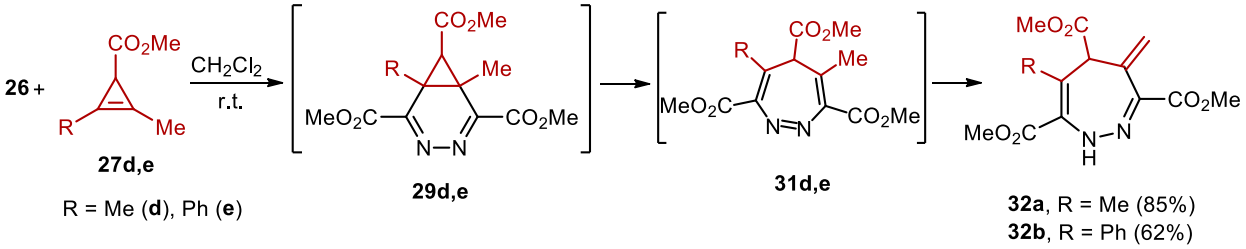


Рисунок 6. Структура соединения **31a.**

Образование диазаноркарадиенов **29d,e** при взаимодействии тетразина **26** с циклопропенкарбоксилатами **27d,e** не наблюдалось даже при низких температурах (–30 °C). При этом 1,2-диазепины образуются и сразу изомеризуются в 4-метилен-4,5-дигидро-1H-1,2-диазепин-3,5,7-трикарбоксилаты **32a,b**, содержащие экзо-циклические двойные связи (схема 16). Структура **32b** установлена методом РСА (рис. 7). Как отмечалось ранее, диазепины в большинстве случаев не стабильны, однако их рассматривают как стабильные интермедиаты превращений диаза-

норкарадиенов. Здесь движущей силой расширения кольца, вероятно, является образование продуктов с экзо двойной связью **32a,b**.

Схема 16



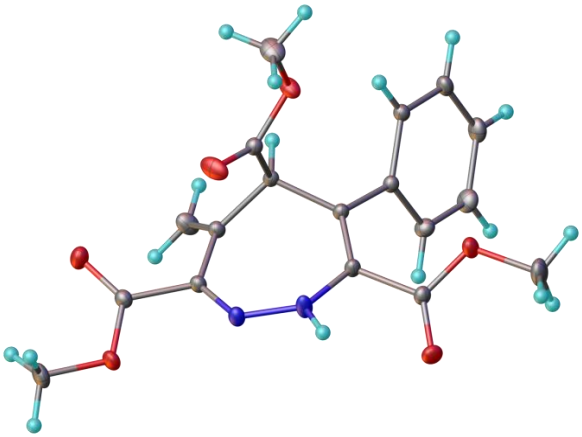
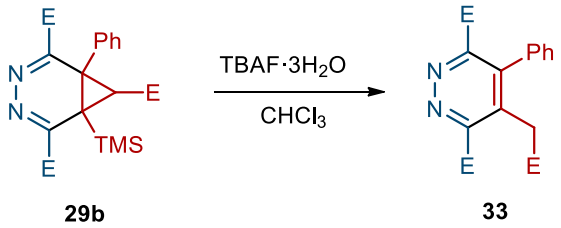


Рисунок 7. Структура соединения **32b.**

Альтернативным путем к диазаноркарадиенам с атомом водорода в одном из угловых положений могло быть введение триметилсилильного заместителя в циклопропан с его последующим снятием, однако реакция **29b** с TBAF инициирует перегруппировку в пиридазин **33** (схема 17).

Схема 17



Таким образом, реакция циклоприсоединения замещенных метилциклопроп-2-ен-1-карбоксилатов и ди(метоксикарбонил)тетразина оказалась подходящим подходом для синтеза диазаноркарадиенов и 1,2-диазепинов. Диазаноркарадиены образуются из диарил- и арилтриметилсилил- и моноалкилированных циклопропенкарбоксилатов, а наличие алкильной группы в тризамещенных циклопропенах приводит к образованию диазепинов, содержащих экзометиленовую двойную связь. Но ни одно из полученных нами соединений не

вступает в реакции с ДМАД и эта схема оказалась непригодной для синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, хотя полученные гетероциклические соединения интересны сами по себе.

3.2. Строение и CH-кислотность электронодефицитных циклогептатриенов

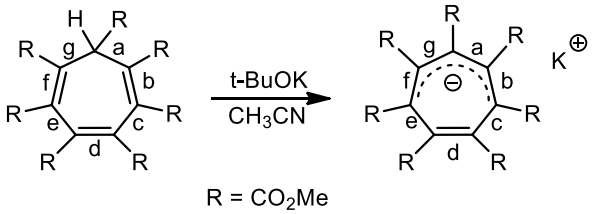
На следующем этапе важным было понять, чем электронодефицитные циклогептатриены отличаются от описанных ранее в плане строения и что предопределяет их свойства. На сегодняшний момент уже можно говорить о том, что ключевые аспекты данного вопроса понятны. Наиболее изученным на данный момент является ГМЦГ, строение и реакционная способность которого исследуются с 2008 года, но предварительные данные, полученные в последние два года для других представителей ряда, говорят об общности найденных закономерностей.

Наличие в молекуле ГМЦГ акцепторных заместителей, так же как и в случае пента(метоксикарбонил)циклопентадиена (ПМЦП) делает единственный протон в цикле способным к легкому депротонированию под действием оснований, приводя к генерированию циклогептатриенильного аниона. [80] Так, прибавление 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) к раствору ГМЦГ в DMSO-d_6 приводит к образованию карбаниона. Смесь орашивается в интенсивный малиновый цвет и четыре сигнала метоксильных протонов в спектре ЯМР ^{1}H (δ 3.58, 3.75, 3.76 и 3.79 м.д., интегральная интенсивность 1:2:2:2) превращаются в один синглет при 3.5 м.д. Подкисление полученного раствора добавлением CF_3CO_2H вновь превращает ионизированную форму циклогептатриена в нейтральную; при этом раствор обесцвечивается и спектр приобретает вид исходного ГМЦГ.

Сильные основания позволяют не только сдвинуть наблюдаемое равновесие в сторону ионизированной формы, но и выделить ее в виде стабильных солеподобных соединений. Так, при действии *трет*-бутилата калия на раствор ГМЦГ в ацетонитриле первоначально бесцветный раствор становится окрашенным в темно-малиновый цвет, из которого после удаления растворителя и промывания ТГФ получается (гептаметоксикарбонил)циклогептатриенилкалий в виде темно-фиолетовых кристаллов, имеющих достаточно высокую температуру плавления

(252–257 °C) (схема 18). Полученная соль совершенно устойчива на воздухе и может храниться годами.

Схема 18



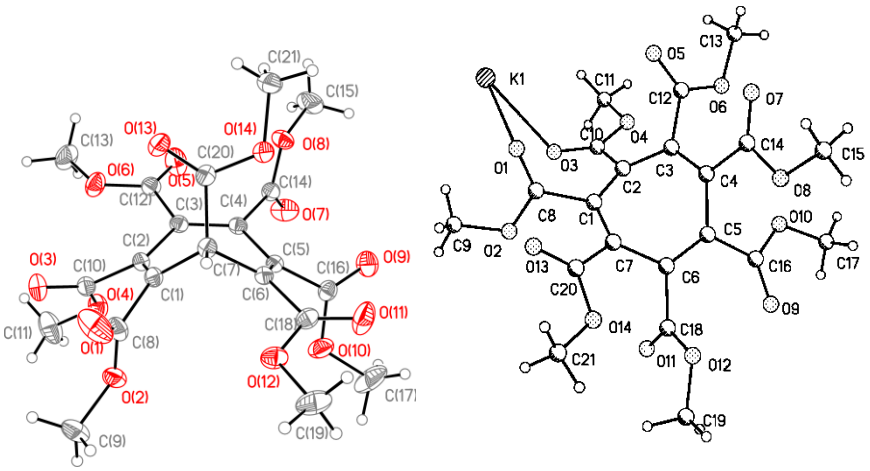


Рисунок 8. Строение ГМЦГ и ГМЦГ-К.

Строение ГМЦГ и ГМЦГ-К (рис. 8) установлено по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 2). Сравнение длин связей и углов в нейтральной молекуле и анионе свидетельствует, что в анионе имеет место некоторое уплощение семичленного цикла по отношению к фрагменту fgab, удлинение двойных и укорочение обычных связей, прилегающих к анионному центру, что свидетельствует о частичном сопряжении пяти атомов углерода карбоцикла с делокализацией отрицательного заряда на атомах кислорода сложноэфирных групп. При этом фрагмент cde не входит в сопряженную систему, на что указывает длина связи C(4)=C(5), близкая к длине изолированной двойной связи. Таким образом, анион ГМЦГ в кристалле является диаллильным, что позволяет ему избежать антиароматичности. Стоит отметить, что как в циклогептатриене, так и в анионе сложноэфирные группы частично выведены из сопряжения, так как из-за стерических затруднений не могут быть в плоскости соответствующих двойных связей и поэтому их стабилизирующий анион эффект не проявляется в полной мере.

Интенсивная окраска аниона ГМЦГ при отсутствии в молекуле хромофорных групп возникает из-за эффекта искажения Яна-Теллера (рис. 9).

Таблица 2. Параметры молекул ГМЦГ и ГМЦГ-К по данным РСА.

Связь	*d*/нм		Угол	ω/градус		Торсионный	ω/градус	
	ГМЦГ	**ГМЦГ-К**		**ГМЦГ**	**ГМЦГ-К**	угол	**ГМЦГ**	**ГМЦГ-К**
a	0.1496	0.1434	*ag*	104.8	127.5	*gab*	–72.1	–33.5
b	0.1337	0.1365	*ab*	122.2	119.3	*abc*	7.8	–28.5
c	0.1464	0.1490	*bc*	122.8	124.2	*bcd*	38.2	58.7
d	0.1358	0.1337	*cd*	123.3	120.3	*cde*	–2.2	–7.4
e	0.1462	0.1486	*de*	124.9	123.4	*def*	–40.0	–43.7
f	0.1338	0.1379	*ef*	123.5	122.1	*efg*	1.3	19.6
g	0.1511	0.1436	*fg*	121.4	121.3	*fga*	65.3	38.1

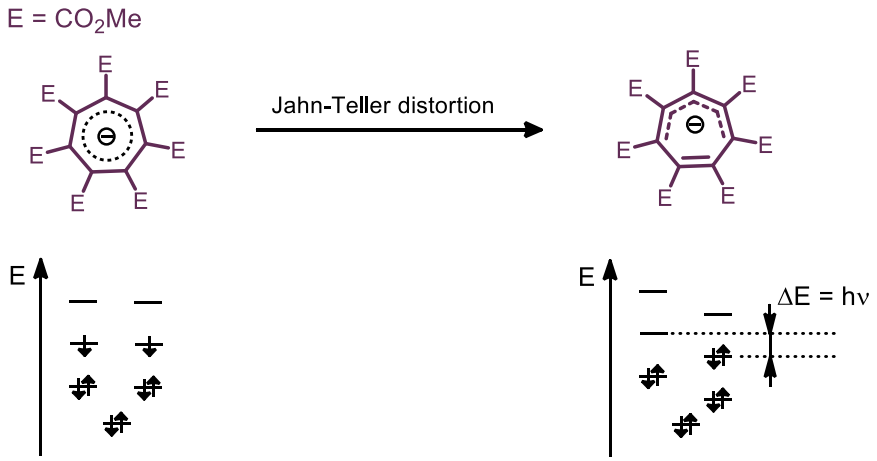


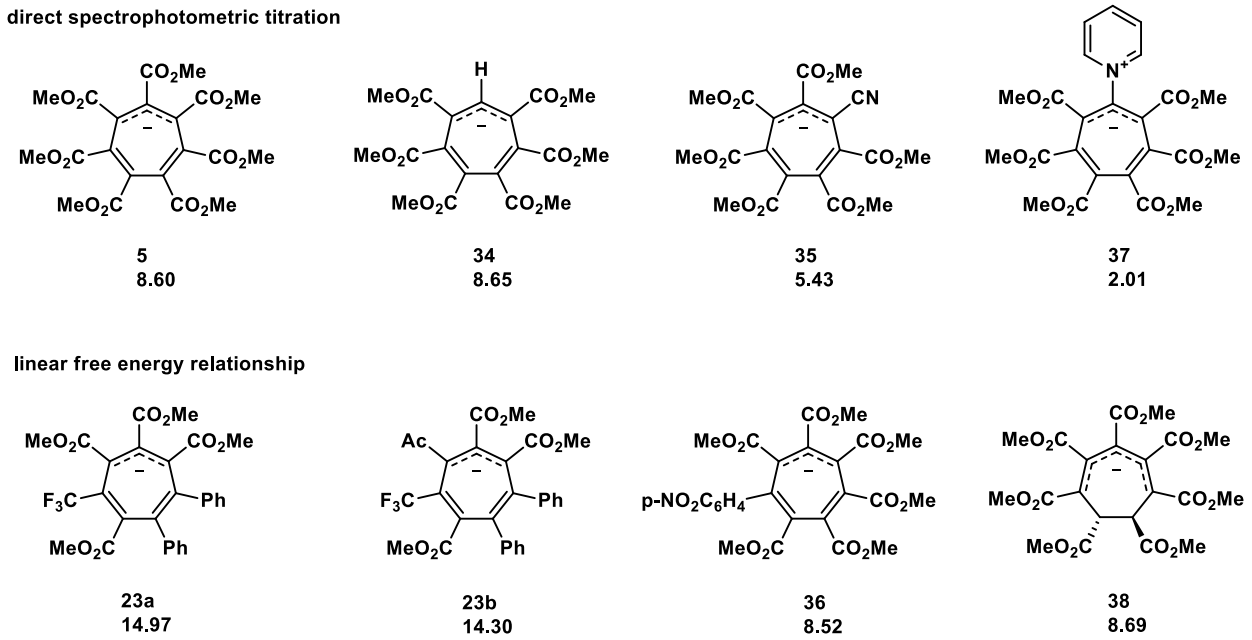
Рисунок 9. Эффект искажения Яна-Теллера.

Как было упомянуто выше, в 2023 году [50] нам удалось синтезировать ряд циклогептатриенов, содержащих 6 или 7 электроноакцепторных заместителей. В этом же году было проведено исследование по определению СН-кислотности как этих циклогептатриенов, так и упомянутых в разделе **3.1.3.**

Наш протокол определения pKa состоял из следующих шагов. Во-первых, для молекул с достаточно стабильными анионами (**5, 34, 35, 37**) было применено прямое спектрофотометрическое титрование в ДМСО. [102], [103], [104] Для получения других значений были проведены дейтерообменные кинетические эксперименты для двух серий: электронодефицитных циклогептатриенов с нестабильными анионами (**23a,b, 36, 38**) и проанализированных спектрофотометрически (схема 19). Метод опирается на уравнение Бренстеда, из которого следует, что для структурно сходных соединений величина pKa линейно связана с

логарифмом скорости дейтерообмена, иными словами, данное уравнение связывает кинетическую и термодинамическую величины [105]: $\boldsymbol{log}\mathbf{k} = \mathbf{a}\ \boldsymbol{log}\ \mathbf{K_a} + \boldsymbol{C}$. В качестве источника дейтерия использовали тяжелую воду в пятидесятикратном избытке. Такой избыток приводит к тому, что кинетика дейтерообмена может быть описана экспоненциальным уравнением, характерным для реакций псевдопервого порядка. Для измерения степени дейтерообмена в ходе реакции использовались спектры ЯМР ^{1}H с интегрированием по заданным областям. На основании полученных данных были определены константы скорости дейтерообмена. Это позволило установить линейную зависимость свободной энергии между значениями pKa и логарифмами констант скорости, чтобы получить дополнительные значения pKa.

Схема 19



Из полученных данных видно, что введение даже одной циано группы очень сильно повышает CH-кислотность, наличие же фенильных заместителей ее драматически снижает. Несколько забегая вперед можно сказать, что из сравнения данных по CH-кислотности с закономерностями реакционной способности можно сказать, что специфическая реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенов появляется при значении pKa меньше 9. Для сравнения значения pKa в ДМСО составляет для ЦПД 18, нитрометана 17.2, малонодинитрила 11.1, бензойной кислоты 11.1 и азидоводородной кислоты 7.9.

Величина сродства к электрону EA_a является одной из важнейших характеристик молекулы, определяющей времена жизни молекулярных отрицательных ионов (ОИ) относительно автоотщепления (спонтанного выброса) избыточного электрона, каналы диссоциации и энергии появления осколочных ОИ, пути и константы скорости химических реакций, проходящих через стадию образования анионов. Существует ряд методов измерения величины сродства к электрону молекул в газовой фазе: метод ион-молекулярных реакций, метод захвата электронов, лазерная фотоэлектронная спектроскопия, однако до сего времени информация о величинах EA_a довольно скудна. В Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН Н.Л. Асфандиаровым была разработана методика количественной оценки величины EA_a из данных о средних временах жизни молекулярных ОИ, с помощью которой (методом МСОИ РЗЭ) был исследован ряд из пяти синтезированных нами циклогептатриенов. [106]

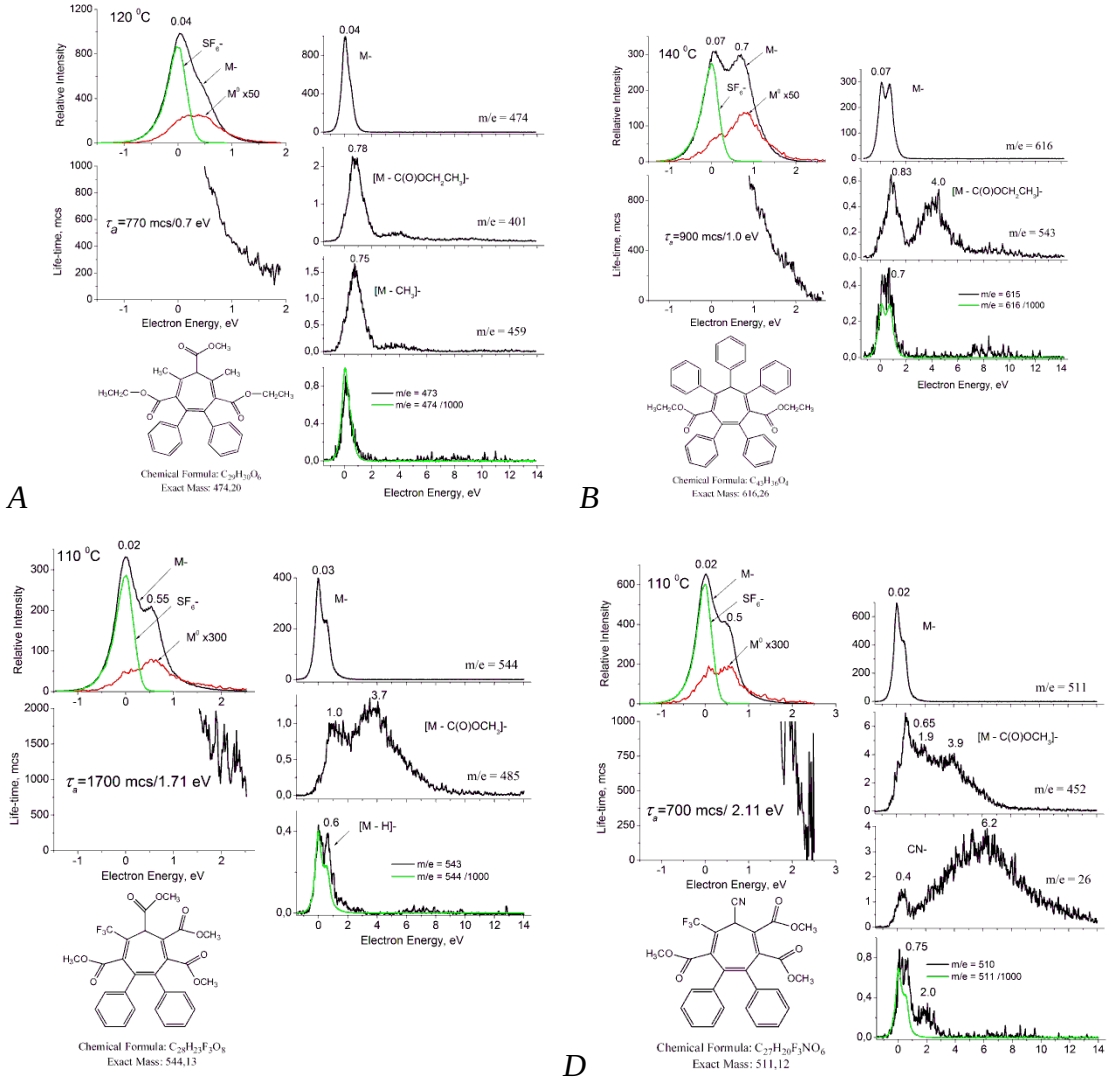
Структура изученных молекул представлена на рисунке 10 вместе с результатами измерений кривых эффективного выхода ОИ и зависимостей τ_a от энергии электронов. Все исследуемые соединения образуют долгоживущие молекулярные ОИ в широком, вплоть до 2 эВ, диапазоне энергий.

Из полученных данных видно, что молекулы I (рис. 10, *A*) образуют долгоживущие (τ_a = 770 мкс при 0.7 эВ) молекулярные ОИ с максимумом при 0.04 эВ. Сопоставление энергий максимумов осколочных ионов позволяет сделать вывод о том, что молекулы I захватывают электроны в трех основных резонансах при энергиях ~0.04 эВ, 0.75 эВ и широкой области энергий около четырех эВ. Каналы диссоциации с образованием ионов $[M\text{-}CH_3]^-$ с относительной интенсивностью I^{rel} = 0.2% в области энергий 0.75 эВ и $[M–C(O)OC_2H_5]^-$ I^{rel} = 1.6% при энергии 0.8 эВ. Резонанс при 4 эВ в обоих случаях едва заметен.

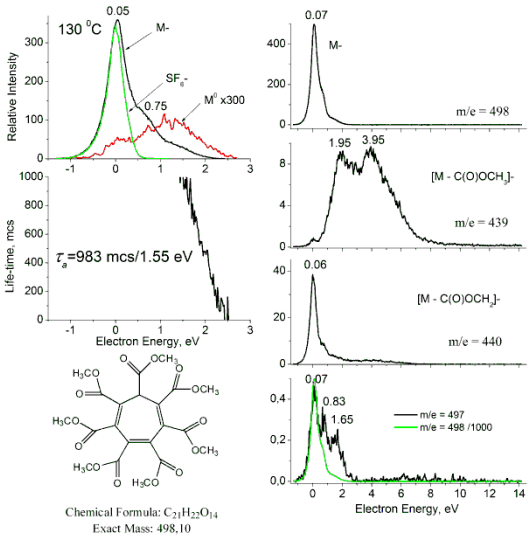
Молекула II (рис. 10, *B*) образует два хорошо разрешенных резонанса при 0.07 и 0.7 эВ. Время жизни $M^{-\cdot}$, экспоненциально уменьшается и при 1 эВ составляет около 900 мкс. Единственный канал распада $[M\text{-}C(O)C2H_5]^-$ наблюдается в резонансах при энергиях 0.8 эВ (I^{rel} = 0.2%) и 4 эВ (I^{rel} = 0.16%). В области энергий 8–10 эВ интенсивность этих ионов мала.

В молекуле III (рис. 10, *C*) материнские ОИ образуются в трех резонансах при 0.02 эВ, 0.55 эВ и в области 1.7 эВ, их время жизни настолько велико, что

поддается измерению лишь на правом малоинтенсивном склоне и составляет около 1700 мкс при 1.71 эВ. Достоверность измерений τ_a в этом случае низка. Ионы $[M–H]^-$ образуются в резонансе при 0.6 эВ I^{rel}=0.1 %. Ионы $[M–C(O)OCH_3]^-$ наблюдаются при энергии 1 эВ (I^{rel} = 0.25%) и 3.7 эВ (I^{rel} = 0.3%).



Долгоживущие молекулярные ОИ IV (рис. 10, *D*) наблюдаются в резонансах при 0.02 эВ и 0.5 эВ. Точно определить энергию резонанса в области высоких энергий невозможно, но время жизни $M^{-\cdot}$ столь велико, что поддается измерению только в районе 2 эВ, см. рис. 5. Ионы $[M–H]^-$ образуются в области 0.75 эВ с относительной интенсивностью 0.1 % и 2 эВ I^{rel} ~0.03%. Для ионов $[M–C(O)OCH_3]^-$ можно выделить три резонанса при 0.65 эВ, 1.9 эВ и 3.9 эВ. Соответствующие относительные интенсивности равны 1%, 0.6% и 0.5 %. В отличие от остальных молекул, IV провляет канал распада *m/z* = 26 CN^- в области энергий 0.4 эВ, а также серию неразрешенных резонансов от 2 до 10 эВ.



E

Рисунок 10. Кривые эффективного выхода молекулярного (вверху слева) и осколочных ОИ (справа), образующихся при диссоциативном захвате электронов молекулами циклогептатриенов. Зависимость среднего времени жизни молекулярных ОИ от энергии электронов (слева в центре).

И, наконец, молекула V (рис. 10, *E*). Форма пика $M^{-\cdot}$ свидетельствует о том, что эти ионы образуются в трех резонансах при 0.05 эВ, 0.75 эВ и в области 1.6 эВ. Измерению поддается лишь высокоэнергетическая часть зависимости $\tau_a(\varepsilon)$. Ионы $[M–H]^-$ образуются в области 0.83 эВ с относительной интенсивностью 0.07 % и 1.65 эВ I^{rel} ~0.05 %. Ионы $[M–C(O)OCH_3]^-$ наблюдаются в двух резонансах при 1.95 эВ (I^{rel} = 1.8%) и 3.95 эВ (I^{rel} = 2%). Ионы *m/z* = 440, которые формально могли бы быть образованы выбросом нейтрального фрагмента CO_2CH_2, являются, со всей очевидностью, сигналом примеси, в которой вместо CO_2CH_3-группы присутствует атом водорода. Об этом говорит его форма, совпадающая с формой пика $M^{-\cdot}$.

3.3. Синтезы на основе ГМЦГ

На сегодняшний момент действительно хорошо изучена реакционная способность только одного представителя ряда электронодефицитных циклогептатриенов, а именно гептаметоксикарбонилциклогептатриена (ГМЦГ) и его аниона. Это связано с тем, что полученные нами в 2016 г циклогептатриены оказались мало реакционноспособны (скорее всего из-за низкой СН-кислотности, легкой окисляемости анионов и стерических факторов) и для них не удалось провести ни одной реакции, характерной для ГМЦГ. Те же циклогептатриены, которые были получены в 2023 году, пока только исследуются, хотя уже очевидно, что они не только вступают в характерные для ГМЦГ реакции, но и показали

принципиально новую реакционную способность (особенно цвиттер-ионные циклогептатриены **37**). Поэтому ниже будет подробно описана реакционная способность родоначальника ряда электронодефицитных циклогептатриенов – ГМЦГ и его аниона ГМЦГ-К.

В данной молекуле два типа реакционных центров: электронодефицитная двойная связь, которая присутствует как в Н-форме, так и в анионе, но свойства которой заметно отличаются в этих двух формах, и нуклеофильный центр, присутствующий только в анионе ГМЦГ. Кроме того, во многих реакциях сказывается наличие нескольких реакционных центров в одной молекуле, что способствует каскадным процессам, сопровождающимся глубокой перестройкой исходных молекул, что часто приводило к тому, что структура продукта окончательно устанавливалась только с помощью РСА.

Для электронодонорных циклогептатриенов известно достаточно большое число реакций, из которых наиболее полезны и изучены реакции циклоприсоединения. Но все наши попытки ввести в эти реакции электронодефицитные циклогептатриены не увенчались успехом, что, скорее всего, связано со стерическими затруднениями.

3.3.1. Восстановление ГМЦГ

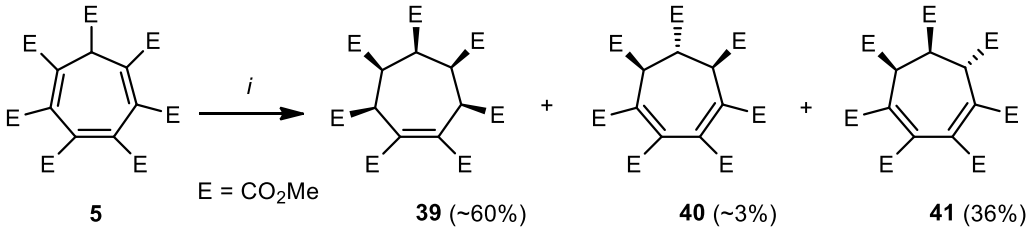
Молекула ГМЦГ высокосимметрична и содержит семь одинаковых функциональных групп. Нам представлялось интересным изучить степень восстановления двойных связей в этом соединении с возможностью направленной (желательно цисоидной) ориентацией сложноэфирных групп в семичленном цикле продуктов восстановления, что, например, можно было бы использовать в создании новых хелатных лигандов.

В литературе описано несколько примеров гидрирования как самого циклогептатриена [107], [108], [109], так и замещенных циклогептатриенов [110] с применением различных катализаторов. При этом, как правило, получались смеси всех возможных продуктов гидрирования, а целенаправленных исследований стереоселективного гидрирования замещенных циклогептатриенов не проводилось.

Мы предположили, что наличие семи объемных сложноэфирных групп в молекуле ГМЦГ при использовании гетерогенного катализатора гидрирования может привести к стереоселективному восстановлению двойных связей ввиду того,

что при сорбировании молекулы субстрата на поверхности таких катализаторов определяющими факторами должны быть объем и пространственное расположение заместителей. Действительно, гидрирование ГМЦГ при 20°С и небольшом избыточном давлении водорода при использовании 10% палладия на угле в качестве основного продукта дает циклогептенгептакарбоксилат **39**, в котором все пять метоксикарбонильных групп при sp3-гибридизированных атомах углерода находятся по одну сторону цикла (схема 20). Данное соединение трудно растворимо в метаноле и может быть легко выделено из реакционной смеси фильтрованием. [111]

Схема 20



i. H_2, Pd/C, MeOH, 20°C, 16 h.

Структура соединения **39** установлена на основании данных рентгеноструктурного анализа (рис. 11).

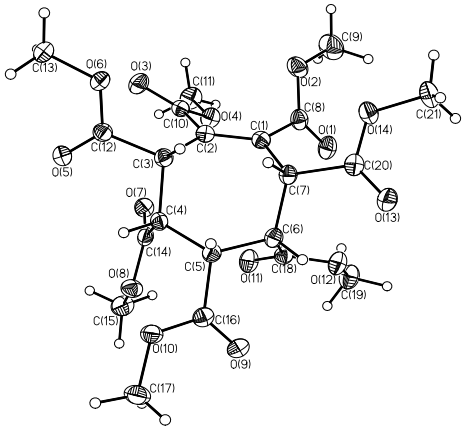


Рисунок 11. Структура соединения **39.**

Наряду с соединением **39** в реакционной смеси присутствуют также два продукта восстановления одной двойной связи — изомерные циклогепта-1,3-диенгептакарбокси-латы **40** и **41** (схема 20). Оба изомера выделяли в индивидуальном состоянии с помощью колоночной хроматографии на SiO_2. Специальным экспериментом было показано, что в выбранных условиях оба эти

изомера гидрируются далее в несколько раз медленнее, чем исходный триен **5**. За одно и то же время реакции (в течение 16 ч), когда весь триен **5** полностью реагирует, суммарная конверсия диенов **40** и **41** составляет менее 8%, что объясняет почти полное отсутствие в реакционной массе других стереоизомеров циклогептена. Отсутствие в реакционной смеси цис,цис-изомера циклогепта-1,3-диенгептакарбоксилата обусловлено, по-видимому, тем, что он легко гидрируется в циклогептен **39**, благодаря более легкой адсорбции его на поверхности катализатора.

Интересно отметить, что попытки гидрирования циклогептатриена **5** в присутствии 10% Pd/C в более жестких условиях (30 бар, 60°C) или при использовании PtO_2 приводили к существенному снижению селективности процесса вследствие образования нескольких стереоизомерных гепта(метокси-карбонил)циклогептенов.

Следует отметить также, что действие каталитического количества NaOH в метаноле на соединение **39** приводит к легкой его эпимеризации, что проявляется появлением в спектре ЯМР ^{1}H большого количества сигналов как в области метоксильных групп, так и метиновых протонов. Аналогичный эффект наблюдается и для соединения **41**.

Строение соединения **40** устанавливали на основании рентгеноструктурного анализа (рис. 12), а соединения **41** — данных ЯМР ^{1}H и ^{13}C с учетом закономерностей, наблюдаемых для соединений **39** и **40**. Последние формально имеют плоскость симметрии, что приводит к уменьшению числа наблюдаемых сигналов. В частности, для семи сложноэфирных групп в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C наблюдается лишь по 4 сигнала при δH 3.6–3.8 м.д. или δC 52–53 и 164–172 м.д. (см. экспериментальную часть). В свою очередь сигналы метиновых протонов позволяют сделать заключение о величинах вицинальных КССВ. Так, сигналы метиновых протонов единичной интенсивности, проявляющиеся в виде триплетов при δH 2.94 м.д. в циклогептене 2 и δH 4.71 м.д. в циклогептадиене **40**, дают для цисоидных и трансоидных протонов значения 4.2 и 7.0 Гц соответственно. Корреляция с другими протонами показывает, что цисоидная КССВ $J_{3,4}$ или $J_{6,7}$ в циклогептене **39** еще меньше и составляет менее 1.5 Гц. Наличие в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C циклогептадиена **41** семи сигналов сложноэфирных групп и трех сигналов

метиновых протонов с вицинальными КССВ $J_{цис}$ 1.5 и $J_{транс}$ 5.2 Гц указывают на правильность предложенной структуры с транс,цис-ориентацией сложноэфирных групп при атомах C(5)–C(7).

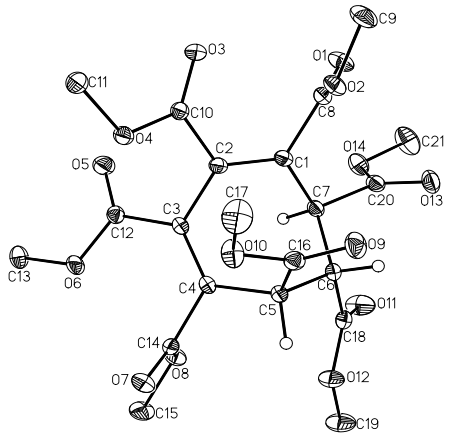
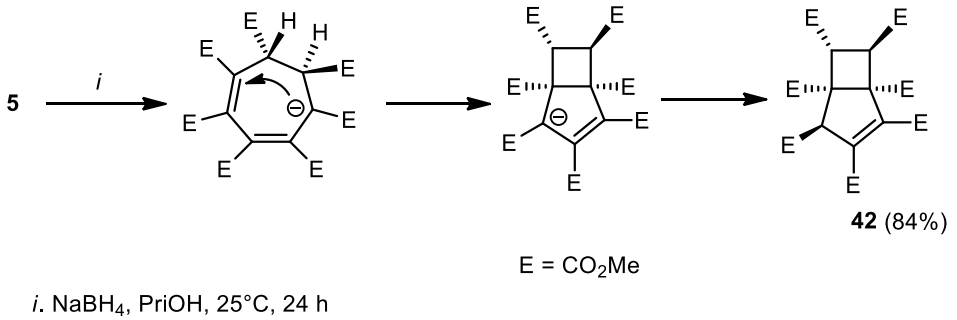


Рисунок 12. Строение соединения **40.**

На следующем этапе мы попробовали восстановить ГМЦГ с помощью других восстановителей. Известно, что боргидрид натрия восстанавливает двойные связи или сложноэфирные группы лишь в исключительных случаях. Мы предположили, что ГМЦГ вполне может быть субстратом, способным восстанавливаться под действием боргидрида натрия. Действительно, взаимодействие этих реагентов в изопропаноле при 25°C протекает достаточно успешно и с высокой селективностью приводит к образованию бициклического соединения **42**. Для полного превращения ГМЦГ требуется избыток $NaBH_4$ и перемешивание реакционной смеси в течение 24–25 ч. Соединение **42** получается, по-видимому, в результате формального присоединения гидрид-иона к атому C(1) циклогепта-триена с последующей внутримолекулярной циклизацией промежуточно образующегося аниона (схема 21). Уникальностью данной реакции является ее высокая стерео селективность, обусловленная наиболее выгодным пространственным расположением объемных сложноэфирных групп при формировании бицикло[3.2.0]гепт-2-еновой структуры.

Схема 21



Структура соединения **42** окончательно была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 13).

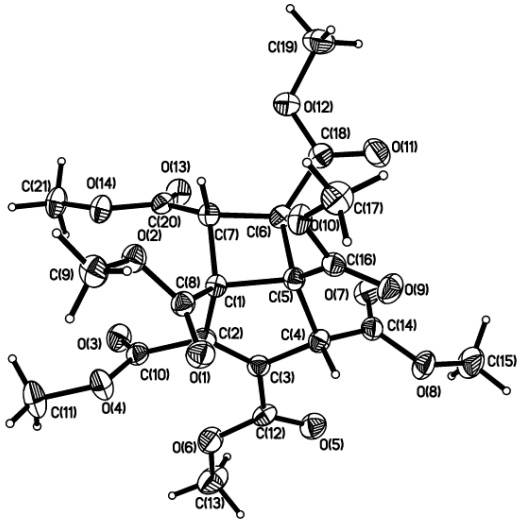


Рисунок 13. Структура соединения **42.**

Применение в качестве восстановителя алюмогидрида лития не увенчалось успехом. После гащения реакционной массы водой в растворе ТГФ не содержится ничего, кроме самого растворителя. По всей видимости, образующиеся полиспирты крайне прочно адсорбированы на оксиде алюминия.

Таким образом, каталитическое гидрирование ГМЦГ в присутствии палладия на угле приводит к восстановлению одной или двух двойных связей, причем продукт двойного гидрирования — соответствующий циклогептен **39** — получается исключительно в виде изомера с цисоидным расположением всех пяти сложноэфирных заместителей при третичных атомах углерода. Восстановление ГМЦГ боргидридом натрия происходит как формальное ионное гидрирование двойной связи, сопровождающееся перегруппировкой углеродного скелета в бицикло[3.2.0]гепт-2-енгептакарбоксилат **42**.

На этих двух реакциях на сегодняшний момент практически исчерпывается химия Н-формы гептаметоксикарбонилциклогептатриена. Также еще он вступает в реакции с первичными аминами, но это будет подробно изложено в разделе **3.3.4.2.**

Далее будут подробно рассмотрены реакции ГМЦГ-К.

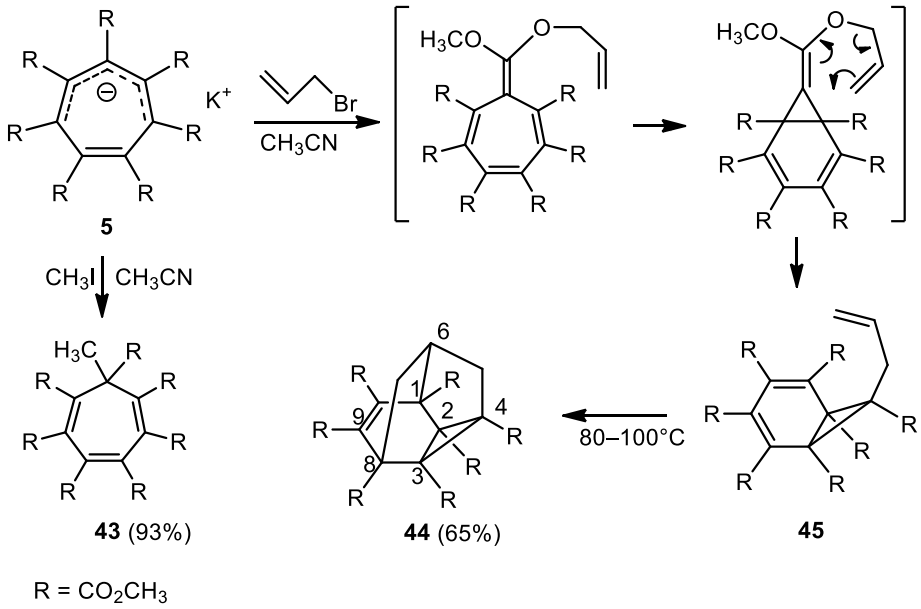
3.3.2. Взаимодействие ГМЦГ-К с электрофильными реагентами

Естественно, что для электронодонорных циклогептатриенов и тем более для тропилиевых катионов реакции с электрофилами не являются характерными. В отличие от них, анионы электронодефицитных циклогептатриенов должны легко вступать в реакции с электрофилами, что и было нами исследовано в первую очередь.

3.3.2.1. Реакции с алкилгалогенидами

Мы изучили алкилирование ГМЦГ-К метилйодидом и аллилбромидом [80]. Показано, что в обоих случаях для завершения реакции в ацетонитриле требуется кипячение реакционной смеси с обратным холодильником в течение 24–30 часов. Если в реакции с метилиодидом участвует атом углерода семичленного цикла, что приводит к ожидаемому продукту **43** с высоким выходом, то с аллилбромидом реакция не останавливается на стадии аллилпроизводного циклогептатриена. Продукт реакции, выделенный с выходом 65%, представляет собой производное тетрациклодецена **44**, образовавшееся, по-видимому, в результате внутримолекулярной перегруппировки первичного продукта О-аллилирования (схема 22). Если ту же реакцию провести при 30°С в течение 5 суток, то в качестве промежуточного продукта можно выделить производное норкрадиена **45**. Нагревание приводит к [4+2]-циклизации **45** в **44**, что подтверждает данную схему реакции и указывает на син-ориентацию аллильного заместителя в **45**.

Схема 22



Таким образом, неожиданно было обнаружено, что даже активные электрофилы без стерических затруднений реагируют с карбанионом ГМЦГ 155медленно. При этом обнаружилось, что внутримолекулярные реакции циклоприсоединения в соединении **45** протекают легко.

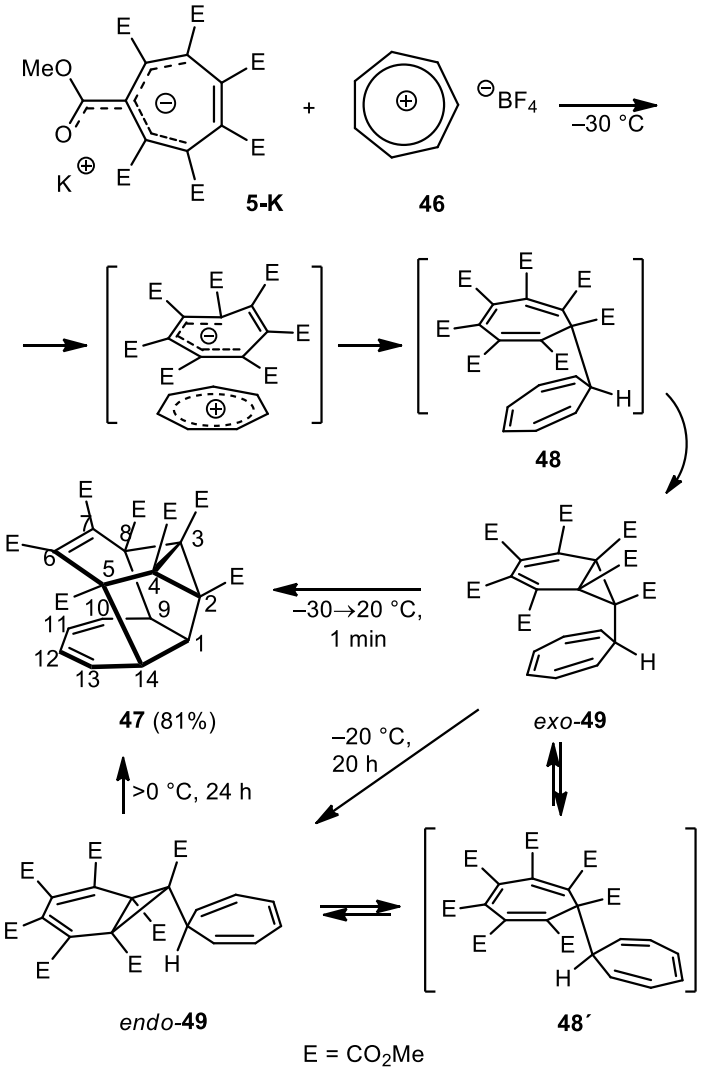
Поэтому нам представлялось интересным изучить реакцию стабильного ГМЦГ-А с катионом тропилия, имеющим примерно такой же размер кольца и полную делокализацию 6π-электронов. В этом случае после образования в результате обменной реакции KBF_4 можно было бы ожидать определенной ориентации противоположно заряженных семичленных карбоциклов в органической соли за счет π–стекинга, что в дальнейшем могло привести к разной степени «сшивки» этих колец с образованием соединений, соответствующих полизамещенным C_{14} структурам.

Среди реакций ионных карбоциклов известна реакция иодида тропилия с циклопентадиенидом натрия, протекающая по типу обычного циклоалкилирования с образованием циклопентадиенилциклогептатриенов. [112] В свою очередь, реакции стерически затрудненных противоположно заряженных гептафенилцикло-гептатриенов $C_7Ph_7–K^+$ и $C_7Ph_7^+Br^-$ не приводят к образованию новых связей, а лишь сопровождаются их превращением в гептафенилциклогептатриенильный радикал. [18]

Для реализации этой идеи мы провели реакцию ГМЦГ-К и тетрафторбората тропилия **46** в эквимолярных количествах в ацетонитриле. [113] После смешивания реагентов при комнатной температуре реакционная смесь темно-малинового цвета мгновенно обесцвечивалась. В данном случае в качестве основного продукта реакции было выделено пентациклическое соединение **47** (схема 23), которое оказалось продуктом глубоких превращений обоих семичленных колец (внутримолекулярная циклизация после образования связи С–С) в исходных соединениях.

Структура полученного соединения установлена с помощью рентгеноструктурного (рис. 14), масс-спектрального и ЯМР анализа, которые однозначно показали, что молекула **47** образовалась в результате взаимодействия двух противоположно заряженных органических ионов.

Схема 23



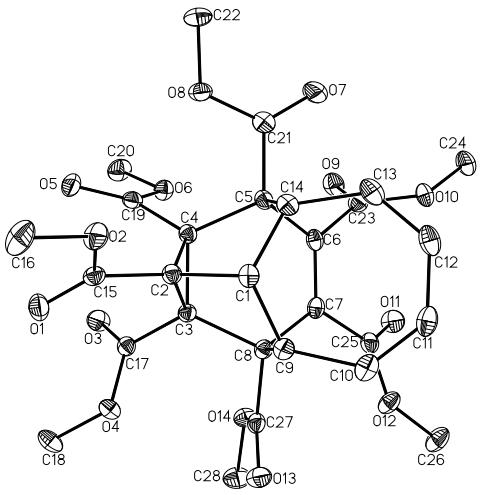


Рисунок 14. Структура соединения 47.

С целью обнаружения интермедиатов и выяснения механистических аспектов, предшествующих образованию полициклического соединения **47**, мы провели серию низкотемпературных экспериментов ЯМР, что позволило наблюдать некоторые стадии процесса. Характерная окраска аниона ГМЦГ мгновенно исчезает при смешивании реагентов при –30°С, а в спектрах ^{1}Н и ^{13}С присутствует набор сигналов, соответствующих состоянию с участием незамещенного циклогептатриенильного фрагмента и замещенного норкарадиена. Олефиновая область спектра ЯМР ^{1}Н содержит три группы сигналов одинаковой интенсивности и один протон при δ 1.6 м.д., что согласуется с наличием незамещенного циклогептатриенильного фрагмента. Олефиновая область спектра ^{13}С содержит три сигнала неэквивалентных фрагментов =СН и только два сигнала замещенных атомов углерода sp2. Еще два сигнала четвертичных атомов углерода с соотношением интенсивностей 1:2 наблюдались в области δ 50–52 м.д., что исключало структуру **48**, а также другие изомеры с другим расположением двойных связей в незамещенном кольце, для которых следовало ожидать сигнала метиленового фрагмента. Таким образом, согласно спектрам ^{1}Н и ^{13}С, первоначально наблюдаемое соединение представляет собой изомер 7-цикло-гептатриенилноркарадиена **49**.

Далее мы показали, что если этот образец быстро нагреть до комнатной температуры, то в спектрах ЯМР в основном присутствуют сигналы конечного соединения **47**, а не первоначально образовавшегося норкарадиена **49**, что

возможно только в результате внутримолекулярного [4+6]- циклизация экзо-**49**-изомера, содержащего циклогептатриенильный заместитель в эндо-положении, когда он находится в заслоненной конформации (схема 23). Однако если реакционную смесь выдержать в течение 20 ч при –20°С, то в спектрах ЯМР ^{1}Н и ^{13}С появляются четкие сигналы еще одного соединения, тогда как интенсивность наблюдавшихся первоначально сигналов 7-циклогептатриенилноркарадиена **49** существенно снижается (соотношение 3.8:1). При этом полученное соединение показало тот же набор сигналов с аналогичными химическими сдвигами, что и наблюдавшееся первоначально соединение, что позволило отнести его к изомерному 7-циклогептатриенилноркарадиену эндо-**49** с экзоориентацией циклогептатриенильного заместителя. Отнесение изомеров к *экзо*- и *эндо*-**49** было подтверждено также сравнением экспериментальных спектров ЯМР ^{13}С со спектрами, смоделированными по литературной методике. [114] Наиболее информативные сигналы принадлежат фрагменту СН в экзо- и эндо-изомерах. В реальных спектрах они регистрируются при δ 36.7 и 41.0 м.д. соответственно, по сравнению с δ 39.1 и 46.0 м.д. по расчетам. Сигнал метинового протона в спектрах ЯМР ^{1}Н эндо-**49** проявляется при δ 2.32 м.д. по сравнению с δ 1.58 м.д. в исходно образовавшемся экзо-изомере. Сигналы четвертичных атомов углерода трехчленного цикла в обоих изомерах различались незначительно и регистрировались при δ 53.8 м.д. для атомов С(1), С(6) и δ 52.8–52.9 м.д. для атомов С(7). Следует отметить, что если для незамещенного бициклогептатриенила характерно сохранение обоих семичленных колец, то циклогептатриенильный фрагмент, замещенный сложноэфирными группами, обычно подвергается сокращению кольца с образованием норкарадиеновой структуры. [80]

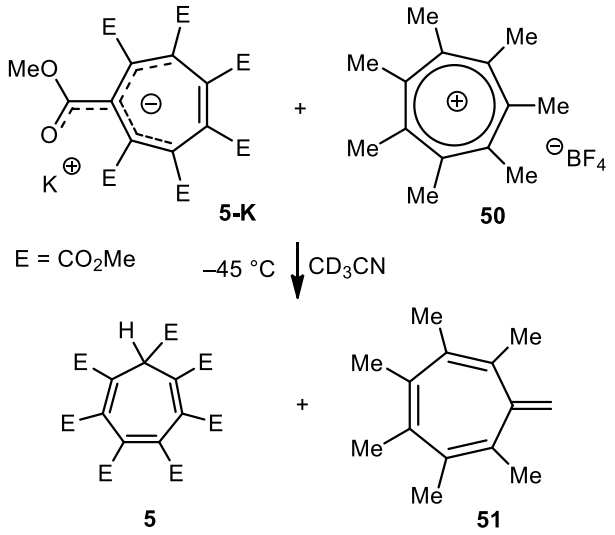
Нагревание образца, выдержанного в течение 24 ч. при –20 °С, до комнатной температуры при мониторинге его методом ЯМР спектроскопии показало, что каркасное соединение **47** образовывалось и в этом случае, но в отличие от *экзо*-**49** превращение эндо-изомера заняло несколько часов (схема 23). Этот результат позволяет предположить, что изомерные 7-циклогептатриенилноркарадиены **49** способны подвергаться переходам друг в друга, а переход при 20 °С *эндо*-**49** в экзо-изомер, из которого образуется соединение **47**, происходит значительно медленнее, чем необратимая внутримолекулярная циклизация *экзо*-**49** в стабильное

соединение **47**. Поскольку равновесие между изомерами неизбежно должно происходить через бис-циклогептатриенильную структуру, можно полагать, что начальное селективное образование менее стабильного изомера *экзо*-**49** и последующие равновесные переходы между экзо- и эндо-изомерами происходят через различные бис-циклогептатриенильные конформации из-за затрудненного вращения циклогептатриенильного фрагмента. На первой стадии процесс, вероятно, протекает через интермедиат **48**, находящийся в экранированной син-конформации, что, в свою очередь, позволяет предположить, что разнозарядные циклогептатриенильные фрагменты имеют исходную ориентацию сэндвич-типа с последующим образованием ковалентной связи С–С. На последнем этапе, вероятно, происходит изомеризация *экзо*- и *эндо*-**49** через более устойчивый конформер **48**′.

Следует отметить, что в отличие от легко протекающих взаимодействий ГМЦГ-А с катионом тропилия и внутримолекулярной циклизации образующегося циклогептатриенилноркарадиена в полициклическое соединение **47**, межмолекулярное взаимодействие самого ГМЦГ и циклогептатриена не происходит. Исходное соединение оставалось неизменным после нагревания его с 6-кратным мольным избытком циклогептатриена при 195°С в течение 16 ч в запаянной ампуле.

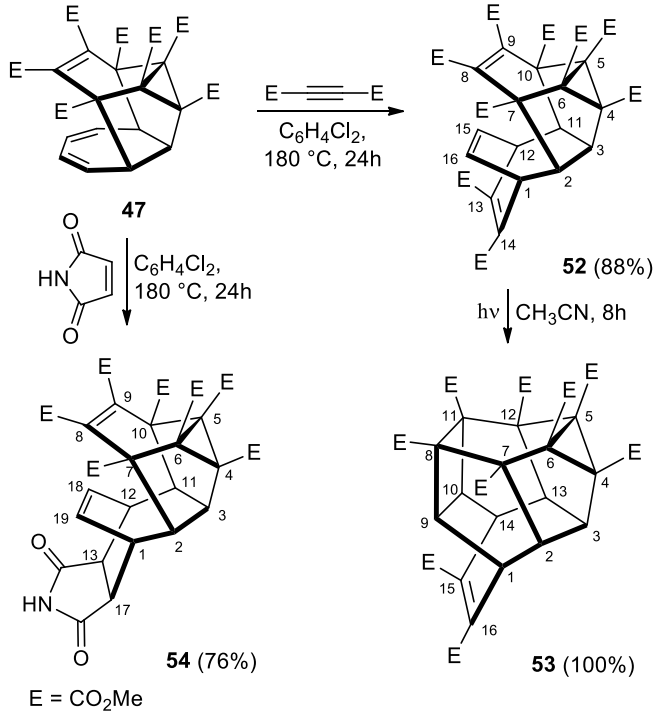
Для изучения влияния стерических факторов на возможность образования ковалентной связи С–С на первом этапе мы исследовали взаимодействие ГМЦГ-К с гептаметилциклогептатриенилтетрафторборатом **50**. [6] Использование пространственно-затрудненного катиона тропилия должно снизить вероятность образования связи С–С между двумя циклогептатриенильными кольцами и привести к образованию соединения, имеющего два органических противоиона. Частично наша гипотеза подтвердилась, но полученный интермедиат оказался также крайне нестабильным. По данным спектров ЯМР ^{1}Н и ^{13}С, даже при –45 °С процесс, обусловленный миграцией протона от гептаметилциклогепта-триенильного катиона к ГМЦГ-А, приводит к полной трансформации ГМЦГ-К и **50** в ГМЦГ и гексаметилметиленциклогептатриен **51** соответственно (схема 24).

Схема 24



Каркасное соединение **47** содержит сопряженный диеновый фрагмент, который, как было обнаружено, способен реагировать с электронодефицитными диенофилами, такими как, например, диметилацетилендикарбоксилат (ДМАД) и малеимид. При кипячении триена **47** с ДМАД в дихлорбензоле с выходом 88% образуется аддукт [4+2]-циклоприсоединения **52**, в котором фрагмент с незамещенной двойной связью C(15)=C(16) ориентирован внутрь молекулы (схема 25, рис. 15).

Схема 25



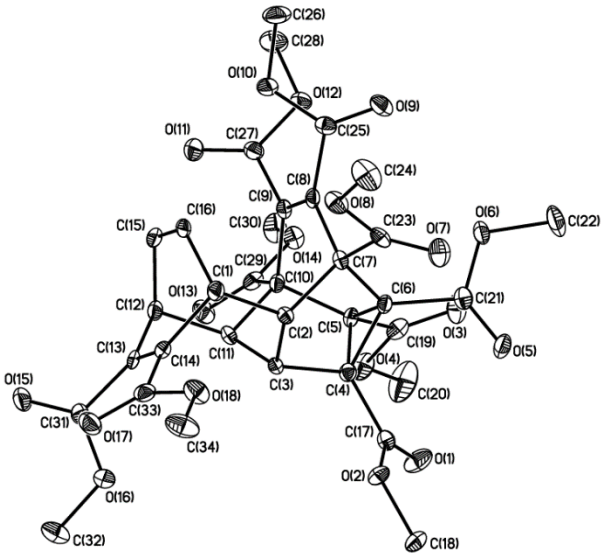


Рисунок 15. Структура соединения 52.

Под действием УФ-излучения соединение **52** претерпевает внутримолекулярное [2+2]-циклоприсоединение по связям C(8)=C(9) и C(15)=C(16) с образованием каркасного соединения **53**, полициклическим каркасом которого содержит уже 16 атомов углерода (рисунок 16). Хотя по данным рентгеноструктурного анализа расстояние C(8)···C(16) (~0,287 нм) в соединении **52** больше расстояния C(14)···C(16) (~0,243 нм), тем не менее незамещенная двойная связь C(15)–C(16) циклизуется исключительно с двойной связью C(8)–C(9), но не с аналогичной связью C(13)–C(14). Фактически образование новых связей C–C определяется орбитальными взаимодействиями π-электронов в двойных связях, которые, по-видимому, более предпочтительны в случае перекрывания двойной связи C(15)=C(16) с C(8)=C(9), чем связь C(13)=C(14). Этот эффект обусловлен тем, что двойные связи C(8)=C(9) и C(15)=C(16) расположены почти в параллельных плоскостях (атомы 7, 8, 9 и 10) и (атомы 1, 16, 15, 12), тогда как связи C(13)=C(14) и C(15)=C(16) расположены в «расходящихся» плоскостях (атомы 1, 14, 13, 12). и (атомы 1, 16, 15 и 12) (рис. 16). Более того, второй путь реакции приведет к образованию двух дополнительных напряженных трехчленных циклов в молекуле, что кажется менее выгодным.

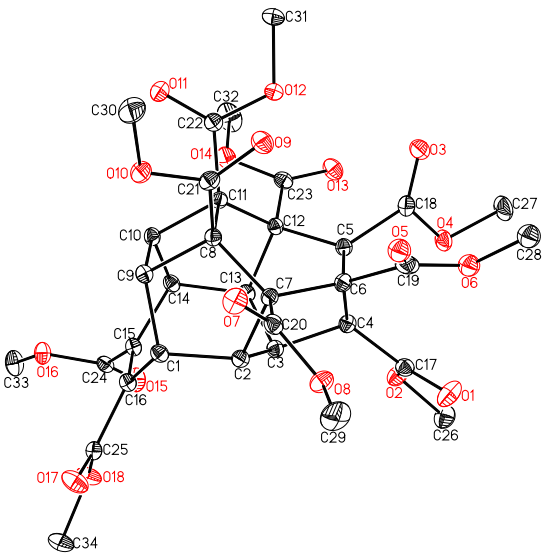


Рисунок 16. Структура соединения 53.

При кипячении в дихлорбензоле сопряженная диеновая система соединения **47** также подвергается [4+2]-циклоприсоединению с малеимидом с образованием гептациклического соединения **54** с высоким выходом и высокой селективностью (схема 25, рис. 17). По данным рентгеноструктурного анализа, как и ожидалось, в этом соединении имидный фрагмент расположен в эндо-положении по отношению к ненасыщенному фрагменту. Однако, несмотря на схожий характер ненасыщенных структурных фрагментов в молекулах **52** и **54**, в отличие от **52**, диен **54** не подвергается [2+2]-циклоприсоединения под действием УФ-излучения, вероятно, из-за несколько большего размера межатомных расстояний C(8)···C(19) или C(9)···C(18) (~0.294 нм) в соединении **54** в сравнении с межатомными расстояниями тех же фрагментов в соединении **52** (~0.287 нм).

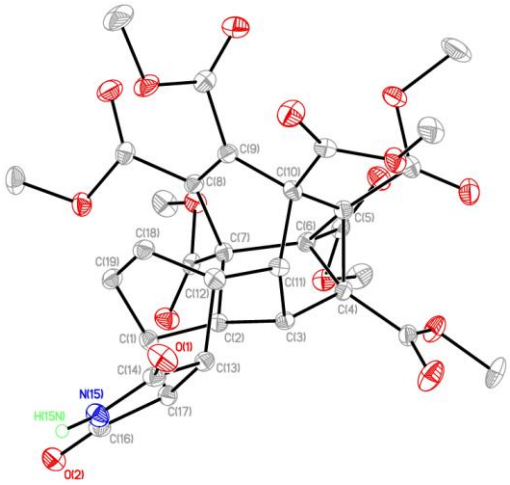


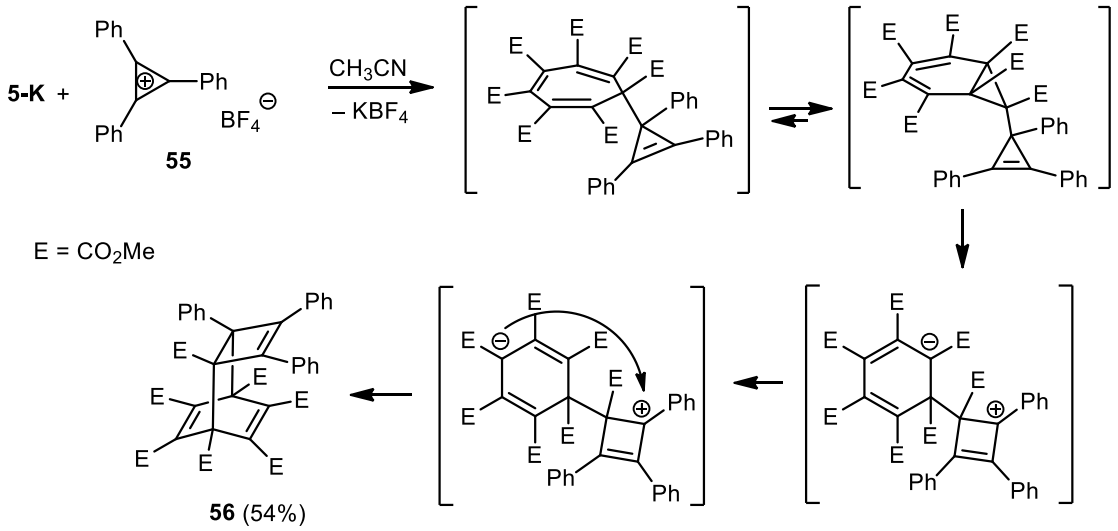
Рисунок 17. Структура соединения **54.**

Таким образом, образование каркасного соединения **47** в реакции аниона ГМЦГ с катионом тропилия представляет собой многостадийный процесс, который может включать начальное образование постулируемого интермедиата сэндвичевого типа, приводящее к последующему образованию производного норкрадиена *экзо*-**49**. Последнее в зависимости от условий либо превращается в каркасное соединение **47** путем внутримолекулярной [4+6]-циклизации (20 °C, 1 мин), либо изомеризуется в более стабильный изомер эндо-**49** (–20 °C, 20 ч) через бициклогептатриенильное производное **48**′. В свою очередь, наличие сопряженных двойных связей в полициклической структуре **47** позволяет осуществлять различные циклизации с образованием новых каркасных структур со многими функциональными группами в молекуле. Таким образом, в результате трехстадийного синтеза из двух моноциклических молекул удается провести сборку каркасного соединения из 16 атомов углерода и содержащего все карбоциклы от трех до семи атомов углерода.

В дальнейшем мы продолжили изучение взаимодействия ГМЦГ-К с другими стабильными ароматическими катионами. [100]

Установлено, что реакция ГМЦГ-К с соединением **55** протекает в ацетонитриле при 20°C в атмосфере аргона в течение 3 ч, приводя к стабильному полностью замещенному трицикло[4.2.2.02,5]дека-3,7,9-триену **56** с выходом до 54% (схема 26). Меньший выход соединения **55** по сравнению с продуктом реакции ГМЦГ-К с солью тропилия **46**, вероятно, обусловлен меньшей скоростью образования связи С–С на первой стадии из-за больших стерических затруднений, вызванных фенильными заместителями или менее эффективным π-стеккингом из-за разных размеров циклов. В результате происходит частичный гидролиз органических анионов и катионов с образованием ГМЦГ и гидрокситрифенил-циклопропена. Образование соединения **56** хорошо согласуется с преобразованием циклогептатриеновой структуры исходного триена в норкарадиеновую структуру с последующим превращением циклопропилциклопропенового фрагмента в циклобутен с последующей внутримолекулярной циклизацией противоположно заряженных фрагментов.

Схема 26



Структура трициклического триена **56** была однозначно определена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла, полученного медленной кристаллизацией из смеси $CHCl_3$/толуол при 20°C (рис. 18). Это соединение имеет необычно длинную аннелированную связь C–C (1,606 Å).

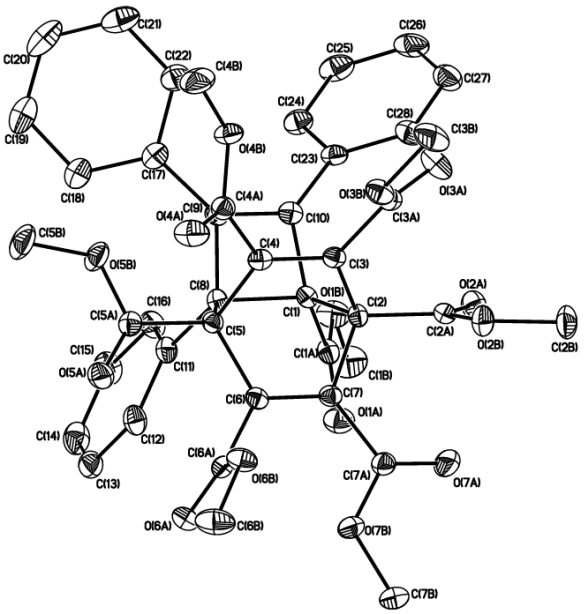


Рисунок 18. Структура соединения **56.**

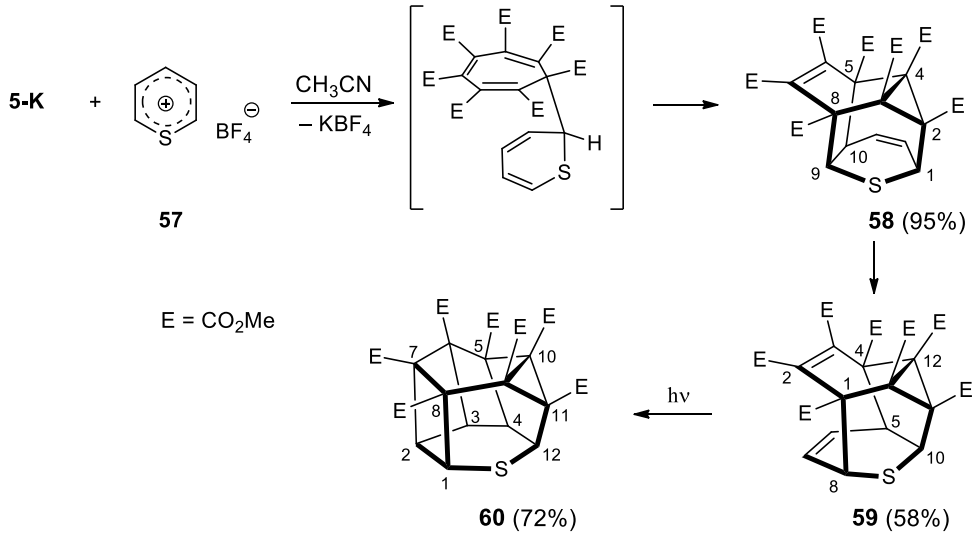
Ранее соединения, содержащие подобные трициклические фрагменты, были получены либо циклоприсоединением ацетиленов к циклооктатетраену [115], либо внутримолекулярными перегруппировками других каркасных соединений. [116]

При температуре выше 120°C соединение **56** разлагается в растворе с образованием гексаметилбензолгексакарбоксилата и некоторого количества олигомера, что, скорее всего, означает образование промежуточного реакционноспособного трифенилциклобутадиенкарбоксилата. К сожалению, нам

не удалось перехватить предполагаемый циклобутадиен путем комплексообразования с гексакарбонилом вольфрама или с более реакционноспособным $W(CO)_3(CH_3CN)_3$, как это было осуществлено в случае других замещенных циклобутадиенов. [117] Ранее [118] образование замещенных бензолов наблюдалось при термолизе соединений сходного строения, но соединения, содержащие циклобутадиеновый фрагмент, также не были выделены.

После этого мы изучили реакцию ГМЦГ-К с гетероциклическими ароматическими катионами – тетрафторборатами пирилия и тиопирилия. [119], [120] Реакция ГМЦГ-К с тиопирилиевой солью **57** легко протекает при комнатной температуре при смешивании растворов исходных соединений в ацетонитриле и дает пентациклическое соединение **58** с высоким выходом. При рассеянном дневном свете последнее соединение за 10 суток претерпевает перегруппировку с образованием термодинамически более стабильного изомера **59** (схема 27). Рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения **59** показал, что его молекула имеет каркасную структуру с двумя пространственно сближенными двойными связями и атомом серы, расположенным в β-положении по отношению к трехчленному кольцу (рис. 19), т.е. первоначальное образование связи С–С между двумя исходными кольцами происходило в положении 2 тиопирилиевого кольца, тогда как внутримолекулярная циклизация осуществлялась по двойной винилсульфидной связи. По-видимому, ортогональное расположение двойных связей в соединении **58** недостаточно энергетически выгодно, поэтому оно изомеризуется в диен **59**. Последний подвергается очередной внутримолекулярной циклизации под действием УФ-облучения с образованием двух новых связей С–С с образованием каркасного соединения **60**, которое содержит три аннелированных циклобутановых фрагмента в молекуле.

Схема 27



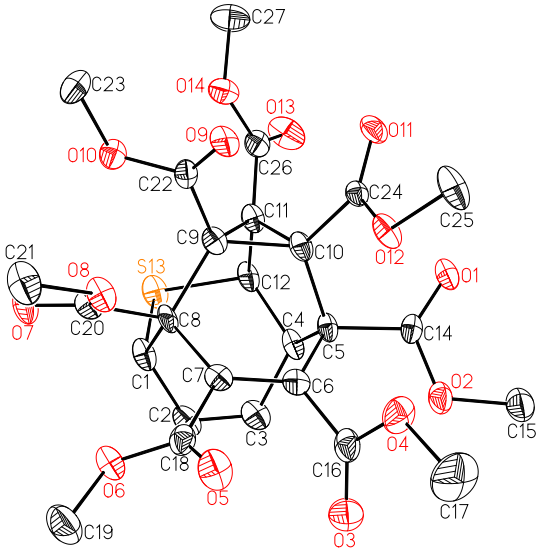
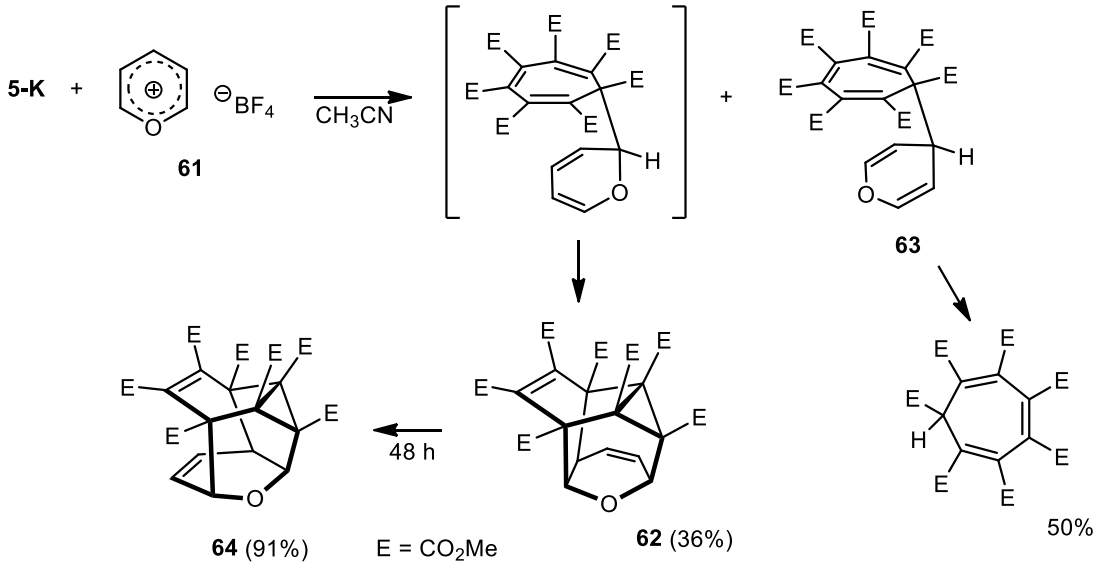


Рисунок 19. Структура соединения **59.**

В отличие от тиопирилиевой соли **57** реакция ГМЦГ-К с тетрафторборатом пирилия **61** протекает менее селективно. При этом одно из полученных соединений оказалось крайне нестабильным. Действительно, при смешивании реагентов в ацетонитриле при –20 °С и постепенным нагреванием смеси до 20 °С после хроматографического разделения были получены ГМЦГ и каркасное соединение **62** (выход 36%), слабопольные сигналы в спектре которого при δ 6,90, 6,70 и 4,70 были близки к соответствующим сигналам протонов в соединении **58** (схема 28). Мониторинг этой реакции методом ЯМР ^{1}H-спектроскопии при –10 °С в CD_3CN показал, что образуется соединение **62**, однако вместо сигналов ГМЦГ в спектре реакционной смеси присутствует другой набор сигналов с мультиплетами в

слабопольной области спектра при δ 6.35, 5.10 и 4.45 и интегральном соотношении интенсивностей 2:2:1. Такой характер сигналов хорошо согласуется с изомерной структурой **63**, образовавшейся в результате атаки 4-го положения пиранового цикла анионом ГМЦГ. При нагревании образца до комнатной температуры сигналы, приписываемые соединению **63**, довольно быстро исчезали, а вместо них появлялись отчетливые сигналы ГМЦГ. Такое поведение производного пирана **63** хорошо согласуется с литературными данными о низкой стабильности 4-замещенных пиранов, склонных к раскрытию цикла и полимеризации.

Схема 28



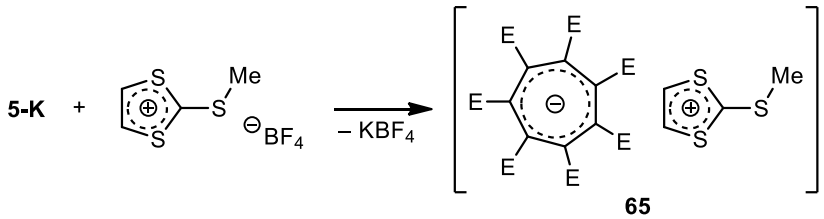
Таким образом, в случае катиона пирилия образование связи С–С между кольцами происходит как к положению 2 этого гетероцикла, так и к положению 4, причем количество образующегося соединения **63** заметно больше, чем соединения **62**. Однако из-за высокой лабильности соединения **62** и невыгодного расположения двойных связей в пирановом кольце (поскольку при циклизации необходимо образование четырехчленного цикла) это соединение не дает продукта внутримолекулярной циклизации.

Следует также отметить, что перегруппировка соединения **62** в соединение **64** происходит значительно легче, чем перегруппировка тиодигидропиранового аналога **58** (2 и 10 дней соответственно). Вероятнее всего, это можно объяснить более высокой деформацией первоначально образовавшегося каркаса **62** из-за меньшего размера атома кислорода в шестичленном кольце по сравнению с тиодигидропирановым аналогом. С другой стороны, более жесткая структура

соединения **64**, по-видимому, препятствует внутримолекулярной циклизации, как это было при превращении структуры **59** в **60**, поскольку нам не удалось наблюдать образование нового соединения при фотолизе соединения **64** даже в течение более длительного периода времени, чем в случае соединения **59**.

В отличие от рассмотренных выше тетрафторборатов ароматических органических катионов, реакция ГМЦГ-К с тетрафторборатом 2-(метилтио)-1,3-дитиолия (6) [121] не привела к образованию ковалентной связи С–С между кольцами. Фильтрование KBF_4 и удаление растворителя давало темно-красную карамельную массу, которую можно измельчить до сыпучего порошка. Спектры ^1H и ^{13}C полученной органической соли **65** в CD_3CN практически совпадают с комбинацией сигналов исходных соединений в соотношении 1:1. Ионный комплекс **65** разлагается при выдерживании в растворе в течение одних суток. Этот процесс характеризуется значительным усложнением спектра и одновременным синхронным ослаблением сигналов катионной и анионной частей молекулы. По данным ^1H и ^{13}C, основным и единственным интерпретируемым соединением является ГМЦГ (схема 29).

Схема 29



Следовательно, образование связи С–С между атомами углерода двух противоположно заряженных колец (аниона ГМЦГ и некоторых стабильных ароматических катионов), нарушающей ароматичность этих колец, приводит к дальнейшим превращениям образующихся соединений, включая перегруппировки и внутримолекулярные циклизации. Во всех случаях семичленный цикл переходит в норкарадиеновую структуру, а образованию связи С–С в случае замещенного циклопропенилия не препятствует даже наличие фенильного заместителя в реакционном центре.

Таким образом, реакции аниона ГМЦГ с катионами трифенил-циклопропенилия, тиопирилия и пирилия представляют собой многостадийные процессы, которые после образования ковалентной связи С–С и построения

норкарадиеновой структуры приводят к различным внутримолекулярным циклизациям. В результате этих реакций образуются замещенные трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триен 8 или более сложные каркасные структуры, содержащие семь сложноэфирных групп, расположенных преимущественно по одну сторону полициклической каркасной системы.

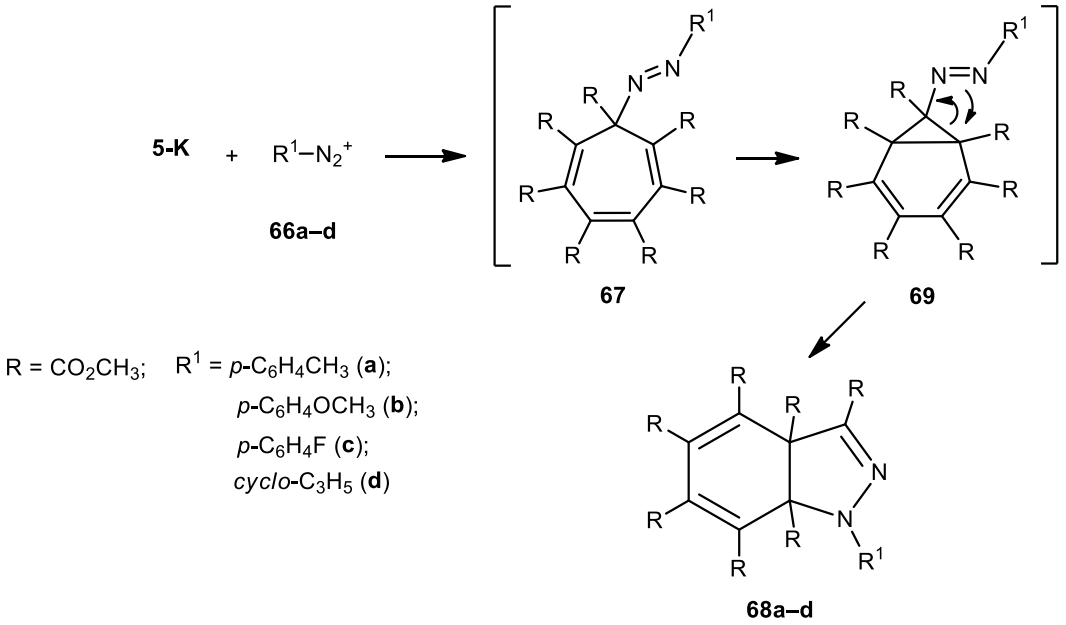
В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что реакции ГМЦГ-К по S_N1 механизму протекают значительно эффективнее, чем по S_N2. При этом при использовании электрофилов, содержащих в молекуле непредельные связи взаимодействие может сопровождаться серией внутримолекулярных процессов, которые часто затрагивают семичленный цикл. Что нашло подтверждение при дальнейших исследованиях.

3.3.2.2. Реакции азосочетания с ионами арил- и циклопропилдиазония

Далее мы исследовали реакцию азосочетания циклогептатриениланиона с солями диазония, используя как классические ароматические диазосоединения, так и ион циклопропилдиазония, генерируемый in situ. [80] Реакции со стабильными солями арилдиазония **66а–с** проводили с соединениями, полученными стандартным методом — нитрозированием соответствующего ариламина нитритом натрия в присутствии соляной кислоты. Реакционную смесь нейтрализовывали до pH=6, добавляли хлористый метилен и ГМЦГ-К при температуре 5–20°С. Стандартная обработка (см. экспериментальную часть) позволила получить кристаллические соединения, данные элементного анализа которых соответствуют ожидаемым аддуктам азосочетания. Однако спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C полученных соединений показали, что это не азоциклогептатриены **67**, а производные 3а,7а-дигидроиндазола **68а–с**. По-видимому, на первом этапе, как и ожидалось, азосочетание ГМЦГ-К с ионами арилдиазония все-таки произошло, но образующиеся азосоединения **67**, обладающие возможностью сокращения семичленного цикла, первоначально превращаются в 7-азаноркарадиены **69**, которые легко перегруппировываются в 3а,7а-дигидроиндазолы **68а-с** (схема 30). Эти превращения весьма эффективны, выходы дигидроиндазолов варьируются от 76 до 80%. Здесь хотелось бы отметить готовность изомеризации азоциклопропанового фрагмента в конденсированный пиразолиновый фрагмент. Как следует из условий реакции, это превращение протекает уже при 5–20 °С, что, по-

видимому, связано с наличием электроноакцепторных заместителей в циклопропановом кольце. Описанные ранее примеры изомеризации азациклопропана включали термические или фотохимические взаимодействия. [122], [123], [124]

Схема 30



Успешное образование дигидроиндазолов свидетельствует о высокой скорости начальной реакции азосочетания, превышающей скорость гидролиза циклогептатриенила калия, являющегося солью СН-кислоты, что допускает участие в этом процессе водных растворов солей диазония и не требует отдельного получения твердых борфторидов. Интересно отметить, что природа заместителей ароматического кольца соли диазония мало влияет на реакцию азосочетания, но ее эффективность заметно зависит от pH реакционной среды. Максимальные выходы целевых дигидроиндазолов достигаются при pH около 6,0.

Аналогичная реакция наблюдается при образовании иона циклопропилдиазония **66d**, который, как известно [125], [126], [127], взаимодействует с активными азокомпонентами и СН-кислотами с образованием циклопропилазоаренов и *N*-циклопропилгидразонов. Ион циклопропилдиазония, образующийся при разложении *N*-циклопропил-*N*-нитрозомочевины карбонатом калия или цезия при 3–6°С, легко реагирует с анионом ГМЦГ. Установлено, что оптимальными условиями реакции являются генерация циклогептатриенильного аниона и иона диазония **66d** последовательным добавлением ГМЦГ, карбоната цезия и *N*-нитрозоциклопропилмочевины в мольном соотношении 1:3:1.5. Как и в случае с солями арилдиазония, выделяемым продуктом этой реакции является

производное 3а,7а-дигидроиндазола **68d** (схема 30), выход которого в этих условиях составляет 80–83%.

Глядя на строение соединений **68a-d** можно предположить, что при термическом разложении они могут легко терять эфир бензолгексакарбоновой кислоты. Мы проверили это предположение и обнаружили, что действительно при 130–140°С происходит термический распад этих соединений с элиминированием гексаметилбензолгексакарбоксилата и генерированием интермедиатов, перехват которых непредельными субстратами указывает на то, что они являются нитрилиминами, содержащими при атоме углерода метоксикарбонильный фрагмент.

Нитрилимины относятся к классу высокореакционноспособных 1,3-диполей и подобно алифатическим диазосоединениям широко используются в различных реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения к непредельным соединениям, ведущих к образованию пиразолинов, пиразолов и других гетероциклических соединений. Электронное состояние нитрилиминов отображается четырьмя основными резонансными формами (пропаргильной, алленовой, аллильной и карбеновой), вклад каждой из которых может заметно меняться в зависимости от электронных свойств заместителей.

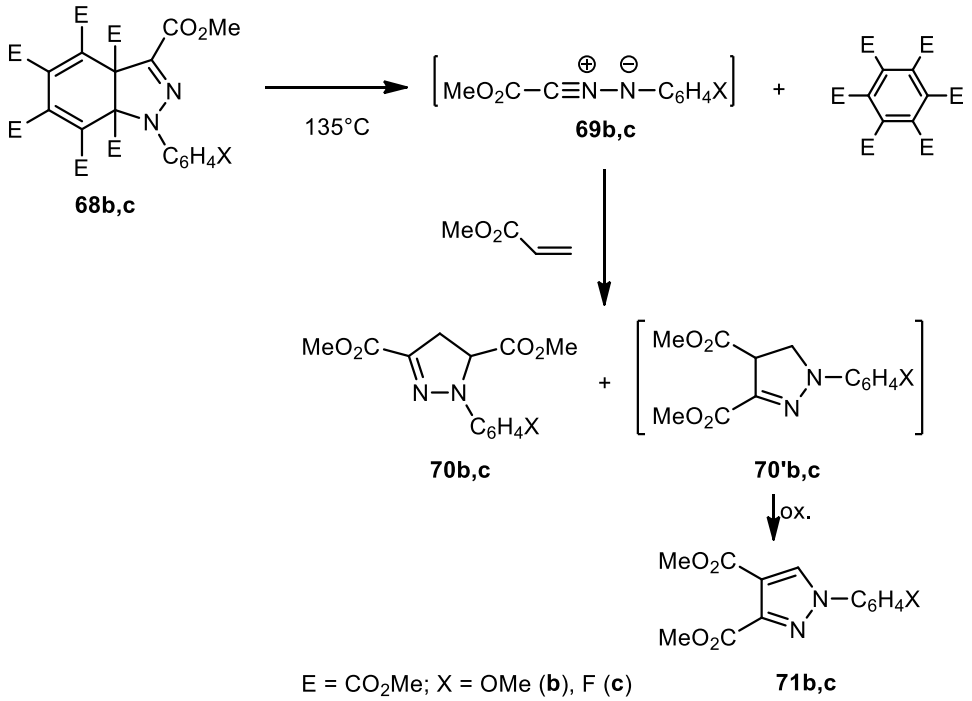
В связи с особенностями электронного строения и, как правило, более высокой реакционной способностью по сравнению с диазосоединениями, являющимися их структурными изомерами, нитрилимины способны проявлять амбифильный характер, одинаково хорошо реагируя с кратными связями непредельных соединений, содержащих при кратной связи как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители. Среди различных методов генерирования нитрилиминов следует отметить 1,3-дегидрохлорирование *N*-арилхлоргидразонов (YCCl=N–NHAr, Y = Ar, COOMe); термолиз или фотолиз 2,5-дизамещенных тетразолов, сиднонов или 1,3,4-оксадиазол-5-онов; окисление *N*-ацил- или *N*-гетарилзамещенных гидразонов альдегидов, а также присоединение электрофилов по терминальному атому азота к металлированным производным диазосоединений, используемое в основном при получении стабильных нитрилиминов с объемными заместителями в молекуле.

Таким образом, можно сказать, что нитрилимины являются высоко реакционноспособными соединениями, которые востребованы в органическом синтезе. Наши исследования показали, что наш способ их генерации протекает в условиях отличных от описанных в литературе, что в ряде случаев позволяет получить недоступные другими методами продукты реакции. Поэтому хотя данное взаимодействие не относится напрямую к теме диссертации, далее вкратце будут описаны примеры использования полученных нами 3а,7а-дигидроиндазолов **68a-d** в органическом синтезе. Результаты проведенных исследований изложены в [128], [129], [130].

Опыты по термолизу проводили в запаянных ампулах в инертной атмосфере путем нагревания дигидроиндазолов **68** с 10-кратным мольным избытком непредельного соединения. В качестве непредельных соединений использовали метилакрилат, винилэтиловый эфир, циклопентен или винилциклопропан, причем во всех случаях для полного растворения **68** реакционную смесь разбавляли небольшим количеством 1,4-диоксана. Так, при термолизе (135 °С, 10 ч) дигидроиндазола **68c** в присутствии метилакрилата наряду с бензол-гексакарбоксилатом с выходом 80% был получен 1-(4-фторфенил)-2-пиразолин-3,5-дикарбоксилат **70c** (схема 31), образование которого легко объясняется генерированием нитрилимина **69c** и его региоселективным присоединением к двойной связи метилакрилата.

В аналогичных условиях термолиз дигидроиндазола **68b** в присутствии метилакрилата наряду с ожидаемым пиразолином **70b** дополнительно дал пиразол-3,4-дикарбоксилат **71b** (суммарный выход 78%, соотношение ~6:1). Побочное образование пиразола **71b** происходит, вероятно, вследствие того, что нитрилимин **68b** реагирует с метилакрилатом с меньшей региоселективностью, чем **68c**, а получающийся в результате этого пиразолин **70’b** в отличие от региоизомерного пиразолина **70b** быстро окисляется в пиразол. Получив такой результат, мы подробнее исследовали состав продуктов взаимодействия **68b** с метилакрилатом и убедились, что, если соответствующий 1-(4-фторфенил)пиразол-3,4-дикарбоксилат **71c** и присутствует в реакционной смеси, то его количество не превышает 1.5%, т.е. на порядок ниже, чем при генерировании метоксифенилзамещенного интермедиата.

Схема 31

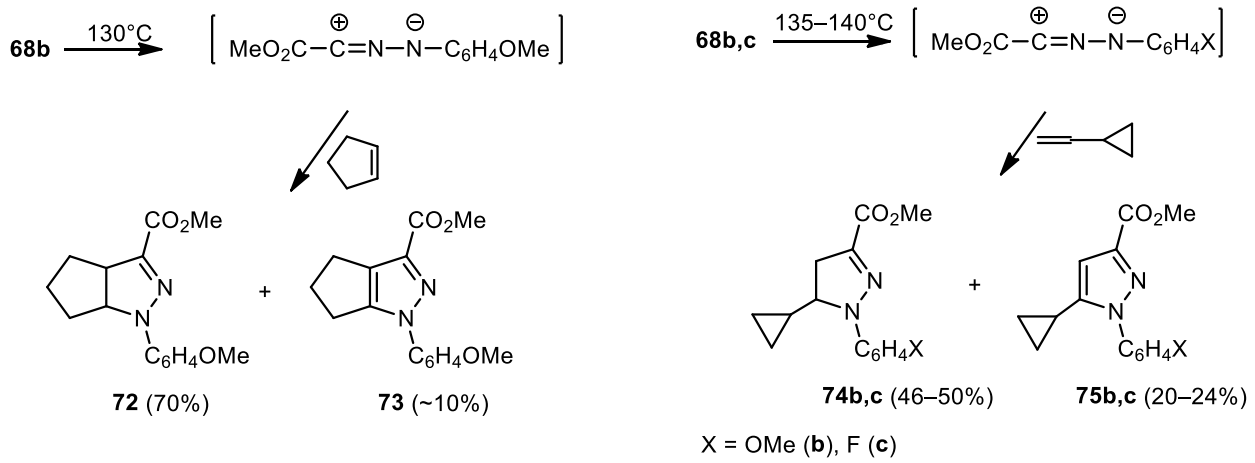


Далее мы изучили реакционную способность нитрилиминов по отношению к электронодонорным олефинам, которые менее охотно реагируют с аналогичными нитрилиминами, генерируемыми другими методами. Оказалось, что термолиз дигидроиндазола **68b** (130°C, 10 ч) в присутствии циклопентена так же, как и в случае метилакрилата, приводит преимущественно к образованию бициклического пиразолина **72** (выход 70%) и небольшого количества пиразола **73** (схема 32), выделенных в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на SiO_2. Следует отметить, что наличие пиразолов наблюдается в спектрах ЯМР ^{1}H реакционных смесей даже при проведении реакций в инертной атмосфере. Не исключено, что образование их связано с легким дегидрированием соответствующих 4-замещенных пиразолинов под действием самого нитрилимина в ходе реакции; по крайней мере при хроматографическом разделении реакционной смеси и выделении пиразолинов окисления их в пиразолы нами не наблюдалось.

Аналогичные превращения происходят и при перехвате нитрилиминов винилциклопропаном. Так, при термолизе дигидроиндазолов при 135–140°C в присутствии винилциклопропана наряду с пиразолинами в значительном количестве образуются и соответствующие пиразолы, причем с помощью ЯМР спектроскопии с применением гомо- и гетероядерных двумерных корреляционных

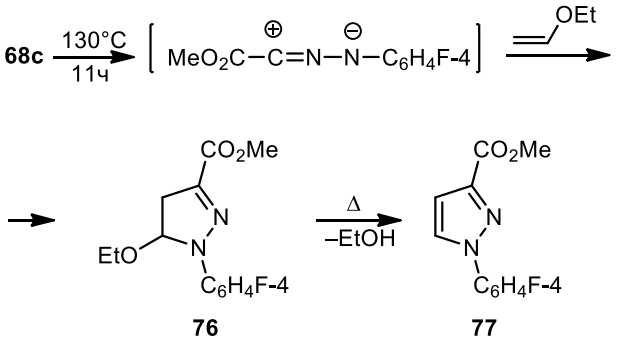
спектров COSY, HMBC и HSQC однозначно установлено, что циклопропильный заместитель как в пиразолине **74b**, так и пиразоле **75b** находится при атоме C(5) гетероцикла. Полученный результат, как отмечалось выше, находится в соответствии с тем, что циклоприсоединение нитрилиминов к электроно-насыщенным алкенам протекает с высокой региоселективностью, приводя к образованию 5-замещенных 2-пиразолинов. С другой стороны, пиразолины, содержащие электронодонорные заместители, по-видимому, гораздо легче подвергаются окислению, что и вызывает значительное образование пиразолов вне зависимости от природы заместителей в фенильном фрагменте.

Схема 32



При термическом разложении (130 °C) дигидроиндазола **68c** в присутствии 50–60-кратного избытка винилэтилового эфира реакция также протекает путем 1,3-диполярного циклоприсоединения генерируемого нитрилимина к двойной связи субстрата. При этом выход 5-этоксипиразолина **76** составляет лишь 15–18%, а основным продуктом реакции является пиразол **77**, образующийся с выходом ~60% из пиразолина 10 в результате отщепления этанола (схема 33). Действительно, дополнительным опытом было показано, что термолиз пиразолина **76** при 150 °C в течение 6 ч приводит к полному превращению его в пиразол **77**.

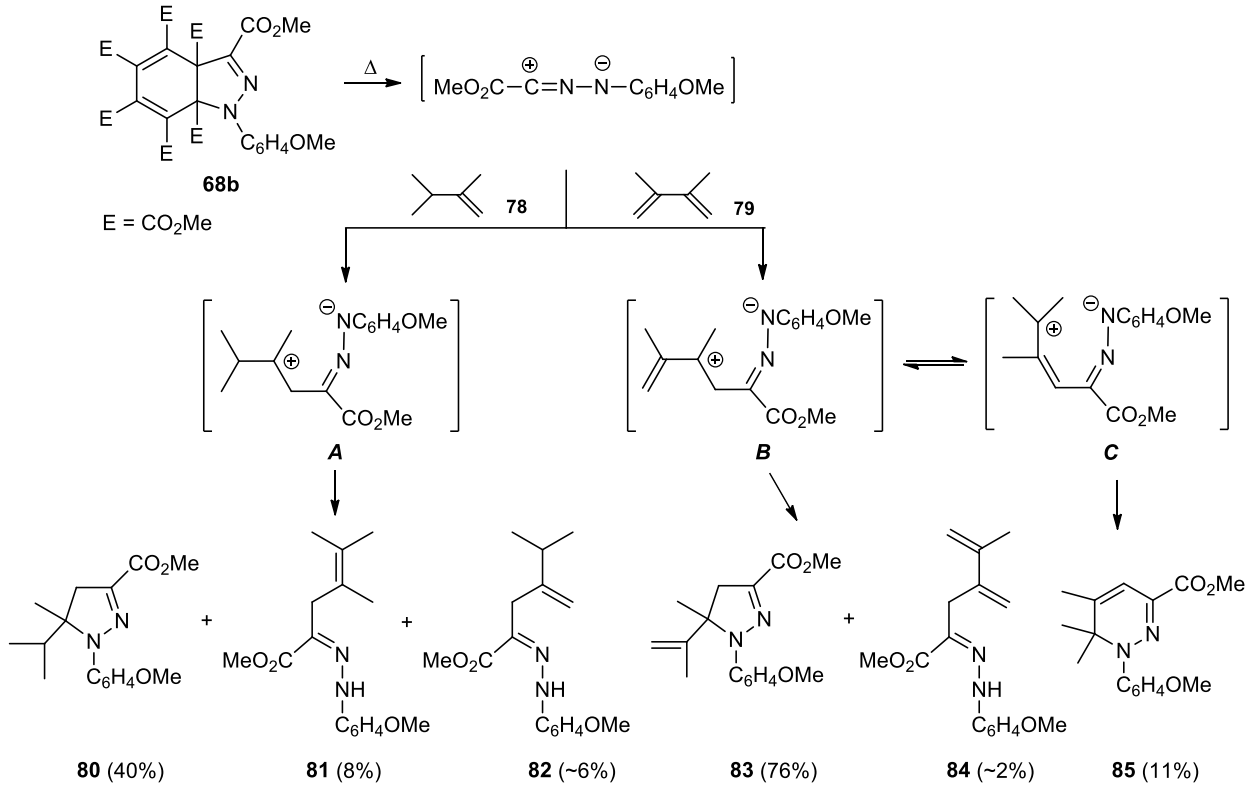
Схема 33



Далее мы продолжили изучение перехвата нитрилиминов электроно-донорными олефинами и диенами, продукты реакции с которыми нитрилиминов, генерируемых из других источников, получены не были.

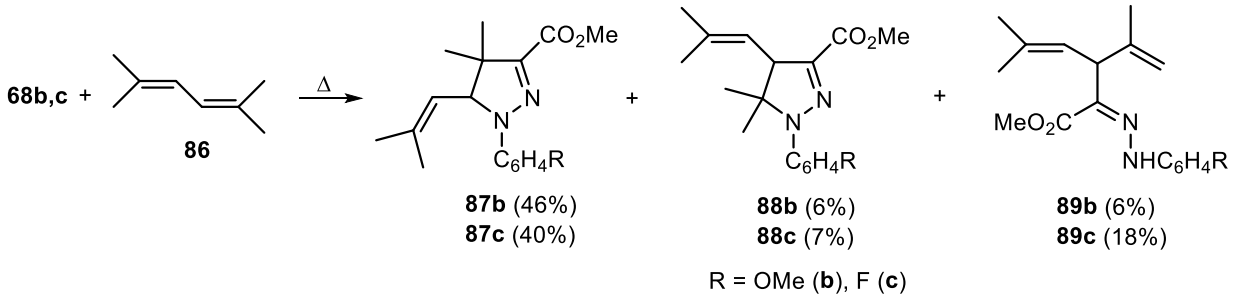
В качестве источников нитрилиминов нами были выбраны гептаметиловые эфиры 1-(4-метоксифенил)- **68b** и 1-(4-фторфенил)-3а,7а-дигидроиндазол-гептакарбоновых кислот **68c**, а в качестве непредельных соединений 2,3-диметилбут-1-ен **78**, 2,3-диметилбутадиен **79**, 2,5-диметилгекса-2,4-диен и 2,3-диметилбут-2-ен. Опыты проводили в запаянных ампулах в инертной атмосфере путем нагревания при 135–140°C дигидроиндазола с 10-кратным мольным избытком непредельного соединения в растворе 1,4-диоксана. Оказалось, что термолиз **68b** в присутствии диметилбутена **78** или диметилбутадиена **79** приводит к образованию ожидаемых пиразолинов **80** или **83** с выходами 40 и 76%, соответственно, причем оба пиразолина получаются региоселективно в результате образования связи C–C между нитрилимином и терминальным атомом C олефина или диена (схема 34). Кроме того, в этих превращениях наблюдается побочное образование ациклических гидразонов **81, 82, 84** и дигидропиридазина **85**, что, скорее всего, свидетельствует о несинхронном присоединении нитрилиминов к непредельным соединениям, обусловленным последовательным разрывом связей C–C и C–N в исходном дигидроиндазоле. После первоначального образования связи C–C с алкеном и возникновения бетаиновых структур A или B может происходить либо процесс гетероциклизации в пиразолины, либо депротонирование алкенового фрагмента с миграцией протона на отрицательный атом азота и образованием непредельных гидразонов. Наличие же в продуктах реакции шестичленного гетероцикла **85** является, по-видимому, результатом превращения бетаиновых интермедиатов B и C.

Схема 34



При формальном перехвате нитрилимина **68b** интернальным диеном **86** также в основном происходит образование аддуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения. Однако в данном случае вследствие влияния стерических факторов присоединение нитрилимина к двойной связи происходит с нарушением региоселективности, и наряду с пиразолином **87b** получается его региоизомер **88b** (соотношение ~7.6:1). Помимо пиразолинов из реакционной смеси удалось также выделить непредельный гидразон **89b** (схема 35), образованный присоединением нитрилимина к фрагменту HC= диена **86** с последующей миграцией протона метильной группы к атому азота.

Схема 35



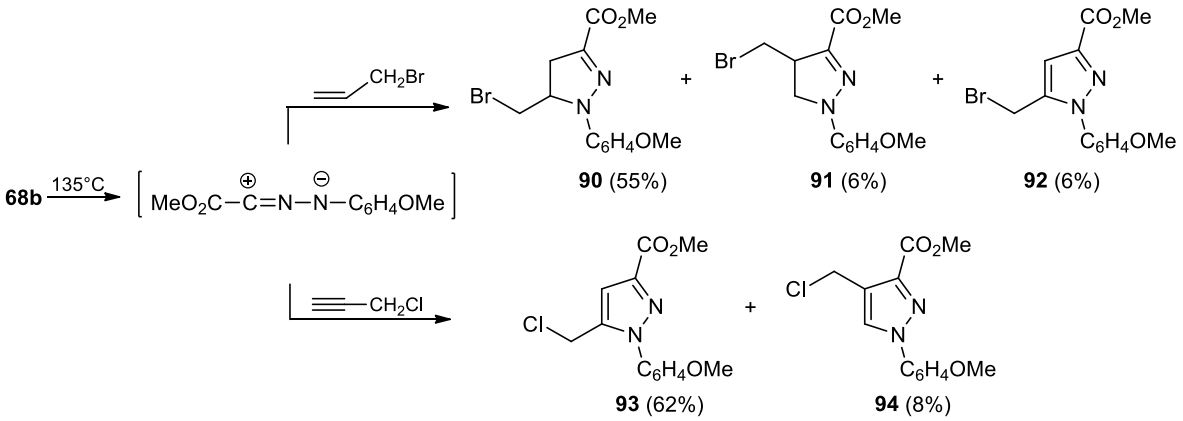
Фторфенилзамещенный нитрилимин **68c** реагирует с диеном **86** примерно так же. При этом несколько уменьшается региоселективность образования

пиразолинов (соотношение = 5.7:1), но почти в 3 раза возрастает выход непредельного гидразона.

Поскольку степень замещения двойных связей в непредельных субстратах оказывала влияние как на характер образующихся соединений, так и на региоселективность присоединения нитрилиминов, представлялось интересным изучить поведение в этом процессе галоидсодержащих непредельных соединений с разной степенью подвижности атомов галогенов. [130] В качестве непредельных субстратов были выбраны алкены, ацетилены и диены, содержащие атомы галогенов как при двойной связи, так и в аллильном(пропаргильном) положении. Опыты проводились в тех же условиях, что и ранее.

Термолиз дигидроиндазола **68b** в присутствии аллилбромида или пропаргилхлорида приводит к перехвату нитрилимина кратными связями субстратов по типу 1,3-диполярного присоединения и приводит к региоизомерным (галометил)пиразолинам **90** и **91** или пиразолам **92-94** с суммарными выходами 65–70% (схема 36). В обоих случаях циклоприсоединение протекает с преимущественным образованием 3,5-дизамещенных региоизомеров **90** или **93**, в которых галометильная группа находится по соседству с атомом азота гетероцикла. При этом ни в одном из опытов не наблюдалось продуктов внедрения нитрилиминового фрагмента по связям C–Hal.

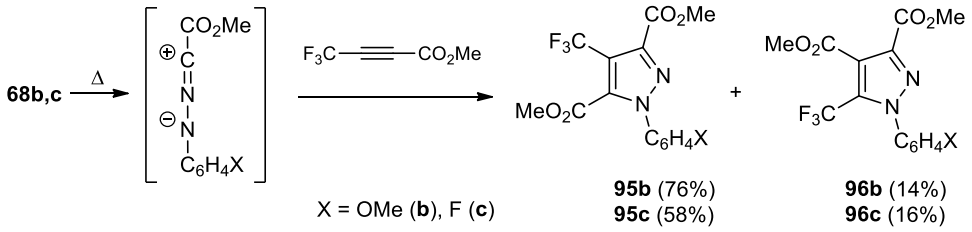
Схема 36



Известно [131], что нитрилимины аналогичной природы, генерируемые *in situ* 1,3-дегидрохлорированием *N*-арилхлоргидразонов $MeO_2C–CCl=N–NHAr$, реагируют с ацетиленами с образованием соответствующих пиразолов, причем этот процесс, как правило, протекает неселективно с образованием смеси региоизомерных пиразолкарбоксилатов. Мы нашли, что подобным же образом

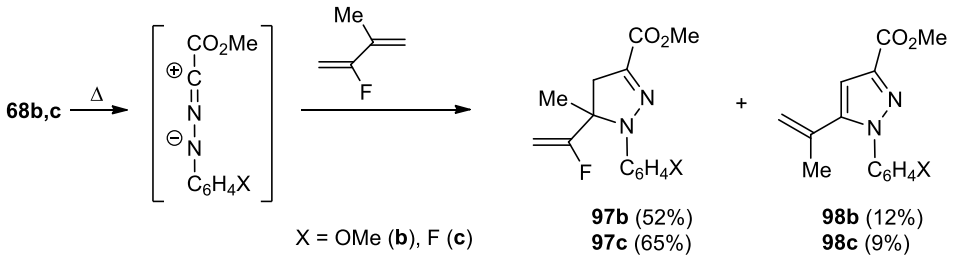
реагируют и нитрилимины, генерируемые термолизом дигидроиндазолов **68b,c**. Циклоприсоединение их по тройной связи метилового эфира 4,4,4-трифторбут-2-иновой кислоты с хорошими выходами приводит к образованию замещенных пиразолов **95** и **96**, в которых основными региоизомерами являются 4-(трифторметил)пиразолы **95** (схема 37).

Схема 37



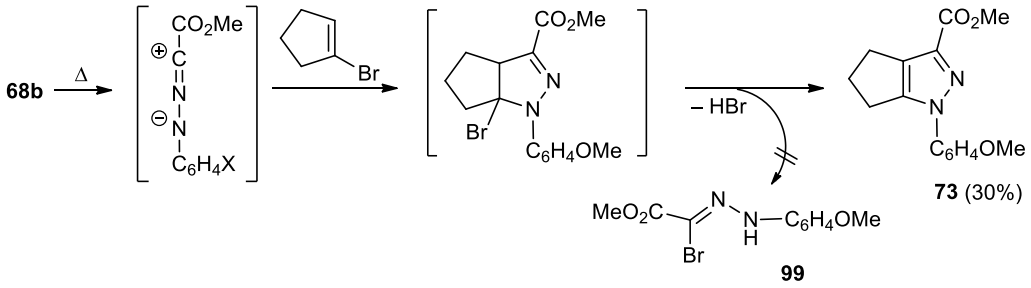
С целью изучения влияния атома фтора на реакционную способность двойной связи мы осуществили перехват нитрилиминов 3-метил-2-фторбутадиеном. Как следовало ожидать, нитрилимины способны реагировать с различными двойными связями фтордиена. При этом основным направлением реакции является присоединение нитрилиминов по нефторированной двойной связи с образованием пиразолинов **97b,c**. Второе направление реакции — циклоприсоединение по фторированной двойной связи — сопровождается элиминированием HF и вместо региоизомерных пиразолинов приводит к образованию пиразолов **98b,c** (схема 38).

Схема 38



Присоединение нитрилиминового фрагмента в результате термолиза дигидроиндазолов зарегистрировано и для винилгалогенидов. При этом выделяемыми продуктами реакции ожидаемо являлись не пиразолины, а соответствующие пиразолы, возникающие за счет элиминирования галогеноводорода. Так, термолиз дигидроиндазола **68b** в присутствии 1-бромциклопентена с выходом ~30% дал пиразол **73** (схема 39), идентичный минорному соединению, полученному ранее при использовании циклопентена в качестве перехватчика.

Схема 39



Необходимо отметить, что в данной реакции практически отсутствует гидразоноил-бромид **99**, образования которого можно было бы ожидать в результате присоединения HBr к нитрилимину. Низкий же выход пиразола **73** обусловлен, по-видимому, образованием олигомерных продуктов с участием нитрилимина и нескольких молекул исходного бромциклопентена.

Таким образом, термическое генерирование нитрилиминов из дигидроиндазолов **68** при перехвате их непредельными соединениями позволяет получить ряд пиразолинов и пиразолов, являющихся довольно востребованными биоактивными соединениями. Причем из-за, скорее всего, особых условий генерации нитрилимины перехватываются и теми непредельными соединениями (электронодонорными), с которыми ранее продукты взаимодействия зарегестрированы не были, что заметно повышает ценность данного метода.

В силу того, что нитрилимины в зависимости от заместителей могут существовать и реагировать по разному, достаточно высокое значение имеют работы по генерации и изучению нитрилиминов в матрице. Мы провели исследования по генерации и изоляции в матрице аминозамещенного нитрилимина, [132] для которого ожидался более существенный вклад карбеновой составляющей (рис. 20, структура D).

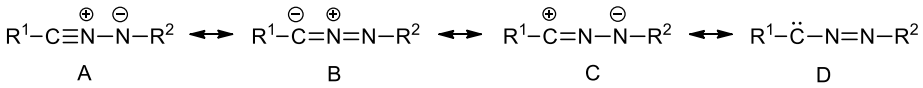


Рисунок 20. Резонансные формы нитрилиминов.

Нами был проведен фотолиз в матрице 2-амино-5-метилтетразола и 2-диметиламино-5-метилтетразол, наблюдение за ходом которого осуществлялось с помощью ИК-спектроскопии (рис. 21).

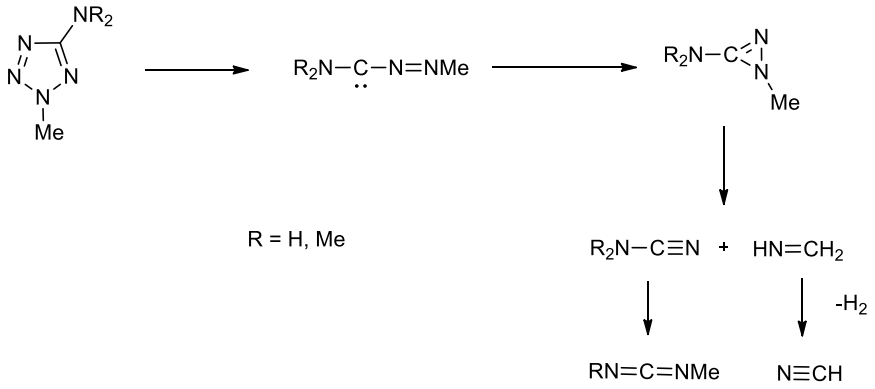


Рисунок 21. Фотолиз тетразолов в матрице.

В результате были впервые зарегистрированы аминозамещенные нитрилимины и было показано, что особенность аминозамещенных нирилиминов – фотоизомеризация в циклический изомер диазирин, образование которого в случае других ранее изученных нитрилиминов только предполагалось, но не было зафиксировано.

Полученные данные косвенно подтверждают то, что изученные нами нитрилимины с акцепторными заместителями имеют малую долю карбеновой формы и соответствующие продукты ее взаимодействия с непредельными соединениями не образуются.

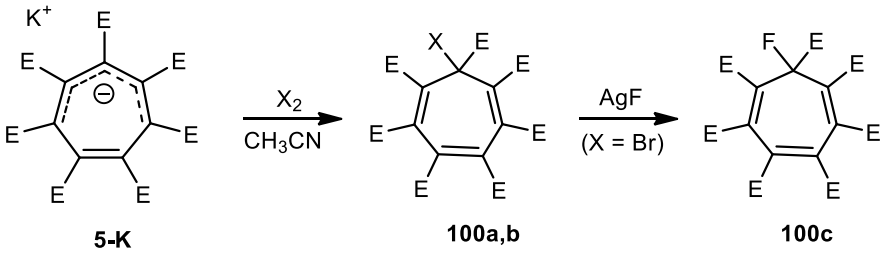
3.3.2.3. Реакции с галогенами

Представлялось интересным изучить, как поведут себя гало производные ГМЦГ. Теоретически, для них возможна генерация тропилиевого катиона (как описано в литературном обзоре), что добавило бы к химии ГМЦГ еще одно направление. Поэтому мы синтезировали гало производные ГМЦГ и изучили их реакционную способность. [133]

Известно [134], что анион пента(метоксикарбонил)циклопентадиена легко вступает в реакцию с молекулярными бромом и хлором, причем получающиеся соединения являются галогенирующими агентами (окисляют анион иода и галогенируют фенолы), что говорит о сильной поляризации связи C–Hal. Оказалось, что и ГМЦГ-К также легко реагирует с молекулярными галогенами. Реакции проводили путем прибавления ацетонитрильных растворов брома или иода к ацетонитрильному раствору ГМЦГ-К, а в случае хлора — продуванием газообразного хлора. Судя по исчезновению характерной малиновой окраски аниона реакция при 20 °C проходит практически мгновенно и в случае хлора и

брома с практически количественными выходами приводит к соответствующим галогенпроизводным **100a,b** в виде бесцветных кристаллических соединений (схема 40). Синтез фторида **100c** осуществляли путем реакции обмена — к раствору бромида **100b** в ацетонитриле прибавляли фторид серебра и после выпадения нерастворимого осадка бромида серебра (~4 ч) с количественным выходом получали фторид (схема 40).

Схема 40



E = CO_2Me; X = Cl (**a**), Br (**b**)

Структура галогенидов **100a,b** была подтверждена данными РСА (рис. 22). В обоих соединениях наблюдалось некоторое удлинение связей C(1)–C(2) и C(1)–C(7) (d = 0.1523–0.1527 nm) по сравнению с ГМЦГ, при этом длина связей C–Cl и C–Br составляла 0.1802 и 0.1965 nm соответственно, что несколько больше, чем в галоген углеводородах (0.1782 и 0.1938 nm соответственно).

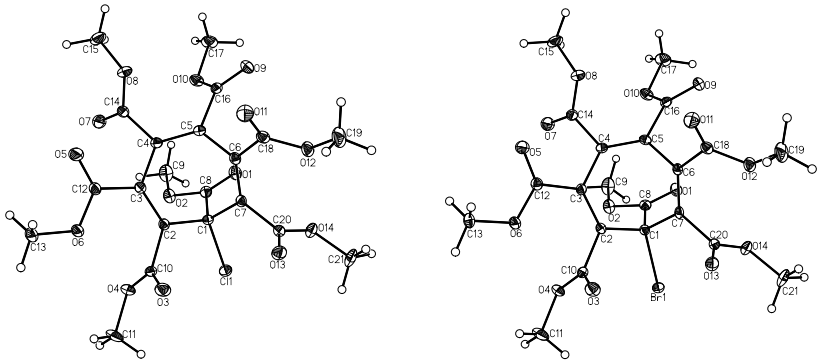


Рисунок 22. Структура галогенидов **100a,b.**

Интересный факт был обнаружен при изучении спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C данных соединений. При комнатной температуре в спектрах ЯМР ^{1}H соединений **100a,b** наблюдается значительное уширение части сигналов метоксильных групп. При нагревании до 50°C сигналы в спектре ЯМР ^{1}H обужаются, та же картина наблюдается и при охлаждении образца (рис. 23). Скорее всего, объяснить данный факт можно тем, что при разных температурах наблюдаются два динамических

процесса — заторможенность вращения сложноэфирных групп и миграция атома галогена по атомам семичленного цикла, подобно тому, как это наблюдалось в случае тиофенилциклогептатриенов. [135]

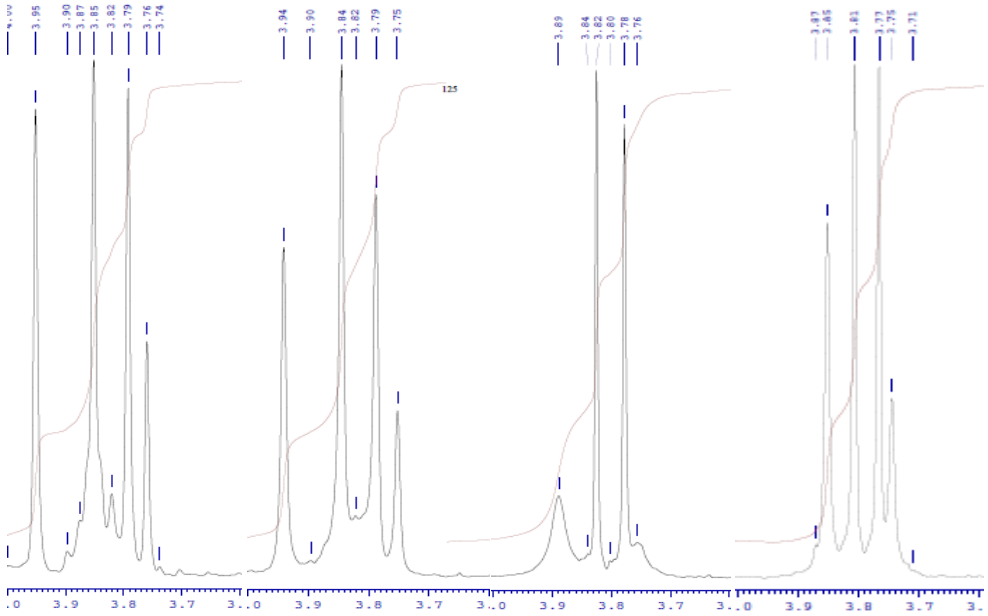


Рисунок 23. Спектры ЯМР ^{1}H хлорпроизводного **100a** в **$CDCl_3$** при различных температурах.

Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ЯМР ^{13}C. Так, при комнатной температуре как для хлор- (**100a**), так и для бромзамещенного ГМЦГ (**100b**) сигналы четвертичных атомов углерода семичленного цикла сильно уширены и практически не видны. При нагревании **100b** до 50 °C в области олефиновых атомов C хорошо виден один узкий сигнал при δ 136 м.д. Напротив, при охлаждении образца до –30 °C в спектре ЯМР ^{13}C появляются все три ожидаемых сигнала, причем сигналы при δ 126 и 144 м.д., которые при 50 °C едва уловимы в виду их сильного уширения, в данном случае представляются достаточно узкими, тогда как сигнал при δ 136 м.д. заметно уширяется. Кроме того, при –30 °C в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C появляется второй набор всех сигналов, что, по-видимому, отвечает регистрации обоих возможных конформеров вследствие заторможенной инверсии непланарной конфигурации семичленного цикла. Соотношение этих сигналов составляет ~5:1 и не меняется при понижении температуры образца до –60 °C.

В случае иода получить соединение, аналогичное галогенидам **100a-c**, не удалось, и единственным выделяемым продуктом реакции был гексаметиловый

эфир бензолгексакарбоновой кислоты. Зафиксировать циклогептатриенильное производное не удалось даже методом низкотемпературной ЯМР спектроскопии; при проведении реакции при –30°С в спектрах ЯМР ^{1}Н четко фиксировался лишь сигнал бензолгексакарбоксилата и других информативных сигналов не наблюдалось.

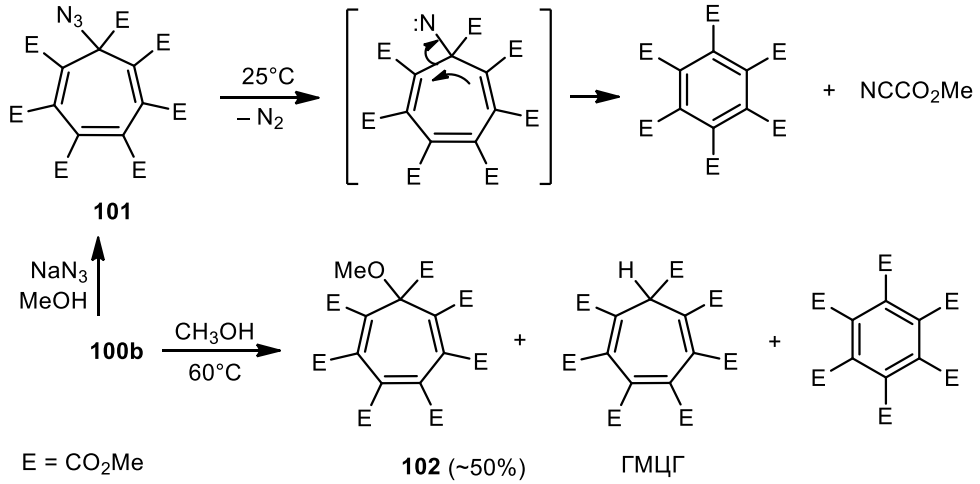
Аналогичный процесс, как оказалось, происходит и при кипячении бромида в бензоле в течение нескольких часов. В этих условиях он подвергается распаду с образованием того же самого бензолгексакарбоксилата, однако перехватить оставшийся фрагмент молекулы, формально отвечающий карбеновой частице :$CBrCO_2Me$, с помощью различных непредельных соединений (стирол, метилакрилат) нам не удалось. По-видимому, образование бензолгексакарбоксилата является следствием распада нестабильного гепта(метоксикарбонил)тропилия, образующегося из соединений **100a,b** при повышенных температурах или невозможности существования иодпроизводного из-за стерических факторов и меньшей прочности связи С–I.

При взаимодействии бромида **100b** с первичными аминами (бензиламин, 2-этоксиэтиламин) идентифицированными продуктами реакции оказались бензолгексакарбоксилат и сам ГМЦГ. Образование последнего указывает на то, что бромид может выступать и как бромирующий реагент, как это имеет место в случае 1-бром-1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопента-2,4-диена. Тем не менее, осуществить формальное нуклеофильное замещение брома в соединении **100b** с сохранением семичленного цикла нам удалось при взаимодействии бромида с азидом натрия в метаноле. В этом случае был зафиксирован как первичный продукт реакции, каковым оказался соответствующий азид **101**, так и продукты его разложения — бензолгексакарбоксилат и метилцианоформиат, медленно образующиеся уже при комнатной температуре (схема 41). В связи с малой стабильностью азида выделить его в чистом виде нам не удалось, однако данные спектров ЯМР ^{1}Н и ^{13}С и масс-спектрометрии четко свидетельствовали о его образовании.

Наблюдаемое разложение азида **101** отличается от поведения предполагаемого 1-азидо-1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопентадиена, распад которого при комнатной температуре с выделением азота сопровождался 1,2-

сдвигом метоксикарбонильного заместителя от углерода к азоту с образованием соответствующего *N*-метоксикарбонил-иминоциклопентадиена. [136]

Схема 41



Замещение брома в соединении **100b** на метокси-группу происходит при кипячении его в метаноле. При этом наряду с образованием метоксипроизводного **102** с суммарным выходом до 50% получаются бензолгексакарбоксилат и ГМЦГ примерно в равных соотношениях (схема 41). При комнатной температуре все метоксильные группы в спектре ЯМР ^{1}H соединения **102** проявляются в виде трех уширенных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:6:1. При охлаждении образца до –30 °C происходит обужение сигналов, при этом центральный сигнал "распадается" на три синглетных сигнала равной интенсивности.

К сожалению, повысить выход соединения **102** нам не удалось. И хотя проведение реакции в 85%-ном водном метаноле существенно сокращало время реакции (с 20 ч при использовании абсолютного метанола до 4 ч), однако выход соединения **102** в этом случае не превышал 30%. Это может быть связано либо с образованием нестабильного гидрокси-производного ГМЦГ, либо с распадом **102** под действием HBr и воды. Относительно низкий выход соединения **102** наблюдался и при проведении реакции в сухом метаноле; при этом с определенного момента содержание продукта в реакционной среде переставало увеличиваться и происходило лишь расходование исходного бромида и увеличение количества образующихся бензолгексакарбоксилата и ГМЦГ. Попытки нейтрализовать образующийся HBr основаниями, например K_2CO_3 или третичными аминами, также оказались безуспешными. Побочные реакции в существенной

степени доминировали и при попытке использования этанола или пропанола, причем даже при небольших степенях конверсии исходного бромида в реакционной смеси фиксировались в основном лишь бензолгексакарбоксилат и ГМЦГ.

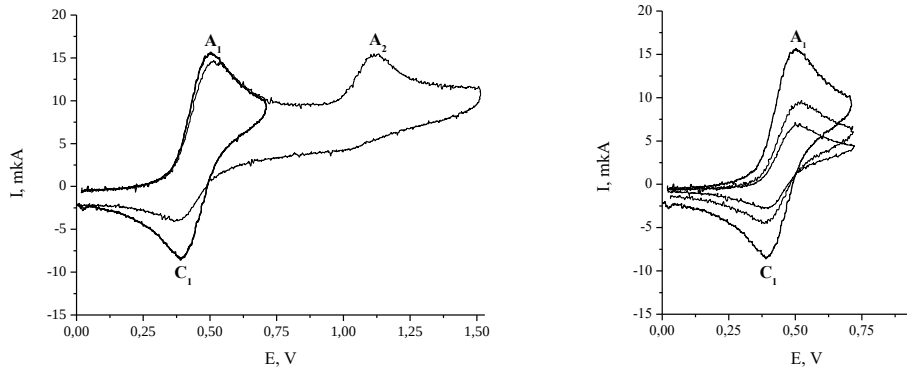
Все синтезированные галогенциклогептатриены являются бесцветными соединениями, что отличает их от галогенидов пента(метоксикарбонил)-циклопентадиена, имеющих в растворе электронные спектры поглощения, идентичные спектру аниона пента(метоксикарбонил)циклопентадиена. Отсутствие в **100a-c** интенсивной малиновой окраски, характерной для аниона ГМЦГ, и специфическое поведение их в реакциях с нуклеофилами говорит о том, что эти соединения склонны к гетеролитическому разрыву связи C–Hal с отщеплением галогенид-аниона (а не катиона) и моментальным превращением образующегося нестабильного гепта(метоксикарбонил)тропилия, который не удается вовлечь в реакции с нуклеофилами.

3.3.3. Электроокисление ГМЦГ-К в ацетонитриле.

Все описанные выше взаимодействия аниона ГМЦГ были связаны с реакциями по анионному центру. Значительный интерес также представляет изучение окислительно-восстановительных свойств аниона ГМЦГ, обеспечивающих возможность генерации и изучения реакционной способности циклогептатриенильного радикала, полностью замещенного сложноэфирными группами. Мы провели начальные исследования в этом направлении. [137] На основе данных циклической вольтамперометрии и микроэлектролиза в резонаторе ЭПР-спектрометра изучены закономерности электроокисления анионов ГМЦГ-К в растворе ацетонитрила. Ранее аналогичная ненасыщенная семичленная сравнительно стабильная система с неспаренным электроном была получена восстановлением гептафенилтропилий бромида цинковой пылью в диметоксиэтане или смешением растворов гептафенилтропилий бромида и гептафенилциклогептатриенида калия. [138], [18]

Исходный гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенид калия хорошо диссоциирует в растворе MeCN. Кривые ЦВА этой соли (C = 0.002 *M*, MeCN, Pt-электрод, 0.1 *M* фонового электролита Bu_4NClO_4), зарегистрированные при 22 °C, содержат два пика окисления соответствующего аниона (рис. 24a). Судя по

линейной зависимости i_p^{1ox}–$\nu^{1/2}$ ток первого пика A_1 (E_p^{1ox} = 0.50В) является диффузионно-контролируемым (рис. 24b) и примерно в два раза меньше одноэлектронного уровня, как следует из сравнения с одноэлектронным диффузионным пиком окисления ферроцена. Достаточно крутая форма пика A_1 типична для обратимых процессов электронного переноса, а при обратном сканировании потенциала наблюдается пик восстановления C_1 (E_p^{1red} = 0.40В), совмещенный с пиком A_1. Однако разность потенциалов (ΔE_p) пиков A_1 и C_1 при всех скоростях развертки потенциала была несколько больше теоретического значения для обратимых одноэлектронных процессов. Величина ΔE_p обычно составляла 80–100мВ. Специальное сравнение показало, что слишком высокие значения ΔE_p не связаны с потенциальным падением iR. Подводя итог, можно полагать, что первая стадия окисления аниона ГМЦГ соответствует квазиобратимому переносу электрона с образованием радикала ГМЦГ$^{\bullet}$ ($C_7(CO_2Me)_7^{\bullet}$).



a b

Рисунок 24. a) Кривые ЦВА (C = 0.002M, ν = 200 mV/s) на Pt электроде в MeCN/0.1 *M* Bu_4NClO_4. b) То же при различных скоростях сканирования потенциала (ν = 50, 100, 200 mV/s).

Такое подтверждение было получено при ЭПР-исследовании продуктов микроэлектролиза (Pt-анод, MeCN, 0. 1*M* Bu_4NClO_4) ГМЦГ-К. Микроэлектролиз при потенциалах пика A_1 проводился в электрохимической ячейке, помещенной непосредственно в резонатор ЭПР-спектрометра.

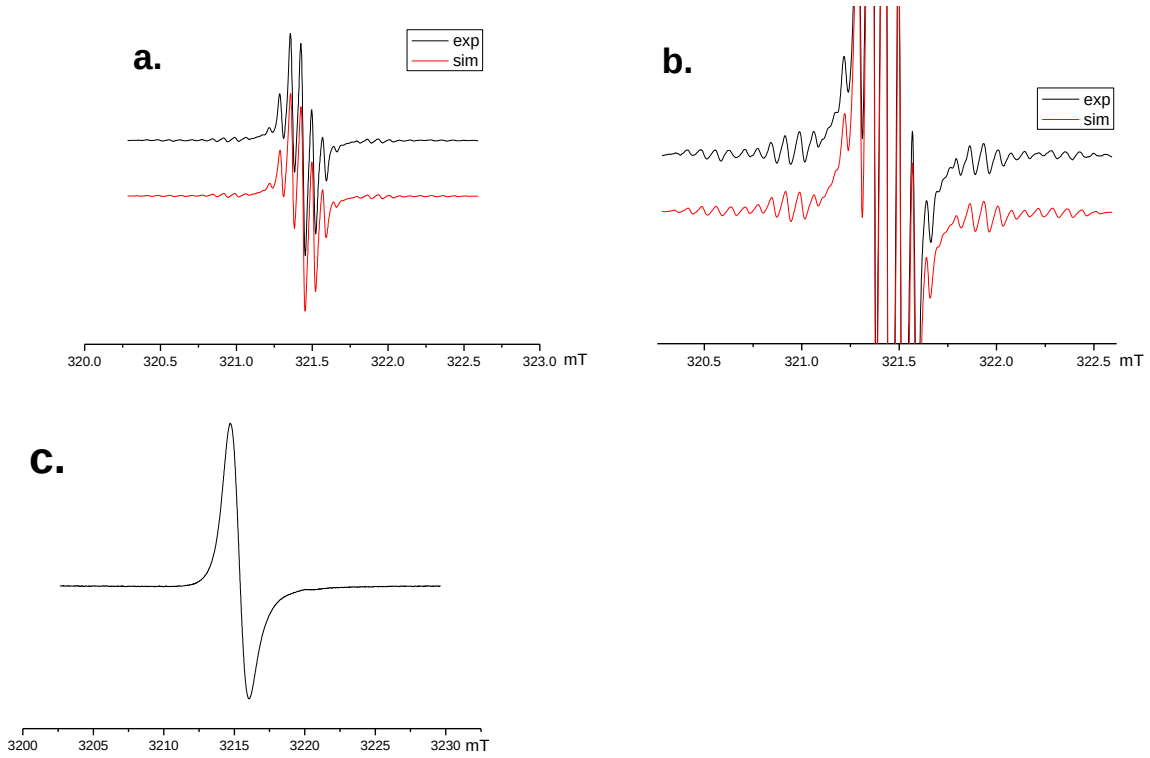
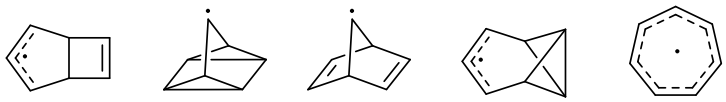


Рисунок 25. a – Экспериментальный и расчетный спектры ЭПР радикала ГМЦГ•, генерируемого электрохимическим окислением ГМЦГ-К (C=0,002M) при потенциалах пика A_1 на Pt-электроде в среде MeCN/0,1M Bu_4NClO_4 при 295K. **b** – То же в увеличенном масштабе. **c** – экспериментальный спектр при –40°C.

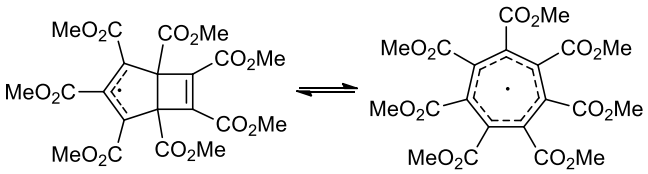
Расщепленный спектр парамагнитной частицы с g=2.0034 (рис. 25) зарегистрирован при потенциалах пика окисления A_1 аниона ГМЦГ. Интенсивность этого сигнала возрастала в ходе электролиза. Спектр наблюдаемого радикала состоит из семи основных линий с расщеплениями от шести протонов с соотношением интенсивностей 1:6:15:20:15:6:1. Кроме того, на периферии спектра наблюдаются расщепления как минимум от двенадцати ядер ^{13}C (рис. 25b). Спектральное моделирование дает следующие константы сверхтонкой связи: a_{6H} = 0.07, a_{1C} = 1.88, a_{1C} = 1.30, a_{2C} = 1.02, a_{2C} = 0.73, a_{2C} = 0.51, a_{2C} = 0.37, a_{2C} = 0.26 mT. Судя по интенсивности сигнала ЭПР после выключения электролиза, радикальная частица достаточно стабильна и ее концентрация при комнатной температуре снижается в два раза примерно за 4 мин. При –40 °C регистрируется одна широкая линия другой стабильной радикальной частицы с g=2,0035 (рис. 25c), которая при нагревании до комнатной температуры трансформируется в описанный выше расщепленный спектр.

Известно [139], [140], [141], [142], что в ряду изомерных радикалов C_7H_7, таких как бицикло[3.2.0]гептадиенил, 3-квадрицикланил, 7-норборнадиенил, гомобензваленил и тропил, тропильный радикал наиболее устойчив и в него перегруппировываются остальные изомерные радикалы. Тропильный радикал $C_7(CO_2Me)_7$• является первичным продуктом окисления аниона ГМЦГ и обнаруживается при –40°С. Теоретически, по аналогии с радикалом циклогептатриена, для этого радикала можно было бы наблюдать 22 линии с расщеплениями от 21 эквивалентного протона метильных групп. В действительности наблюдается нерасщепленный спектр в виде одной широкой полосы, что позволяет ограничить возможную константу сверхтонкой связи с протонами величиной a_{21H}≤0,008 mT.



При повышении температуры первичный радикал ГМЦГ превращается в еще один радикал, спектр которого состоит из 7 основных линий, что указывает на то, что неспаренный электрон в этом радикале делокализован в большей степени на двух эквивалентных метоксикарбонильных группах и в меньшей степени на остальные, что типично для аллильных систем. Мы полагаем, что хорошо расщепленный сигнал соответствует бициклическому радикалу аллильного типа (схема 42). При 22 °С оба радикала находятся в определенном равновесии, а широкая линия тропилиевого радикала «скрыта» под расщепленным спектром аллильного. Учет широкой линии значительно улучшает согласие модельного и экспериментального спектров.

Схема 42



Примеров переходов тропилиевых радикалов 5-го типа в изомерные радикалы в литературе не описано. По-видимому, это связано с очень быстрой димеризацией радикалов, скорость которой контролируется диффузией, тогда как изомеризация радикалов происходит медленно и с высокой энергией активации. Наличие семи электроноакцепторных метоксикарбонильных групп в радикалах ГМЦГ настолько

сильно затрудняет и замедляет σ-димеризацию, что даже при комнатной температуре изомеризация преобладает над димеризацией и наблюдается образование двух радикалов.

Следующий пик A_2 (E_p^{2ox} = 1.10В) также имеет диффузионную природу, но он совершенно необратим и его ток заметно меньше, чем у пика A_1. Соотношение пиковых токов A_1 и A_2 практически не зависит от скорости развертки потенциала. При обратном направлении сканирования потенциала от пика A_2 регистрируется только катодный пик C_1. Его высота меньше высоты этого пика, зафиксированного при изменении направления сканирования потенциала от пика A_1 (рис. 24а). Вероятно, это означает, что продукт окисления аниона ГМЦГ при потенциалах пика A_1 может необратимо окисляться при потенциалах пика A_2 и частично восстанавливаться при потенциалах пика C_1 при изменении направления сканирования потенциала. Детальное исследование наблюдаемых связей станет предметом нашей дальнейшей работы.

Полученные неопубликованные предварительные результаты говорят о том, что с помощью радикала ГМЦГ можно провести формальное алкилирование ненуклеофильного азота в гетероциклах (например, в электроноакцепторных пиразолах), что недоступно другими способами.

3.3.4. Реакции электронодефицитной связи C=C

Как и следовало ожидать, электронодефицитная двойная связь в ГМЦГ и его анионе вступает в реакции 1,3-диполярного присоединения и реакцию Михаэля. При этом значительно более реакционно способной является двойная связь в анионе ГМЦГ, что, скорее всего, связано как с несколько меньшими пространственными затруднениями, так и с ее большей поляризацией. Надо отметить, что изученные в данном разделе взаимодействия являются самыми практически ценными на сегодняшний момент, так как привели к синтезу нового типа флуоресцентных красителей.

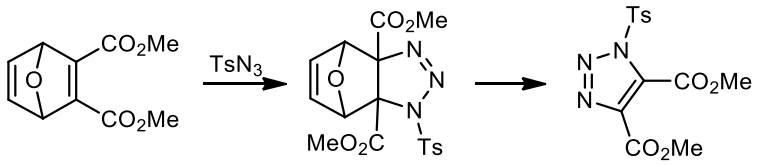
3.3.4.1. Реакции с азидами

Двойная связь самого ГМЦГ мало реакционноспособна в реакциях 1,3-диполярного присоединения. Например, с диазосоединениями реакция протекает медленно и не регио селективно (неопубликованные результаты), с азидами же

взаимодействие не происходит. С анионом ГМЦГ все обстоит значительно лучшим образом. Нами была изучена возможность 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов (сульфонилазидов и карбонилазидов) к двойным связям анионной формы ГМЦГ. [143]

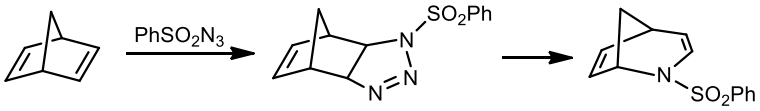
Азиды легко присоединяются ко многим ненасыщенным соединениям с образованием триазолинов. В свою очередь, последние часто претерпевают различные превращения, как правило, с отщеплением молекулы азота. Например, тозилазид первоначально присоединяется к электронодефицитной двойной связи в 2,3-диметоксикарбонил-7-оксабицикло[2.2.1]гепта-2,5-диене, но образующийся аддукт подвергается ретро-реакции Дильса-Альдера с отщеплением фурана (схема 43). [144]

Схема 43



С другой стороны, дигидротриазол, образующийся в результате присоединения фенилсульфонилазида к норборнадиену, подвергается дедиазотированию с образованием мало стабильного азиридина, который затем превращается путем расширения кольца в 2-азабицикло[3.2.1]окта-3,6.-диеновое производное (схема 44). [145]

Схема 44

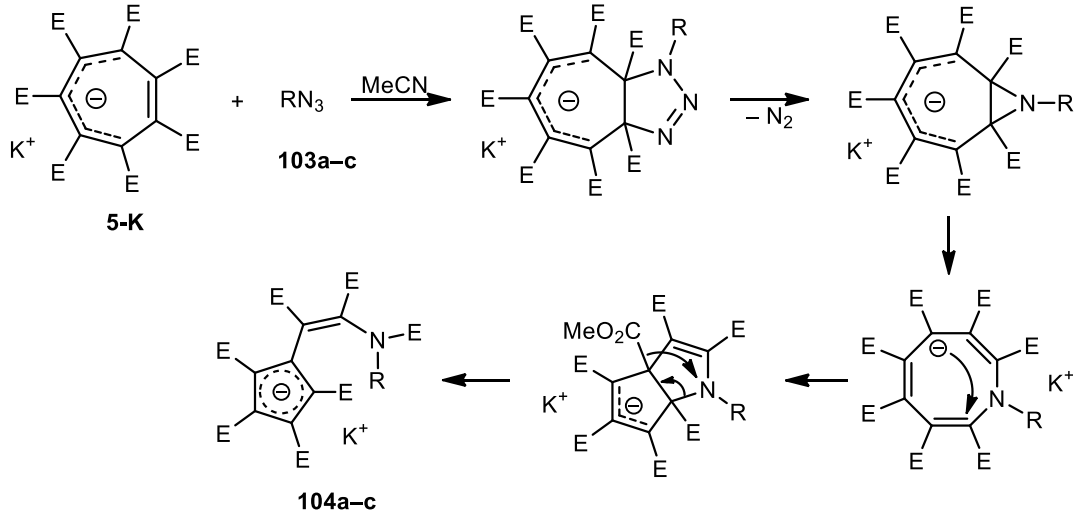


Таким образом, представляло интерес изучение реакций ГМЦГ и его аниона с азидами, особенно с учетом склонности ГМЦГ к каскадным процессам, что потенциально должно было привести к принципиально новым соединениям.

Кипячение гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена с сульфонил- и карбонилазидами в ацетонитриле в течение 50 часов не привело к каким-либо заметным изменениям, по-видимому, из-за стерических факторов, создаваемых сложноэфирными группами, и низкой поляризуемости двойных связей в замещенном циклогептатриене.

Напротив, ГМЦГ-К, у которого по данным РСА одна из двойных связей значительно сильнее выведена из плоскости кольца, легко реагирует с мезил-, тозил- и этоксикарбонилазидами **103a-c** с образованием замещенных β-аминовинилциклопентадиенидов **104a-c**, т.е. продуктов интенсивной перестройки скелета молекулы ГМЦГ, с высокими выходами (92–95%) (схема 45). Следует отметить, что при образовании циклопентадиенильного фрагмента происходит миграция метоксикарбонильной группы с разрывом связи С–С. Подобная реакция в некислотно-катализируемых условиях ранее наблюдалась при ароматизации 3,3-дизамещенных 3*H*-пиразолов [146] и при химических превращениях 1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопентадиенов. [147], [148], [149]

Схема 45



Строение полученных соединений установлено по масс-спектрам, а также спектрам ЯМР ^{1}H и ^{13}C. Рентгеноструктурный анализ проведен на соединении **104a**. Особенностью спектров ЯМР ^{13}C является значительное уширение сигналов циклопентадиенильных атомов углерода. В связи с этим мы провели полный анализ структуры соединения **104c** с использованием двумерных спектров ЯМР. Используя 2D HMBC, оптимизированный для очень малых констант взаимодействия ($^{4}J_{HC}$ и $^{5}J_{HC}$), мы провели отнесение всех сигналов атомов С в спектре ЯМР ^{13}C, включая идентификацию положений четвертичных атомов С в пятичленное кольцо в районе 114–125 м.д.

РСА исследование соединения **104a** после предварительной очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле и кристаллизации из смеси ТГФ–

метанол выявило интересный факт. Установлено, что катионом в монокристалле полученного образца служит натрий, а не калий, присутствующий в исходном ГМЦГ-К (рис. 26). Чистый натриевый комплекс можно получить также прямой реакцией азида с ГМЦГ-натрий в тех же условиях.

Для определения источника катиона натрия были проведены дополнительные эксперименты: 1 — реакция проводилась в обычном стеклянном сосуде, но без очистки на силикагеле, 2 — в кварцевом сосуде с последующей хроматографией на SiO_2. В результате было обнаружено, что при хроматографии происходит катионный обмен. Обмен K^+ на Na^+ происходит также при добавлении насыщенного водного раствора NaCl к реакционной смеси, содержащей соединение **104a** в ацетонитриле. Учитывая эти результаты, мы выделили соединение **104a** без очистки на SiO_2 и изучили его методом рентгеноструктурного анализа, который подтвердил наличие калия (табл. 3). Органический лиганд в обоих соединениях имеет очень схожие параметры. Ионы металлов координируются с атомами кислорода двух сложноэфирных групп, расположенных при C(2) пятичленного цикла и C(1′) винилциклопентадиенильного фрагмента, а также с молекулой растворителя метанола.

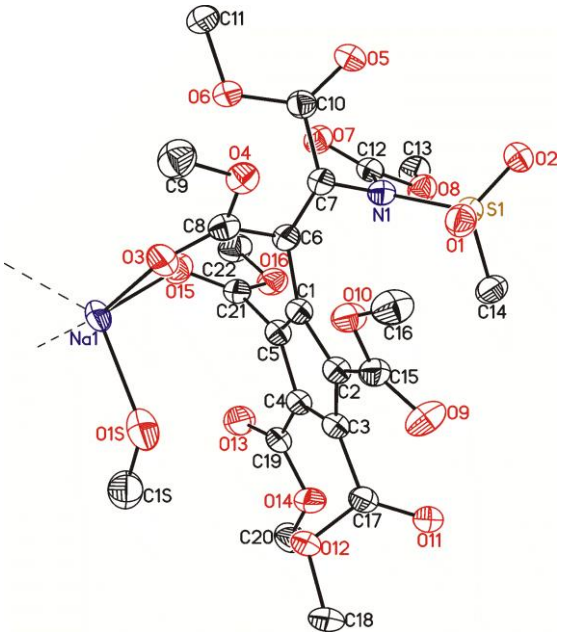


Рисунок 26. Строение соединения **104a.**

УФ-спектр соединения **104a** (Na) содержит три полосы поглощения с λ_{max} 261, 290 и 349 нм, две из которых близки к полосам поглощения пента(метоксикарбонил)-циклопентадиенилкалия (265 и 295 нм) и могут быть

отнесены к циклопентадиенильному аниону, тогда как третий можно отнести к енаминовому фрагменту.

Таблица 3. Длины связей в соединениях **104a** с катионами Na и K.

Связь	Длина (Å)	
	104a(Na)	**104a**(K)
C(1)–C(5)	1.379(4)	1.390(4)
C(1)–C(2)	1.430(4)	1.432(4)
C(4)–C(5)	1.427(4)	1.417(4)
C(1)–C(6)	1.484(4)	1.484(4)
C(5)–C(21)	1.481(4)	1.476(4)
C(6)–C(7)	1.344(4)	1.338(4)
C(6)–C(8)	1.499(4)	1.498(4)
C(8)–O(3)	1.212(3)	1.213(3)
C(21)–O(15)	1.206(3)	1.211(3)
M(1)–O(3)	2.356(2)	2.663(2)
M(1)–O(15)	2.421(2)	2.748(2)

Для оценки содержания анионов Na и K во всем объеме образцов исследовали растворы полученных соединений методами ЯМР-спектроскопии ^{23}Na и ^{39}K. Спектроскопия ЯМР ^{39}K имеет очень низкую чувствительность и состоит из широких сигналов. Однако он все же позволяет качественно оценить наличие калия в растворе. И наоборот, ЯМР-спектроскопия ^{23}Na обладает высокой чувствительностью. Так как содержание нужного изотопа в природном натрии велико, то спектроскопия идеально подходит для количественного определения натрия в растворе по внешнему стандарту, в нашем случае - водному раствору NaCl известной концентрации. Спектры рассматриваемого образца и стандартного раствора записывали в идентичных условиях и интегрировали для определения содержания натрия с точностью до нескольких процентов.

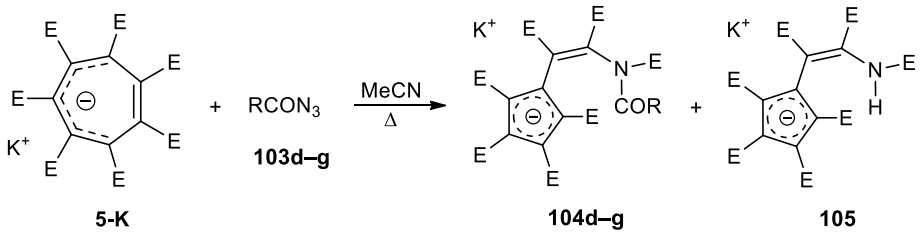
Катионный K/Na-обмен также наблюдался при выделении соединений **104b,c**, но он происходил в значительно меньшей степени, чем в случае соединения **104a**. По-видимому, это связано с наличием в аминогруппе этих соединений более объемных заместителей по сравнению с **104a**. Действительно, по данным спектров ЯМР ^{23}Na и ^{39}K, замещение катионов калия на натрий после хроматографии соединений **104b,c** на колонке с SiO_2 составило ~20%.

Подобного рода селективность к ионам калия скорее всего объясняется хелатной природой образующихся комплексов, в которых атом металла находится

между плоскотью циклопентадиенидного кольца и аминовинильным заместителем, поскольку для солей пента(метоксикарбонил)циклопентадиена никакой избирательности не наблюдается.

В отличие от азидов **104a-c**, карбонилазиды **104d-g** оказались менее реакционноспособными в реакциях с ГМЦГ-К. Для проведения реакции с этими азидами потребовалось длительное нагревание, сопровождавшееся значительным разложением менее термически стойких исходных карбонилазидов. Выходы целевых соединений **104d–g** не превышали 38% (табл. 4). Хроматографическое выделение этих соединений иногда приводило к преимущественному деацилированию с образованием енамина **105** (схема 46). Следует отметить, что в деацилированном соединении не наблюдалось обмена ионов калия на натрий.

Схема 46



E = CO_2Me; R = *cyclo*-C_3H_5 (**d**), Ph (**e**), 4-FC_6H_4 (**f**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**g**)

Таблица 4. Условия синтеза, выходы соединений **67** и соотношение катионов в них.

Азид **103**	*t* (ч)	T (°C)	Выход (%) **104**	**105**	K/Na для **104**[a]
a	24	20	92	–	5/95
b	24	20	94	–	82/18
c	24	20	95	–	77/23
d	10	55	38	–	35/65
e	10	80	33	6	98/2
f	10	80	8	32	–[b]
g	20	80	14	53	40/60

[a] Соотношение K/Na после колоночной хроматографии на SiO_2.
[b] Соотношение K/Na не определялось.

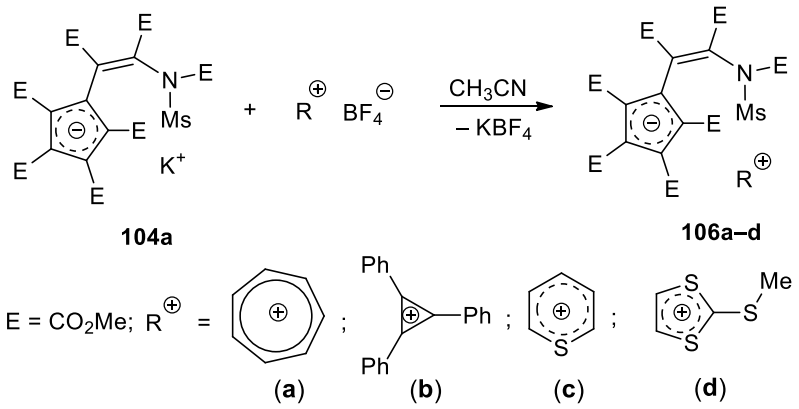
Реакция аниона ГМЦГ с триметилсилилазидом протекает иначе, чем с сульфонилазидами и карбонилазидами. Смешение ацетонитрильных растворов исходных как при комнатной температуре, так и при –30 °C привело к очень быстрому обесцвечиванию темно-малинового раствора, что свидетельствует о полном исчезновении исходного аниона. Однако обработка реакционной смеси в

этом случае дала только ГМЦГ. Исследование реакционной смеси методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C показало, что вторым компонентом этой смеси является гексаметилдисилоксан. По-видимому, триметилсилилазид в этой реакции выступает преимущественно как реакционноспособный электрофил и первоначально силилирует карбоксильную группу у атома кислорода. Затем легко происходит гидролиз нестабильного силилового эфира с образованием ГМЦГ и гексаметилдисилоксана.

Таким образом, на основе реакции ГМЦГ-К с сульфонил- и карбонилазидами мы разработали одностадийный метод синтеза новых β-аминовинилциклопентадиениловых анионов с различной способностью к хелатированию ионов калия и натрия.

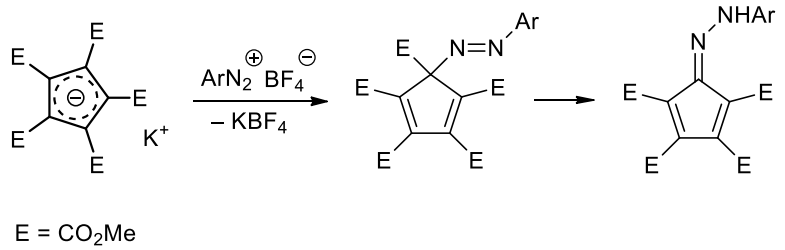
Далее [100] мы изучили, может ли протекать реакция синтезированного замещенного циклопентадиенила калия **104a** с ароматическими катионными солями, которые были использованы при изучении реакций ГМЦГ-К. Установлено, что в этом случае при смешивании реагентов происходит осаждение KBF_4, но оба ионных органических фрагмента, судя по их спектрам ЯМР, остаются практически неизменными и образуют устойчивые ионные комплексы желтого цвета **106a-d** с количественными выходами после удаления растворителя (схема 47).

Схема 47



Вместе с тем, ранее [134] было показано, что пента(метоксикабонил)циклопентадиенид калия подвергается азосочетанию с водными растворами солей диазония с последующим декарбоксилированием с образованием 5-(2-арилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилатов (схема 48), вторая стадия протекает либо в воде (около 1 месяца, выход не описан), либо в хлорбензоле (110°C, выход 30–40%).

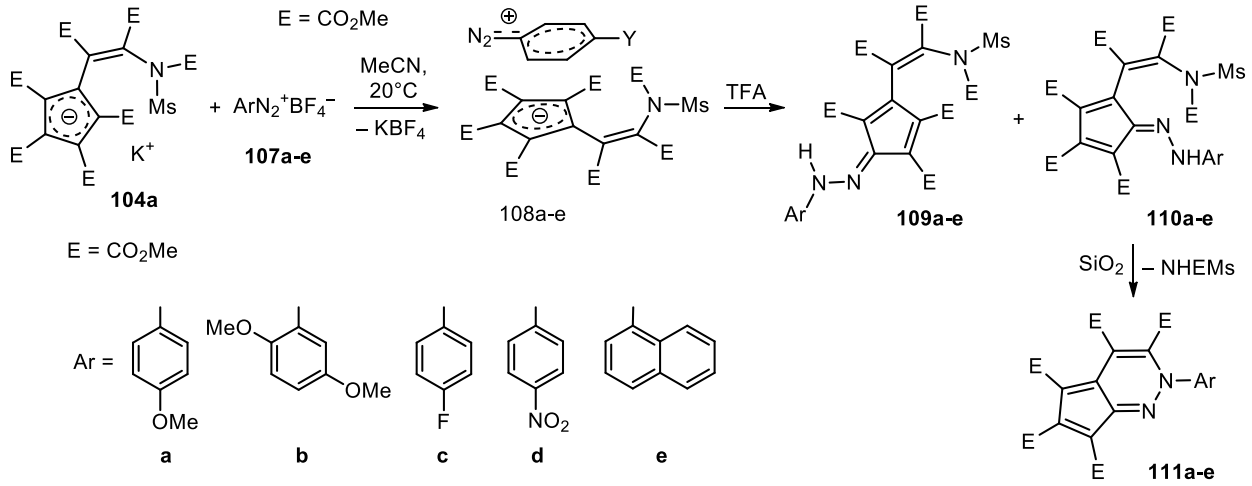
Схема 48



Мы провели [150] взаимодействие **104a** и тетрафторбората 4-метоксифенилдиазония и установили, что реакция в ацетонитриле приводит к образованию органической соли **108a**, которую фильтрацией и удалением растворителя можно получить в виде мелкодисперсного порошка красного цвета. Термолиз в хлорбензоле дает неидентифицируемую смесь продуктов (схема 49).

Однако нагревание **108a** в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты приводит к успешному азосочетанию, гидролизу и декарбоксилированию одной сложноэфирной группы с образованием двух изомерных 3(4)-(аминовинил)-5-(фенилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,4(3)-трикарбоксилатов **109a** и **110a** в соотношении 1,9:1 с сохранением экзоциклической конфигурации двойной связи. Реакция азосочетания не требует предварительного отдельного синтеза соли **108a** и протекает при нагревании смеси соединений **104a** и **107a** и CF_3CO_2H (2–2,5 экв.) в ацетонитриле. Изомер **110a**, в котором винильный и гидразоновый фрагменты являются вицинальными, при разделении колоночной хроматографией на силикагеле замыкается с образованием 2*H*-циклопента[c]пиридазина **111a**. Количественно процесс можно осуществить при перемешивании реакционной смеси с силикагелем в течение 2–3 ч.

Схема 49



Установлено, что другие соли диазония **107b–e** (схема 49, табл. 4) реагируют с аминовинилциклопентадиенидом **104a** аналогично. В случае диметокси-фенилдиазония **107b** циклизация **110b** в **111b** не наблюдается, по-видимому, из-за стерических затруднений. В остальных случаях изомеры **110c–e** превращались на силикагеле в 2*H*-циклопента[c]пиридазины **111c–e** и отделялись от основного **109c–e** методом колоночной хроматографии.

Таблица 4. Состав продуктов взаимодействия солей диазония с соединением **104a**.

Соль	*t* (h)	Выход по NMR (%)	Соотношение[a] **109**:**110**	Выход (%)	
				109	**111**
107a	1	90	1.9:1	58	30
107b	3	92	1.5:1	54	–
107c	2	92	1.8:1	57	32
107d	2	70	1.5:1	40	27
107e	5	75	1.1:1	37	33

[a] Соотношение установлено посредством ^{1}H NMR.

Точное строение соединений **109** и **111** установлено по данным рентгеноструктурного анализа **109c** и **111a** (рис. 27). Следует отметить наличие водородной связи между NH и одной из вицинальных метоксикарбонильных групп в соединении **109c**. Кроме того, арилгидразоновый фрагмент копланарен циклопентадиеновому кольцу, тогда как аминовинильная группа ортогональна ему. Наиболее примечательной особенностью структуры соединения **109c** является необычно короткая длина связи NN (1,228 Å), которая находится в диапазоне двойных связей NN в азосоединениях (1,22–1,32 Å), тогда как расстояние между двумя атомами азота в гидразонах составляет диапазон от 1,32 до 1,38 Å.

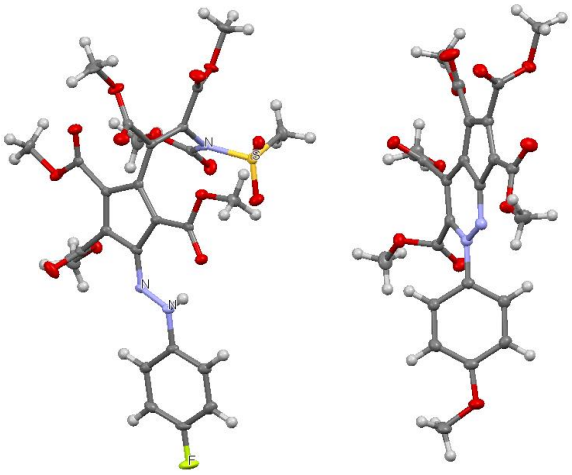


Рисунок 27. Строение соединений **109c** и **111a.**

Спектры поглощения UV-vis показали, что соединения **109** и **110** обладают интенсивным поглощением в диапазоне от 400 до 600 нм, наличие электроноакцепторных групп смещает максимум поглощения в более короткие длины волн без уменьшения коэффициента экстинкции (рис. 28). Так, соединения **109a,b,e** и **110b,e**, содержащие донорные группы, имеют максимумы поглощения при 500–530 нм, а **109c,d** – при 460 нм. Неизменность спектров поглощения соединений **109-110** при добавлении триэтиламина показывает большую прочность водородной связи между NH и атомом кислорода сложноэфирной группы. В отличие от гидразоноциклопентадиенов бициклическое соединение **111c** имеет на порядок меньший коэффициент экстинкции и желто-оранжевый цвет.

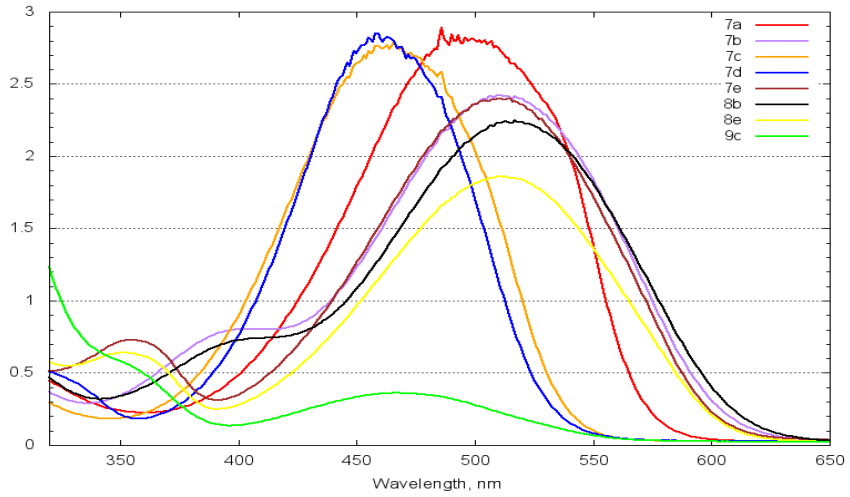


Рисунок 28. UV-vis спектры соединений **109a–e**, **110b,e** и **111c** в $CHCl_3$, C = 10^{-4} *M*.

Таким образом, мы разработали *one-pot* методику декарбоксилирующего азосочетания между полиметоксикарбонилциклопентадиенидами и солями арилдиазония, с высокими выходами приводящую к гидразонам амино-винилциклопентадиенов. Гидразоноциклопентадиены продемонстрировали интенсивное поглощение в видимой области, что продемонстрировало их возможный потенциал как материалов для органических солнечных элементов, сенсибилизированных красителями. Рентгеновские данные выявили короткую длину связи NN в гидразонциклопентадиенах, которая находится в области двойных связей NN в азосоединениях, а не одинарной связи в гидразонах. Таким образом, гидразоноциклопентадиеновый фрагмент представляет интерес как новый акцепторный фрагмент в красителях типа Д-А. В дальнейшем мы провели ряд исследований, которые доказали возможность использования гидразоно-

циклопентадиенильного фрагмента в данных целях. По результатам этого исследования была защищена кандидатская диссертация.

3.3.4.2. Реакции с аминами. Синтез замещенных изохинолонов

Как ГМЦГ, так и его анион содержит несколько электронодефицитных двойных связей, которые должны с аминами вступать в присоединение по Михаэлю. Кроме того, в молекуле содержатся сложноэфирные группы, что предполагает вероятность внутримолекулярного амидирования. Известно множество примеров присоединения различных аминов к эфирам фумаровой и малеиновой кислот с образованием биологически активных соединений. [151], [152, С. 2-] [153] Известная реакция аммиака или первичных аминов с этилциклогепта-1,3,5-триенкарбоксилатом протекает путем последовательного двойного присоединения по Михаэлю молекулы амина к двум двойным связям гептатриеновой системы и приводит к образованию этил-8-азабицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-карбоксилата (нортроп-2-ен-2-карбоксилата). [154] Способность амино-производных циклогептатриена подвергаться внутримолекулярной циклизации также была использована для синтеза производных 10,11-дигидро-5Н-дибензо[a,d]циклогептен-5,10-имина [155], [156], [157], обладающих противо-судорожной и нейропротекторной активностями. Эти данные побудили нас исследовать реакции первичных аминов с ГМЦГ.

Было установлено, что реакция ГМЦГ с первичными аминами протекает в мягких условиях (20 °С, 24ч), приводя к образованию гетероциклических соединений **113**a–d и/или **114**a–d с общими выходами, превышающими 90% (схема 50). [158] Реакция очень чувствительна к природе растворителя, и изменение условий реакции позволяет в значительной степени контролировать соотношение продуктов (табл. 5).

Схема 50

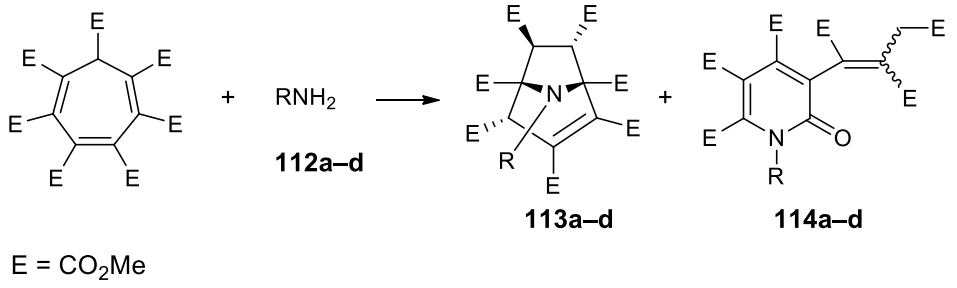


Таблица 5. Выходы соединений **113** и **114** в зависимости от условий.

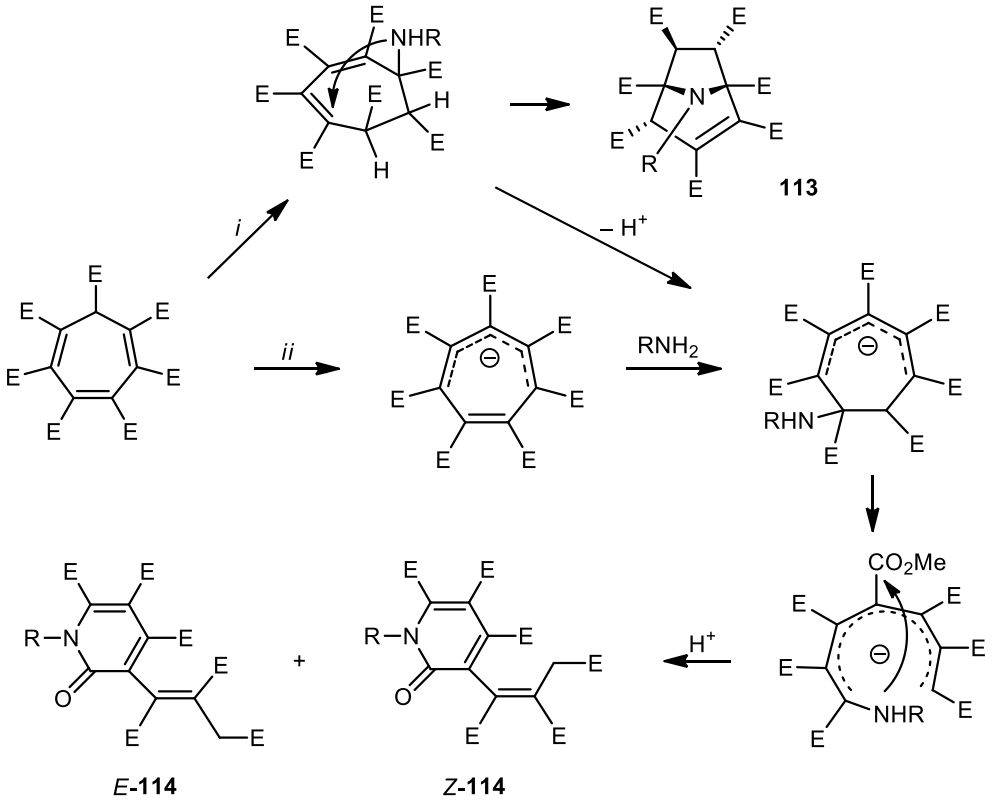
Amine	R	Solvent	**113** (%)	**114** (%)	*E/Z*
112a	Bn	$CHCl_3$	95	–	
		CH_3OH	–	96	2.7:1
112b	$BnCH_2$	*p*-xylene	50	45	2.2:1
		CH_3OH	–	91	2.4:1
112c	*c*-C_3H_5	*p*-xylene	73	21	1.4:1
		$CHCl_3$	47	46	1.6:1
		THF	17	77	1.4:1
		CH_3OH	–	96	1.7:1
112d	$EtO(CH_2)_2$	*p*-xylene	45	46	1.9:1
		CH_3OH	–	93	1.9:1

Производные нортропена **113** образуются исключительно в виде одиночных стереоизомеров, а замещенные 3-винилпиридиноны **114** – в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, соотношение которых определяется амином и лишь слабо зависит от природы растворителя. (табл. 5). Исследование влияния условий реакции на региоселективность показало, что менее полярные растворители (например, ксилол и хлороформ) увеличивают выход бициклических соединений, что наиболее очевидно в случае бензиламина. Напротив, полярные растворители существенно повышали выходы пиридинонов; использование метанола в качестве растворителя приводит к пиридинонам **114a–d** почти количественно со всеми первичными аминами. Практически полное разделение *E*- и *Z*-изомеров бензильного производного пиридинона **114a** достигнуто методом колоночной хроматографии на силикагеле. В остальных случаях пиридиноны **114b–d** были выделены в виде смесей, значительно обогащенных либо E-, либо Z-изомером. В спектрах ЯМР ^{1}H этих соединений протоны группы CH_2 неэквивалентны. Расщепление геминальных протонов можно объяснить тем, что пиридиноновое кольцо и экзоциклическая двойная связь ортогональны друг другу с затрудненным вращением вокруг одинарной арил-винильной связи.

Различное строение продуктов и сильная зависимость региоселективности от полярности растворителя, по-видимому, свидетельствуют о различных механизмах образования соединений **113** и **114**. Производные тропена (аналогично образующемуся в реакции аммиака или первичных аминов с этилциклогепта-1,3,5-триенкарбоксилатом) образуются в результате присоединения амина к двойной

связи циклогептатриена таким образом, что оба атома углерода sp3 соседствуют друг с другом. Дальнейшая реакция включает внутримолекулярное присоединение по Михаэлю аминного фрагмента к одной из оставшихся двойных связей семичленного цикла (схема 51). При этом регио- и стереоселективность обусловлена наиболее выгодной пространственной ориентацией сложноэфирных групп при образовании ненасыщенного бициклического каркаса. Аналогичную стереоселективность мы наблюдали при образовании бицикло[3.2.0]гепт-2-ена при восстановлении ГМЦГ борогидридом натрия (раздел **3.3.1)**.

Схема 51



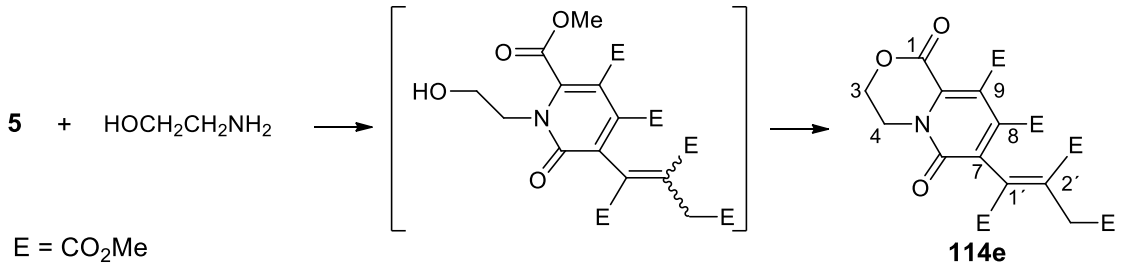
E = CO_2Me; R = Bn, $BnCH_2$, *cyclo*-C_3H_5, $EtOCH_2CH_2$

В полярных растворителях, в частности в метаноле, исходный триен, по-видимому, подвергается первоначальному депротонированию амином, что приводит к образованию стабильного аниона, а дальнейшая реакция включает присоединение амина к двойной связи, не участвующей в делокализации отрицательного заряда внутри семичленного цикла. Образующийся анион подвергается раскрытию цикла с одновременным образованием пиридинонового кольца и изомерного тризамещенного пропенильного фрагмента.

Несколько иной результат наблюдался при реакции ГМЦГ с 2-амино-этанолом. В этом случае реакция дает исключительно соответствующий 3-

винилпиридин-2-он независимо от растворителя. Однако на этом реакция не прекращается, и винилпиридинон подвергается дальнейшей циклизации в лактон **114e**, который легко выделить из реакционной смеси кристаллизацией с выходом 77% только в виде E-изомера (схема 52). Структурное отнесение соединения **114e** было убедительно подтверждено экспериментами ЯМР $^{1}H–^{1}H$ HMBC и $^{1}H–^{13}C$ HMQC.

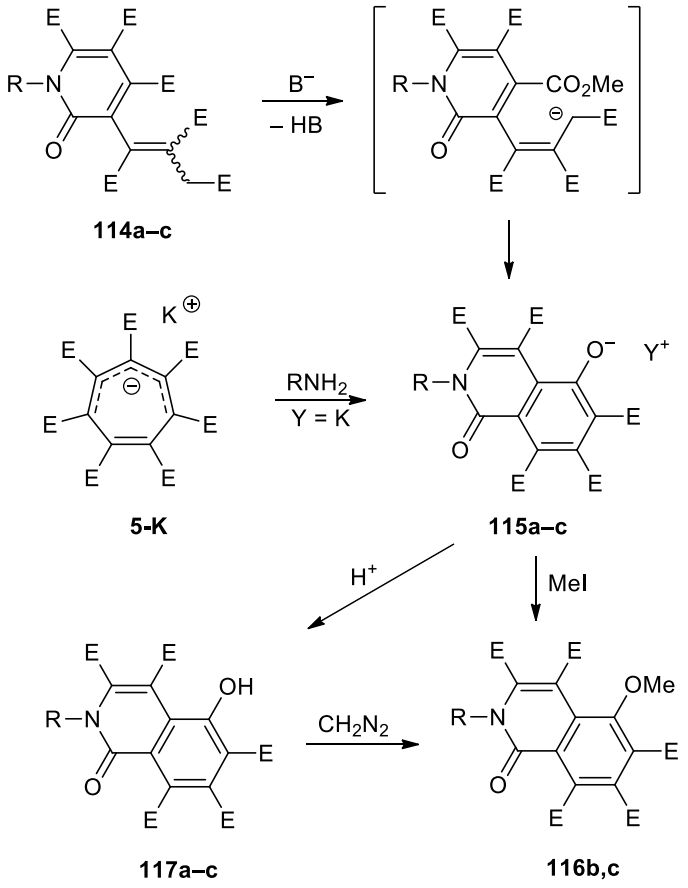
Схема 52



Следует отметить, что на реакцию ГМЦГ с аминами сильно влияет природа используемого амина. В частности, реакция с первичными аминами возможна в описанных мягких условиях, а наличие объемных заместителей у амина предотвращает присоединение к пространственно-затрудненным двойным связям замещенного циклогептатриена. Так, например, в описанных условиях не происходит реакции диметиламином, анилином или трет-бутиламином, хотя позднее нам удалось вовлечь в нее гораздо большее число соединений, содержащих аминогруппу (см. ниже).

Позднее [159] мы установили, что действие оснований на пропенилпиридиноны приводит к их циклизации в 1-оксодигидроизохинолин-5-олаты **115a–c**, которые после обработки кислотой дают с высокими выходами 5-гидроксигидроизохинолин-1-оны **117a–c** (схема 53). Процесс циклизации не зависит от изомерного состава исходных пропенилпиридинонов, что, по-видимому, связано с тем, что оба изомера после депротонирования активированной метиленовой группы дают один и тот же аллильный анион. Образующийся анион способен приобретать конфигурацию, способствующую циклизации по сложноэфирной группе, присоединенной к C(4) пиридинового цикла. Ранее о подобной циклизации сообщалось при синтезе замещенных 10-гидроксифенантренов. [160], [161]

Схема 53



E = CO2Me; R = Bn (a), $BnCH_2$ (b), c-C_3H_5 (c); Y = K, $C_3H_7NH_3$

Скорость циклизации пропенилпиридинонов в дигидроксиизохинолин-5-олаты зависит от силы используемого основания. С сильными основаниями, такими как КОН, реакция занимает всего несколько минут, а с первичными аминами реакция завершается за 10–20 ч. Так, при кипячении пиридинона **114a** с изопропиламином в метаноле единственным продуктом является изопропиламмониевая соль **115'a** (Y = $C_3H_7NH_3$) с выходом 91%. Строение продукта подтверждено спектрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C и данными рентгеноструктурного анализа (рис. 29).

Подкисление дигидроизохинолин-5-олатов растворами минеральной кислоты дает гидроксипроизводные **117a–c** в виде устойчивых кристаллических соединений с высокими выходами.

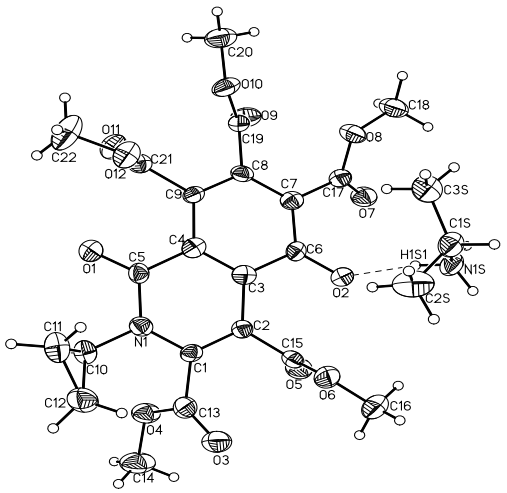


Рисунок 29. Строение соединения **115a.**

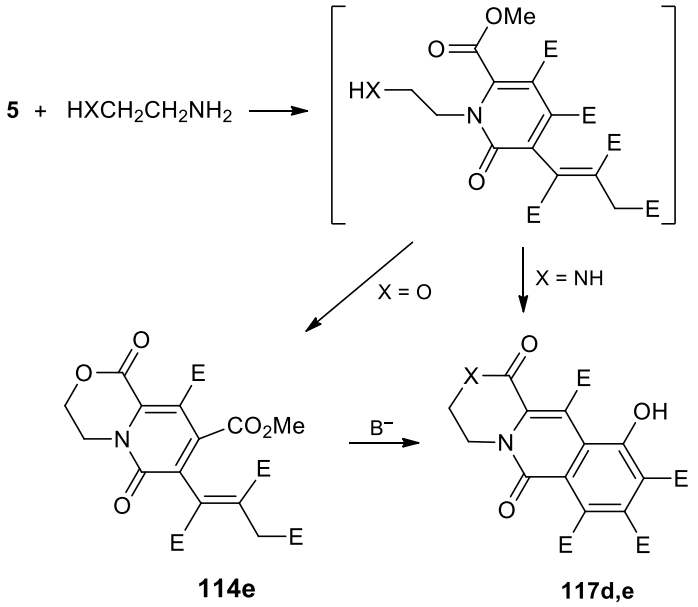
Поскольку возможность циклизации пропенилпиридинонов в дигидроизохинолин-5-олаты определяется степенью их депротонирования, мы изучили прямую реакцию ГМЦГ-К с циклопропиламином. И действительно оказалось, что реакция циклопропиламина с ГМЦГ-К в растворе ацетонитрила при 5°С в течение 16 часов приводит к образованию дигидроизохинолин-5-олата калия **115c** (Y = K) с выходом не менее 85%. Подкисление полученного фенолята калия до pH 1–2 дает соответствующий фенол. Реакция **115c** с метилиодидом в кипящем ацетонитриле в течение 15 ч. дает метоксипроизводное **116c** с выходом 88%.

Эти результаты позволили разработать удобный препаративный метод получения 5-гидроксидигидроизохинолинов из ГМЦГ. Это соединение растворяли в метанольном растворе КОН, затем добавляли первичный амин и перемешивали реакционную смесь в течение 15 ч. при комнатной температуре. После подкисления до pH 1–2 реакционную смесь экстрагировали хлороформом и с высокими выходами были получены чистые соединения **117a–c**. Кислотность фенольных протонов в соединениях достаточно высока, обработка их диазометаном в эфире приводит к образованию метоксипроизводных **116a–c** с количественным выходом.

Эта методика была использована в синтезах как с этаноламином, так и с этилендиамином. При этом реакции идут с образованием в качестве промежуточных продуктов соответствующих 3-винилпиридин-2-онов. Однако на этом процесс не останавливается. В случае этаноламина образовавшийся продукт мгновенно подвергается дальнейшей циклизации до лактона **114e**, который легко

выделяется из реакционной смеси кристаллизацией с выходом 77–80%. Следует отметить, что лактон получается в виде E- только изомер (схема 54). При обработке **114e** основанием циклизуется второй фрагмент, содержащий активную метиленовую группу. Подкисление фенолята дает производное **117e**. Это же соединение легко получить в виде фенолята *one pot*, если к ГМЦГ изначально добавить КОН.

Схема 54



E = CO_2Me, X = NH (**d**), O (**e**)

В случае этилендиамина, который является достаточно сильным основанием, лактам обнаружить не удалось, поскольку пропенилпиридиновый фрагмент этого соединения сразу циклизуется в фенолят, который при подкислении дает конденсированный фенол **117d** с выходом 90% (схема 54).

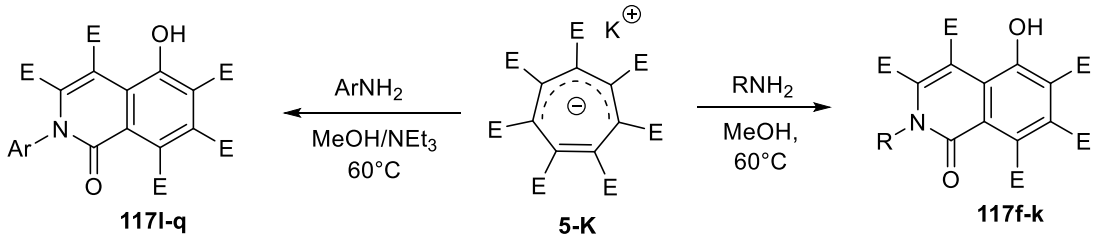
Таким образом, используя реакции гептаметилового эфира циклогепта-триенгептакарбоновой кислоты с первичными аминами в различных основных средах, мы разработали новый подход к синтезу полифункциональных конденсированных гетероциклических соединений, содержащих дигидроизо-хинолин-1-оновый фрагмент, образующийся в результате каскадного процесса, связанного с сокращением семичленного цикла и внутримолекулярным реакциям с участием сложноэфирных групп.

В дальнейшем было обнаружено, что синтезированные нами дигидроизохинолоны являются флюоресцентными красителями. Поэтому с целью синтеза новых соединений этого ряда и изучения их оптических свойств нами были

предприняты дальнейшие исследования реакции ГМЦГ-К с соединениями, содержащими аминогруппы. [162]

В результате мы разработали однореакторную методику прямого синтеза 5-гидроксидигидроизохинолин-1-онов **117f-q** (схема 55). С помощью этого протокола мы смогли ввести в реакцию более широкий спектр первичных алкиламинов, в том числе разветвленных, а также различные производные анилина. Поскольку и на первой, и на второй стадии необходимы основные среды, мы использовали гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенид калия **5-K** вместо ГМЦГ, что в сочетании с повышенной температурой и избытком амина расширило рамки реакции. Кроме того, мы обнаружили, что ароматические субстраты дают меньшую конверсию, вероятно, из-за более низкой основности анилинов и образования достаточно кислого продукта **117**. Поэтому добавление триэтиламина к исходной смеси увеличивает конверсию при синтезе из анилинов.

Схема 55

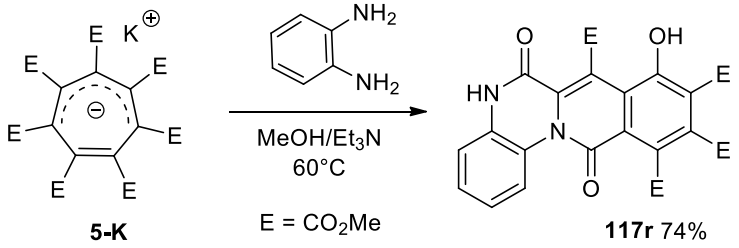


Ar=Ph (**l**, 72%),4-HOC_6H_4 (**m**, 61%), 4-MeC_6H_4 (**n**, 57%), 4-BrC_6H_4 (,**o** 39%), 4-$MeOC_6H_4$ (**p**, 82%), 2,4-$(MeO)_2C_6H_3$ (**q**, 67%)

E = CO_2Me; R = H (**f**, 84%), Me (**g**, 71%),i-Pr (**h** 74%),*cyclo*-C_4H_7 (**i**, 72%), *cyclo*-C_5H_9 (**j**, 70%), *cyclo*-C_6H_{11} (**k**, 61%)

Реакция с 1,2-фенилендиамином с добавлением триэтиламина протекает аналогично реакции с этилендиамином и этаноламином и сопровождается дополнительной циклоконденсацией с образованием тетрациклического продукта **117r** с хорошим выходом (схема 56).

Схема 56

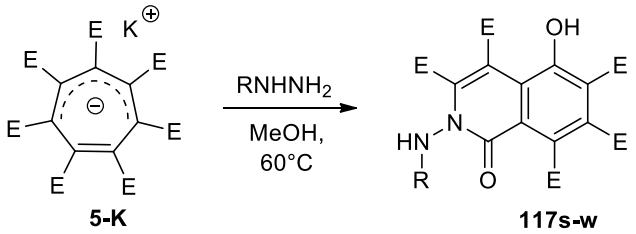


С учетом полученных хороших результатов реакций аминов и анилинов с ГМЦГ-К естественным представлялось попробовать вовлечь в эту реакцию

ближайшие их аналоги, а именно алкил- и арилгидразины, особенно с учетом того, что наличие дополнительного азота могло привести к несколько иному ходу реакции и появления продуктов другого строения. Поэтому по новому протоколу синтеза 5-гидроксидигидроизохинолин-1-онов мы исследовали реакцию ГМЦГ с аналогами аминов, а именно с алкил- и арилгидразинами. Так, при применении стандартной методики к метил-, циклопентил-, циклогексил-, бензил-, фенил- и 2-цианоэтилгидразинам методом ЯМР ^{1}H мониторинга реакционных смесей установлено, что количество гидразинов в ходе реакции быстро уменьшается, но идентифицируемые продукты не появляются. По-видимому, отсутствие целевых продуктов связано с низкой стабильностью алкил- и арилгидразинов в условиях реакции (MeOH, 60 °C). Более того, даже если бы реакция гидразинов с ГМЦГ-К имела место, она могла бы быть неселективной из-за наличия второго атома азота и возможных последующих циклоконденсаций с образованием неидентифицируемых минорных продуктов.

Однако реакция прошла успешно с гидразидами карбоновых кислот, которые достаточно стабильны и имеют дезактивированный второй атом азота, что приводит к существенному росту селективности за счет более выраженной разницы реакционной способности двух атомов азота гидразинового фрагмента. Так, реакция различных ацилгидразинов с ГМЦГ-К дала серию *N*-(ациламино)-5-гидроксидигидроизохинолин-1-онов **117s-w** с выходами от хороших до высоких (схема 57).

Схема 57



E = CO_2Me; R = Ac (**s**, 80%), Boc (**t**, 40%), $HOCH_2CO$ (**u**, 74%), COPh (**v**, 75%), 4-$O_2NC_6H_4CO$ (**x**, 43%), 3,4-$(MeO)_2C_6H_3CO$ (**w**, 65%)

Структура соединения **117s** была подтверждена методом РСА его калийной соли (рис. 30).

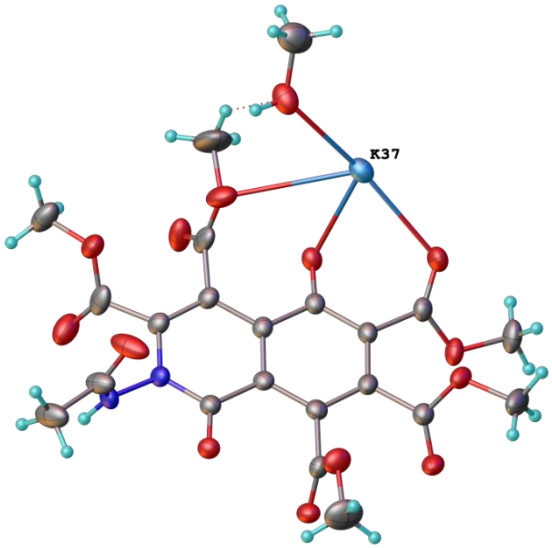
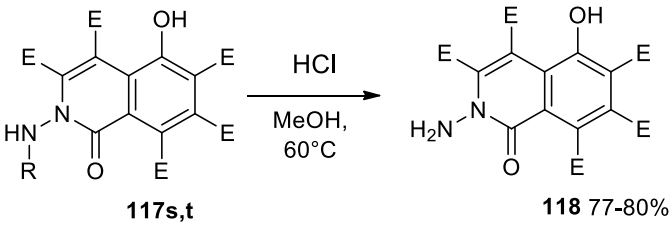


Рисунок 30. Структура соединения **117s**.

По данным РСА можно сказать, что амидный фрагмент развернут перпендикулярно относительно изохинолонового кольца и, следовательно, не сопряжён с ним. Следовательно, вряд ли он будет оказывать существенное влияние на флуоресцентные свойства этих соединений, что и было подтверждено позже.

Кислотный гидролиз **117s,t** с помощью HCl в метаноле привел к снятию защитной группы гидразида с выходами 77–80%, причем использование **117s** для синтеза **118** более практически целесообразно, так как дает более высокий выход, к тому же ацетилгидразид является более доступным. Для крупномасштабных приложений мы использовали упрощенную процедуру синтеза **118** из гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена.

Схема 58

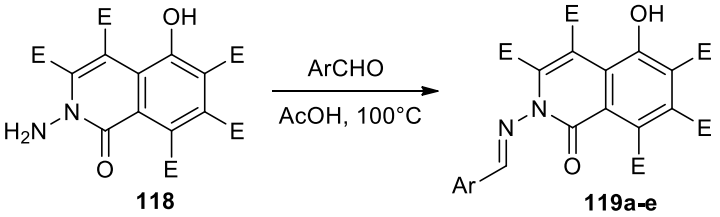


E = CO_2Me; R = Ac (**s**, 80%), Boc (**t**, 77%)

С целью исследования возможности настройки свойств этого класса соединений мы модифицировали соединение **118**, так как оно имеет два положения, подходящие для функционализации с получением других производных 5-гидроксиизохинолинона (схема 59). Реакция **118** с ароматическими альдегидами в уксусной кислоте привела к образованию гидразонов **119** с выходами от хороших

до близких к количественным, за исключением салицилового альдегида, который дал **119e** с умеренным выходом 56%.

Схема 59



E = CO_2Me; Ar = Ph (**a**, 89%), 4-$O_2NC_6H_4$ (**b**, 98%), 3,4-(OCH_2O)-5-$MeOC_6H_2$ (**c**, 92%), 4-$Ph_2NC_6H_4$ (**d**, 85%), 2-HOC_6H_4 (**e**, 56%)

Структура соединения **119a** была подтверждена РСА (рис. 31). Из этих данных видно, что иминный фрагмент скорее всего сопряжен с изохинолоновой частью.

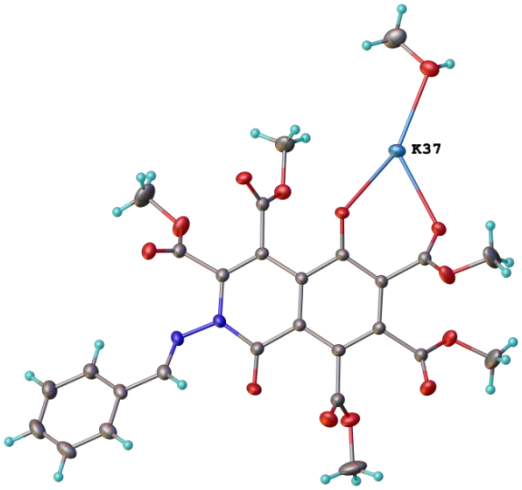
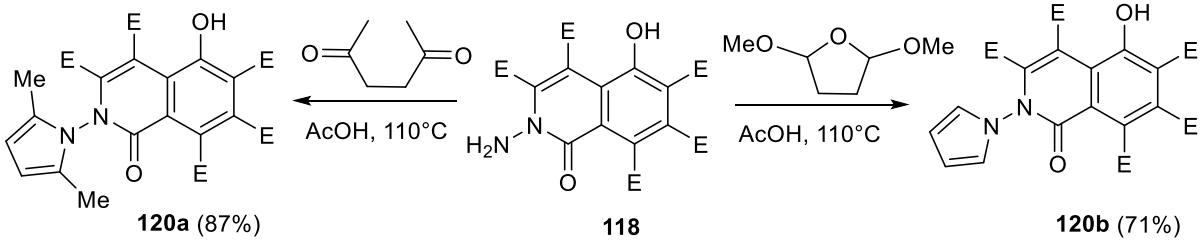


Рисунок 31. Структура соединения **119a**.

Наиболее очевидным способом соединения гидроксиизохинолинонового фрагмента с другой ароматической частью является образование гетероцикла по аминогруппе. Поэтому мы провели реакцию **118** с 2,5-гександионом и 2,5-диметокситетрагидрофураном (скрытая форма янтарного альдегида), в результате которой были получены *N*-(пиррол-1-ил)дигидроизохинолин-1-оны **120a,b** (схема 60).

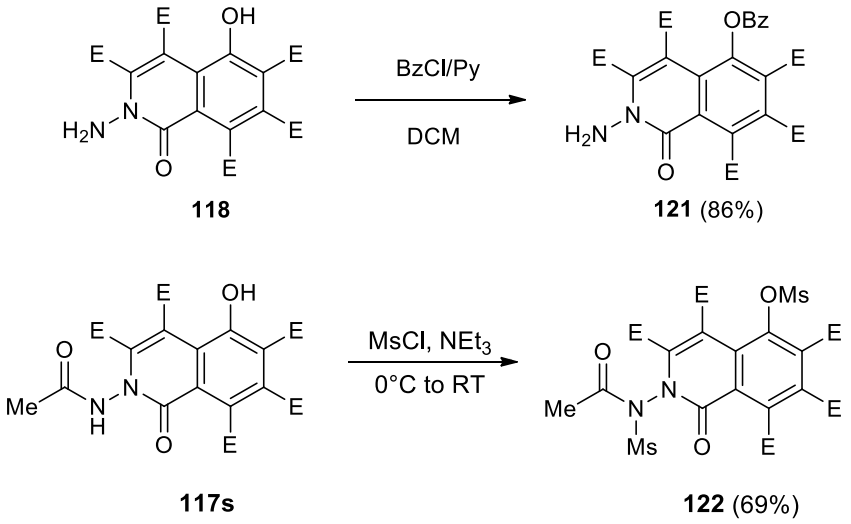
Схема 60



Неожиданно оказалось, что обработка **118** одним эквивалентом бензоилхлорида в присутствии пиридина приводит исключительно к *O*-бензоилированному продукту **121**, что объясняется более сильной дезактивацией экзоциклического атома азота электронодефицитным циклом по сравнению с депротонированным атомом кислорода в отличие от предыдущей реакции, в которых термодинамический контроль мог привести к образованию пиррола (схема 61).

Гидроксигруппа электронодефицитного ароматического цикла привлекательна с точки зрения возможности ее дериватизации. Так, обработав соединение **117s** избытком мезилхлорида в стандартных условиях, мы получили дважды мезилированный продукт **122**, имеющий уходящую мезилоксигруппу и защитную группу на нуклеофильном атоме азота (схема 61). Однако при обработке нуклеофилами соединение **122** претерпевает демезилирование, а не нуклеофильное ароматическое замещение, причем первое происходит даже в слабоосновной водной среде.

Схема 61



3.3.4.3. Спектральные и оптические свойства изохинолонов

Исследование оптических свойств проводили как в этанольном, так и в водном буферном растворе (табл. 6). Последний был использован из-за потенциальной важности флуоресцентных соединений в биологических исследованиях. Для лучшей растворимости использовали слабоосновный буферный раствор PBS с pH 8.24. На рисунке 32 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции незамещенного соединения **117f** в этаноле и

водном PBS. Максимумы поглощения и флуоресценции в водном растворе слегка сдвинуты в коротковолновую область в отличие от такового в этаноле, однако форма спектра сохраняется.

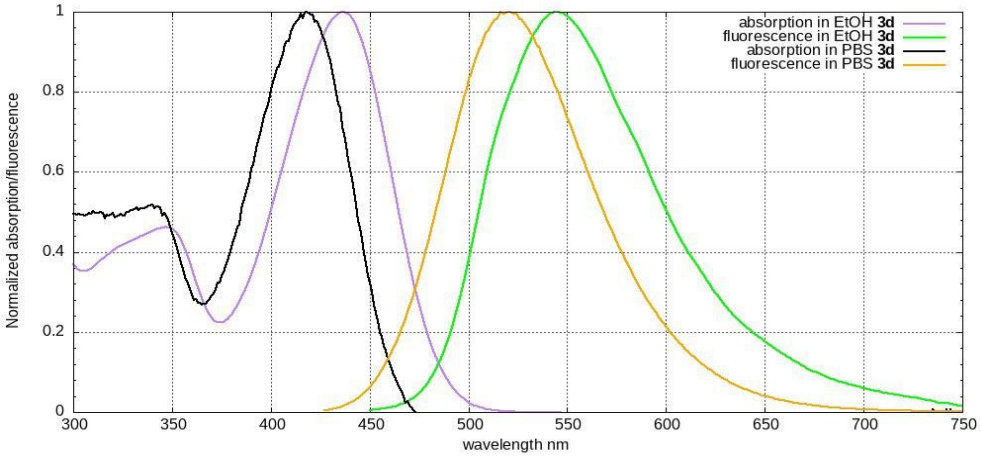


Рисунок 32. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **117f**.

Природа заместителя у атома азота изохинолинонового кольца существенно не влияет на максимальную длину волны поглощения, а также на максимальную длину волны флуоресценции, когда она наблюдалась. Однако максимумы поглощения и флуоресценции в **117d,e,r** смещены в красную сторону по сравнению с максимумами других соединений из-за присутствия дополнительного либо лактонного, либо лактамного цикла, который фиксирует карбонильную группу в положении 6 в плоскости изохинолонового ядра. Максимумы поглощения в буферном растворе претерпевают гипсохромный сдвиг относительно этанольных растворов на 6–22 нм, а максимумы флуоресценции – на 13–27 нм.

Соединения **117x** и гидразоны **119a–e** практически не проявляют флуоресценции, причем квантовые выходы около нуля соответствуют соединениям **117x** и **119b**, содержащим нитрогруппу, и **119d**, содержащим трифениламиновый фрагмент. Наименьший стоксов сдвиг (3171 см$^{-1}$ в воде и 3736 см$^{-1}$ в этаноле) соответствовал полиароматическому **117r**, у которого длина волны максимума флуоресценции была средней с наибольшей в диапазоне длиной волны максимума поглощения. Последнее, в свою очередь, относится к крупнейшей плоской сопряженной системе. Стоксовы сдвиги остальных соединений находились в пределах 4693–5904 см$^{-1}$ в воде и 4262–6169 см$^{-1}$ в этаноле, а максимальные значения 5904 см$^{-1}$ в воде и 6169 см$^{-1}$ в этаноле соответствовали *N*-аминоизохинолинону **118**. В литературе соединения с аналогичными или даже

меньшими значениями стоксова сдвига называются большим стоксовым сдвигом. [163], [164]

Таблица 6. Спектральные свойства изохинолонов.

ID	optical properties in ethanol					optical properties in an aqueous buffer				
	λ_{abs}, nm	ε, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{flu}, nm	Φ_F, %	Stokes shift, cm^{-1}	λ_{abs}, nm	ε, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{flu}, nm	Φ_F, %	Stokes shift, cm^{-1}
117f	436	16600	545	61	4587	418	14500	520	43	4693
117g	418	12200	546	54	5608	408	15800	524	41	5426
117h	412	13100	546	49	5957	405	15400	519	39	5424
117i	425	17600	546	55	5214	414	17500	522	41	4998
117j	413	13400	546	49	5898	406	13700	525	38	5583
117k	412	13900	544	51	5889	405	15400	521	40	5498
117l	421	17700	543	57	5337	409	18800	525	45	5402
117m	418	17100	541	54	5439	411	18600	523	11	5210
117n	420	16400	543	56	5393	410	16800	522	42	5233
117o	424	19000	547	66	5303	408	18100	526	36	5498
117p	420	17600	542	56	5359	411	16600	521	41	5137
117q	417	21500	540	54	5462	410	19200	521	9	5196
117s	420	13600	543	59	5393	407	14100	528	34	5631
117t	415	13400	543	58	5680	406	14400	526	46	5619
117u	420	12200	544	58	5427	408	15800	524	26	5426
117v	420	12600	544	61	5427	408	15000	526	14	5498
117x	422	13800	547	0	5415	405	18800	–	0	–
117w	420	12700	543	59	5393	406	16300	528	16	5691
118	414	15100	556	54	6169	406	16800	534	37	5904
119a	429	16600	528	7	4370	420	16100	527	4	4834
119b	448	11400	–	0	–	426	18200	–	0	–
119c	435	17000	541	7	4504	420	23100	528	2	4870
119d	435	35600	534	5	4262	424	39800	–	0	–
119e	433	17700	544	10	4712	418	20600	528	4	4984
117d	449	16700	564	55	4541	436	15500	550	36	4754
117r	459	21200	554	33	3736	453	22100	529	24	3171
120a	421	13600	542	5	5303	412	14600	528	11	5332
120b	421	13200	540	58	5234	410	15500	526	17	5379

Водные растворы большинства соединений давали квантовые выходы на 20–30% меньшие, чем в этаноле. Резкое падение квантовых выходов при переходе от этанола к воде наблюдалось у *N*-арилированного **117m** с богатыми электронами ароматическими фрагментами и у *N*-ациламино **117s,u,v**, в то время как максимальный квантовый выход для Boc-ацилированного **117t** оставался высоким. *N*-Алкилированные 5-гидроксиизохинилоны **117g–k** продемонстрировали

несколько меньший квантовый выход, чем исходный **117f**.

Заместители оказывают некоторое влияние на коэффициенты экстинкции. В среднем арилированные **117l-q** имеют немного большие коэффициенты экстинкции, чем алкилированные **117g-k**. Производные гидразина в целом демонстрировали умеренные коэффициенты экстинкции, однако сильное донорное кольцо в гидразоне **119d** обусловливает его коэффициент экстинкции примерно в два раза больше, чем у других продуктов. Полиароматическое соединение **117r** также демонстрирует повышенный коэффициент экстинкции. При переходе от этанола к водному буферу коэффициенты экстинкции иминов увеличиваются почти в два раза. Природа этого изменения остается неясной.

Таким образом, мы разработали новый *one pot* подход к синтезу производных пентаметил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилатов из доступного ГМЦГ, которые представляют собой новый класс флуоресцентных соединений. Продукты демонстрируют достаточно большие стоксовы сдвиги как в спиртовых, так и в водных растворах, что важно для дальнейших биологических приложений. Замещение у изохинолонного атома азота существенно не влияет на оптические свойства соединений, за исключением тех случаев, когда оно существенно изменяет электронные свойства гетероциклического ядра.

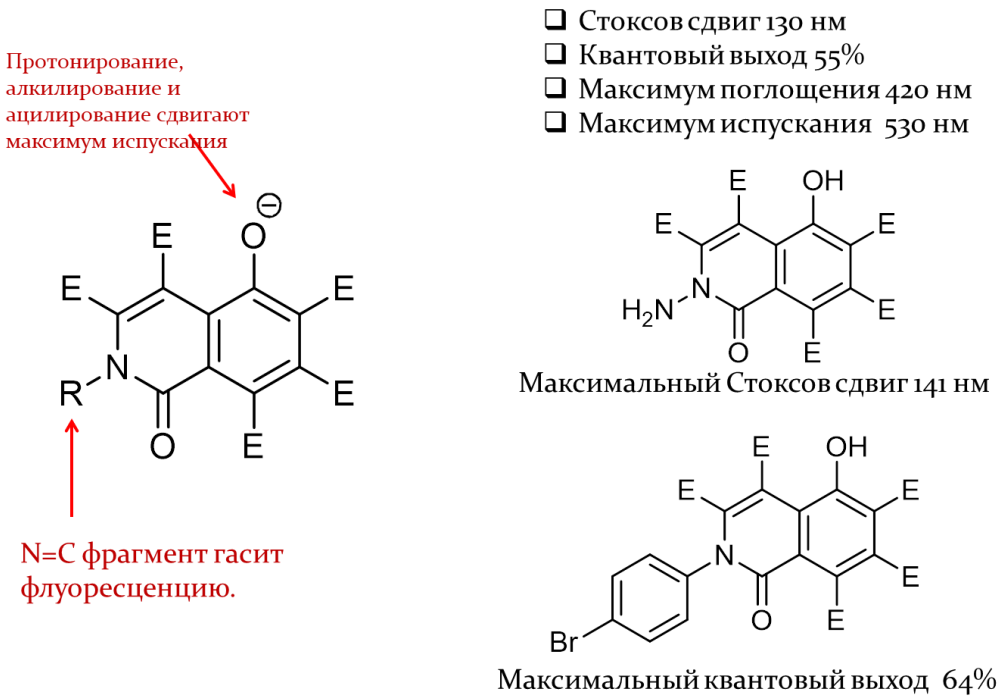


Рисунок 33. Некоторые характеристики флуоресцентных изохинолонов и их связь со структурой.

Стоит отметить, что в ходе исследований по синтезу изохинолоновых красителей обнаружилось, что сложноэфирные группы в конечных соединениях не вступают в реакции с соединениями, содержащими нуклеофильный атом азота. Скорее всего это объясняется тем, что согласно данным РСА все пять сложноэфирных групп в субстратах некомпланарны с гетероциклическим ядром, что блокирует атаку на карбонильный атом углерода. Вместе с тем, в соединении **117d** введение лактонного цикла заставляет одну карбонильную группу быть копланарной с электродефицитными кольцами. Следовательно, она становится более реакционноспособной по отношению к нуклеофилу, а вицинальная сложноэфирная группа в случае использования в качестве нуклеофила соединений с NH_2-группой может после внутримолекулярной реакции приводить к образованию имидного цикла (рис. 34), который должен сильно сказываться на оптических свойствах конечных соединений. Поэтому мы предприняли систематические исследования по модификации флуороформного ядра для установления влияния изменений структуры на оптические свойства. [165]

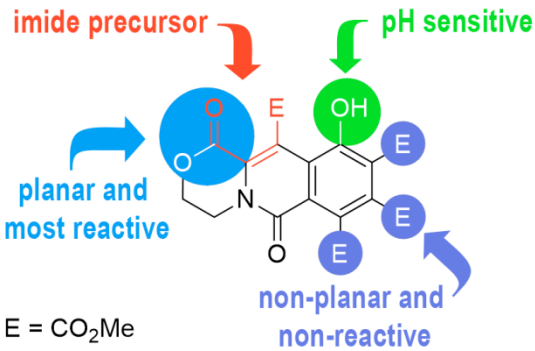
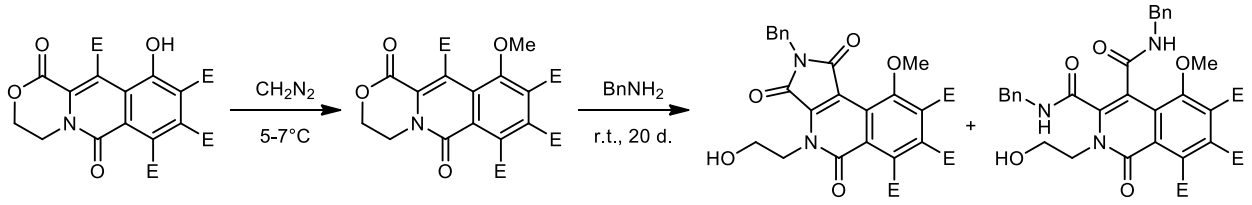


Рисунок 34. Ключевые центры, определяющие направление модификации и оптические свойства соединения **117d**.

Сначала мы подвергали лактонизированный изохинолон **117d** метилированию диазометаном с образованием О-метилированного производного **116d**, которое впоследствии исследовали в реакции с бензиламином. На первом этапе происходит селективная нуклеофильная атака карбонильной группы лактона с последующим образованием имидного фрагмента в **123a** (схема 62). Однако, поскольку карбонильные группы имидного фрагмента все еще копланарны кольцу, **123a** оказался слишком реакционноспособен по отношению к амину и претерпевал частичное раскрытие кольца с образованием диамида **124** в качестве нежелательного побочного продукта. Попытка повысить селективность за счет

использования стерически нагруженных аминов не привела к успеху. С трет-бутиламином взаимодействие при температуре до 100°C протекает слишком медленно, нагревание же при более высоких температурах вызывает реакции деметилирования с образованием сложной смеси продуктов. Аналогичные реакции с **117d** в разумных условиях не протекали, по-видимому, из-за депротонирования по гидроксигруппе с падением нуклеофильности реакционного центра.

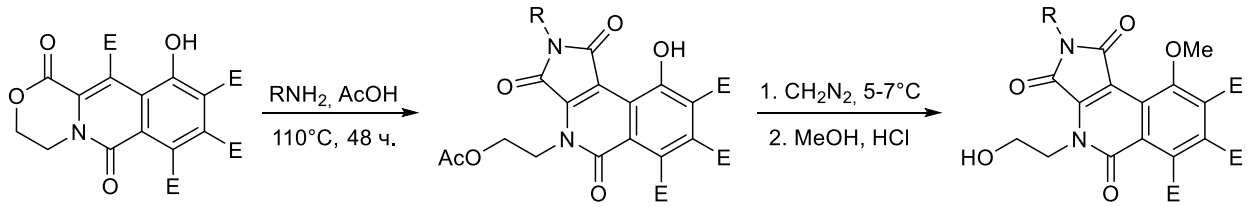
Схема 62



E = CO_2Me

Дальнейшая оптимизация реакции **117d** с аминами показала, что в уксусной кислоте наблюдается селективное образование имидного продукта, поскольку уксусная кислота не только снижает нуклеофильность аминов, но и подавляет депротонирование гидроксильной группы в **117d**. Таким образом, мы получили серию соединений **125a–e,** образование которых сопровождается дополнительным ацилированием по гидроксигруппе этаноламинового фрагмента (схема 63). Соединения **125a–e** были значительно более требовательны к условиям метилирования по сравнению с **117d**. Стандартные метилирующие агенты, такие как MeI и Me_2SO_4, были недостаточно реакционноспособны и давали лишь следовые количества продукта через неделю при 80 °C. Более того, метилирование диазометаном потребовало значительной оптимизации с точки зрения температуры реакции, скорости добавления и присутствия воды.

Схема 63



E = CO_2Me

a: R = Bn (68%)
b: R = Me (54%)
c: R = *i*Pr (57%)
d: R = *n*-$C_{12}H_{25}$ (58%)
e: R = $PhCH_2CH_2$ (70%)

a: R = Bn (95%)
b: R = Me (80%)
c: R = *i*Pr (62%)
d: R = *n*-$C_{12}H_{25}$ (40%)
e: R = $PhCH_2CH_2$ (89%)

Такое различие в реакционной способности между **117d** и **125a–e** может быть связано с уменьшением кислотности ОН-группы в **125a–e**, вызванным образованием водородной связи между гидроксильной группой и атомом кислорода имидного фрагмента, которое было обнаружено в **125e** с помощью РСА (рис. 35).

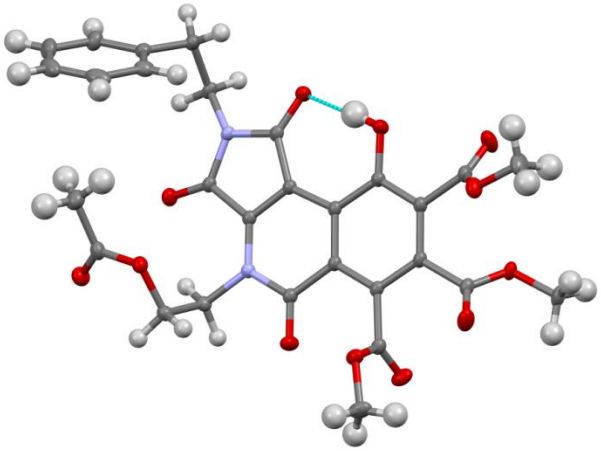


Рисунок 35. Строение соединения **125e**.

Оптические свойства соединений **116d**, **117d**, **123a–e** и **125a–e** исследовали в спиртовых растворах (табл. 7). Оптические свойства 5-гидроксиизохинолона **117d** очень похожи на свойства других производных в полностью диссоциированном состоянии (см. табл. 6) с максимумом поглощения при 431 нм и максимумом эмиссии при 552 нм, что соответствует стоксову сдвигу 5086 см$^{-1}$ ($\Delta\lambda$ 121 нм). Последний становится намного меньше в метилированном производном **116d** (4689 см$^{-1}$, $\Delta\lambda$ 67 нм), максимум флуоресценции которого (413 нм) сильнее сдвинут в коротковолновую область, чем максимум поглощения (346 нм) по сравнению с **117d** (рис. 36). Максимумы поглощения и флуоресценции **116d** очень похожи на максимумы поглощения и второстепенные максимумы флуоресценции 5-гидрокси-изохинолонов в кислой среде, которые соответствуют их протонированным формам, тогда как основные полосы флуоресценции соответствуют депротонированным формам. Таким образом, мы дополнительно обнаружили, что большие стоксовы сдвиги в 5-гидроксиизохинолонах возникают либо за счет депротонирования в нейтральных средах, либо за счет суперфотокислотности в кислой среде (*рассмотрено ниже*). [166] Довольно небольшой стоксов сдвиг в **116d** также очень характерен для других полиароматических соединений.

Таблица 7. Спектральные свойства полученных соединений в этаноле.

Соединение	λ_{abs}, нм	ε, $1 \cdot mol^{-1} \cdot см^{-1}$	λ_{fluo}, нм	Φ_F, %	Stokes shift, $см^{-1}$
117d	431	14000	552	51	5086
116d	346	12000	413	28	4689
123a	343	7300	511	46	9585
123b	344	7500	514	35	9615
123c	343	8600	505	46	9353
123d	343	6600	513	33	9661
123e	343	7600	514	41	9699
125a	352	7000	–	0	–
125b	352	7500	–	0	–
125c	352	8200	–	0	–
125d	352	4000	–	0	–
125e	352	8000	–	0	–

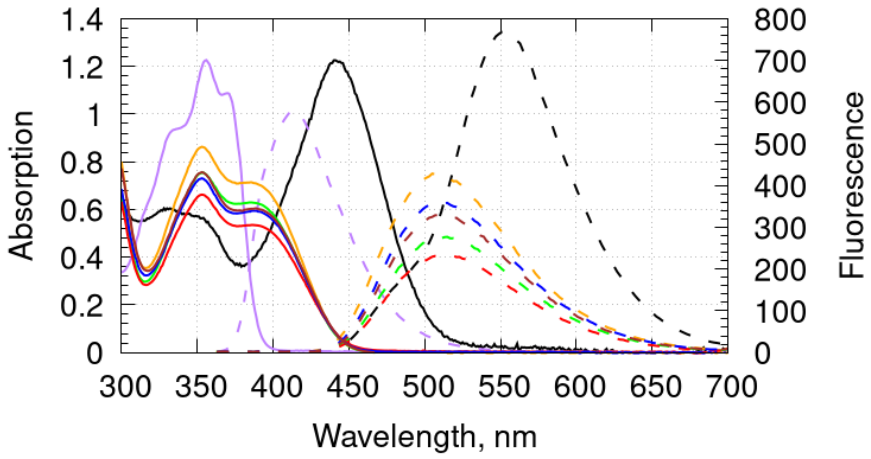


Рисунок 36. Спектры поглощения (сплошная линия) и флуоресценции (штриховая линия) соединений **117d** (черный), **116d** (фиолетовый), **123a** (синий), **123b** (зеленый), **123c** (оранжевый), **123d** (красный), **123e** (коричневый). Концентрации 1×10^{-4}M (поглощение) и 5×10^{-6}M (флуоресценция).

Оптические свойства имидных производных **123** и **125** существенно отличались от свойств **116d** и **117d** (рис. 36, табл. 7). Соединения **123a–e** имеют максимумы поглощения при 343–344 нм, максимумы эмиссии в пределах 505–514 нм, стоксов сдвиг до 9699 $см^{-1}$ (Δλ до 161 нм). Таким образом, введение имидного фрагмента вызывает небольшое красное смещение в максимумах поглощения относительно **116d** со значительным красным смещением в максимумах флуоресценции, что приводит к увеличению стоксового сдвига. Считается, что малые молекулы имеют тенденцию демонстрировать небольшие стоксовы сдвиги, если только некоторые факторы, такие как наличие вращающихся заместителей в

молекуле [167] или перенос протона в возбужденном состоянии (суперфотокислотность), [168] не увеличивают их. В этом смысле соединения **123a–e** с наибольшими значениями стоксова сдвига уникальны, поскольку они не обладают фотокислотностью, а число вращающихся сложноэфирных групп даже меньше, чем в исходных **116d** и **117d**. Мы полагаем, что большой стоксов сдвиг в этом случае возникает из-за наилучшего взаимного расположения донорной метоксигруппы и акцепторного имидного фрагмента, обеспечивающего эффективный внутримолекулярный перенос заряда при возбуждении. [169] С другой стороны, неметилированные соединения **125a–e** не обладают флуоресцентными свойствами с максимумами поглощения при 352 нм, которые смещены в красную сторону на 9 нм по сравнению с максимумами **123a–e** (рис. 37). Аналогичное явление наблюдалось для 1-гидрокси и 1-метоксипирен-2-карбальдегидов, где флуоресценция гасится в гидроксипроизводном из-за водородной связи и внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии, что, в свою очередь, вызывает резкие структурные изменения между S0 и S1. [170]

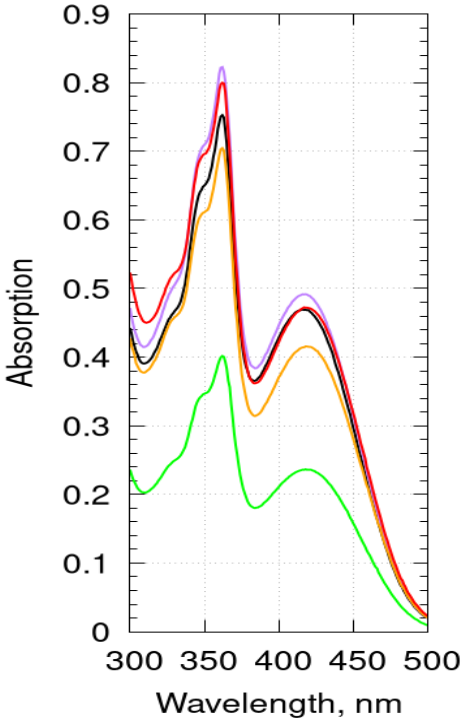


Рисунок 37. Спектры поглощения соединений **125a** (оранжевый), **125b** (черный), **125c** (фиолетовый), **125d** (зеленый), **125e** (красный) при концентрации 1×10^{-4} *M*.

Таким образом, мы провели модификацию лактонизированного производного 5-гидроксиизохинолона с образованием имидных производных 5-гидрокси-

изохинолона, а также производных 5-метоксиизохинолона с лактонным или имидным конденсированным циклом. Мы изучили, как структурные модификации модулируют как поглощение, так и флуоресцентные свойства, и обнаружили, что О-метилирование вызывает синее смещение максимумов как поглощения, так и флуоресценции в производных лактона, однако производные имида демонстрируют небольшое красное смещение в спектрах поглощения при метилирование. Водородная связь в производных 5-гидроксиизохинолонимида тушит флуоресценцию вследствие таутомеризации в возбужденном состоянии, тогда как производные 5-метоксиизохинолонимида представляют собой уникальный класс низкомолекулярных pH-независимых флуоресцентных материалов с большим стоксовским сдвигом, несмотря на отсутствие каких-либо кислотных центров в молекуле.

Фотокислотность – явление, которое проявляется либо в появлении, либо в модуляции кислотных свойств при поглощении света. Необратимые фотокислоты, называемые генераторами фотокислот [171], обычно под действием облучения вступают в радикальные реакции с удалением сильной кислоты. Многочисленные соединения были изучены с точки зрения обратимого изменения кислотных или основных свойств при возбуждении. [172] Среди них отрицательное изменение значения pKa зарегистрировано для фенолов, нафтолов и их гетероциклических аналогов, нафтиламинов и флуоренов, у которых наблюдается более сильный внутримолекулярный перенос заряда (ВКТ) в сопряженном основании инициирует уменьшение дипольного момента в возбужденном состоянии (ВС), что делает молекулу более кислой в ВС. [173]

Мы обнаружили, что помимо своей важности в качестве новых флуоресцентных материалов 5-гидроксиизохинолоны обладают фотокислотными свойствами. В [166] мы провели исследование пяти наиболее типичных представителей ранее полученных 5-гидроксиизохинолонов с точки зрения зависимости их флуоресцентных свойств и фотокислотности от pH.

Для этого исследования мы выбрали пять производных (рис. 38). Соединение **117f** является исходным 5-гидроксипента(метоксикарбонил)изохинолоном, соединения **117g** и **117l** содержат метильную и фенильную группы соответственно, соединение **117s** было выбрано из-за наличия кислой ацетаминогруппы, а

соединение **117r** с тетрациклической структурой ранее продемонстрировало заметно отличающийся спектр поглощения.

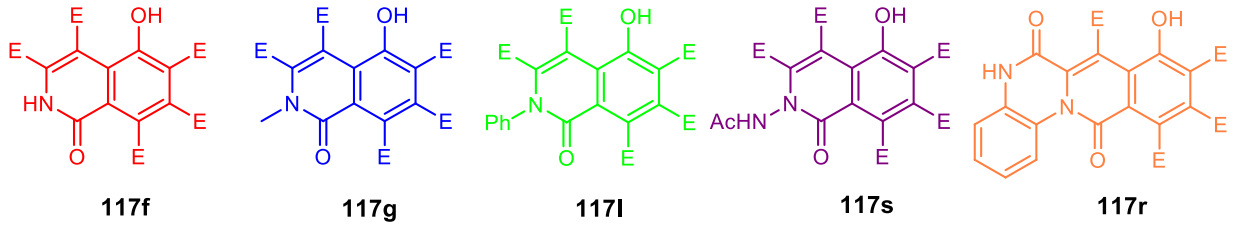


Рисунок 38. Структуры исследованных изохинолонов.

Первоначально мы исследовали зависимость спектров поглощения выбранных соединений от pH. На рис. 39 представлены контурные зависимости нормированного поглощения от длины волны и значения pH для производных **117f,g,l,s,r**. Максимумы поглощения составляют 404–418 нм для соединений **117f,g,l,s** и 460 нм для соединения **117r** в основных средах соответствуют депротонированной форме, а максимумы при 365–368 и 410 нм, возникающие только в кислой среде, соответствуют поглощению протонированных гидроксиизохинолонов. Так, значения pKa соединений можно оценить на уровне 3.4 для **117f,g,l,r**, тогда как соединение **117s** с ацетаминогруппой имеет несколько меньшее значение pKa — 3.2.

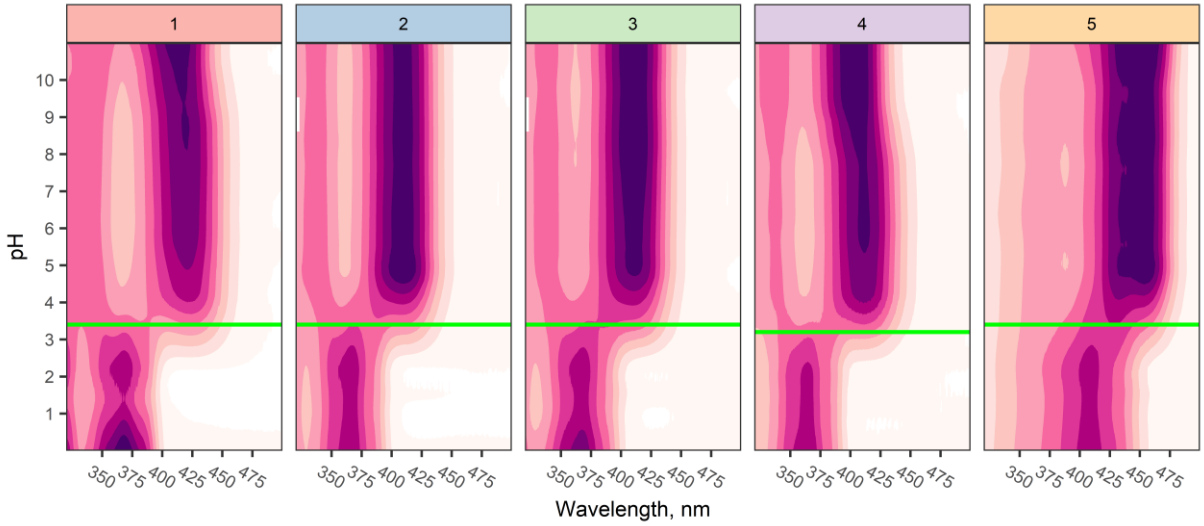


Рисунок 39. Нормализованные спектры поглощения в зависимости от длины волны и значения pH.

Исследование свойств флуоресценции проводили при различных значениях pH с возбуждением в двух разных максимумах поглощения, соответствующих либо кислотам, либо сопряженным с ними основаниям. Удивительно, но максимумы флуоресценции не зависели от длины волны возбуждения и почти не зависели от

pH для всех соединений. На рис. 40 показаны графики зависимости максимумов поглощения и флуоресценции от значений pH, где расстояние между двумя линиями соответствует стоксову сдвигу при данном значении pH. Максимумы флуоресценции существенно не зависят от природы соединения, однако его небольшое синее смещение в сильноосновных средах для соединений **117f,s** может быть связано с наличием кислых групп NH. Небольшие синие смещения в спектрах поглощения в основных средах наблюдаются также у соединений **117r,s**, содержащих кислые амидные группы.

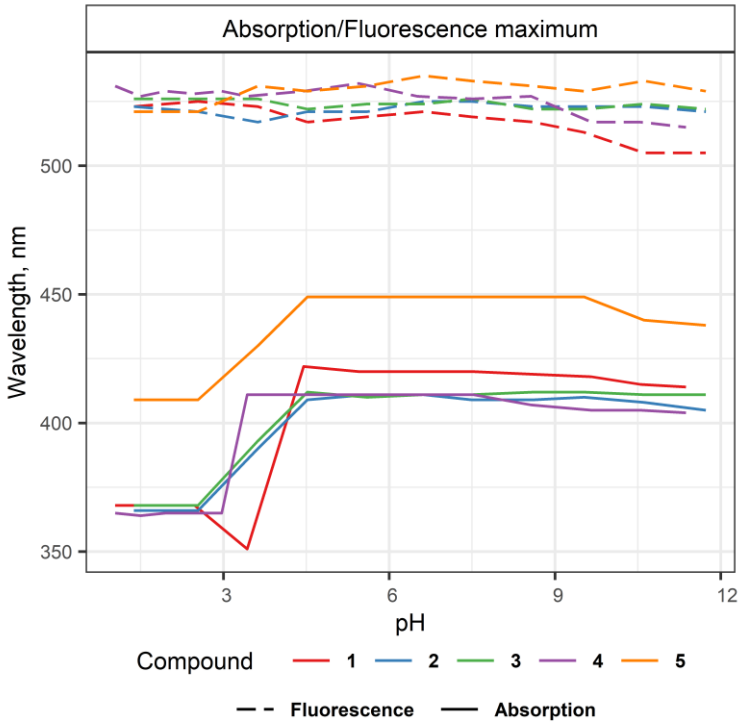


Рисунок 40. Максимумы поглощения и флуоресценции в зависимости от pH. Максимумы флуоресценции после возбуждения светом двух длин волн совпадают.

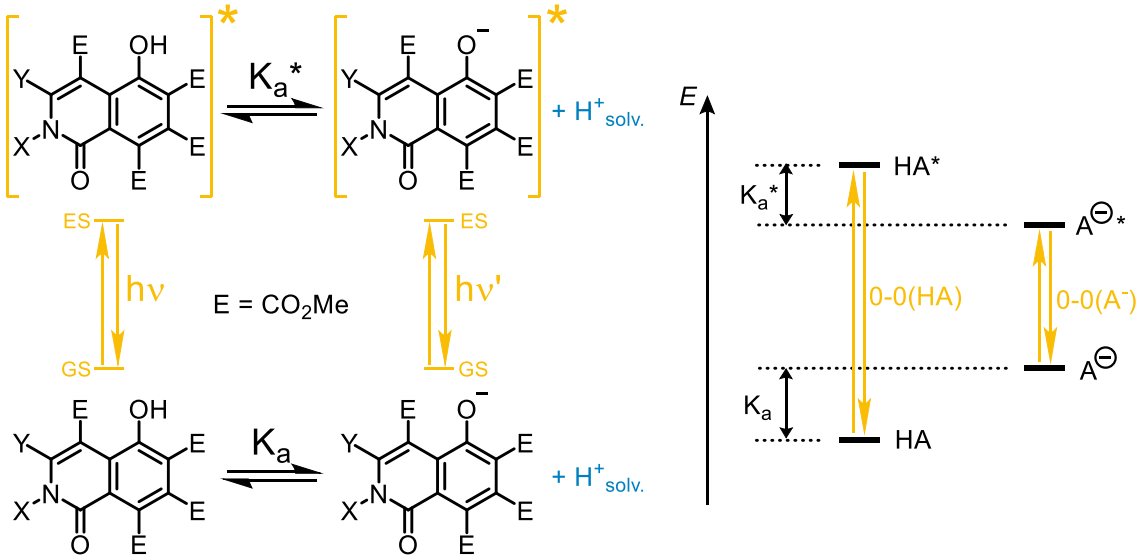
В то же время, как мы показали ранее, максимумы поглощения зависят от pH и сильно сдвинуты в коротковолновую область в кислой среде по отношению к нейтральным и основным условиям. Таким образом, здесь мы наблюдаем pH-зависимые стоксовы сдвиги, которые в кислых средах становятся чрезвычайно большими (до 8565 см$^{-1}$ с $\Delta\lambda$ до 162 нм). Считается, что в отличие от белков, квантовых точек и комплексов металлов малые молекулы имеют тенденцию обладать небольшими стоксовыми сдвигами, однако наличие вращающихся заместителей в молекуле может их увеличивать, также на это влияют другие факторы, такие как перенос протона в возбужденном состоянии (ESPT). [168] Поэтому многие коммерческие флуоресцентные красители, такие как флуоресцеин,

родамины и BODIPY, демонстрируют стоксовы сдвиги до 1000 см$^{-1}$ (Δλ до 25 нм), тогда как производные дансиламида дают очень большие стоксовы сдвиги – более 13000 см$^{-1}$ в воде. (Δλ > 250 нм), хотя и с невысокими квантовыми выходами 4–33% в воде. [174]

Кислотность возбужденного состояния характеризуется значением pKa*, которое определяется аналогично pKa основного состояния. Однако отметим, что физический смысл pKa* неясен, поскольку депротонирование в возбужденном состоянии вряд ли можно считать равновесным из-за малых времен жизни возбужденного состояния. Одним из простейших методов оценки значения pKa* является цикл Ферстера [175] [176], основанный на оценке разницы между основным состоянием pKa и pKa* по энергиям возбуждения и испускания как нейтральной, так и анионной форм (схема 64).

$$\Delta pK_a = 2.10 \times 10^4 (\frac{1}{\lambda_{HA}} - \frac{1}{\lambda_{A^-}})$$

Схема 64



Полосы испускания, соответствующие кислотным формам, в спектрах флуоресценции соединений **117** перекрываются с более крупными полосами, соответствующими анионам (рис. 41, 42). Кроме того, в отличие от других производных, у которых спектры флуоресценции при разных значениях pH практически совпадали (рис. 41), а незначительные максимумы флуоресценции в кислой среде соответствовали таковым в ТГФ, полоса флуоресценции соединения **117r** в сильнокислой среде смещена в коротковолновую область относительно таковой в нейтральной и в основных средах, минорный максимум не наблюдается

и полоса не соответствует таковой в ТГФ. Мы предположили, что спектр флуоресценции **117r** при pH 1 возникает в результате наложения эмиссии кислоты и сопряженного с ней основания (рис. 41).

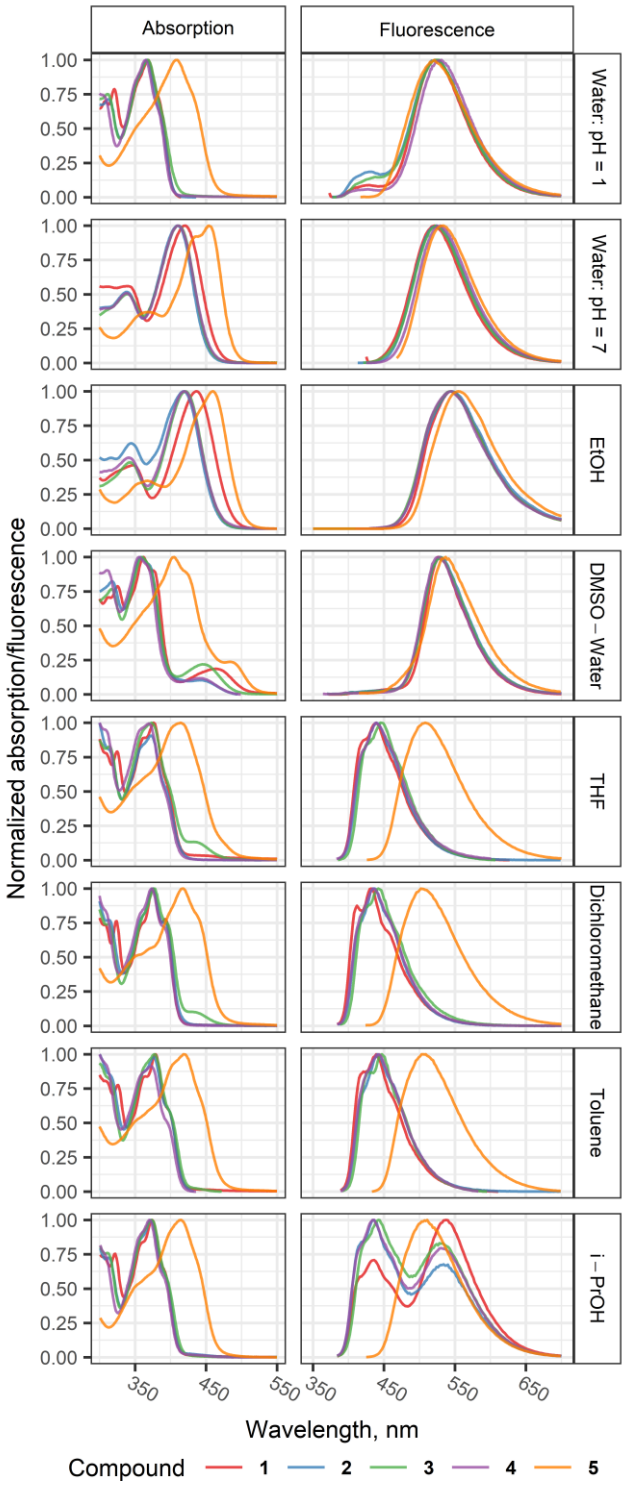


Рисунок 41. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции в различных растворителях.

Для получения максимумов флуоресценции кислотных форм мы использовали две четырехпараметрические логнормальные функции [177] для

разложения спектров флуоресценции при pH 1. На рис. 43 показано разложение спектра флуоресценции соединения **117f**. Таким образом, разложение дает две линии, соответствующие кислотной и анионной формам, а сумма двух компонент практически совпадает с исходным спектром (R2 > 0.9999).

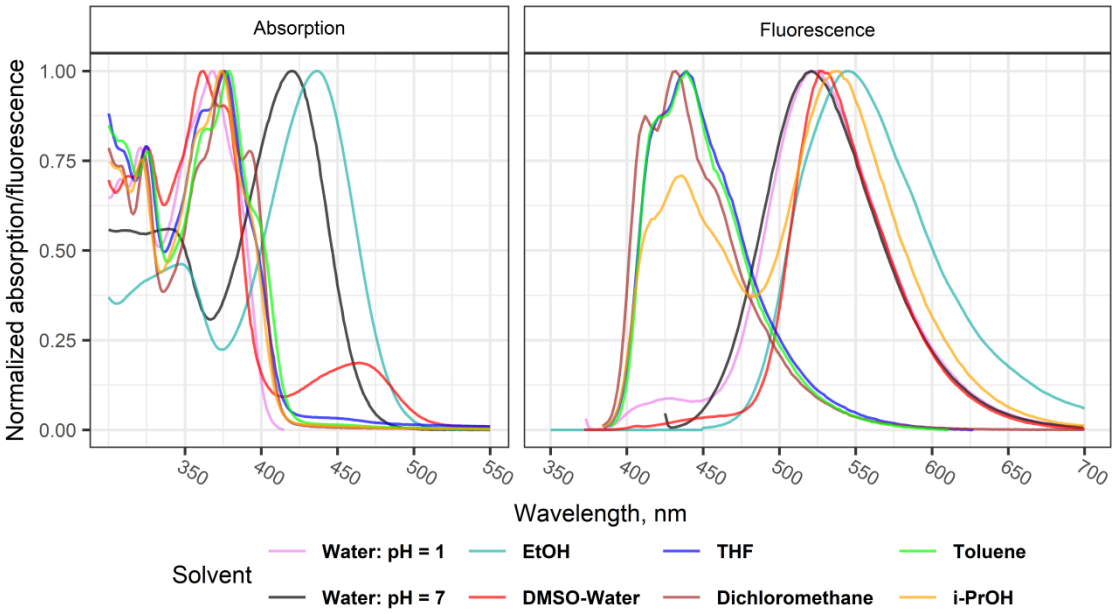


Рисунок 42. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **117f** в различных растворителях.

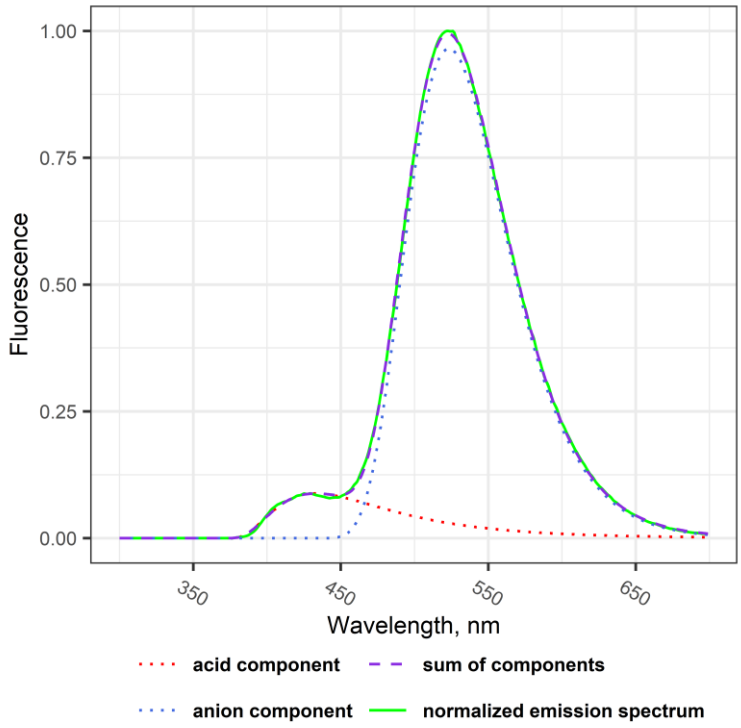


Рисунок 43. Разложение спектра флуоресценции соединения **117f** при pH 1.

На рисунке 44 представлены спектры поглощения и флуоресценции при pH 1 и 7, а также кислотная и анионная составляющие спектра флуоресценции,

полученные при pH 1, все спектры нормализованы. Вместе со спектральными полосами кислотных форм **117f,g,l,s**, которые были видны до распада, мы смогли получить также полосу кислотной формы **117r**. Таким образом, мы получили максимумы поглощения и флуоресценции и оценили длины волн, соответствующие переходам 0–0. из пересечений нормализованных спектров поглощения и флуоресценции кислот (рис. 44, красная и черная линии, pH = 1) и анионов (красная и зеленая линии, pH = 7). Примечательно, что пересечения спектров флуоресценции и поглощения кислот находятся практически на полурасстояниях между максимумами поглощения и флуоресценции, но не в случае анионов (табл. 8).

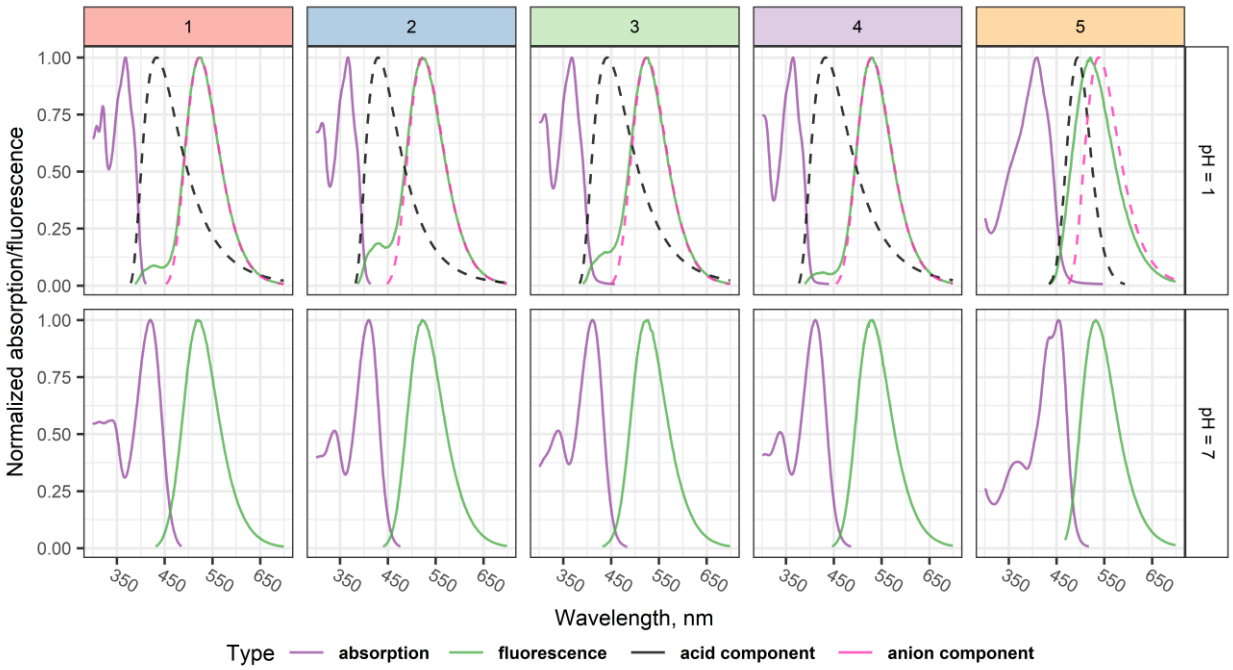


Рисунок 44. Нормализованные спектры поглощения, флуоресценции при pH 1 и 7 и разложенные спектры при pH 1 в зависимости от длины волны.

Поскольку оценка переходов 0–0 все еще является грубой, мы рассчитали значения pKa * для соединений 1–5 из уравнения цикла Форстера, используя четыре различных набора длин волн – максимальное поглощение (λ_{abs}), максимальную флуоресценцию (λ_{flu}), пересечения спектров поглощения и флуоресценции ($\lambda_{0\text{-}0}$) и полурасстояния между максимумами поглощения и флуоресценции ($\lambda_{1/2}$) (табл. 8). Доступны значения pKa* 2-нафтола и его производных 5-, 6-, 7- и 8-циано-2-нафтолов (5CN2, 6CN2, 7CN2, 8CN2) и 5,8-дициано-2-нафтола (DCN2) и из литературных источников [178] [179] они были использованы для проверки наших оценок.

Таблица 8. Фотофизические свойства кислотных и анионных форм 5-гидроксиизохинолонов.

Соединение	λ_{abs}(HA), nm[a]	λ_{abs}(A^-), nm[b]	λ_{flu}(HA), nm[c]	λ_{flu}(A^-), nm[c]	λ_{flu}(A^-), nm[b]	λ_{0-0}(HA), nm[a,d]	$_{0-0}$(A^-), nm[b,d]	$\lambda_{1/2}$(HA), nm[e]	$\lambda_{1/2}$(A^-), nm[e]	Φ_F, %[a]
117f	368	420	433	523	520	395	461	401	470	32
117g	366	411	430	524	522	395	458	398	467	21
117l	368	411	442	525	526	400	458	405	469	18
117s	365	411	432	529	530	393	463	399	471	25
117r	409	454	494	539	532	456	483	425	493	–

[a] при pH 1; [b] при pH 7; [c] получено в результате деконволюции спектров флуоресценции при pH 1 с помощью четырехпараметрической логнормальной функции; [d] точки пересечения нормированных полос поглощения и флуоресценции; [e] полурасстояние между максимумами поглощения и флуоресценции при pH 1.

В первой рукописи авторы представили максимумы поглощения и флуоресценции моноцианопроизводных, а также значения pKa*, рассчитанные по спектрам излучения. Мы воспроизвели их расчет, используя уравнение и получили аналогичные значения pKa* (табл. 8, ячейки, заштрихованные синим цветом). В другой статье авторы предоставили запутанные данные: максимумы флуоресценции 5CN2 отличались от предыдущих, а новые значения pKa* для 2-нафтола и DCN2 не соответствовали никаким приведенным там спектральным данным (расчетным значениям, а также приведенным в статье, заштрихованы розовым цветом). Таким образом, авторы предоставили pKa -4.5 для DCN2, тогда как наш расчет по данным авторов дал только 0.88. Аналогичным образом, значение pKa 2-нафтола в статье составляло –2.0, тогда как приведенные в ней спектральные данные дали 2.8, что более согласуется с другими литературными данными. Позже авторы опубликовали рукопись по определению значений pKa* с использованием сверхбыстрой методики и выявили несколько меньшую кислотность, чем в цикле Форстера, однако они изучали только те соединения, которые имели воспроизводимые результаты. Все это особенно примечательно, поскольку в литературе наиболее часто упоминается значение pKa* для DCN2.

Соединения **117f,g,l,s** демонстрируют значения pKa* в диапазоне от –5.8 до –2.6, что позволяет отнести их к суперфотокислотам. С другой стороны, для тетрациклического соединения **117r** мы получили значения pKa* в диапазоне от –1.7 до 0.89. Это согласуется с поведением спектров флуоресценции этого

соединения в водных средах при различных значениях pH, однако следует отметить, что разложение спектра флуоресценции соединения **117r** не столь достоверно, как у соединений **117f,g,l,s**, поскольку две полосы очень сильно различаются. Пониженная кислотность **117r** связана с красными смещениями в его спектрах поглощения. Увеличение размера сопряженной системы вызывает красное смещение из-за сужения запрещенной зоны. Красное смещение сильнее в случае кислотной формы, а это означает, что влияние дополнительных колец на ширину запрещенной зоны кислотной формы сильнее, чем в анионной форме.

Полученные значения pKa* показывают, что наши соединения относятся к числу самых сильных суперфотокислот, известных в настоящее время (и, вероятно, являются самыми сильными, учитывая неопределенность в pKa* DCN2, см. Ultra).

Таблица 9. Значения pKa и pKa* для 5-гидроксиизохинолонов и 2-нафтолов.

	pK_a (GS)	pK_a^* from λ_{abs}	pK_a^* from λ_{flu}[a]	pK_a^* from λ_{0-0}	pK_a^* from $\lambda_{1/2}$	pK_a^* (PBE0)	pK_a^* (CAM-B3LYP, SP)	pK_a^* (lit.)
117f	3.4	-3.7	-5.0	-4.2	-4.4	-6.8	-7.2	–
117g	3.4	-2.9	-5.4	-3.9	-4.4	-5.9	-6.6	–
117l	3.4	-2.6	-4.1	-3.3	-3.6	-5.3	-6.7	–
117s	3.2	-3.2	-5.7	-4.9	-4.9	-6.8	-8.2	–
117r	3.4	-1.7	-0.2	0.8	-0.5	-2.0	-3.9	–
2-naphthol[b]	9.45	1.3	-2.1[d]	–	-0.65	–		2.8[d]
5CN2[c]	8.75	3.0	-1.1	–	0.23	–		-1.2
5CN2[a]	8.75	3.0	-3.3[d]	–	-1.3	–		-1.2[d]
6CN2[c]	8.40	4.6	0.33	–	2.1	–		0.2
7CN2[c]	8.75	4.0	-1.4	–	0.69	–		-1.3
8CN2[b,c]	8.35	1.9	-0.40	–	0.34	–		-0.4
DCN2[b]	7.80	1.3	0.88[d]	–	0.72	–		-4.5[d]

[a] Рассчитано с использованием значений, полученных путем разложения спектров излучения четырехпараметрическими логнормальными функциями в спектры флуоресценции при pH 1. [b] Расчеты значений pKa* основаны на данных, полученных из работы [25]. [c] Расчеты значений pKa* основаны на данных, полученных из [26]. [d] В этих случаях наблюдается несоответствие предоставленных спектральных данных и рассчитанных значений pKa.

Подводя итог, мы установили, что пентаметил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилаты являются суперфотокислотами. Мы исследовали этот класс флуоресцентных соединений по показателям поглощения и флуоресценции в водных средах при различных значениях pH, а

также в органических растворителях и обнаружили, что во всех протонных средах наблюдается люминесценция анионных форм, причем спектры поглощения различны в кислых и основные средах. Следовательно, изменение pH среды модулирует их стоксовы сдвиги, которые становятся больше в кислой среде. Суперфотокислотность этих соединений оценивалась по значениям pKa* в возбужденном состоянии с использованием различных методов, и было обнаружено, что значения, оцененные по спектрам флуоресценции, хорошо коррелируют со значениями, предсказанными расчетами DFT.

3.4. Синтез DA-хромофоров

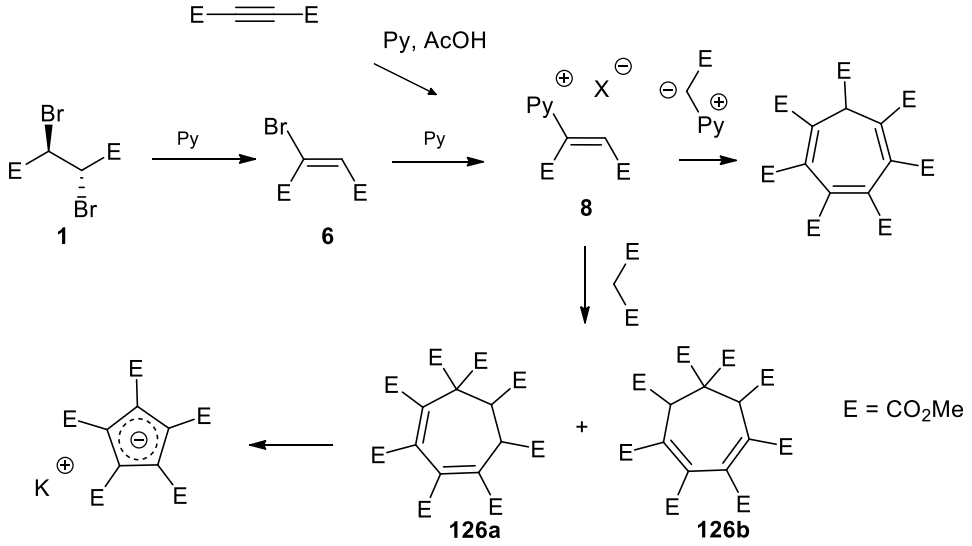
В разделе **3.3.4.1** было упомянуто, что нам удалось разработать *one-pot* методику декарбоксилирующего азосочетания между полиметоксикарбонилциклопентадиенидами и солями арилдиазония, с высокими выходами приводящую к гидразонам аминовинилциклопентадиенов. Гидразоноциклопентадиены продемонстрировали интенсивное поглощение в видимой области, что продемонстрировало их возможный потенциал как материалов для органических солнечных элементов, сенсибилизированных красителями. Рентгеновские данные выявили короткую длину связи NN в гидразонциклопентадиенах, которая находится в области двойных связей NN в азосоединениях, а не одинарной связи в гидразонах. Таким образом, гидразоноциклопентадиеновый фрагмент представляет интерес как новый акцепторный фрагмент в красителях типа Д-А. Но данная методология оказалась не очень удобной, так как несимметричность исходной молекулы приводила к образованию смеси изомеров целевых соединений, что приводит к сложностям при выделении и очистке и снижает общие выходы. К тому же не было обнаружено существенного положительного влияния аминовинильного фрагмента на целевые свойства молекул. Поэтому для дальнейших исследований в этой области нами был использован в качестве исходного 1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)-циклопентадиенид калия, усовершенствованный синтез которого был нами предложен на основании каскадных реакций. Исследования в данном направлении подробно изложены в кандидатской диссертации Трайнова К.П., здесь основное внимание будет уделено синтетическим аспектам.

3.4.1. Синтез 1,2,3,4,5-пента(метоксикарбонил)циклопентадиенидов.

С тех пор как Дильс[83] впервые получил пента(метоксикарбонил)-циклопентадиенил калий (ПМЦП-К), ему уделялось большое внимание в химии металлоценов. Недавно Ламберт и др.[180] разработали новый высокоэффективный тип хиральных кислотных катализаторов Бренстеда, которые легко получают из ПМПЦ. ПМПЦ также использовался в трансферной гидрогенизации хинолинов, асимметричноя гидрогенизация также была исследована[181]. Мы установили механизм образования предшественников ПМПЦ, а также предложили новый метод синтеза его самого.[182]

Традиционный метод получения ПМПЦ включает реакцию диметилацетилендикарбоксилата (ДМАД) и диметилмалоната в присутствии каталитического количества пиридина и уксусной кислоты с образованием смеси изомерных циклогептадиенов **126a,b**, которые впоследствии преобразуются в ПМПЦ-К путем нагревания с ацетатом калия в воде (Схема 65).[183] Мы обнаружили, что реакция не происходит в присутствии других оснований, отличных от пиридина (триэтиламин, ацетат калия). Кроме того, как описано в разделе **3.1.1**, ГМЦГ образуется в реакции N-(метоксикарбонилметил)пиридиния и либо диметилдибромсукцината **1**, либо броммалеата **6** в присутствии пиридина. Мы представили доказательства того, что ключевым электрофильным промежуточным продуктом в образовании ГМЦГ является ион ди(метоксикарбонил)винилпиридиния **8**. Таким образом и образование циклогептадиенов **126a,b**, по видимому, аналогично образованию ГМЦГ и включает промежуточное соединение **8**.

Схема 65



Поэтому мы проанализировали реакцию ДМАД с пиридином и уксусной кислотой в $CDCl_3$ с помощью ЯМР-спектроскопии (рисунок 45). Скорость образования **8** была наиболее приемлемой при 10°C (рисунок 45, линии c–g), где конверсия достигала около 35% через 1 ч (линия g). Таким образом, появление двух синглетов сложноэфирных групп при 3,90 и 3,68 м.д. вместе с синглетом винильного протона при 7,41 и сигналами пиридинового кольца, которые появляются в более слабом поле по сравнению с сигналами пиридина (все сигналы окрашены в красный цвет), указывает на присутствие предполагаемого промежуточного соединения. Оно также было исследовано с помощью ^{13}C-ЯМР-спектроскопии, и отнесение сигналов было выполнено с использованием спектров HSQC и HMBC. Примечательно, что через 1 ч при 10°C возникают другие сигналы, и смесь становится менее идентифицируемой.

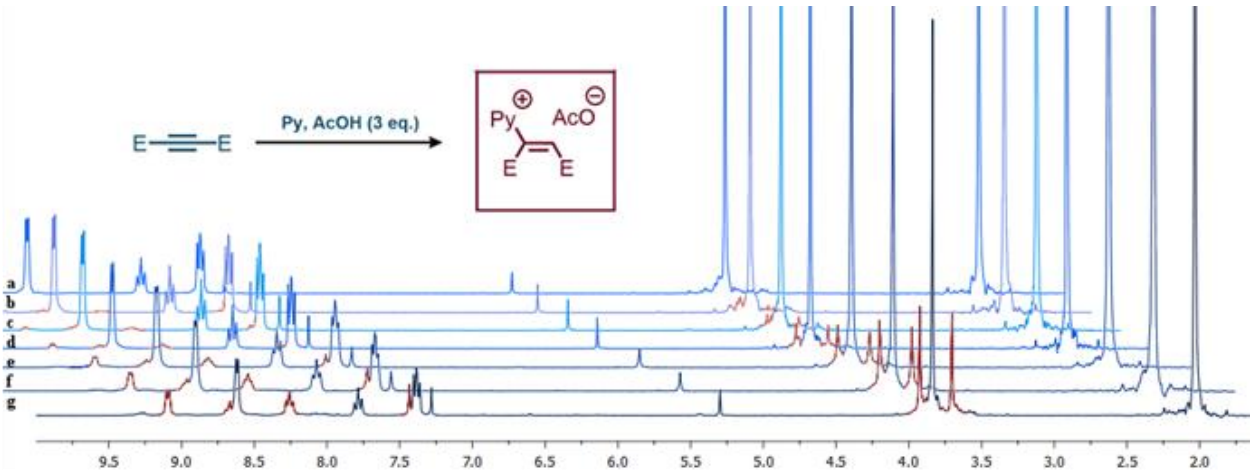
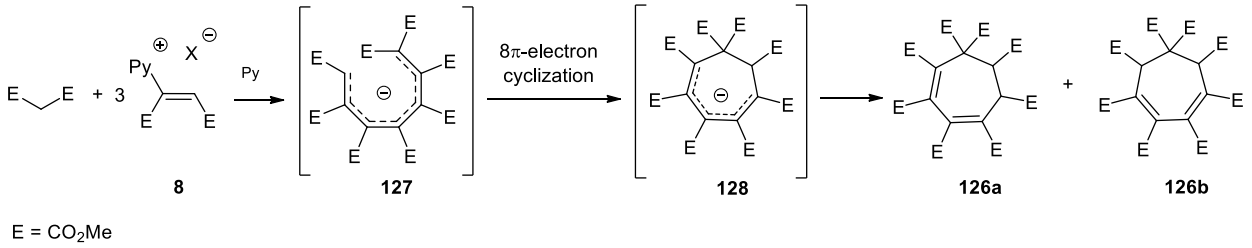


Рисунок 45. ^{1}H ЯМР исследование образования ацетата ди(метоксикарбонил)-винилпиридиния. Условия: (a) -20°C, (b) 10 мин. при 0°C, (c) 10°C, (d) 6 мин. при 10°C, (e) 18 мин. при 10°C, (f) 35 мин. при 10°C, (g) 60 мин. при 10°C.

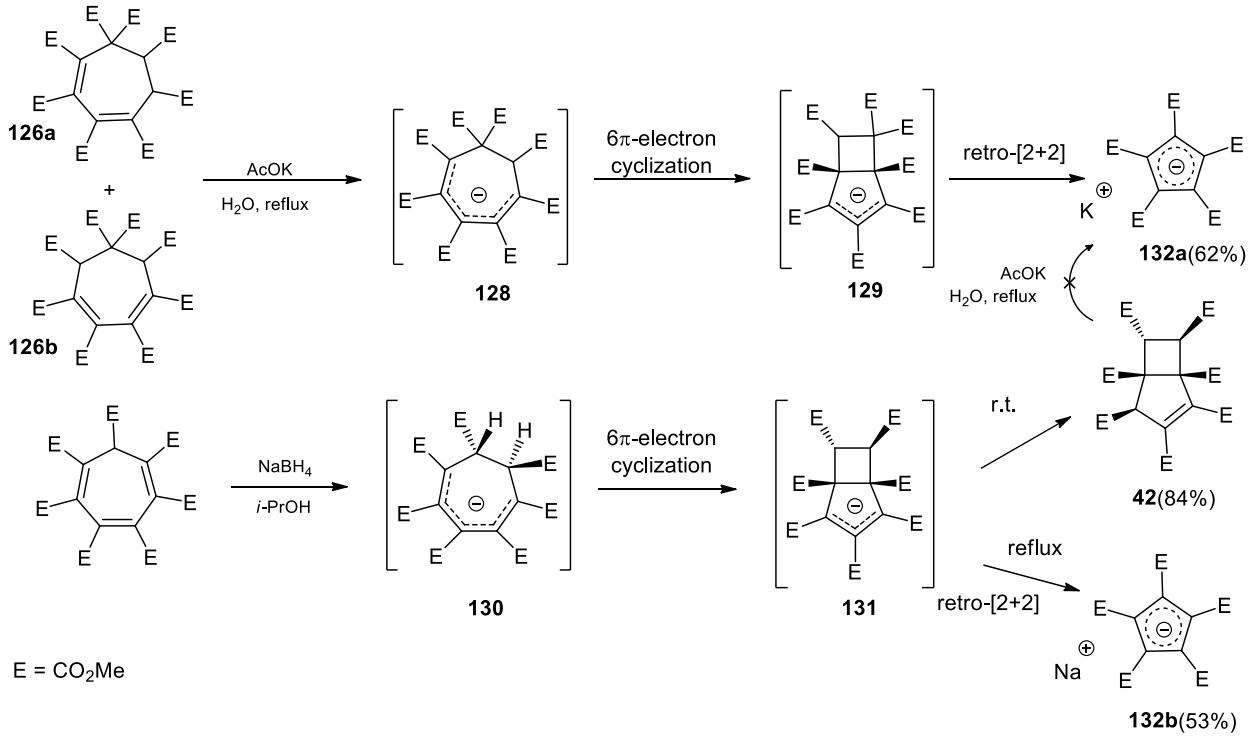
Таким образом, по аналогии с синтезом ГМЦГмы предполагаем, что механизм образования циклогептадиенов **126a,b** включает реакцию енолизированного диметилмалоната с тремя молекулами ди(метоксикарбонил)винилпиридиния **8** с образованием сопряженного гептатриенильного аниона **127**, который в свою очередь подвергается электроциклической циклизации в **128**, протонирование которого дает два сопряженных диена **126a,b** (Схема 66). Таким образом, ДМАД, который ранее использовался для получения винилпиридиния **8**, может быть заменен диметилдибромсукцинатом **1** в реакции с диметилмалонатом с образованием смеси таутомерных циклогептадиенов **126a,b** с выходом 52%. Следует отметить, что соотношение таутомеров **126a,b** в значительной степени зависит от обработки, как это было отмечено ранее. ДМАД является полимеризуемым, слезоточивым и везикантным, в то время как диметилдибромсукцинат является кристаллическим, нелетучим веществом, которое легко получить из дешевой янтарной кислоты. Мало того, дибромянтарная кислота является исходным для синтеза ДМАД. Кроме того, реакция с ДМАД является высокоэкзергонической и может быть трудно масштабируемой, тогда как предложенный протокол является мягким.

Схема 66



Образование ПМПЦ из изомерных циклогептадиенов **126a,b** протекает через депротонирование обоих циклогептадиенов с получением **128**, который, в свою очередь, подвергается электроциклической циклизации в **129** (Схема 66). Последующее ретро-[2+2]-циклоприсоединение дает желаемый анион ПМПЦ.

Схема 67



В разделе **3.3.1** описано, что при восстановлении ГМЦГ боргидридом натрия образуется бицикло[3.2.0]гептен **42**, причем механизм включает электроциклическое превращение **130** в **131** (Схема 67). На основе очевидного сходства между двумя механизмами мы разработали новую процедуру синтеза циклопентадиенилнатрия **132b**, изменяя условия реакции для восстановления ГМЦГ с комнатной температуры на нагревание с обратным холодильником. Стоит отметить, что бицикло[3.2.0]гептен **42** не превращается в **132a** при нагревании с ацетатом калия в воде (по крайней мере, за разумное время реакции). Это, по-

видимому, связано со ступенчатым характером термического ретро-[2+2]-циклоприсоединения (которое запрещено симметрией согласованным образом) и более низкой стабильностью промежуточного аниона, образованного из **131**, по сравнению с анионом, образованным из **129**.

Таким образом, нам удалось как модифицировать традиционный синтез ПМПЦ, так и предложить его новую модификацию. В результате он стал более дешевым и удобным для наработки в больших количествах.

3.4.2. Синтез гидразоноциклопентадиенов

В данном разделе описаны наши исследования по разработке стратегии синтеза новых DA-хромофоров из ПМПЦ и исследования их оптических свойств. На схеме 68 представлено общий дизайн изучаемых соединений и поляризация гидразоноциклопентадиена в рамках метода резонанса.

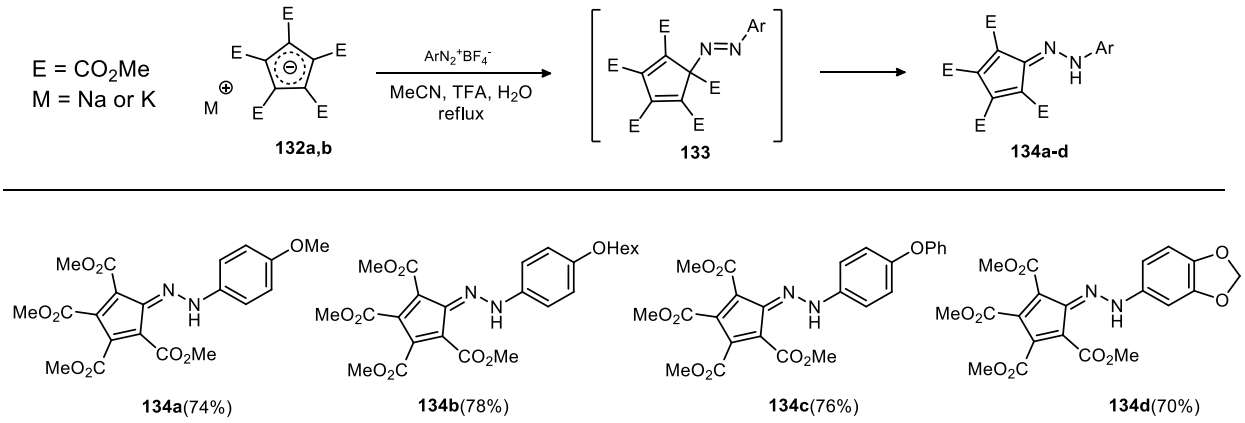
Схема 68

Донор-π-акцепторные хромофоры (DA-хромофоры) представляют собой привлекательный класс соединений, которые нашли широкое применение в современных функциональных материалах, таких как сенсибилизирующие красители для солнечных элементов (DSSC) [184], солнечные элементы с объемным гетеропереходом (BHJ) [185], [186], [187], органические светодиоды (OLED) [188], [189] и устройства памяти на основе органических веществ [190]. Одной из самых замечательных особенностей этого типа красителей является легкая настраиваемость энергий HOMO и LUMO путем изменения донорных, линкерных или акцепторных фрагментов [191]. В течение последних нескольких десятилетий донорным и линкерным фрагментам уделялось большое внимание, в то время как акцепторному фрагменту придавалось меньшее значение. Обычно ограничивалось использованием цианоакрилового фрагмента, хотя были исследованы и некоторые другие группы [192], [193], [194], [195], [196], [197], [198].

Пента(метоксикарбонил)циклопентадиенил калий или натрий подвергаются реакции декарбоксилирующего азосочетания с тетрафторборатами арилдиазония с образованием соответствующих гидразоноциклопентадиенов **134a–d** при

нагревании в ацеронитриле в присутствии трифторуксусной кислоты и следовых количеств воды (Схема 69).[199] Механизм включает азосочетание с образованием азосоединения **133** и последующее декарбоксилирование в **134**. Легкость деметоксикарбонилирования по атому sp^3 в циклопентадиеновом кольце объясняется стабильностью соответствующего аниона, который действует как уходящая группа. Реакция приводит к образованию целевых продуктов **134a–d** с хорошими выходами, в то время как использование солей диазония с более сильными донорными свойствами (2,4-диметокси- и 4-диметиламинофенилдиазоний) дает смесь олигомерных продуктов, которые, вероятно, образуются в результате последующих реакций азосочетания получающихся арилгидразоноциклопентадиенов.

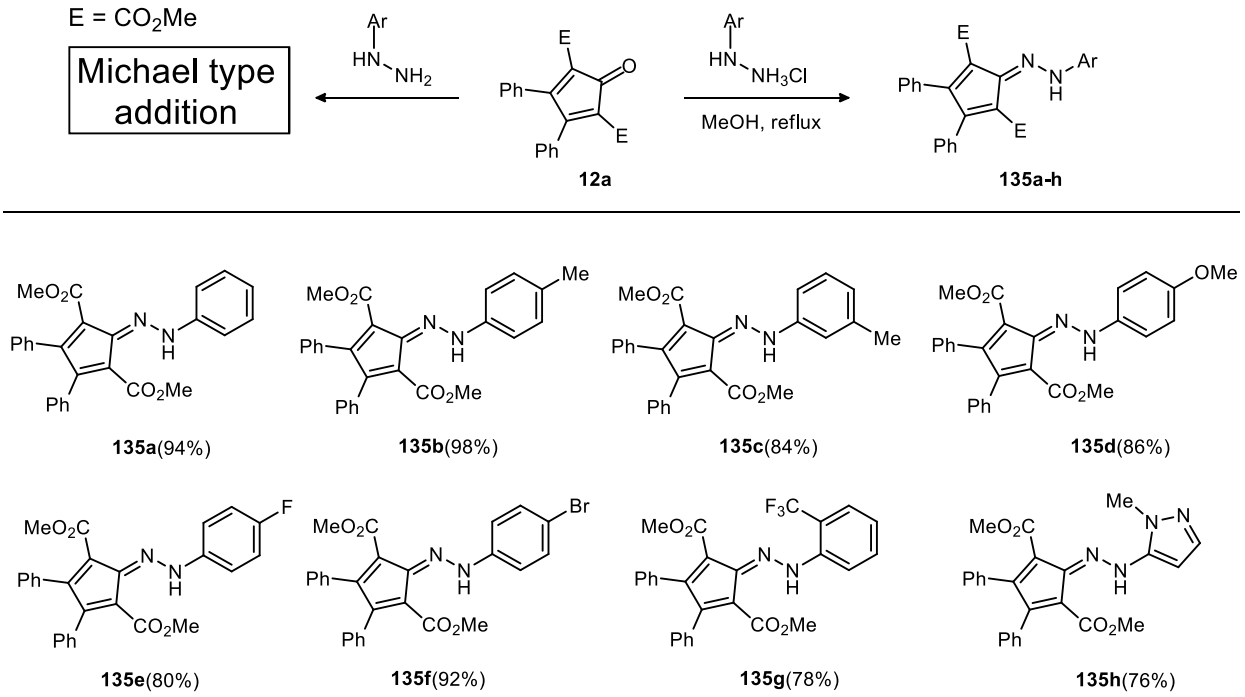
Схема 69



Соединения **134** можно рассматривать как гидразоны циклопентадиенона с точки зрения их синтеза и теоретически могли бы быть синтезированы по другой схеме. Однако циклопентадиеноны редко бывают стабильными и имеют тенденцию к образованию димеров. Так, тетраметоксикарбонилциклопентадиенон, потенциальный предшественник гидразоноциклопентадиенов **134**, образует димер при получении [134]. Напротив, 1,3-диметоксикарбонил-4,5-дифенилциклопентадиенон стабилен и легко доступен. Ранее было показано, что циклопентадиенон **12a** демонстрирует реакционную способность акцепторного типа Михаэля по отношению к арилгидразинам в основной форме, тогда как были описаны только два примера образования гидразонов из него в концентрированной серной кислоте [86]. Мы обнаружили, что реакция **12a** с гидрохлоридами арилгидразина в метаноле дает желаемые гидразоноциклопентадиены **135a–h** с хорошими или отличными выходами (Схема 70). Интересно, что это превращение

можно рассматривать как превращение формально антиароматического производного циклопентадиенона в его формально ароматические гидразоны.

Схема 70



Структуры соединений **134a** и **135d** были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов (рис. 46). Обе структуры содержат плоский арилгидразоноциклопентадиеновый фрагмент и одну копланарную вицинальную метоксикарбонильную группу, с водородной связью от группы NH. Соединение **134a** имеет еще одну копланарную и две ортогональные к системе сложноэфирные группы, тогда как в **135d** обе фенильные и одна оставшаяся сложноэфирная группы ортогональны основному фрагменту. Оба соединения имеют короткую связь N–N (1,2910(13) Å для **134a** и 1,29749(8) Å для **135d**), что более типично для азокрасителей, чем для гидразонов. Кроме того, стоит отметить, что согласно расстояниям N–H…O (2,642 Å в **134a** и 2,626 Å в **135d**), водородная связь в **135d** неожиданно сильнее.

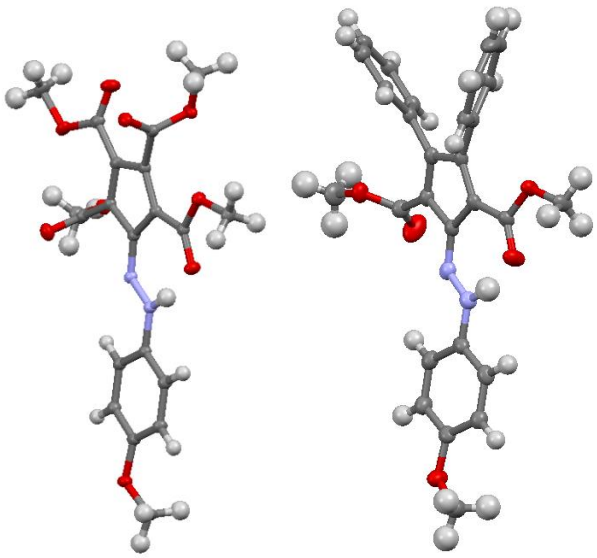


Рисунок 46. РСА монокристалла молекул **134a** (слева) и **135d** (справа). Атомы представлены в виде тепловых эллипсоидов (p = 50%).

Оптические свойства гидразоноциклопентадиенов были исследованы с помощью спектроскопии UV-vis. В ряду тетраметоксикарбонил-гидразоноциклопентадиенов (рис. 2) соединение **134a** продемонстрировало наиболее интенсивное поглощение с максимумом поглощения при 490 нм и коэффициентом экстинкции около 30000 М−1·см−1, соединение **134b** продемонстрировало аналогичный максимум поглощения, но более низкий коэффициент экстинкции. Производное бензодиоксолила **134d** показало аналогичный коэффициент экстинкции с красным сдвигом относительно **134a**. Феноксилированное **134c** было слегка смещено в синюю область. Гидразоноциклопентадиены **135a**, **135c**, **135e** и **135h** показали аналогичные максимумы поглощения в пределах 460–470 нм. У производных **135f**, **135b** и **135d** наблюдалось увеличивающееся красное смещение, в то время как присутствие электроноакцепторной группы в **135g** вызвало синий сдвиг.

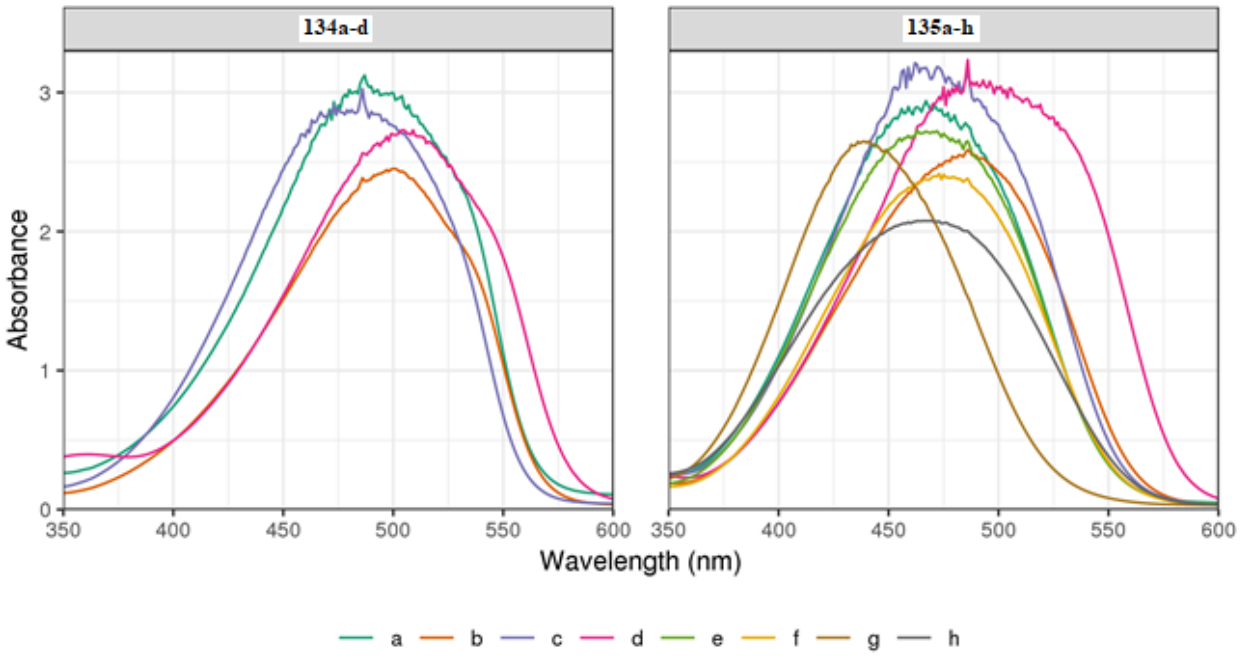


Рисунок 47. UV-vis спектры гидразоноциклопентадиенов **134a–d** (слева) и **135a–h** (справа) в хлороформе при 10^{-4} М.

Сольватохромное поведение соединений **134a** и **135d** было исследовано в хлороформе, 1,4-диоксане и ДМФА, последний был двух различных сортов (рис. 3). Продукт **135d** был в целом более стабилен к изменению полярности, в то время как **134a** демонстрировал небольшой гипсохромный сдвиг как в диоксане, так и в ДМФА для ВЭЖХ. Удивительно, но использование стандартного ДМФА реактивной чистоты вызвало значительный гипсохромный сдвиг наряду с сильным снижением поглощения в соединении **134a**, в то время как **135d** продемонстрировал небольшую или никакую зависимость от сорта растворителя. Это, по-видимому, объясняется накоплением диметиламина в ДМФА при хранении, который депротонирует более кислый **134a**. Эта гипотеза была подтверждена исследованием поведения соединения **134**a в присутствии различных количеств метилата натрия в 1,4-диоксане (рис. 4). Таким образом, постепенное увеличение основности среды вызвало падение поглощения при 480 нм наряду с увеличением поглощения при 400 нм, что, по-видимому, соответствует депротонированному продукту; сдвиг был обратимым при добавлении кислоты. Происхождение этого явления связано с решающим влиянием водородной связи на фиксацию молекулы красителя в плоской конформации; отрыв протона вызывает свободное вращение метоксикарбонильной группы по связи C-C и циклопентадиенильного фрагмента по связи C-N. Аналогичные наблюдения

зависимости гидразоновых красителей от pH были описаны ранее [192], [200]. Гидразоноциклопентадиен **135d** продемонстрировал устойчивость к добавлению основания из-за своей более низкой кислотности. Также стоит отметить, что присутствие избытка кислоты (TFA) оказало незначительное или вообще не оказало влияния на максимум поглощения.

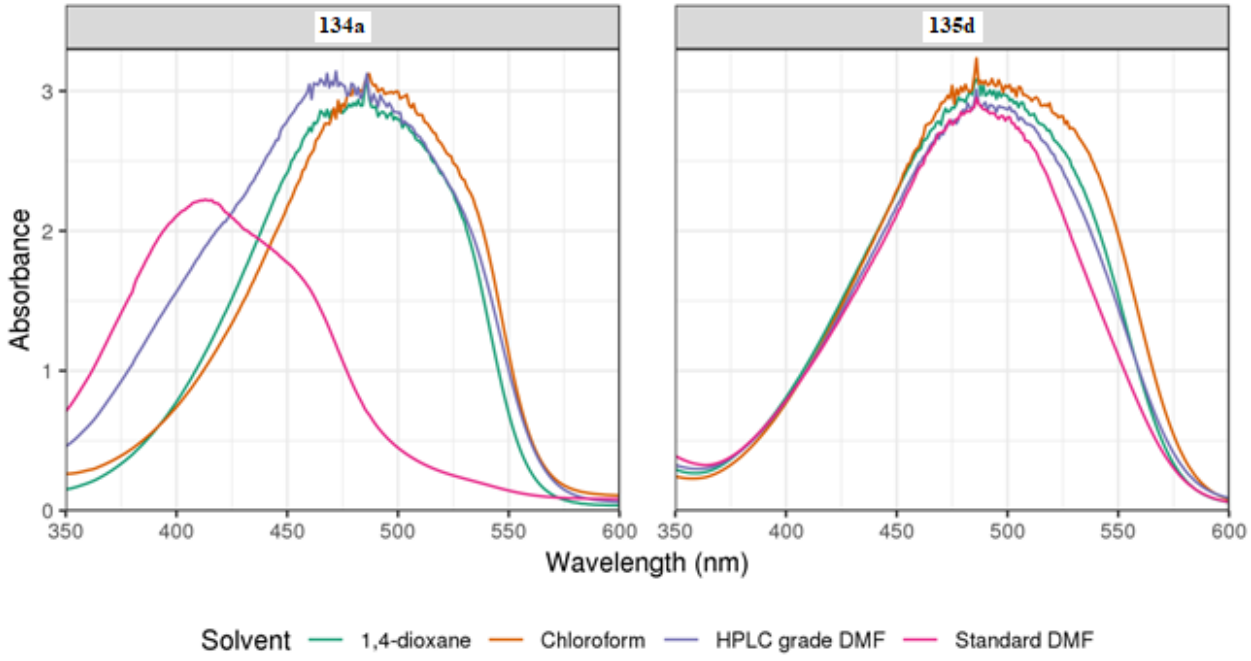


Рисунок 48. UV-vis спектры гидразоноциклопентадиенов **134a** и **135d** в хлороформе, 1,4-диоксане, ДМФА класса ВЭЖХ, стандартном перегнанном ДМФА при 10^{-4} М.

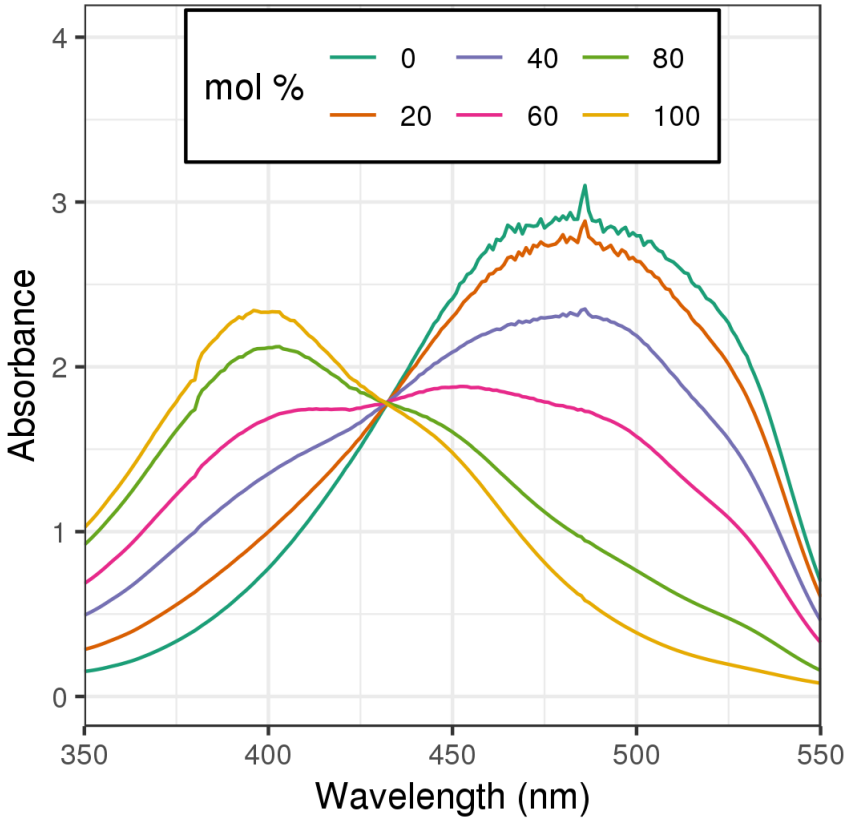


Рисунок 49. UV-vis спектры гидразоноциклопентадиена **134a** в 1,4-диоксане при 10^{-4} М с различными добавками метилата натрия.

Таким образом, мы показали, что пента(метоксикарбонил)циклопентадиенильные соли реагируют с мягкими донорными солями арилдиазония, давая арилгидразоноциклопентадиены с хорошими выходами, в то время как использование более сильных доноров в арилдиазонии приводит к образованию олигомерных смесей. Кроме того, мы разработали метод синтеза арилгидразоноциклопентадиенов через реакцию стабильного 1,3-диметоксикарбонил-4,5-дифенилциклопентадиенона с гидрохлоридами арилгидразина. Оптические свойства двух серий продуктов были изучены в хлороформе, и сравнительные сольватохромные исследования были выполнены для двух репрезентативных производных для каждой серии в различных диэлектрических средах. Оптические свойства производного, содержащего четыре сложноэфирные группы в акцепторной части, зависели от основности среды, в то время как его фенилированный аналог продемонстрировал высокую устойчивость к ней.

Квантово-химическое моделирование спектров поглощения UV-vis синтезированных соединений с использованием различных функционалов DFT

(PBE0-D3, CAM-B3LYP-D3 и M06-2X) показало, что использование уровня теории PBE0-D3/def2TZVP с вертикальным гессианом позволяет моделировать их колебательно-разрешенные спектры с приемлемой точностью (средняя абсолютная ошибка (MAE) около 17). Если вибронная связь не может быть включена в рассмотрение, то наилучшим выбором для уровня теории остается (PBE0-D3/def2TZVP), однако MAE достигает 24 нм. Анализ граничных орбиталей синтезированных соединений показал, что наиболее длинноволновые электронные переходы имеют природу push-pull (подробно не рассматривается).

В дальнейшем с целью изучения применимости нашей методологии и возможности использования гидразоноциклопентадиенильного фрагмента в дизайне DA-хромофоров нами был синтезирован ряд соединений, содержащих используемые в настоящее время массивные донорные фрагменты. Начали мы с синтеза ряда представителей класса соединений, содержащих электроноакцепторный гидразоноциклопентадиеновый фрагмент, π-сопряженный фениленовый спейсер и электронодонорный трифениламиновый фрагмент.[201]

Одним из вариантов применения DA-хромофоров является фотовольтаика. Большинство низкомолекулярных доноров и акцепторов для неё являются сопряженными молекулами донорно-акцепторного (D-A) типа и имеют разнообразную структуру и архитектуру. Наиболее часто используемые конструкции молекул - линейные симметричные (A-D-A) [202] и несимметричные (D-A), [203] где D - обогащенная электронами, а A - дефицитная электронами часть молекулы. Такая молекулярная структура позволяет независимо и эффективно настраивать уровни высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) и обеспечивает эффективный внутримолекулярный перенос заряда, значительно сдвигая спектр поглощения в сторону более длинных волн, т. е. в область наибольшей интенсивности солнечного света на поверхности Земли.

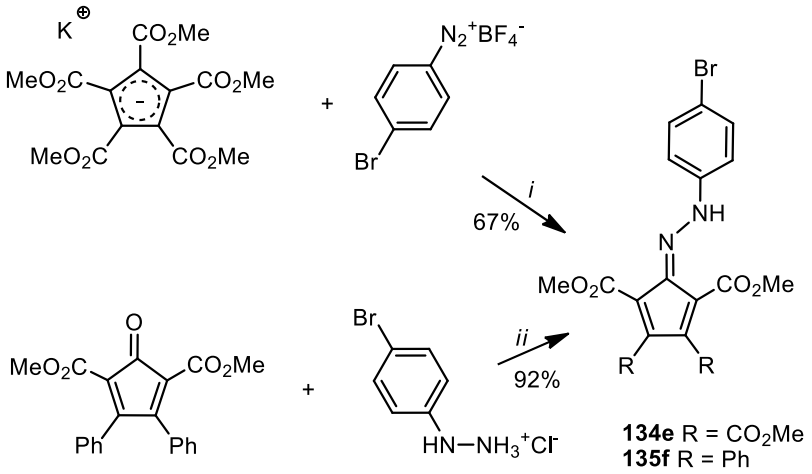
В рамках проектирования молекул D-A для OSC основное внимание ученых было сосредоточено на варьировании донорных фрагментов и π-сопряженных спейсеров, тогда как A-группы заслуживали меньшего внимания. В большинстве структур A-фрагменты представлены дициановинильными группами, производными роданина или инданона. [204], [205] Конфигурация энергетических

уровней органических полупроводниковых материалов является важным фактором в разработке органических электронных и фотонных устройств, в которых А-фрагменты вносят основной вклад в энергетический уровень LUMO. [191], [206] С этой точки зрения расширение разнообразия электроноакцепторных групп представляет собой неотложную задачу.

Предложенный нами гидразоноциклопентадиеновый фрагмент, содержит электроноакцепторные сложноэфирные заместители в качестве терминальной А-группы. Электронодефицитные гидразоноциклопентадиеновые акцепторы обеспечивают высокую степень поляризации молекулы, что в свою очередь приводит к поглощению в длинноволновой области (450-500 нм) с высокими молярными коэффициентами экстинкции (25000-30000 М−1·см−1), даже если цепь сопряжения довольно мала.

Один из синтетических подходов, позволяющих увеличить сопряженную цепь в молекулах с гидразоноциклопентадиеновыми группами является добавление различных D-блоков к более простым красителям, содержащим донорные фрагменты, которые могут быть функционализированы. В качестве исходных могут быть использованы полученные ранее соединения, содержащие 4-бром-фенильную группу в качестве донора и два различных гидразоноциклопентадиеновых фрагмента в качестве акцептора (Схема 71).

Схема 71

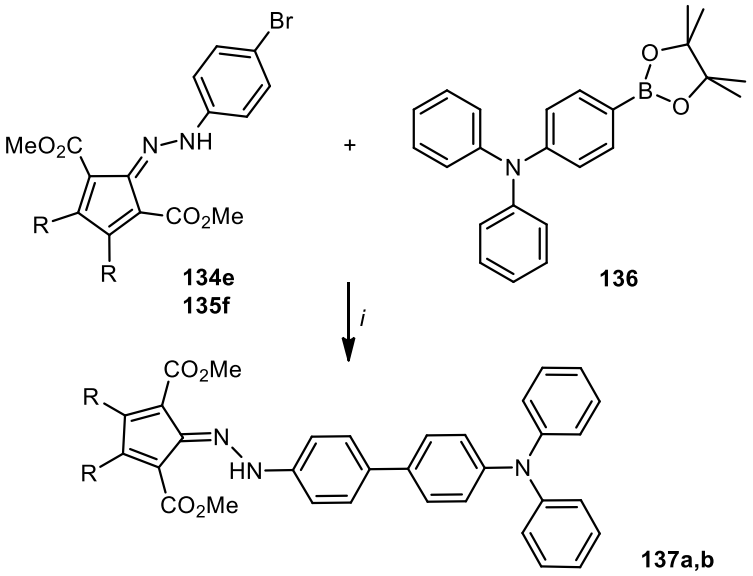


i, Acetonitrile, CF3CO2H, reflux; ii, CH3OH, reflux

Кросс-сочетание 4-бромфенилгидразонов с трифениламиновым органоборпроизводным **136** в условиях реакции Сузуки было использовано для

введения электронодонорного трифениламинового блока (Схема 72). Обе реакции привели к целевым соединениям **137a,b**, что иллюстрирует важный факт сохранения метоксикарбонилзамещенных гидразоноциклопентадиеновых фрагментов в условиях реакции Сузуки (кипячение в водно-ацетонитрильной среде). Таким образом, мы провели синтез первых двух структур D-A с различными гидразоноциклопентадиеновыми фрагментами в качестве терминальных групп A, связанных с трифениламиновым D-блоком через фениленовый спейсер. Для выявления влияния типа заместителя в гидразоноциклопентадиеновом фрагменте и оценки потенциала практического использования разработанных соединений мы изучили их оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства.

Схема 72



R = CO_2Me (**a**), 92%; Ph (**b**), 73%

i, Na2CO3, CH3CN-H2O, Pd(PPh3)4, reflux

Электрохимические свойства хромофоров **137a,b** были изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 50). Они окисляются при одинаковых потенциалах, поскольку в этих соединениях окисляются одинаковые донорные трифениламиновые группы, тогда как акцепторная часть не оказывает существенного влияния на этот процесс. Соответственно, рассчитанные энергии HOMO имеют близкие значения –5,31 эВ для **137a** и –5,33 эВ для **137b**, тогда как энергии LUMO этих соединений значительно различаются, –3,74 и –3,41 эВ (таблица 10). Это, в свою очередь, отражает разницу в потенциалах восстановления, которое происходит на разных акцепторных

гидразоноциклопентадиеновых частях. Таким образом, энергетические щели (Eg) для хромофоров **137a,b** составляют 1,57 и 1,92 эВ соответственно. Эта разница в значениях Eg хорошо согласуется с оптическими данными.

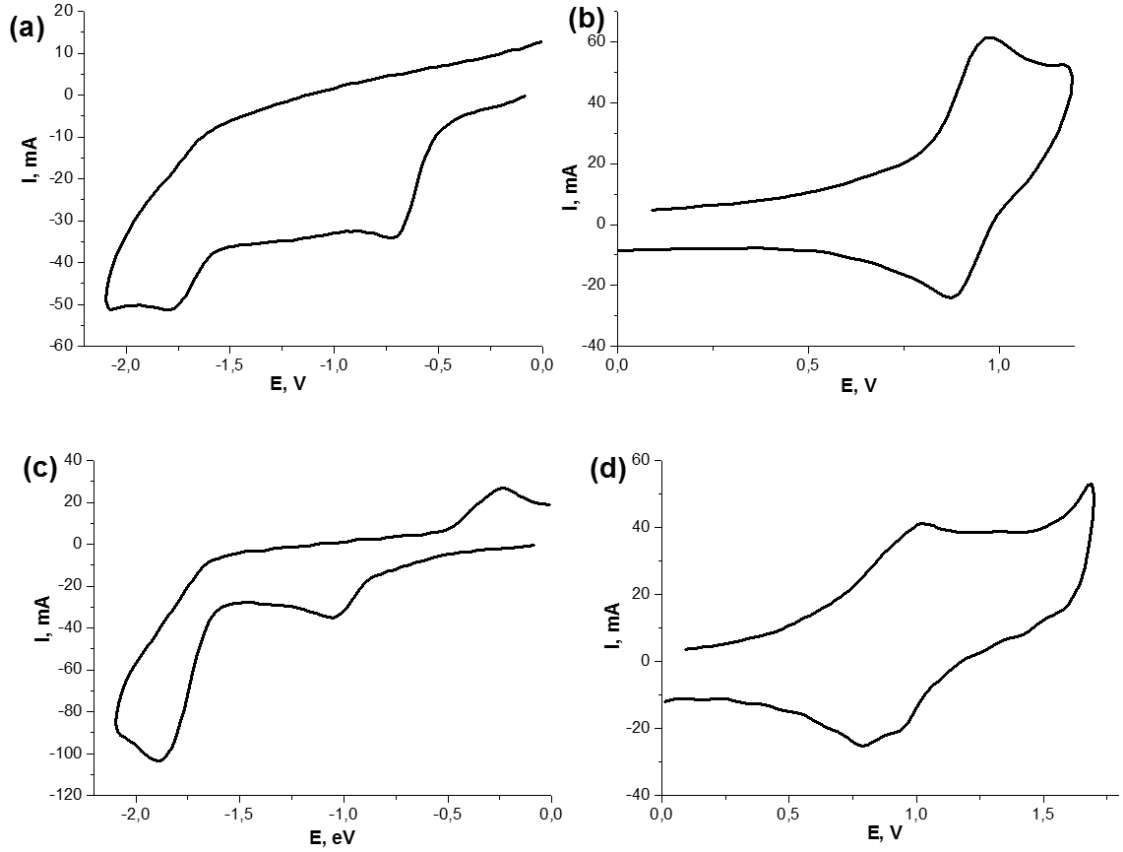


Рисунок 50. Циклические вольтамперограммы: восстановление **137a** (a) и **137b** (c); окисление **137a** (b) и **137b** (d).

Оптические свойства изучались методом УФ-видимой спектроскопии как в растворе, так и в тонких пленках. Эти данные представлены на рис. 52 и обобщены в таблице 10. Полученные соединения (**137a** и **137b**) интенсивно поглощают видимый свет в диапазоне от 450 до 600 нм. Введение в молекулу сильного донора трифениламина приводит к заметному (~40 нм) батохромному сдвигу максимумов поглощения (λmax) и увеличению молярного коэффициента экстинкции (ε) по сравнению с аналогичными модельными красителями без трифениламинового фрагмента (**134e** и **135f**). Максимумы поглощения соединений **137a** и **137b** равны 536 и 518 нм соответственно в растворе и пленке, что свидетельствует об отсутствии выраженных межмолекулярных взаимодействий в блоке. Однако в пленке диапазон поглощения несколько расширяется, из-за чего край поглощения смещается при переходе от раствора к пленке с 640 до 680 нм для **137a** и с 610 до 630 нм для **137b**. Смещение максимума поглощения в сторону длинных волн и

сужение запрещенной зоны в **137a** по сравнению с **137b** можно объяснить большим числом электроноакцепторных эфирных заместителей в циклопентадиеновом акцепторном фрагменте, что увеличивает полярность системы D-A и обеспечивает более эффективный внутримолекулярный перенос заряда.16 В литературе имеется только один пример соединения, аналогичного **137a,b**. Так, соединение **138** [207] (рис. 51) имеет трифениламиновый донор и фениленовый π-спейсер, идентичные таковым в **137a,b**, но другой дициановинильный акцептор. При этом максимумы поглощения **137a,b** смещены в красную область на 75 и 57 нм по отношению к максимуму поглощения **138**, коэффициенты экстинкции выше, а ширина запрещенной зоны уже.

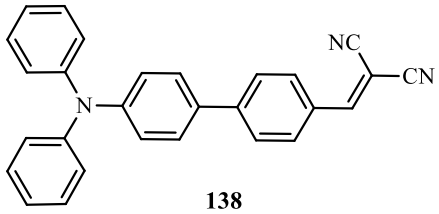


Рисунок 51. Структура соединения **138**.

Таблица 10. Оптические свойства и данные пограничной орбитальной энергии.

ID	$\lambda_{max\ solution}$ (nm)	$\lambda_{max\ film}$ (nm)	$\lambda_{edge\ solution}$ (nm)	$\lambda_{edge\ film}$ (nm)	ε ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
134e	471	–	570	–	24000	–	–	–
135f	468	–	580	–	26000	–	–	–
137a	536	536	640	680	31000	–5.31[a]	–3.74[a]	1.57
137b	518	518	610	630	44600	–5.33[a]	–3.41[a]	1.92
138	461	476	–	–	29894	–5.56[b]	–2.98[b]	2.58

[a] Данные были получены расчетным путем с использованием потенциалов, полученных из экспериментов по циклической вольтамперометрии.
[b] Данные, рассчитанные методом DFT. **[207]**

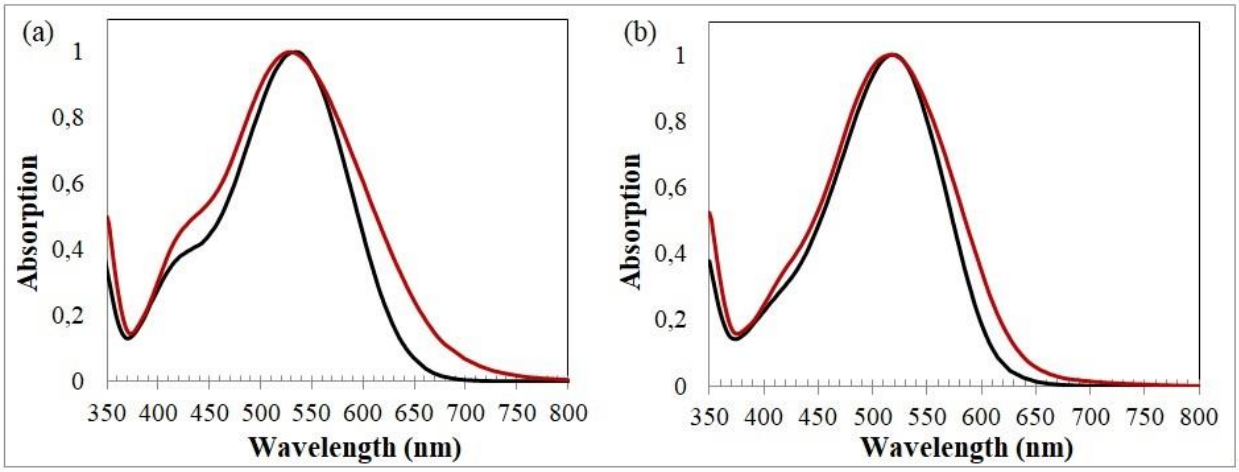


Рисунок 52. Нормализованные спектры поглощения в разбавленном растворе в хлороформе (черный) и в тонкой пленке (красный) для соединений **137**a (a) и **137b** (b).

Таким образом, полученные соединения эффективно поглощают солнечный свет и имеют подходящие уровни HOMO для эффективной диссоциации экситонов в смеси с акцепторами фуллеренов. Поэтому представлялось весьма интересным оценить, могут ли они быть использованы в качестве доноров в OSC.

Фотоэлектрические свойства были исследованы в объемных гетеропереходных солнечных элементах, которые имеют следующую структуру: стекло/ITO/PEDOT:PSS/**137a** или **137b**:PC71BM/Ca/Al. Для оптимизации был изготовлен ряд фотоэлектрических элементов с различными массовыми соотношениями соединений **137a**, **137b** и PC71BM. Характеристики устройств с различными массовыми соотношениями на рис. 53. Основные выходные параметры лучших солнечных элементов на основе **137a** и **137b** представлены в таблице 11. Вольт-амперные кривые и спектры внешней квантовой эффективности представлены на рис. 54, 55). Более высокое значение тока короткого замыкания (JSC) в устройствах на основе **137a** может быть связано с более эффективным поглощением им солнечного света в длинноволновой области спектра. Меньшее напряжение холостого хода (Voc) солнечных элементов на основе **137b** может быть связано с неоптимальной морфологией фотоактивного слоя, что может приводить к более высоким рекомбинационным потерям. Для сравнения морфологии пленок **137a**:PC71BM и **137b**:PC71BM их поверхности были отсканированы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Однако обе пленки демонстрируют схожую картину с гладкой поверхностью и одинаковой шероховатостью (0,40–0,39 нм), что

позволяет предположить наличие различий в морфологии этих соединений в объеме пленки. Таким образом, несмотря на относительно равные коэффициенты заполнения (FF) в фотовольтаических соединениях на основе соединений **137a** и **137b**, эффективность преобразования энергии (PCE) у первых существенно выше (1,37% против 0,50%) за счет более высоких значений VOC и JSC.

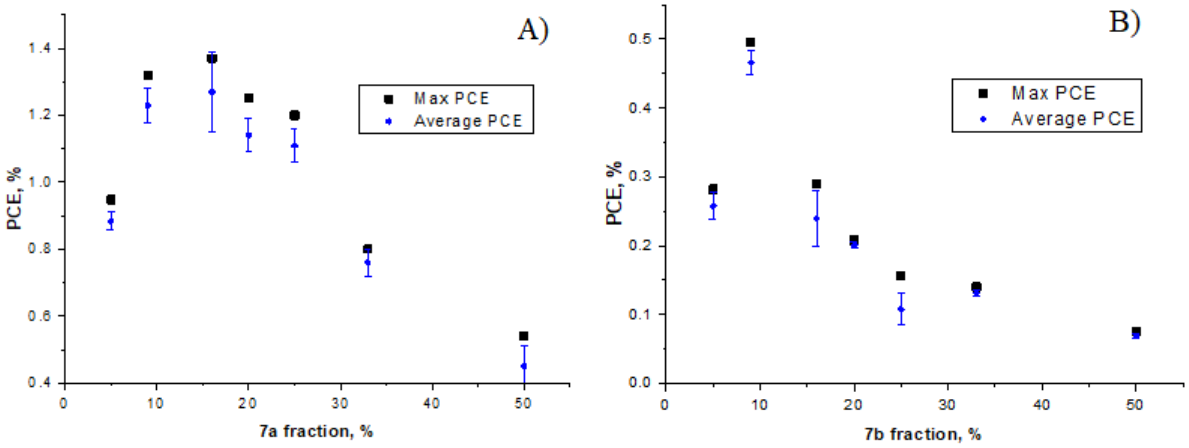


Рисунок 53. Зависимость КПД от массового соотношения (A) **137a**:PC71BM и (B) **137b**:PC71BM

Таблица11. Фотовольтаические свойства.

Compound	**137a,b**:$PC_{71}BM$ ratio	J_{SC}, mA/cm^2	V_{OC}, V	FF, %	PCE, %
137a	1:5	5.75	0.83	29.0	1.37
137a (optimized)	1:5	6.40	0.93	31.0	1.85
137b	1:10	3.07	0.65	25.1	0.50

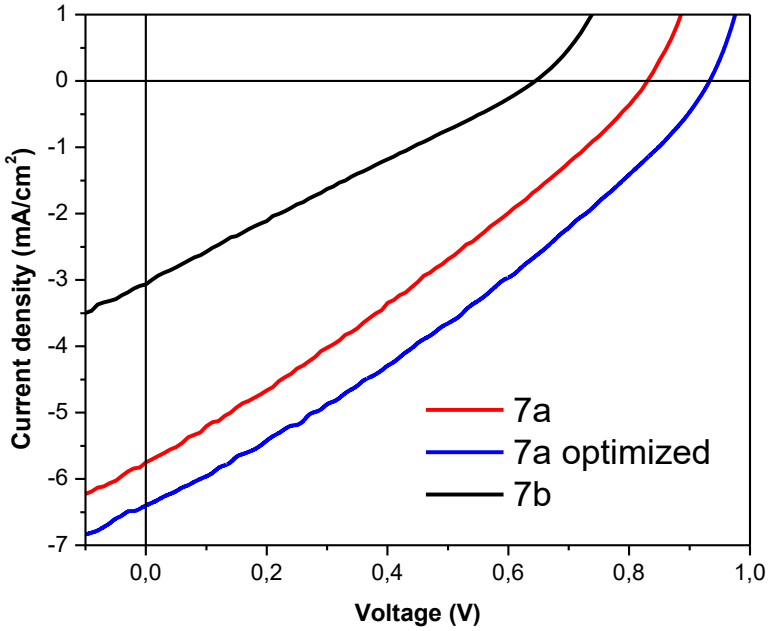


Рисунок 54. Кривые J-V для лучших солнечных элементов.

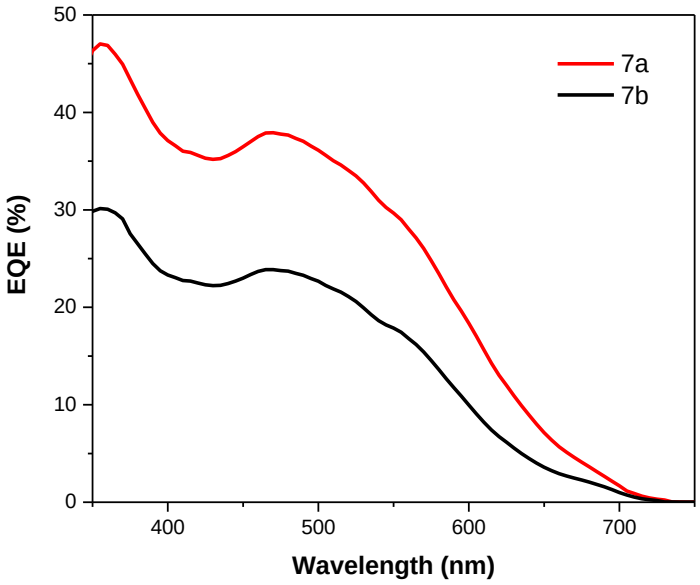


Рисунок 54. Спектры EQE для органических солнечных элементов с наилучшим соотношением масс **137**:PC71BM.

Таким образом, следует отметить, что на основе реакции сочетания Сузуки был разработан новый синтетический подход к удлинению сопряженной цепи в хромофорах, содержащих акцепторные фрагменты гидразоноциклопентадиена. В результате были получены первые представители с трифениламиновым электронодонорным фрагментом. По сравнению с модельными соединениями **134e**, **135f**, донорно-содержащие молекулы **137a,b** поглощают в более длинноволновой области спектра и имеют большие молярные коэффициенты экстинкции. Производные гидразоноциклопентадиена были впервые испытаны в фотоэлектрических ячейках в качестве донорных компонентов фотоэлектрических слоев OSC. Наибольшая производительность (до 1,4%) была достигнута в устройствах на основе **137a**. Следует отметить, что структура линкерного участка между фрагментами D и A может показаться не оптимальной, поскольку бифенильный фрагмент не способствует эффективному перекрытию π-орбиталей из-за своей неплоской структуры. Однако продемонстрированные эффективности сопоставимы с таковыми несимметричных аналогов малых молекул, содержащих стандартные акцепторные фрагменты и донорные линкерные блоки с более сложными копланарными структурами. Хотя продемонстрированные эффективности далеки от рекордных, поскольку структура синтезированных молекул по-прежнему близка к модельным соединениям, это исследование

показывает принципиальную возможность использования акцепторных фрагментов гидразоноциклопентадиена в дизайне поляризованных хромофоров для использования в фотовольтаике и открывает богатые синтетические перспективы для синтеза новых, более сложных молекул этого типа.

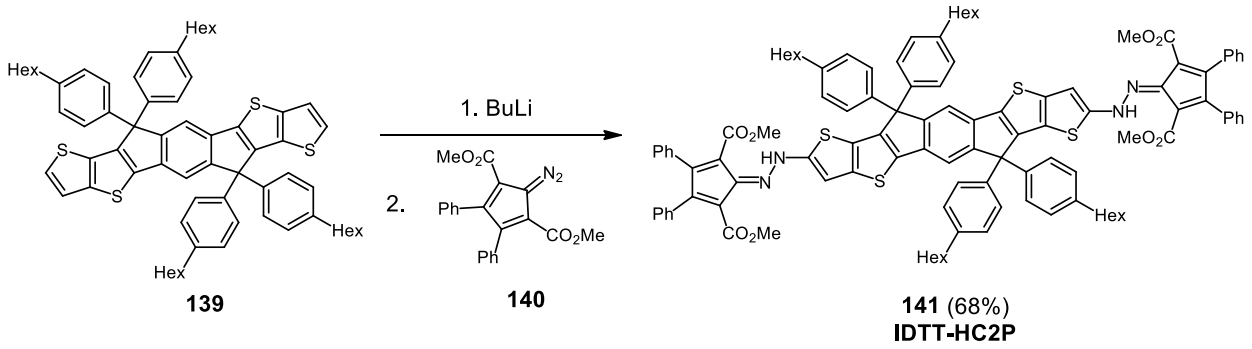
В дальнейшем мы продолжили развивать эту тематику, синтезировав краситель A-D-A типа на основе 6,6,12,12-тетракис(4-гексилфенил)-6,12-дигидродитиено[2,3-d:2′,3′-d′]-s-индацено[1,2-b:5,6-b’]дитиофен (IDTT), [208] аналога ранее использовавшегося синтезированного ITIC. [209] ITIC стал превосходным акцептором из-за хорошего π-π-стекинга с молекулой донора, что объясняет скорость разделения заряда в системах ITIC, которая на три порядка больше, чем у акцептора фуллерена, в то время как оба демонстрируют схожие скорости рекомбинации заряда. [210] Кроме того, внимание ученых, занимающихся разработкой акцепторов NF на основе ядра IDTT, было сосредоточено в основном на модификациях либо в несопряженных фрагментах, либо во фрагменте акцептора индандиона. Кроме того, были также синтезированы хромофоры IDTT, содержащие фрагменты акцептора роданин, [211] (2-метилхромен-4-илиден)малононитрил [212] и бензотиадиазолил-метиленмалононитрил [213]; однако только последние были изучены как акцептор NF, а первые были изучены только как доноры малых молекул.

Поскольку изучение характеристик соединений **137** показало сильный акцепторный характер гидразоноциклопентадиенильного фрагмента, а акцепторные группы индандиона также являются одними из самых сильных акцепторных фрагментов, и именно их производные IDTT, такие как ITIC и IT-2F, дали наилучшие эффективности, привлекательно получить производное IDTT с двумя гидразоноциклопентадиеновыми акцепторными фрагментами.

Два описанных выше подхода к синтезу хромофоров гидразоноциклопентадиена бесполезны для синтеза целевой молекулы, поскольку как амино-, так и гидразинотиофены, необходимые для этого, нестабильны. [214] Однако третий разработанный подход, основанный на реакции диазосоединений с литированными ароматическими или гетероароматическими производными, позволил получить тиенилгидразоноциклопентадиены и применим для синтеза целевого красителя. [215]

IDTT **139**, который был получен в 7 стадий из п-ксилола в соответствии с литературной процедурой [216], был подвергнут прямому литированию и последующей реакции с избытком диазодифенилциклопентадиендикарбоксилата **140** [215], что дало желаемый продукт **141** с выходом 68% (Схема 73) со следовым количеством монозамещенного IDTT. Таким образом, мы провели синтез симметричного хромофора A-D-A с ядром IDTT и терминальными гидразинилиденовыми группами. Новый хромофор был назван IDTT-HC2P, что указывает на то, что он имеет акцепторы гидразинилиденциклопентадиена с двумя фенильными группами.

Схема 73



Соединение **141** демонстрирует интенсивное поглощение в диапазоне 500–800 нм в хлороформе с максимальным коэффициентом экстинкции $8{,}67\times10^{4}$ $М^{-1}см^{-1}$ при 669 нм (рисунок 55). Спектр поглощения в пленке имеет аналогичный максимум поглощения, что, по-видимому, указывает на отсутствие в ней значительной молекулярной организации и ее аморфную природу. Оптическая ширина запрещенной зоны для **141** в пленке была оценена по краю поглощения (800 нм) как 1,55 эВ.

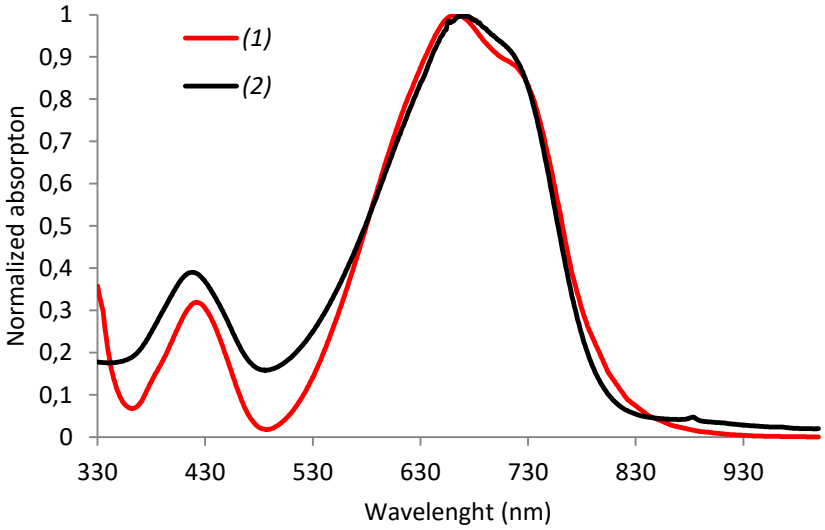


Рисунок 55. Нормализованные спектры поглощения **141** в тонкой пленке (1) и в разбавленном растворе в хлороформе (2).

Электрохимическое поведение **141** было исследовано методом циклической вольтамперометрии (рисунок 56). Таким образом, он продемонстрировал необратимое восстановление и три квазиобратимые волны окисления. Граничные орбитальные уровни были оценены как -5,42 эВ (HOMO) и -3,80 эВ (LUMO), что почти идентично таковым для ITIC (-5,48 эВ для HOMO и -3,83 эВ для LUMO). Таким образом, мы приходим к выводу, что наш продукт подходит для использования в качестве акцепторного материала в OSC.

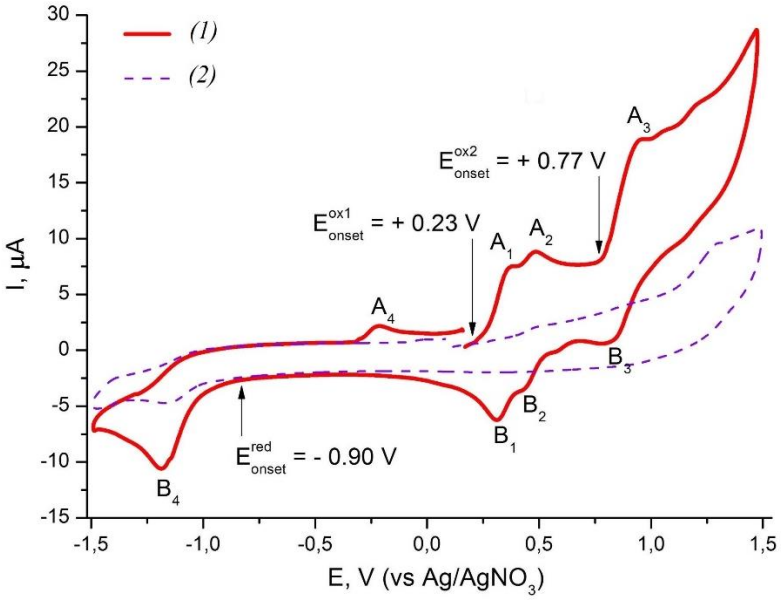
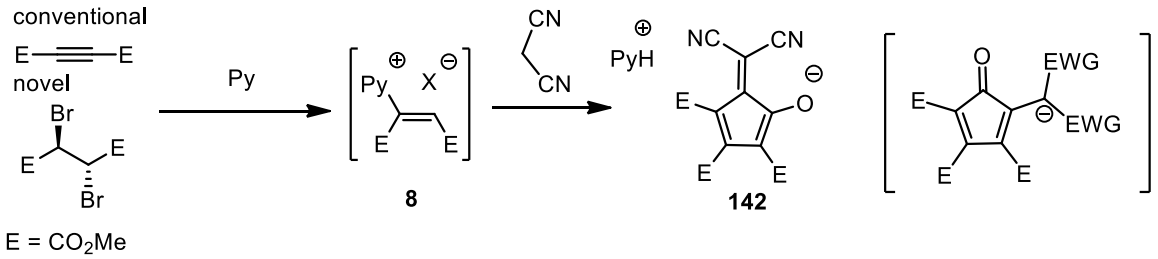


Рисунок 56. Циклическая вольтамперометрическая кривая для 2 мМ раствора IDTT-HC2P (1) и 0,1 M Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 в качестве фонового электролита (2).

Помимо использования ПМПЦ и циклопентадиенонов для синтеза DA-хромофоров мы исследовали еще один подход, связанный с модификацией замещенных циклопентадиенов, получаемых с помощью каскадных процессов из интермедиата **8** и содержащих гидразоноциклопентадиеновый фрагмент. Исследования в этом направлении изложены в [217].

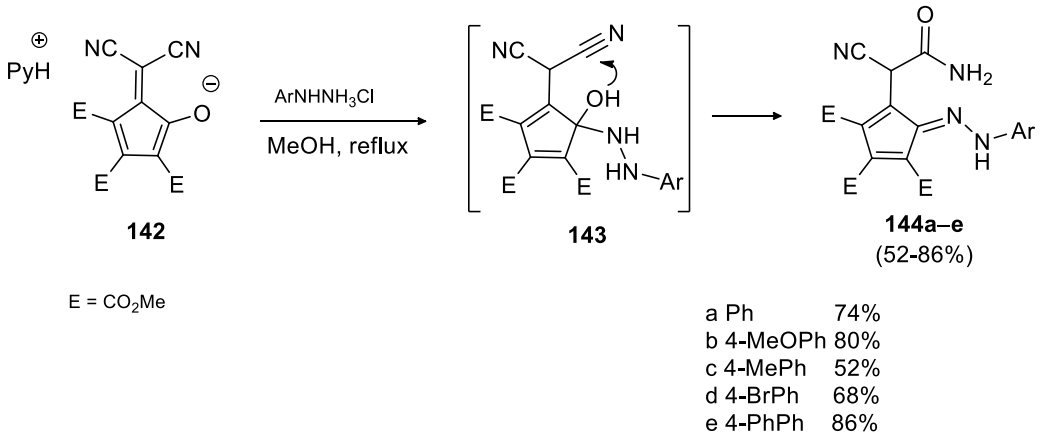
В синтезах в качестве исходного использовалась пиридиниевая соль **142,** которая ранее была получена по реакции диметилацетилендикарбоксилата с малононитрилом в присутствии пиридина и уксусной кислоты (Схема 74). [82] как было упомянуто выше, мы обнаружили, что основным промежуточным продуктом в подобных реакциях является ди(метоксикарбонил)винилпиридиниевый ион **8**, который образуется либо из диметилацетилендикарбоксилата, пиридина и уксусной кислоты, либо из диметилдибромсукцината и пиридина. Таким образом, мы смогли предлжить новую процедуру синтеза **142** с использованием диметилдибромсукцината и пиридина. Хотя этот протокол занимает больше времени, он все равно привлекателен, поскольку диметилацетилендикарбоксилат является полимеризующейся и умеренно опасной жидкостью, в то время как диметилдибромсукцинат является стабильным, кристаллическим, нелетучим веществом и легко доступен из дешевой янтарной кислоты.

Схема 74



Реакция **142** с гидрохлоридами арилгидразина дала гидразоно-циклопентадиеновые красители 6а–е с хорошими выходами (Схема 75). Удивительно, но в ходе реакции соединения претерпели селективный формальный гидролиз одной цианогруппы. Более того, реакция протекает внутримолекулярно через нуклеофильную атаку бывшего карбонильного кислорода на цианогруппу в промежуточном соединении 7, что подтверждается тем же результатом реакции в абсолютных условиях.

Схема 75

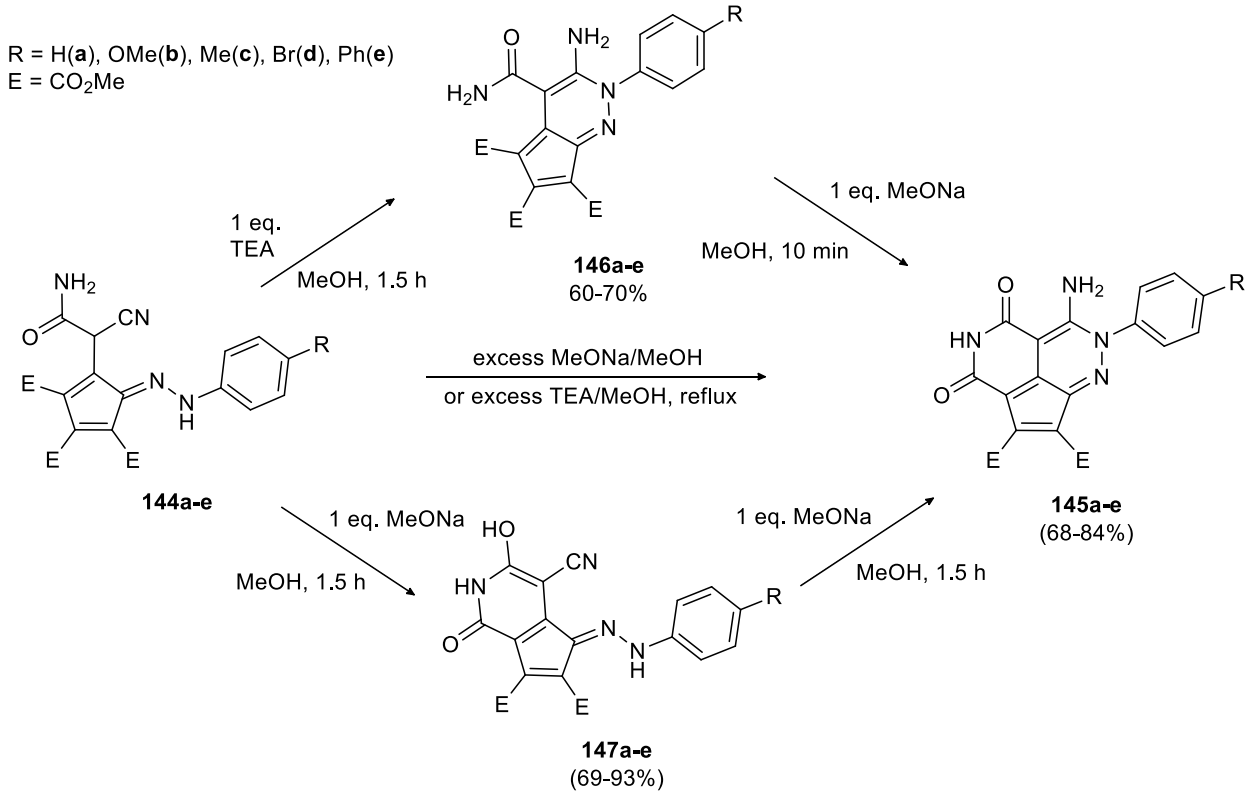


Ранее мы предприняли попытку провести внутримолекулярную циклизацию в гидразоноциклопентадиеновом красителе, содержащем четыре сложноэфирные группы в циклопентадиеновом цикле, посредством атаки азота на вицинальную сложноэфирную группу. Хотя эта циклизация благоприятна согласно правилам Болдуина, обработка метанольного раствора красителя метилатом натрия и нагревание с обратным холодильником не дали желаемого продукта, а реакционная смесь дала исходный материал при обработке. По-видимому, реакция неблагоприятна из-за формальной антиароматичности продукта. Напротив, красители **144** содержат другие реакционные центры, которые, как ожидалось, дадут стабильные продукты при циклизации.

Исследование реакционной способности соединений **144a–e** выявило их способность подвергаться различным превращениям в различных основных условиях. Так, избыток сильного основания, такого как метилат натрия, приводит к образованию двух новых циклов, один из которых образуется посредством атаки атома азота гидразона на цианогруппу, другой образуется посредством атаки атома азота амида на вицинальную сложноэфирную группу и последующей ароматизации с образованием **145a–e**. Гораздо более интересные результаты были получены при использовании более слабых основных условий. Обработка **144a–e** триэтиламином приводит к изомеризации в **146a–e**, тогда как реакция с одним эквивалентом метилата натрия дает продукт конденсации **147a–e**, содержащий имидный цикл. Обработка как **146**, так и **147** метилатом натрия дает **145**. Более того, **145** образуются при обработке **144** избытком триэтиламина в метаноле при кипячении. Следует отметить, что соединения с ядром, подобным ядру **146**, ранее были синтезированы из 2-(аминовинил)-1-гидразоноциклопентадиенов (раздел

3.3.4.1). Все продукты легко различаются с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Так, соединения **144a–e** демонстрируют наличие сигналов NH-групп гидразона около 15 м.д., в **147a–e** они находятся в сильном поле около 13 м.д., тогда как **145a–e** и **146a–e** не содержат сигналов в этой области. Соединения **144a–e** и **146a–e** демонстрируют три сигнала сложноэфирных групп против двух в **145a–e** и **147a–e**. В ИК-спектрах соединений **144a–e** присутствуют полосы в области 2257–2250 см-1, которые соответствуют цианогруппам, тогда как в **147a–e** полосы смещены до 2212–2202 см-1, по-видимому, из-за сопряжения в них.

Схема 76



Такая различная реакционная способность **144** по отношению к разным основаниям может быть обусловлена образованием дианиона под действием метилат-аниона (рис. 57). Гидразон NH должен быть наиболее кислым среди всех трех кислотных протонов в молекуле, поскольку соответствующий анион является ароматическим и дополнительно стабилизирован тремя сложноэфирными группами. Мы предполагаем, что атака атома азота гидразона на цианогруппу с образованием **146** происходит медленно, поскольку конфигурация двойной связи CN в **144** определяется водородной связью NH с вицинальной метоксикарбонильной группой в исходном гидразоне, а циклизация требует E/Z-

изомеризации. Вторым по степени выраженности кислым протоном является протон из малонового фрагмента, однако его отрыв дал бы дианион с двумя зарядами в одной сопряженной системе. Таким образом, мы считаем, что отрыв второго протона от амидной группы в более сильных основных средах наиболее вероятен, поскольку он дает две разделенные сопряженные системы. В дианионе циклоконденсация в имид, по-видимому, происходит быстрее, чем E/Z-изомеризация, поэтому реакционная смесь при обработке **144** метилатом натрия содержит имид **147** с небольшим количеством трициклического **145**, а продукт **146** не наблюдается.

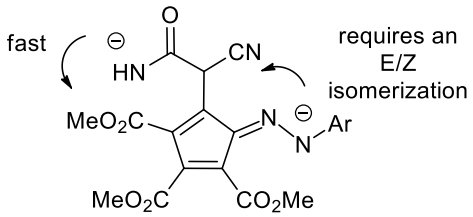


Рисунок 57. Интермедиат для формирования **147**.

Спектры поглощения для четырех серий соединений были зарегистрированы в ДМСО (C=10^{-4} M, комнатная температура). Внутри серии хромофоров **144** π–π*-переходы, которые отражаются в самых длинноволновых максимумах поглощения, хорошо коррелируют со структурой соединений. Так, наиболее смещенный в красную сторону максимум при 496 нм принадлежит соединению **144b** с самой сильной электронодонорной группой, в то время как **144a** дает наиболее смещенный в синюю сторону максимум при 456 нм (рис. 58, табл. 12). Примечательно, что наличие бифенильной группы в **144e** дает наибольший коэффициент экстинкции, вероятно, из-за самой длинной сопряженной цепи в нем.

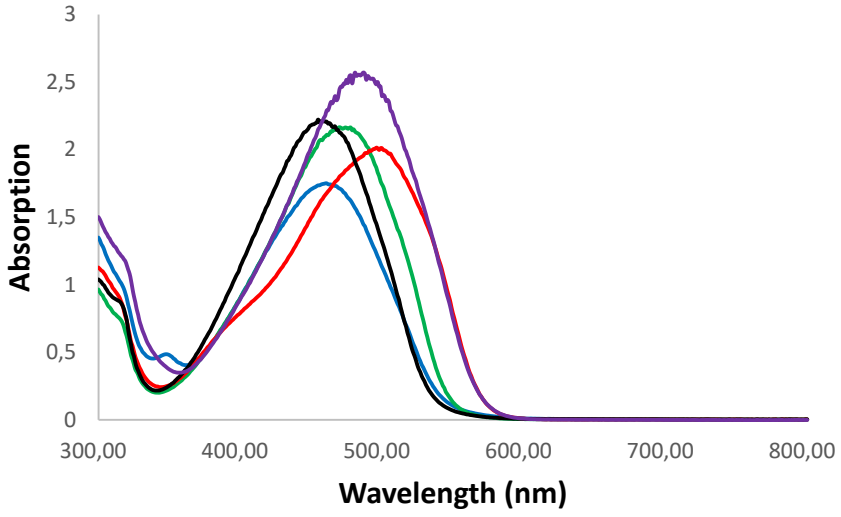


Рисунок 58. Спектры поглощения в разбавленном растворе в ДМСО (C=10^{-4} M, комнатная температура) для соединений **144a** (черный), **144b** (красный), **144c** (зеленый), **144d** (синий) и **144e** (фиолетовый).

Таблица 12. Оптические свойства хромофоров **144-147** в разбавленном растворе в ДМСО.

ID	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$	ID	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$	ID	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$
144a	456	21600	**145a**	524	3300	**146a**	496	4800
144b	496	20000	**145b**	524	4600	**146b**	497	5300
144c	470	21500	**145c**	523	4100	**146c**	483	4700
144d	463	17000	**145d**	526	3300	**146d**	499	4200
144e	490	25500	**145e**	523	3700	**146e**	497	5000

ID	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\cdot cm^{-1}$
147a	424	7600	575	6300	606	6000
147b	444	6000	568	6100	612	6000
147c	441	6300	576	5400	606	5100
147d	426	4400	579	3300	613	3200
147e	438	11300	588	8400	615	8200

Напротив, корреляция между максимумами поглощения в **145** и **146** (рис. **59,60**, таблица 1**2**), которые составляют около 500 нм и 525 нм соответственно, и заместителем в фенильном кольце, незначительна или отсутствует. Более того, коэффициенты экстинкции в обеих сериях значительно снижены по сравнению с коэффициентами **144**. Оба явления обусловлены структурными особенностями

этих классов соединений. В наших предыдущих исследованиях мы продемонстрировали, что фенилгидразоноциклопентадиен представляет собой плоское ядро, а вицинальная эфирная группа в нем принимает водородную связь от группы NH. Напротив, отсутствие водородной связи, а также стерические препятствия между двумя соединенными шестичленными кольцами с аминогруппой в орто-положении приводят к слабому сопряжению, что, в свою очередь, приводит к сниженным коэффициентам экстинкции и более коротковолновым максимумам поглощения. Кроме того, красное смещение при переходе от **144** через **146** к **145** коррелирует с числом аннелированных циклов в акцепторной части.

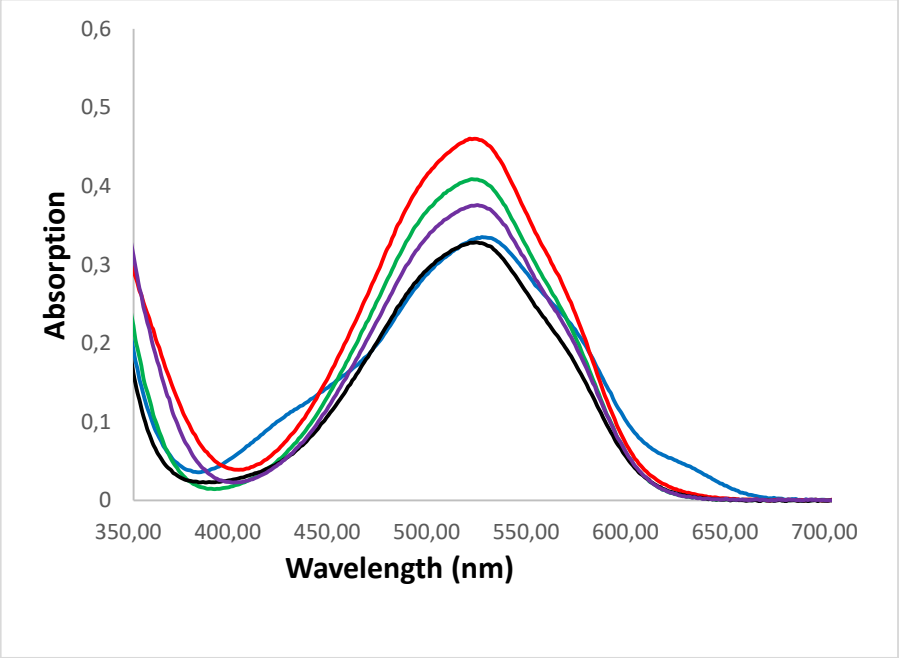


Рисунок 59. Спектры поглощения в разбавленном растворе в ДМСО (C=10^{-4} M, комнатная температура) для соединений **145a** (черный), **145b** (красный), **145c** (зеленый), **145d** (синий) и **145e** (фиолетовый).

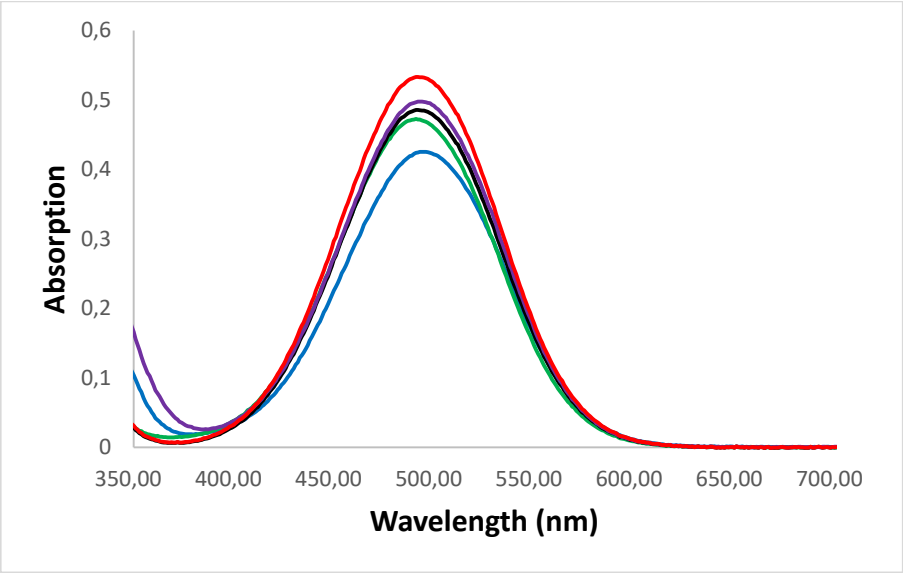


Рисунок 60. Спектры поглощения в разбавленном растворе в ДМСО (C=10^{-4} M, комнатная температура) для соединений **146a** (черный), **146b** (красный), **146c** (зеленый), **146d** (синий) и **146e** (фиолетовый).

Соединения **147a–e** демонстрируют три максимума поглощения в видимой области, а самые длинноволновые максимумы смещены в красную область на 160 нм относительно таковых у **144a–e**. (Рис. 61, Таблица 12) Вторые максимумы близки к ранее описанным, поэтому они образуют одну широкую полосу. Третьи максимумы находятся около 450 нм, что похоже на самые длинноволновые максимумы поглощения в **144**. Наличие двух полос в этих соединениях приводит к видимому красно-зеленому дихроматизму. Кроме того, мы обнаружили, что все четыре серии соединений не обладают флуоресценцией.

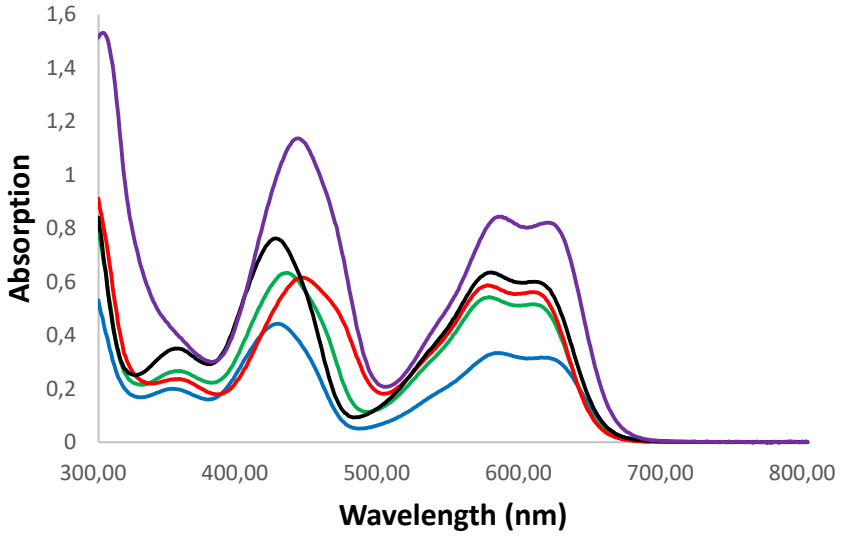


Рисунок 61. Спектры поглощения в разбавленном растворе в ДМСО (C=10^{-4} M, комнатная температура) для соединений **147a** (черный), **147b** (красный), **147c** (зеленый), **147d** (синий) и **147e** (фиолетовый).

Таким образом, мы разработали новый метод синтеза соединения **142** с использованием более удобного диметилдибромсукцината вместо диметилацетилендикарбоксилата. Этот пиридиний метиленциклопентадиенолят продемонстрировал аналогичную реакционную способность по отношению к арилгидразинам, как и циклопентадиеноны, с образованием арилгидразоноциклопентадиенов. Последние впоследствии были введены в реакции внутримолекулярной циклизации с получением еще трех серий соединений. Все четыре серии были исследованы с точки зрения их оптических свойств. Две серии соединений, образованные путем атаки атома азота гидразона на цианогруппу, показали небольшое красное смещение и сниженное поглощение. Последнее, как предполагалось, было связано с потерей копланарности из-за стерических препятствий. Образование аннелированного пиридиндионового цикла посредством атаки амидного атома азота на сложноэфирную группу с сохранением гидразонной группы NH вызывает сильное смещение в красную область до 160 нм и относительно небольшое уменьшение поглощения.

4. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F регистрировали на спектрометрах «Bruker AVANCE II 300» (300, 75.4 и 282.4 МГц соответственно) и «Bruker DRX-500» (500 МГц и 125.3 МГц соответственно) для растворов в $CDCl_3$ или $(CD_3)_2SO$, содержащих 0.05% Me_4Si в качестве внутреннего стандарта, химические сдвиги для ^{19}F приведены относительно CCl_3F; эксперименты COSY, NOESY и HMBC выполнены на спектрометрах «Bruker AVANCE II 300» и «Bruker DRX-500». Хромато-масс-спектры получали на приборе «Finnigan MAT DSQII» (ЭУ, 70 эВ, температура системы ионный источник — ионная ловушка 200 °C), хроматограф «Trace GC Ultra», снабженный колонкой Thermo TR-5ms SQC, 15 м 0.25 мм. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silicagel 60 («Merck») при проявлении в иодной камере. Для препаративных разделений использовали хроматографию на колонке или на пластинке (силикагель 60, 0.040–0.063 мм, «Merck») при соотношении вещество–сорбент, равном ~1:100. Температуры плавления определяли на приборе «Nagema PHMK-05». Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на автоматическом дифрактометре «Bruker 1K SMART CCD» (Mo-Kα-излучение), дифрактометре «SMART 1000 CCD» (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование), дифрактометре «SMART APEX II CCD» (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК по F^2 в анизотропно-изотропном приближении. Позиции атомов водорода рассчитывали геометрически. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5.0.

Гептаметиловый эфир циклогепта-1,3,5-триен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарбоновой кислоты (5, ГМЦГ):

Метод А. Раствор 3.65 г (12.0 ммоль) диметил дибромянтарной кислоты и 0.40 г, (4.0 ммоль) метил диазоацетата в 20 мл пиридина перемешивали 60 часов при 20°C до исчезновения исходного дибромида (контроль с помощью ПМР). Пиридин был удален на РПИ и к остатку было добавлено 35 мл 0.15 М водного $NaHSO_4$. Смесь была экстрагирована этилацетатом (2x30 мл). Органический слой был отделен и высушен над Na_2SO_4. Растворитель был удален на РПИ и остаток был разделен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент бензол–EtOAc, 1:1). Получено 0.70 г (35%) **5** в виде бесцветных кристаллов, $T_{пл}$ 136–137°C.

Вычислено для $C_{21}H_{22}O_{14}$: C, 50.61; H, 4.45. Найдено C, 50.47; H 4.80. Частичный масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 467 [$(M–OCH_3)^+$, 28], 439 [$(M–CO_2CH_3)^+$, 100]. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.58 (с, 3H, OCH_3), 3.75, 3.76, 3.79 (все с, 3×6H, 6 OCH_3), 5.13 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 43.4 (CH), 53.0, 53.1, 53.3, 53.4 (4 OCH_3), 132.2, 133.7, 136.8 (3C), 164.0, 164.5, 164.6, 166.8 (4CO).

Метод Б. К суспензии бромида 1-(2-метокси-2-оксоэтил)пиридин-1-ия (16,4 г, 71 ммоль) в ДМФА (36 мл) добавляли диметил-2,3-дибромсукцинат (64,4 г, 213 ммоль) и пиридин (35,3 г, 450 ммоль) и смесь перемешивали в течение 72 часов. Реакционную смесь выливали в воду (750 мл) при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровали. Твердое вещество промывали водой, Et_2O и сушили на воздухе с получением указанного в заголовке соединения в виде светло-фиолетового порошка, 17,46 г (49%).

1,2,3,4,5,6,7-Гепта(метоксикарбонил)циклогепта-2,4,6-триен-1-ид калия (5-К): К раствору 5 г ГМЦГ (10 ммоль) в 25 мл ацетонитрила было добавлено 1.12 г третбутилата калия (10 ммоль) и смесь перемешивали 2 ч при 20°C. Растворитель был упарен при пониженом давлении, осадок обработан 25 мл ТГФ, отфильтрован и промыт на фильтре 25мл ТГФ. Получено 5 г (90%) **5-К** в виде черно-малиновых кристаллов, $T_{пл}$ 252–257°C. Вычислено для $C_{21}H_{21}KO_{14}$: C, 47.01; H, 3.95. Найдено C, 46.61; H, 4.02. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 3.48 (с); Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 51.3 (OCH_3), 132.4 (C), 166.8 (CO).

1-(1,2-Диметоксиарбонил-этенил)пиридиния бромид (8): Эксперимент проводили в ампуле для ЯМР.

Метод А: Пиридин (17 мг, 0.22 ммоль) добавили к раствору диметил броммалеата (50 мг, 0.22 ммоль) в DMSO-d6 (0.5ml). Реакционную массу оставили стоять при комнатной температуре. Через 2 недели конверсия составила 26%.

Метод Б: Диметил ацетилендикарбоксилат (44 мг, 0.31 ммоль) добавили к раствору гидробромида пиридиния (50 мг, 0.31 ммоль) в DMSO-d_6 (0.5 мл Реакционную массу оставили стоять при комнатной температуре ночь. Выход порядка 90%.

ЯМР ^{1}H(300 МГц, DMSO-d_6) δ = 9.25 (дд, *J* = 6.7, 1.4 Гц, 2H), 8.88 (тт, *J* = 7.9, 1.4 Гц, 1H), 8.40 – 8.32 (м,2H), 7.48 (с, 1H), 3.84 (с, 3H), 3.61 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO-d6) δ = 162.3, 160.8, 149.3, 146.3, 128.8, 128.2, 54.7,53.4.

Триметил 2,4-диметил-6,7-дифенилциклогепта-1,3,6-триен-1,3,5-трикарбоксилат (14a): Раствор метил-2,3-диметилциклопроп-2-енилкарбоксилата **13b** (1 г, 8 ммоль) и диметил 4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12a** (1.84 г, 5.3 ммоль) в п-ксилоле (8.5 мл) кипятили 16 ч. Растворитель отогнали при пониженом давлении. Полученное масло растворили в 4 мл метанола и оставили на ночь при 0 °C. Выпавший осадок отфильтровали, промыли смесью петролейного и диэтилового эфиров (1:1). Выход 78% (1.77 г), бесцветные кристаллы. $T_{пл}$ 151-153°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$=2982, 2952, 1736, 1712, 1444, 1249, 1231, 1220, 1189, 1080, 1047, 1020, 702 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}H(300 МГц, CDCl3): δ 7.13(c, 5H), 7.04–7.08 (м,3H), 6.96-7.01(м,2H), 4.19(c, 1H), 3.84(c, 3H) , 3.67(c, 3H), 3.29(c, 3H), 2.08(c, 3H), 1.99(c, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 170.45, 168.55, 168.20, 141.21, 140.81, 139.81, 138.47, 135.82, 135.08, 131.09, 129.90, 129.67, 128.10, 127.44, 127.27, 126.96, 57.77, 52.31, 52.03, 51.45, 23.22, 19.46., HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычислено: $C_{27}H_{26}O_6Na^+$: 469.1627; найдено: 469.1622.

Триметил 2,4,6,7-тетрафенилциклгепта-1,4,6-триен-1,3,5-трикарбоксилат (15): К раствору метил-2,3-дифенилциклопроп-2-енкарбоксилата **13c** (600 мг, 2.4 ммоль) в *п*-ксилоле (5 мл) прибавили диметил-4.5-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12a** (760 мг, 2.1 ммоль) и кипятили 7 ч., затем охладили. Выпавший осадок отфильтровали и промыли петролейным эфиром. Фильтрат упарили при пониженом давлении и кристаллизовали из толуола. Выход 76% (910 мг), бесцветные кристалы. $T_{пл}$ 229-231°C. ИК (KBr): $\tilde{\nu}$=3023, 2950, 1741.1718, 1443, 1432, 1247, 1222, 1197, 1174, 1072, 994, 756, 700 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}H($CDCl_3$): δ 7.29-7.38 (м,3H), 7.22-7.27 (м,7H), 7.0-7.1 (м,10H), 4.75 (c, 1H), 3.92 (c, 3H), 3.12 (c, 3H). ЯМР ^{13}C (75.47МГц, $CDCl_3$): δ 171.27, 186.46, 140.84, 140.10, 138.32, 136.48, 133.10, 130.51, 128.40, 128.02, 127.23, 126.91, 56.89, 53.01, 51.61. HRMS (ESI): *m/z* [M+Na]+ вычислено: $C_{37}H_{30}O_6Na^+$: 593.1940; найдено: 593.1935.

Диэтил 2,3,5,6,7-пентафенилциклогепта-2,4,6-триен-1,4-дикарбоксилат (16): Раствор 1,2,3-трифенилциклопропена **13a** (400 мг, 1.5 ммоль) и диэтил 4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12b** (560 мг, 1.5 ммоль) в п-ксилоле (4 мл) кипятили в течение 32 ч, затем растворитель отогнали при пониженом давлении, а остаток подвергли хроматографии (элюент: хлороформ–этилацетат 4:1). Выход 67% (620 мг), бесцветные кристаллы. $T_{пл}$ 160–162°C. ИК

(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057, 3021, 2980, 1730, 1489, 1443, 1284, 1277, 1244, 1207, 1176, 1166, 1049, 767, 698, 545 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}H(300 МГц, $CDCl_3$): δ 7.38 – 6.71 (м, 25H), 4.82 (с, 1H), 4.50 – 4.08 (м, 2H), 1.38 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H), 0.59 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$): δ 172.43, 168.21, 145.14, 142.26, 142.09, 139.78, 139.64, 139.07, 137.09, 137.05, 136.84, 133.54, 131.70, 131.56, 130.54, 129.85, 129.77, 127.96, 127.87, 127.52, 127.32, 127.12, 127.02, 126.95, 126.31, 77.73, 77.31, 76.89, 61.88, 60.46, 58.48, 14.37, 13.58. HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычислено $C_{37}H_{36}O_4Na^+$: 639.2511; найдено 639.2506.

1,5-диэтил 3-метил 2,4-диметил-6,7-дифенилциклогепта-1,3,6-триен-1,3,5-трикарбоксилат (18): Был получен аналогично соединению **14a** продукт выделяли в помощью хроматографии (элюэнт: петролейный эфир–этилацетат 4:1) выход 77%, бесцветные кристаллы. $T_{пл}$ 95–96°C ИК (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3025, 2982, 2952, 2938, 2905, 1736, 1712, 1444, 1330, 1249, 1231, 1220, 1189, 1080, 1047, 1020, 763, 702 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}H(300МГц, $CDCl_3$): δ 7.08-7.18 (с, 5H), 6.95-7.08 (м,5H), 4.18 (с, 1H), 4.10-4.25 (м,1H), 3.95-4.10 (м,1H), 3.84 (с, 3H), 3.76(q, J=6.0 Гц,2H), 2.10(с, 3H), 1.98(с, 3H), 1.29(т, *J* = 6.0 Гц, 3H), 0.79(т, *J* = 6.0 Гц, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl3) δ 169.80, 168.27, 167.91, 141.43, 140.11, 139.70, 138.68, 135.60, 134.94, 134.00, 131.23, 129.85, 127.98, 127.29, 127.08, 126.80, 61.21, 60.31, 57.78, 51.91, 23.20, 19.53, 14.04, 13.50. HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычислено: $C_{29}H_{30}O_6Na^+$:497.1940; найдено: 497.1953.

Тетраметил 6,7-дифенил-4-(трифторметил)циклогепта-1,4,6-триен-1,2,3,5-тетракарбоксилат (23a): Раствор диметил 2,3-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12a** (1.15 г, 3.3 ммоль) и диметил-4-диазо-3-(трифторметил)пент-2-ендиоата **18b** (1 г, 3.9 ммоля) в диоксане (20 мл) кипятили 9.5 ч. Добавили ещё диазосоединения **18b** (170 мг, 0.7 ммоля) и кипятили до исчезновения оранжевой окраски, характерной для циклопентадиенона (~2 ч). Растворитель отогнали при пониженом давлениии добавили 4 мл метанола, после чего выдержали в течение ночи. Осадок отфильтровали и промыли смесью петролейного и диэтилового эфиров 1:1. Выход 78% (1.4 г) бесцветных кристаллов. $T_{пл}$ 154-156°C. ИК (KBr): $\tilde{\nu}$=2958, 1736, 1724, 1434, 1277, 1253, 1181, 1169, 1125, 1097, 702 см$^{-1}$ ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$): δ 7.0-7.1 (м, 6H), 6.91-6.96 (м, 4H), 5.16 (с, 1H), 3.85 (с, 6H), 3.46 (с, 3H), 3.44 (с, 3H). ЯМР ^{19}F (282.40МГц, $CDCl_3$): δ –63.60. ЯМР ^{13}C

(75.47МГц, $CDCl_3$): δ 168.93, 166.35, 165.11, 163.77, 143.29, 142.67, 141.86, 135.97, 129.95, 127.80, 125.09, 121.52(кв, $^1J_{C-F}$=274.71Гц), 123.95 (кв, $^2J_{C–F}$ = 37.70 Гц), 53.33, 53.30, 52.55, 52.36, 41.37. HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычислено: $C_{28}H_{23}F_3O_8Na^+$: 567.1243; найдено: 567.1224.

Триметил 7-ацетил-3,4-дифенил-6-(трифторметил)циклогепта-1,3,5-триен-1,2,5-трикарбоксилат (23b): Раствор диметил-2,3-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12a** (1 г, 2,6 ммоль) и метил-2-диазо-5-оксо-3-(трифторметил)гекс-3-еноата **18c** (670 мг, 2.86 ммоля) в диоксане (18 мл), кипятили 4 ч, добавили метил-2-диазо-5-оксо-3-(трифторметил)гекс-3-еноата **18c** (400мг, 1.7 ммоля) и кипятили ещё 4 ч, растворитель отогнали при пониженом давлении. Остаток подвергли хроматографии (элюент – хлороформ). Выход 81% (1.26 г). $T_{пл}$ 127–130°C. ИК (KBr): $\tilde{\nu}$= 2953, 1752, 1727, 1435, 1307, 1269, 1228, 1178, 1169, 1130, 1101, 700 $см^{-1}$. ЯМР ^1H (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7,0-7,1 (м,6H), 6.9–6.98 (м,4H), 4.89 (с, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.47 (с, 3H), 3.44 (с, 3H), 2.31 (с, 3H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, DMSO-d_6) δ 200.25, 166.39, 165.22, 164.11, 143.21, 142.94, 141.76, 136.19, 136.07, 129.85, 129.82, 127.88, 127.79, 127.56, 127.55, 125.46.123.67(кв $^2J_{C-F}$ = 31.4Гц, C), 123.05, 121.56 (кв $^1J_{C-F}$ = 247.5Гц CF_3), 53.38, 52.61, 52.41, 49.56, 27.58. ЯМР ^{19}F (282.40МГц, $CDCl_3$): δ –63.54. HRMS(ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычисленно $C_{28}H_{23}F_3O_7Na^+$: 551.1293; найдено 551.1288.

Триметил 7-циано-3,4-дифенил-6-(трифторметил)циклогепта-1,3,5-триен-1,2,5-трикарбоксилат (23c): Раствор диметил 2,3-дифенилциклопента-3,5-диен-2-он-1,3-дикарбоксилата **12a** (1.19 г, 3.4 ммоль) и метил 4-циано-2-диазо-3-(трифторметил)бут-3-еноата **18d** (1 г, 4.13 ммоля) в диоксане (18 мл) кипятили 6 часов, растворитель отогнали в вакууме. Остаток подвергли хроматографии (элюент: хлороформ–этилацетат 20:1). Выход 1-циано-2,3,7-тетраметоксикарбонил-4,5-дифенил-6-трифторметилциклогепта-2,4,6-триена **23c** 43% (760 мг), бесцветные кристаллы, триметил *экзо*-3-циано-8-оксо-6,7-дифенил-4-(трифторметил)трицикло [3.2.1.$0^{2,4}$]окт-6-ен-1,2,5-трикарбоксилата ***exo*-24** 47% (750 мг), бесцветные кристаллы.

*Триметил 7-циано-3,4-дифенил-6-(трифторметил)циклогепта-1,3,5-триен-1,2,5-трикарбоксилат (**23c**):* $T_{пл}$ 164-185°C. ИК (KBr): $\tilde{\nu}$=2956, 1737, 1725, 1632, 1619, 1491, 1437, 1281, 1242, 1230, 1188, 1127, 1085, 765, 702 $см^{-1}$. ЯМР ^1H (300.13

МГц, $CDCl_3$): δ 7.05–7.17 (м, 10H), 5.44(с, 1H), 3.87(с, 3H), 3.49(с, 3H), 3.43(с, 3H). ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ 165.36, 164.10, 162.15, 144.32, 143.74, 143.15,138.69, 135.38, 135.49, 129.70, 128.18, 127.75, 120.83(кв, $^1J_{C–F}$ = 277.73Гц), 120.37, 115.33, 53.76, 52.93, 52.70, 26.75. ЯМР ^{19}F (282.40МГц, $CDCl_3$): δ -63.31. HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычисленно $C_{27}H_{20}F_3NO_6Na^+$: 534.1140; найдено 534.1135.

экзо-3-циано-8-оксо-6,7-дифенил-4-(трифторметил)трицикло [3.2.1.0^{2,4}]окт-6-ен-1,2,5-трикарбоксилат (***exo*-24):** $T_{пл}$ 185–187°C. ИК (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3029, 2959, 2255, 1826, 1763, 1742, 1439, 1315, 1276, 1221, 1171, 996, 978, 702 см$^{-1}$. ЯМР ^1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.40 – 7.00 (м,10H), 3.79 (с, 3H), 3.78 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 2.80 (с, 1H). ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 175.77, 163.63, 163.08, 162.57, 144.55, 141.74, 132.39, 131.70, 130.08, 128.71, 128.05, 122.47 (кв $^1J_{C-F}$ = 277.9 Гц), 111.62, 71.77, 70.28, 53.49, 53.27, 53.19, 46.01 (кв, $^2J_{C–F}$ = 36.1 Гц), 45.05, 19.43. ЯМР ^{19}F (282.40МГц, CDCl3): δ -59.23. HRMS (ESI): *m/z* $[M+Na]^+$ вычисленно $C_{28}H_{20}F_3NO_7Na^+$: 562.1090; найдено 562.1084.

Триметил 1,6-дифенил-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилат (29a): К раствору диметил 1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилата **26** (0.2 г, 1 ммоль) в хлористом метилене (6 мл) добавили метил-2,3-дифенилциклопроп-2-енкарбоксилат **27a** (0.28 г, 1.1 ммоль) перемешивали 30 ч, растворитель упарили при пониженом давлении, остаток кристаллизовали из МТБЭ (4.5 мл). Выход 0.39 г (91%) кристаллического вещества желтого цвета, $T_{пл}$ 129–132 °C. ЯМР ^1H (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.17 – 6.96 (м, 10H, 2Ph), 4.14 (с, 1H, CH), 3.74 (с, 3H, OCH_3), 3.64 (с, 6H, $2OCH_3$). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ = 164.88, 163.62, 153.68, 133.74, 129.46, 128.71, 128.55, 52.86, 52.77, 42.55, 21.29. ИК (KBr) 3029, 3006, 2955, 2378, 2346, 1753, 1734 см$^{-1}$. HRMS (ESI): *m/z* вычислено для $C_{23}H_{21}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$: 421.1394; найдено 421.1390.

Триметил 1-фенил-6-(триметилсилил)-3,4-диазабцикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилат (29b): К раствору диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилата **26** (0.2 г, 1 ммоль) в хлористом метилене (6 мл) добавили метил-2-фенил-3-(триметилсилил)циклопроп-2-ен-1-карбоксилат **27b** (0.27 г, 1.1 ммоль), перемешивали 7 дней, растворитель упарили при пониженом давлении, остаток подвергли хроматографии(элюент: EtOAc–$CHCl_3$ 1:4), кристаллизовали из МТБЭ (1 мл). Выход 0.24 г (56%) продукта в виде кристаллического вещества желтого цвета

с $T_{пл.}$ 129–132 °C. ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.41 – 7.22 (м, 5H, Ph), 3.93 (с, 3H, OCH_3), 3.71 (с, 3H, OCH_3), 3.56 (с, 3H, OCH_3), 3.24 (с, 1H, CH), –0.21 (с, 9H, $Si(CH_3)_3$). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ = 165.75, 165.55, 163.77, 156.47, 153.18, 136.90, 130.77, 129.37, 128.78, 53.01, 52.59, 52.52, 39.70, 29.34, 19.34, –0.94.–^{29}Si ЯМР (59.63 МГц, $CDCl_3$): δ = 5.86. ИК(KBr) 3043, 3014, 2957, 2363, 2344, 1750, 1730 см$^{-1}$. HRMS (ESI): *m/z* вычислено для $C_{20}H_{25}N_2O_6Si^+$ $[M+H]^+$: 417.1476; найдено 417.1467.

Триметил 1-бутил-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилат (29c): К раствору диметил 1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилат **26** (0.2 г, 1 ммоль) в ТГФ (6 мл) добавили метил-2-бутилциклопроп-2-енкарбоксилат **27c** (0.17 г, 1.1 ммоль), перемешивали в течение 20 часов в атмосфере аргона, растворитель упарили при пониженом давлении, кристаллизовали из 2 мл МТБЭ. Выход 0.37 г (86%) кристаллического вещества ярко-желтого цвета, $T_{пл.}$ 150–151°C. ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.00 (с, 3H, OCH_3), 3.97 (с, 3H, OCH_3), 3.81 (с, 3H, OCH_3), 3.37 (д, *J* = 5.1 Гц, 1H, CH), 2.38 – 2.17 (м, 1H, α-Bu), 1.62 – 1.47 (м, 1H, α-Bu), 1.29 (д, *J* = 5.1 Гц, 1H, CH), 1.26 – 1.11 (м, 4H, $2CH_2$), 0.94 – 0.76 (м, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ = 169.16, 163.72, 163.70, 158.84, 154.27, 53.58, 53.30, 53.09, 34.63, 30.51, 29.73, 26.78, 24.65, 22.23, 13.66. ИК(KBr): 3030, 2958, 2931, 2367, 2345, 1727 см$^{-1}$. HRMS (ESI): *m/z* вычислено для $C_{15}H_{23}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$: 325.1394; найдено 325.1395.

Триметил-5-метокси-1,6-дифенил-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ен-2,5,7-трикарбоксилат (30a): триметил-1,6-дифенил-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилат **29a** (0.2 г, 0.48 ммоль) растворили в метаноле (5.5 мл), перемешивали 24 часа, реакционную массу упарили при пониженом давлении. Выход 0.2 г (94%) кристаллического вещества белого цвета, $T_{пл}$ 136–138°C. ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $(CD_3)_2CO$): δ = 8.43 (уш.с, 1H), 7.39 – 7.21 (м, 4H, Ph), 7.07 – 6.88 (м, 6H, Ph), 3.69 (с, 1H, CH), 3.67 (с, 3H, OCH_3), 3.55 (с, 3H, OCH_3), 3.42 (с, 3H, OCH_3), 3.25 (с, 3H, OCH_3). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $(CD_3)_2CO$): δ = 166.69, 166.39, 164.30, 142.60, 137.24, 136.28, 133.05, 127.62, 126.65, 126.50, 126.21, 82.36, 51.42, 51.13, 50.75, 50.33, 36.63, 32.70. ИК(KBr) 3346, 3029, 2998, 2952, 1742, 1725 см$^{-1}$. HRMS (ESI): m/z вычислено для $C_{24}H_{21}N_2O_7^+$ $[M+H]^+$: 453.1656; найдено 453.1649.

Триметил-1-бутил-5-гидрокси-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ен-2,5,7-трикарбоксилат (30c): К раствору диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилата **26** (0.2 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (6 мл) добавили метил-2-бутилциклопроп-2-енкарбоксилат **27c** (0.17 г, 1.1 ммоль), перемешивали в течение 5 ч, растворитель упарили при пониженом давлении, кристаллизовали из 3 мл МТБЭ. Выход 0.345 г (количественный) бесцветного кристаллического вещества, $T_{пл}$ 148–151°C. ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 6.62 (с, 1H, NH), 4.26 (с, 1H, OH), 3.90 (с, 3H, OCH_3), 3.86 (с, 3H, OCH_3), 3.72 (с, 3H, OCH_3), 2.98 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H, CH), 2.87 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H, CH), 2.21 – 2.01 (м, 1H, α-Bu), 1.63 – 1.47 (м, 1H, α-Bu), 1.29 – 0.97 (м, 4H, $2CH_2$), 0.83 (т, *J* = 7.0 Гц, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ = 172.22, 170.38, 163.27, 140.32, 80.02, 53.91, 52.61, 52.19, 40.82, 28.62, 27.49, 25.45, 23.50, 22.80, 13.73. ИК(KBr) 3459, 3270, 2954, 2873, 68,2345, 1732, 1703 см$^{-1}$. HRMS (ESI): *m/z* вычислено для $C_{15}H_{23}N_2O_7^+$ $[M+H]^+$: 343.1500; найдено 343.1499.

Триметил 5,6-дифенил-4H-1,2-диазепин-3,4,7-трикарбоксилат (31a)

Метод 1: К раствору диметил 1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилата **26** (0.2 г, 1 ммоль) в толуоле (6 мл) добавили метил-2,3-дифенилциклопроп-2-енкарбоксилат **27a** (0.28 г, 1.1 ммоль), кипятили 2 часа, растворитель упарили при пониженом давлении, остаток кристаллизовали из МТБЭ (3 мл). Выход 0.36 г (84%) кристаллического вещества светло-желтого цвета, $T_{пл}$ 123–125°C.

Метод 2: Раствор триметил 1,6-дифенил-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилат **29a** (0.2 г, 0.48 ммоль) в *п*-ксилоле (4 мл), кипятили 1 час, растворитель упарили при пониженом давлении, кристаллизовали из МТБЭ (3 мл). Выход 0.19 г (95%) кристаллического вещества светло-желтого цвета, $T_{пл}$ 123–125 C.

ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.37 – 7.09 (м, 8H, Ph), 7.03 – 6.97 (м, 2H, Ph), 5.61 (с, 1H), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 3.68 (с, 3H, OCH_3), 3.58 (с, 3H, OCH_3). ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ = 168.94, 164.89, 163.83, 135.85, 134.64, 131.45, 127.81, 116.12, 61.58, 52.62, 52.60, 52.55, 21.71. ИК(KBr) 3048, 3023, 2957, 2374, 2345, 1740, 1720 см$^{-1}$. HRMS (ESI +): m/z вычислено для $C_{23}H_{21}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$: 421.1394; найдено 421.1390.

Триметил 6-метил-4-метилен-4,5-дигидро-1*H*-1,2-диазепин-3,5,7-трикарбоксилат (32a): Смесь диметоксикарбонилтетразина **26** (0,20 г, 1,0 ммоль),

метил-2,3-диметилциклопроп-2-ен-1-карбоксилата **27d** (0,13 г, 1,1 ммоль) и п-ксилола (6 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Растворитель удалили в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из МТБЭ с получением продукта (0.25 г, 85%) в виде желтых кристаллов. $T_{пл}$ 114–115°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.64 (уш. с, 1 H), 5.59 (с, 1 H), 5.18 (с, 1 H), 3.93 (с, 1 H), 3.87 (с, 3 H), 3.86 (с, 3 H), 3.68 (с, 3 H), 2.34 (с, 3 H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 169.0, 164.9, 163.8, 135.9, 134.6, 131.5, 127.8, 116.1, 61.6, 52.6, 52.6, 52.6, 21.5. HRMS (ESI^+): *m/z* calcd. for $C_{13}H_{17}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$ 297.1081; found 297.1079.

Триметил 4-метилен-6-фенил-4,5-дигидро-1*H*-1,2-диазепин-3,5,7-трикарбоксилат (32b): Смесь диметоксикарбонилтетразина **26** (0,20 г, 1,0 ммоль), метил-2-метил-3-фенилциклопроп-2-ен-1-карбоксилата **27e** (0.21 г, 1,1 ммоль) и CH_2Cl_2 (5 мл) перемешивали в течение 4 суток, растворитель был удален в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (EtOAc–$CHCl_3$, 1:4), перекристаллизовывали из МТБЭ с получением продукта (0.24 г, 65%) в виде желтых кристаллов. $T_{пл}$ 143–145 °C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.80 (уш. с, 1 H), 7.43–7.31 (м, 3 H), 7.26–7.20 (м, 2 H), 5.57 (с, 1 H), 4.99 (с, 1 H), 4.40 (с, 1 H), 3.89 (с, 3 H), 3.76 (с, 3 H), 3.50 (с, 3 H) м.д. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 169.2, 164.9, 164.3, 140.5, 137.5, 133.0, 131.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 117.5, 69.8, 61.7, 52.9, 52.7, 52.5 м.д. HRMS (ESI^+): *m/z* вычислено $C_{18}H_{19}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$ 359.1238; найдено 359.1232.

Диметил 4-(2-метокси-2-оксоэтил)-5-фенилпиридазин-3,6-дикарбоксилат (33): Смесь триметил-1-фенил-6-(триметилсилил)-3,4-диазабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен-2,5,7-трикарбоксилата **29b** (0.15 г, 0,36 ммоль) $Bu_4NF\times3H_2O$ (0,114 г, 0,36 ммоль) и $CHCl_3$ (5 мл) перемешивали в течение 2 дней, промывали водой (3×5 мл), растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (EtOAc–CH_2Cl_2, 1:1) с получением продукта (0,12 г, 45%) в виде светло-желтого масла. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53–7.42 (м, 3 H), 7.25–7.17 (м, 2 H), 4.06 (с, 3 H), 3.87 (с, 2 H), 3.72 (с, 3 H), 3.67 (с, 3 H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 169.4, 165.1, 164.8, 154.4, 152.3, 140.8, 134.2, 132.2, 129.5, 128.8, 128.3, 53.4, 53.0, 52.5, 34.7 м.д. HRMS (ESI^+): *m/z* вычислено $C_{17}H_{17}N_2O_6^+$ $[M+H]^+$ 345.1081; найдено 345.1079.

Каталитическое гидрирование ГМЦГ (5). В утку для гидрирования поместили 0.50 г (1 ммоль) соединения **5**, 0.05 г 10% палладия на угле, 20 мл метанола и взбалтывали при комнатной температуре в течение 16 ч при давлении водорода 1.2–1.3 бар. Затем реакционную смесь охладили до –20°С, выдержали 2 ч, осадок отфильтровали и промыли 5 мл холодного метанола. Далее осадок обработали 25 мл хлороформа при комнатной температуре, отфильтровали от катализатора и после удаления растворителя в вакууме получили 0.28 г (56%) циклогептена 2 в виде бесцветных кристаллов с т.пл. 208–210°С. Метанольный раствор упарили в вакууме и остаток хроматографировали на колонке с SiO2 (элюент — бензол–AcOEt, 2:1). Получили 0.014 г (~3%) циклогептадиена **40** в виде бесцветных кристаллов с $T_{пл}$ 134–136°С, 0.18 г (36%) циклогептадиена **41** в виде бесцветных кристаллов с $T_{пл}$ 98–100 °С и дополнительно 0.016 г (~3%) циклогептена **39**.

Гептаметил-*цис,цис,цис,цис*-циклогептен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарбоксилат (39). Спектр ЯМР ^{1}H (CDCl3, δ, м.д., J/Гц): 2.94 (уш.т, 1 H, H(5), ^{3}J = 4.4); 3.68, 3.75 и 3.77 (все с, 6+9+6 H, 7 OMe); 3.70 (уш.с, 2 H, H(3) и H(7)); 3.90 (уш.д, 2 H, H(4) и H(6), ^{3}J = 4.4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3, δ, м.д.): 41.1 (C(3), C(7)); 47.0 (C(4), C(6)); 51.0 (C(5)); 52.1, 52.5 и 52.6 (каждый по 2 OMe); 52.3 (OMe); 136.5 (C(1), C(2)); 166.2, 169.6 и 171.0 (7 COO, соотношение сигналов 2:3:2). Найдено (%): C, 50.53; H, 5.36. $C_{21}H_{26}O_{14}$. Вычислено (%): C, 50.20; H 5.22. Масс-спектр *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 502 (8) $[M]^+$, 471 (8) [M – OMe]+, 443 (41) $[M – OAc]^+$, 379 (20), 351 (22), 350 (19), 59 (100) $[OAc]^+$.

Гептаметил-*транс,транс*-циклогепта-1,3-диен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарб-оксилат (40). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 3.70 (с, 6 H, 2 COOMe при C(5) и C(7)); 3.73 (с, 3 H, COOMe при C(6)); 3.79 (с, 12 H, 4 OMe); 4.02 (д, 2 H, H(5) и H(7), 3J = 7.0); 4.69 (т, 1 H, H(6), 3J = 7.0). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3, δ, м.д.): 45.6 (C(5), C(7)); 52.8 (OMe); 52.9, 53.0 и 53.1 (каждый по 2 OMe); 58.6 (C(6)); 136.2 (C(2), C(3)); 138.9 (C(1), C(4)); 163.9 (COO при C(2), C(3)); 165.2 (COO при C(1), C(4)); 169.6 (COO при (C(5), C(7)); 171.6 (COO при (C(6)). Найдено (%): C, 50.62; H, 5.08. $C_{21}H_{24}O_{14}$. Вычислено (%): C, 50.40; H 4.83. Масс-спектр *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 500 (2) [M]+, 468 (14) [M – MeOH]+, 440 (13) [M – AcOH]+, 437 (40), 436 (45), 377 (95), 293 (45), 59 (100) [OAc]+.

Гептаметил-*транс,цис*-циклогепта-1,3-диен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарбоксилат (41). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.70, 3.72 и 3.73 (все с, по 3 H, 3 OMe); 3.76 и 3.82 (оба с, по 6 H, 4 OMe); 4.48 (д, 1 H, H(5), J_{trans} = 5.2); 4.52 (д.д, 1 H, H(6), J_{trans} = 5.2 J_{cis} = 1.5); 4.94 (д, 1 H, H(7), J_{cis} = 1.5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3, δ, м.д.): 42.8 (C(7)); 44.5 (C(5)); 52.6, 52.7, 52.9, 53.0, 53.1, 53.3 и 53.4 (7 OMe); 57.5 (C(6)); 136.9 (C(4)), 137.9 (C(2), C(3)); 139.3 (C(1)); 164.2, 164.8, 165.2, 169.9, 170.7, 170.8 и 171.4 (7 COO). Найдено (%): C, 50.03; H, 4.60. $C_{21}H_{24}O_{14}$. Вычислено (%): C, 50.40; H 4.83. Масс-спектр *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 500 (3) [M]+, 468 (14) [M – MeOH]+, 437 (70), 436 (56), 408 (35), 377 (100), 293 (25), 59 (40) [OAc]+.

Гептаметилбицикло[3.2.0]гепт-2-ен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарбоксилат (42). К перемешиваемому раствору 0.45 г (0.9 ммолей) соединения **5** в 20 мл изопропанола порциями в течение 1 ч прибавили 0.20 г (5 ммолей) боргидрида натрия и перемешивали 24 ч при 25°C. Затем смесь вылили в 30 мл насыщенного раствора хлорида аммония, экстрагировали 30 мл хлороформа и экстракт сушили безв. $MgSO_4$. После отгонки растворителя в вакууме и хроматографирования остатка на колонке с SiO_2 (элюент — бензол–AcOEt, 1:1) получили 0.38 г (84%) соединения **5** в виде бесцветных кристаллов с $T_{пл}$ 174–176°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.64, 3.70, 3.72, 3.73, 3.74, 3.76 и 3.83 (все с, по 3 H, 7 OMe); 4.08 и 4.36 (оба д, по 1 H, H(6) и H(7), J_{trans} = 10.6); 4.88 (с, 1 H, H(4)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 40.0 (C(6)); 44.5 (C(7)); 52.3, 52.4, 52.5, 52.6, 52.8, 53.1 и 53.2 (7 OMe); 56.0 (C(4)); 59.0 (C(1)); 63.4 (C(5)); 136.3 (C(3)); 142.5 (C(2)); 162.4 и 163.3 (COO при C(2) и C(3)); 168.0, 168.5, 168.7, 169.2 и 169.9 (5 COO). Найдено (%): C, 50.25; H, 4.89. $C_{21}H_{24}O_{14}$. Вычислено (%): C, 50.40; H 4.83. Масс-спектр *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 500 (1) $[M]^+$, 469 (11) $[M – OMe]^+$, 437 (19), 408 (20), 356 (38), 349 (45), 324 (100), 293 (78), 59 (24) $[OAc]^+$.

7-Метил-1,2,3,4,5,6,7-(гептаметоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (43). Метилиодид (0,57 г, 4 ммоль) добавляли к раствору ГМЦГ-К (0,54 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и кипятили с обратным холодильником до исчезновения окраски (около 24 ч). Растворитель удаляли в вакууме и остаток очищали, пропуская через слой силикагеля (около 5 мл), элюируя смесью бензол–EtOAc, 1:1), с получением соединения 8 (0,475 г, 93%) в виде бесцветного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 145–146°C; ν (cm^{-1}) 1756, 1740 и 1724 (C=O), 1620

(C=C), 1460, 1440; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.67 (с, 3H, CH_3), 3.61 (с, 3H, OCH_3), 3.74, 3.79 и 3.83 (все с, 3×6H, 6 OCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 19.7 (CH_3) 48.8 (C), 52.8, 53.1, 53.1 (3×2 OCH_3), 53.7 (OCH_3), 128.2, 135.9, 141.9 (3×2 C), 164.2, 164.5, 164.9 (3×2 CO), 170.4 (CO); EI-MS *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 453 [$(M–CO_2CH_3)^+$, 3], 59 [100]. Anal. calcd for $C_{22}H_{24}O_{14}$: C, 51.57; H, 4.72. Found C, 51.33; H 4.79.

1,2,3,4,8,9,10-Гепта(метоксикарбонил)тетрацикло[4.4.0.02.4.03.8]дек-9-ен (44). К раствору ГМЦГ-К (0,54 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли аллилбромид (0,73 г, 6 ммоль) и кипятили реакционную смесь до исчезновения окраски (около 30 ч). Растворитель удаляли в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (бензол–EtOAc, 1:1) с получением соединения 9 (0.538 г, 65%) в виде бесцветных кристаллов. $T_{пл}$ 182–183°C; ν (cm^{-1}) 1748 and 1736 (C=O), 1616 (C=C), 1453, 1436; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.61 (дд, 1H, H(7a), ^2J = 12.5, ^3J = 8.0), 2.10 (д, 1H, H(7b), ^2J = 12.5), 2.14 (д, 1H, H(5a), ^2J = 12.5), 2.46 (дд, 1H, H(5b), ^2J = 12.5, ^3J = 5.0), 2.70 (дд, 1H, H(6), ^3J = 8.0, ^3J = 5.0), 3.62 (с, 3H, CO_2CH_3 при C(3)), 3.69 (с, 3H, CO_2CH_3 при C(2)), 3.70 (с, 3H, CO_2CH_3 при C(8)), 3.73 (с, 6H, 2 CO_2CH_3 при C(1) and C(4)), 3.74 (с, 6H, 2 CO_2CH_3 при C(9) и C(10)); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 35.5 (C(6)) 36.4 (C(5)), 39.3 (C(7)), 45.4 (C(4)), 46.4 (C(3)), 51.4 (C(2)), 52.46, 52.52, 52.81, 52.85, 52.98 (7 OCH_3), 53.8 (C(8)), 60.2 (C(1)), 135.2 (C(10)), 146.7 (C(9)), 163.9 и 165.9 (2 COO при C(9) и C(10)), 165.5 (COO, C(2)), 165.9 (COO, C(3)), 167.0 (COO, C(4)), 169.7 (COO, C(8)), 170.2 (COO, C(1)); EI-MS *m/z* ($I_{отн}$ (%)):539 [M^+, 6], 507 [$(M–OCH_3)^+$, 18], 447 [$(M–COOCH_3)^+$, 7], 59 [100]. Вычислено для $C_{24}H_{26}O_{14}$: C, 53.54; H, 4.87. Найдено C, 53.36; H 5.12.

Идентификация 7-аллил-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)бицикло-[4.1.0]-гепта-2,4-диена (45) и его трансформация в соединение 44. Аллилбромид (0,36 г, 3 ммоль) добавляли к раствору ГМЦГ-К (0,27 г, 0,5 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) и реакционную смесь перемешивали в течение 120 часов при 30°C. В этих условиях конверсия ГМЦГ-К составляет примерно 12–15%. Затем растворитель удаляли в вакууме и остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (бензол–EtOAc, 1:1). По данным спектра ЯМР ^{1}H выделена смесь соединения **45** и ГМЦГ в соотношении 1,6:1 в виде бесцветного масла. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.05 (д, 2H, CH_2, J = 7.0), 3.80, 3.84, 3.89 (все с, 3×6H, 6 OCH_3) 3.81 (с, 3H, OCH_3), 5.00–5.19 (м, 2H, =CH_2), 5.71–5.96 (м, 1H, =CH); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 30.5

(C(1) и C(6)) 36.1 (CH_2), 39.4 (C(7)), 52.6, 52.9, 53.6 (3×2 OCH_3), 53.4 (OCH_3), 119.2 (=CH_2), 119.6 (C(2) и C(5)), 128.4 (C(3) и C(4)), 132.4 (=CH), 164.5, 165.1, 167.7 (3×2 COO), 165.2 (COO). Затем полученную смесь кипятили в ацетонитриле в течение 24 ч и, по данным спектра ЯМР ^{1}H, соединение **44** полностью трансформировалось в тетрациклодецен **43**.

2,3,4,5,6,7,8-Гепта(метоксикарбонил)пентацикло[7.5.0.0$^{2.4}$.0$^{3.8}$.0$^{5.14}$]-тетрадека-7,10,12-триен (49). Тетрафторборат тропилия (0,18 г, 1,00 ммоль) добавляли к раствору соединения ГМЦГ-К (0,54 г, 1,00 ммоль) в ацетонитриле и смесь перемешивали 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляли 200 мл воды и смесь экстрагировали CH_2Cl_2 (2×50 мл). Органический слой сушили над безводным $MgSO_4$ и все летучие вещества выпаривали при пониженном давлении. Очистка полученного остатка хроматографией на колонке с силикагелем ($CHCl_3$/этилацетат = 4:1, по объему) дала 6 в виде бесцветных кристаллов (0,48 г, 81,0%). $T_{пл}$ 208–209 °C. R_f ($CHCl_3$/ethyl acetate = 4:1) 0.56; ν_{max}(liquid film) 3446, 2957, 1770, 1740, 1437, 1293, 1268, 1252, 1223, 1117 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 3.19 (т, 1H, ^3J = 6.0 Hz, H(1)), 3.71, 3.72, 3.73 (все с, 3 × 6H, 6 OCH_3), 3.81 (с, 3H, OCH_3), 3.91 (дд, 2H, ^3J = 6.0 и 6.2 Hz, H(9,14)), 5.67–5.78 (м, 2H, H(10,13)), 5.88–5.98 (м, 2H, H(11,12)); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 50.2 (C(1)), 52.3 (2 OCH_3), 52.7 (4 OCH_3), 52.8 (OCH_3), 55.5 (C(2)), 56.9 (C(3,4)), 58.6 (C(9,14)), 61.2 (C(5,8)), 127.4 (C(10,13)), 127.9 (C(11,12)), 139.1 (C(6,7)), 165.3 (2 COO), 166.0 (2 COO), 166.9 (COO), 169.5 (2 COO). Вычислено для $C_{28}H_{28}O_{14}$: C, 57.14, H, 4.80. Найдено: C, 57.10; H 4.86.

Образование и идентификация of 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)-7-(1´-циклогептатриенил)бицикло[4.1.0]гепта-2,4-диенов (*экзо*- и *ендо*-47). Соединения ГМЦГ-К (52,0 мг, 0,10 ммоль) и тетрафторборат тропилия (18,0 мг, 0,10 ммоль) растворяли в ацетонитриле-d_3 при –30°C в ампуле ЯМР. Записанные после этого спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C показали сигналы, соответствующие ***экзо*-47**: ^{1}H ЯМР (CD_3CN, –25°C) δ 1.58 (уш. т, 1H, 3J = 5.5 Hz, H(1´)), 3.67 (с, 6H, 2 OCH_3), 3.72 (с, 9H, 3 OCH_3), 3.77 (с, 6H, 2 OCH_3), 5.40 (уш. дд, 2H, 3J = 5.5 и 9.1 Hz, H(2´), H(7´)), 6.10–6.18 (м, 2H, H(3´), H(6´)), 6.53 (уш. дд, 2H, J = 2.9 и 3.2 Hz, H(4´), H(5´)); ^{13}C NMR (CD_3CN, –25 °C): δ 36.7 (C(1´)), 49.1 (C(7)), 51.3 (C(1), C(6)), 53.2 (OCH_3), 53.5 (2 OCH_3), 53.6 (4 OCH_3), 123.7 (C(2´), C(7´)), 125.6 (C(3´), C(6´)), 130.7 (C(4´), C(5´)), 130.8 (C(2), C(5)), 133.2 (C(3), C(4)), 164.8, 165.1 и 165.6 (3 × 2 COO),

168.4 (COO). Затем образец помещали в холодильник при температуре –20°C на 24 часа. После этого спектры записывали еще раз. Теперь основные сигналы соответствовали ***эндо*-47** изомеру: ^{1}H NMR (CD_3CN, –25°C): δ 2.32 (уш. т, 1H, ^3J = 5.7 Hz, H(1′)), 3.60 (с, 3H, OCH_3), 3.62, 3.75, 3.80 (все с, 3 × 6H, 6 OCH_3), 5.50 (дд, 2H, ^3J = 5.7 и 9.4 Hz, H(2′), H(7′)), 6.23–6.31 (м, 2H, H(3′), H(6′)), 6.78 (уш. дд, 2H, J = 2.9 и 3.2 Hz, H(4′), H(5′)). ^{13}C NMR (CD_3CN, –25°C): δ 41.0 (C(1′)), 50.8 (C(7)), 53.0, 53.7, 53.8 (3 × 2 OCH_3), 53.3 (C(1), C(6)), 53.9 (OCH_3), 120.6 (C(2′), C(7′)), 125.1 (C(3′), C(6′)), 130.3 (C(2), C(5)), 131.1 (C(4′), C(5′)), 134.5 (C(3), C(4)), 164.3, 164.8 и 165.1 (3 × 2 COO), 167.9 (COO).

Гексаметилметиленциклогептатриен (51). Соединения ГМЦГ-К (53 мг, 0,1 ммоль) и **50** (28 мг, 0,1 ммоль) растворяли в ацетонитриле-d_3 (0,5 мл) при 20°C в ампуле ЯМР. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C, зарегистрированные после этого, показали сигналы, соответствующие ГМЦГ и **51**. Растворитель выпаривали при пониженном давлении, а остаток очищали флэш-хроматографией на силикагеле (элюент - циклогексан), получая **51** в виде бесцветного масла (16,5 мг, 88%). R_f (циклогексан) 0.83; ν_{max}(liquid film) 3600–3100, 2988, 2928, 1722, 1448, 1381, 1358, 1209, 1117 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.77, 1.85, 1.95 (все с, 3 × 6H, 6 CH_3), 4.80 (с, 2H, =CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 17.3, 18.0, 21.2 (3 × 2 CH_3), 110.2 (=CH_2), 129.2, 132.5, 133.5, 154.9 (4 C). MS (*m/z*, %): 188 (90, M^+), 173 (100, M^+–CH_3), 158 (48), 134 (50), 119 (91). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{14}H_{20}$ 189.1638 $[M + H]^+$, найдено 189.1637 $[M + H]^+$.

4,5,6,7,8,9,10,13,14-Нона(метоксикарбонил)гексацикло-[10.2.2.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,6}.0^{5,10}]гексадеко-8,13,15-триен (52). Смесь соединения **47** (0,50 г, 0,85 ммоль) и 0,36 г (2,55 ммоль) диметилацетилендикарбоксилата в о-дихлорбензоле (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем летучие вещества отогнали при пониженном давлении и полученный остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: $CHCl_3$/этилацетат = 4:1, по объему) с получением **52** в виде бесцветных кристаллов (0,55 г, 88%), $T_{пл}$ 225–227 °C. R_f ($CHCl_3$/ethyl acetate = 4:1) 0.46; ν_{max}(KBr) 3600–3300, 2957, 1767, 1753, 1722, 1432, 1280, 1253, 1211, 1145 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 3.23 (т, 2H, ^3J = 7.0 Hz, H(2) и H(11)), 3.42 (т, 1H, ^3J = 6.7 Hz, H(3)), 3.69 (с, 12H, 4 OCH_3), 3.75 (с, 6H, 2 OCH_3), 3.76 (с, 3H, OCH_3), 3.81 (с, 6H, 2 OCH_3), 3.82–3.88 (м, 2H, H(1) и H(12)), 6.29 (дд, 2H, J = 3.6 and 4.4 Hz, 2 =CH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 39.4 (2 CH), 45.4

(2 CH), 51.9 (2 C), 52.5, 52.6, 52.7, 52.9 (4 2 × OCH_3), 53.0 (OCH_3), 56.0 (CH), 59.5 (C), 61.2 (2 C), 131.4 (2 =CH), 138.8 (2 C) 143.8 (C), 165.3, 166.4, 166.5 (3 × 2 COO), 166.6 (COO), 169.9 (2 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{34}H_{34}O_{18}$ 753.1643 $[M + Na]^+$, найдено 753.1629 $[M + Na]^+$.

4,5,6,7,8,11,12,15,16-Нона(метоксикарбонил)октацикло-[7.7.0.0^{2,7}.0^{3,13}.0^{4,6}.0^{5,12}.0$^{8.11}$.0$^{10.14}$]гексадек-15-ен (53). Раствор соединения **52** (0,10 г, 0,14 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) облучали УФ-лампой высокого давления с кварцевым фильтром в течение 8 ч и растворитель упаривали при пониженном давлении. Соединение **53** (100%) получено в виде бесцветных кристаллов. $T_{пл}$ 144–145°C. ν_{max}(KBr) 3600–3200, 2956, 1742, 1439, 1262, 1226 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 2.71 (т, 1H, ^3J = 7.6 Hz, H(3)), 3.37 (дд, 2H, J = 3.1 и 5.6 Hz, 2 CH), 3.52–3.59 (м, 2H, 2 CH), 3.63–3.72 (м, 2H, 2 CH), 3.67, 3.70, 3.71 (все с, 3 × 6H, 6 OCH_3), 3.75 (с, 3H, OCH_3), 3.79 (с, 6H, 2 OCH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 37.3 (2 CH), 44.9 (2 CH), 46.1 (C(3)), 48.2 (2 C), 52.4 (2 OCH_3), 52.5 (4 OCH_3), 52.7 (OCH_3), 53.0 (OCH_3), 58.3 (2 C), 59.1 (C), 62.5 (2 CH), 64.1 (2 C), 135.8 (2 C), 165.7 (2 COO), 166.7 (2 COO), 166.8 (COO), 171.0 (2 COO), 171.5 (2 COO); HRMS (ESI) Вычислено для $C_{34}H_{34}O_{18}$ 753.1643 $[M + Na]^+$, найдено 753.1625 $[M + Na]^+$.

4,5,6,7,8,9,10-Гепта(метоксикарбонил)-14,16-диоксо-15-азагептацикло-[10.5.2.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{4,6}.0^{5,10}.0$^{13.17}$]нонадека-8,18-диен (54). Смесь соединения **47** (118 мг, 0,2 ммоль) и 40 мг малеимида (0,4 ммоль) в о-дихлорбензоле (4 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем летучие вещества упаривали при пониженном давлении и полученный остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: $CHCl_3$/этилацетат = 4:1, по объему) с получением соединения **54** в виде бесцветных кристаллов (104 мг, 76%). $T_{пл}$ 225–227°C. R_f ($CHCl_3$/ethyl acetate = 4:1) 0.40; ν_{max}(KBr) 3600–3300, 2953, 1750, 1720, 1701, 1438, 1288, 1261, 1219 cm^{-1}; ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 3.05–3.18 (м, 4H, 4 CH), 3.28 (уш.с, 2H, 2 CH), 3.49 (т, 1H, CH, ^3J = 6.1 Hz), 3.56, 3.63, 3.66 (все с, 3 × 6H, 6 OCH_3), 3.68 (с, 3H, OCH_3), 5.81 (дд, 2H, 2 =CH, ^3J = 3.1 и 4.8 Hz), 11.17 (с, 1H, NH). ^{13}C NMR (DMSO-d_6): δ 33.8 (2 CH), 45.9 (2 CH), 49.4 (2 CH), 51.7, 51.8, 52.3 (3 × 2 OCH_3), 52.0 (OCH_3), 52.7 (2 C), 54.6 (CH), 58.1 (C), 60.3 (2 C), 128.2 (2 =CH), 137.6 (2 C) 164.0, 165.3, 168.9 (3 × 2 COO), 165.7 (COO), 178.8 (CON). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{32}H_{31}NO_{16}$ 708.1535 $[M + Na]^+$, найдено 708.1517 $[M + Na]^+$.

Гептаметил 3,4,5-трифенилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,7,9-триен-1,2,6,7,8,9,10-гептакарбоксилат (56). К раствору ГМЦГ-К (300 мг, 0,56 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли тетрафторборат трифенилциклопропенилия **55** (198 мг, 0,56 ммоль) и смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Все летучие вещества упаривали при пониженном давлении и полученный остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: циклогексан/этилацетат = 1:1, по объему) с получением **56** в виде бесцветных кристаллов (0,230 г, 54%). $T_{пл}$ 104–105°C (разл.). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 3.16, 3.22, 3.49, 3.60, 3.64, 3.79, 3.84 (все с, 7 × 3H, 7OCH_3), 7.15–7.70 (м, 15H, 3Ph). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 51.9, 52.0, 52.3, 52.4, 52.6 (5OCH_3), 52.8 (2OCH_3), 62.7, 65.7, 68.3, 70.1 (4C), 127.4, 127.6, 127.9, 128.1, 129.7, 130.2 (15CH, все HC_{Ph}), 132.8, 134.1, 135.1 (3C, все C_{Ph}), 142.5, 143.1, 143.5, 144.8, 145.5, 146.8 (6C, все =C), 163.2, 164.1, 164.9, 166.2, 167.1, 168.3, 169.3 (7COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{42}H_{36}O_{14}$ 765.2178$[M+H]^+$, найдено 765.2146 $[M+H]^+$.

Гептаметил 13-тиапентацикло[7.3.1.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,11}]тридека-6,11-диен-2,3,4,5,6,7,8-гептакарбоксилат (58). К раствору ГМЦГ-К (199 мг, 0,37 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли тетрафторборат тиопирилия **57** (68,0 мг, 0,37 ммоль) и смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Неорганический осадок отфильтровывали и растворитель упаривали при пониженном давлении, получая **58** в виде бесцветного масла (0,215 г, 98%). ν_{max}(KBr) 1745, 1630, 1435, 1279, 1243, 1152, 1119 cm^{-1}; ^{1}H NMR (CD_3CN): δ 3.54, 3.55, 3.66, 3.67, 3.71, 3.72, 3.75 (все с, 7×3H, 7OCH_3), 3.65–3.72, 4.05–4.10, 4.35–4.45 (все м, 3×1H, 3CH), 6.20–6.30 и 6.90–7.00 (все м, 2×1H, HC=CH). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 45.2 (C), 46.1, 48.1 (2CH), 53.1 (3OCH_3), 53.4 (3OCH_3), 53.8 (OCH_3), 53.9 (C), 56.7 (CH), 59.5, 61.0, 64.4 (3C), 128.3 и 137.4 (HC=CH), 132.1 и 137.9 (C=C), 165.5, 167.3, 167.4, 167.9, 168.1, 169.6, 170.7 (7COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}O_{14}S$ 617.0935 $[M+Na]^+$, найдено 617.0920 $[M+Na]^+$.

Гептаметил 13-тиапентацикло[6.5.0.0^{4,12}.0^{5,10}.0^{9,11}]тридека-2,6-диен-5,6,7,8,9,10,11-гептакарбоксилат (59). Раствор соединения **58** (101 мг, 0,17 ммоль) в CH_3CN (1 мл) хранили на дневном свете при комнатной температуре в течение 10 дней. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении и полученный остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: циклогексан/этилацетат = 1:2 по объему), получая **59** в виде бесцветных кристаллов

(58,0 мг, 58%). $T_{пл}$ 170–171°C. ν_{max}(KBr) 1759, 1630, 1436, 1260, 1224, 1111 cm^{-1}; ^{1}H NMR (CD_3CN): δ 3.55, 3.58, 3.63, 3.65, 3.68, 3.69, 3.77 (все с, 7×3H, 7OCH_3), 3.96 (дд, 1H, CH, J = 10.0 и 8.4 Hz), 4.70–4.77 (м, 2H, 2CH), 5.48 (т, 1H, =CH, J = 8.5 Hz), 6.84 (т, 1H, =CH, J = 8.5 Hz). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 40.5, 45.5 (2CH), 49.6, 51.5, 51.8 (3C), 52.7, 52.8, 53.1, 53.3, 53.5, 53.6, 53.9 (7OMe), 54.6 (CH), 65.1, 78.8 (2C), 127.7 и 142.2 (HC=CH)), 139.0 и 144.5 (C=C), 167.0 (2COO), 166.9, 167.4, 169.6, 170.8, 171.9 (5COO). HRMS (ESI) Вычислено $C_{26}H_{26}O_{14}S$ 617.0935 $[M+Na]^+$, найдено 617.0941 $[M+Na]^+$.

Гептаметил 13-тиагептацикло[6.5.0.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{4,12}.0^{5,10}.0^{9,11}]тридекан-5,6,7,8,9,10,11-гептакарбоксилат (60). Раствор **59** (125 мг, 0,20 ммоль) в CH_3CN (1 мл) облучали ртутной лампой низкого давления мощностью 8 Вт при комнатной температуре в течение 5,5 часов. Все летучие вещества упаривали при пониженном давлении. Очистка полученного остатка хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: циклогексан/этилацетат = 1:3 по объему) дала **60** в виде бесцветного масла (90 мг, 72%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 3.03 (дд, 1H, CH, J = 8.5 и 9.6 Hz), 3.21 (т, 1H, CH, J = 8.5 Hz), 3.51 (дд, 1H, CH, J = 9.6 и 12.7 Hz), 3.62, 3.65, 3.67, 3.68, 3.71, 3.77, 3.80 (все с, 7 × 3H, 7OCH_3), 4.50 (дд, 1H, CH, J = 1.5 и 12.7 Hz), 4.96 (дд, 1H, CH, J = 1.5 и 9.6 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 27.5, 33.2, 33.9, 34.8 (4CH), 34.9 (C), 39.1, 42.4, 46.8, 47.0, 49.2 (5C), 41.1 (CH), 52.2, 52.9 (2OCH_3), 52.6 (3OCH_3), 53.4, 53.6 (2OCH_3), 61.2 (C), 166.4, 166.8, 166.9, 169.8, 170.0, 170.9, 171.2 (7COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}O_{14}S$ 617.0935 $[M+Na]^+$, найдено 617.0939 $[M+Na]^+$.

Гептаметил 13-оксапентацикло[7.3.1.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,11}]тридека-6,11-диен-2,3,4,5,6,7,8-гептакарбоксилат (62). К раствору ГМЦГ-К (300 мг, 0,56 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) в сухом Ar при –30 °C добавляли тетрафторборат пирилия **61** (101 мг, 0,62 ммоль) и перемешивали 2 ч при отогревании до комнатной температуры. Неорганический осадок отфильтровывали и растворитель упаривали при пониженном давлении. Очистка полученного остатка хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: циклогексан/этилацетат = 1:1 по объему) дала **62** в виде бесцветного масла (115 мг, 36%) и ГМЦГ (114 мг, 50%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 3.60, 3.66 (оба с, 2 × 3H, 2OCH_3), 3.76, 3.79 (оба с, 2 × 6H, 4OCH_3), 3.83 (с, 3H, OCH_3), 3.95 (д, 1H, CH, J = 5.4 Hz), 4.10 (д, 1H, CH, J = 7.0 Hz), 4.74 (д, 1H, CH, J = 5.4 Hz), 6.65–6.77 (м, 2H, HC=CH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 46.3 (C), 52.6, 52.7, 52.9,

53.0, 53.1, 53.2, 53.3 (7OCH_3), 55.8 (CH), 56.2, 60.1, 60.4, 65.8 (4C), 71.9, 75.8 (2CH), 129.5 и 135.3 (C=C), 130.4 и 136.0 (HC=CH), 165.0, 166.4, 166.9, 167.1, 167.2, 167.7, 170.4 (7COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}O_{15}$ 579.1344 $[M+H]^+$, найдено 579.1341 $[M+H]^+$.

Гептаметил 13-оксапентацикло[6.5.0.0^{4,12}.0^{5,10}.0^{9,11}]тридека-2,6-диен-5,6,7,8,9,10,11-гептакарбоксилат (44). Раствор **62** (115 мг, 0,175 ммоль) в CH_3CN (2 мл) хранили на дневном свете при комнатной температуре в течение 2 суток. Все летучие вещества упаривали при пониженном давлении. Очистка полученного остатка хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: циклогексан/этилацетат = 1:1 по объему, затем этилацетат) дала **64** в виде бесцветного масла (105 мг, 91%). ν_{max}(KBr) 2954, 1753, 1436, 1254, 1234, 1217 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 3.66, 3.68, 3.71, 3.74, 3.76, 3.77, 3.83 (все с, 7 × 3H, 7OCH_3), 5.36 (д, 1H, CH, J = 8.4 Hz), 5.48 (д, 1H, CH, J = 6.5 Hz), 5.70 (дд, 1H, =CH, J = 8.5 и 7.5 Hz), 6.56–6.66 (ддд, 1H, =CH, J = 8.5, 6.5 и 1.3 Hz). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 42.4, 45.7, 48.0 49.8 (4C), 52.1 (CH), 52.6, 52.8, 53.0, 53.2, 53.3 (5OCH_3), 53.4 (2OCH_3), 65.8, (C), 72.1, 76.1 (2CH), 125.1 и 139.3 (HC=CH); 138.5 и 141.7 (C=C); 166.0 (COO), 166.2 (2COO), 166.5, 166.8, 170.2, 170.4 (7COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}O_{15}$ 579.1344 $[M+H]^+$, найдено 579.1339 $[M+H]^+$.

Гептаметил 1-арил-3a,7a-дигидро-1H-индазол-3,3a,4,5,6,7,7a-гептакарбоксилаты (68a–c). Общая методика.

К раствору концентрированной серной кислоты (0,42 мл) и примерно 250 мг воды добавляли ариламин (4 ммоль) при температуре 0–5°C и смесь перемешивали 20 мин. Охлажденный раствор $NaNO_2$ (0,29 г, 4,2 ммоль) в 0,7 мл H_2O добавляли по каплям, поддерживая температуру реакции примерно на уровне 2°C, и смесь перемешивали в течение 20 минут. К полученной соли диазония небольшими порциями добавляли $NaHCO_3$ до pH~6, после чего добавляли метиленхлорид (2 мл) и ГМЦГ-К (1,07 г, 2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 часа при 2–5°C, давали нагреться до 20°C, добавляли 2 мл метиленхлорида и 1 мл воды для облегчения разделения, органический слой промывали водой (2x3 мл). , сушили над безводным $MgSO_4$ и твердый остаток после удаления растворителя кристаллизовали из смеси AcOEt–петролейный эфир (1:1).

Гептаметил 1-п-толил-3a,7a-дигидро-1H-индазол-3,3a,4,5,6,7,7a-гептакарбоксилат (68a): 80%; желтые кристаллы, $T_{пл}$ 137–138°C; ν (cm^{-1}) 1772, 1756, 1728 и 1720 (C=O), 1552 (C=C), 1512 (C=N), 1460, 1436; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.32 (c, 3H, CH_3), 3.39, 3.58, 3.77, 3.82 and 3.91 (все c, 5×3H, 5 OCH_3), 3.81 (c, 6H, 2 OCH_3), 7.10 и 7.30 (все д, 2×2H, 4 CH, ^3J = 8.0); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 21.2 (CH_3), 52.5, 52.6, 53.1, 53.2, 53.3, 53.4 и 54.1 (7 OCH_3), 67.2 (C(3a)), 81.7 C(7a)), 124.7 и 127.0 (C(4) и C(7)), 126.7 (2 *m*-C), 128.9 (2 *o*-C), 132.8 и 135.0 (C(5) и C(6)), 137.3 (*i*-C), 137.6 (*p*-C), 138.5 (C(3)), 161.6, 163.3, 163.9, 164.6, 164.7, 165.8 и 166.2 (7 COO). Вычислено для $C_{28}H_{28}N_2O_{14}$: C, 54.55; H, 4.58; N, 4.54, найдено C, 54.13; H 4.82; N, 4.21.

Гептаметил 1-(4-метоксифенил)-3a,7a-дигидро-1H-индазол-3,3a,4,5,6,7,7a-гептакарбоксилат (68b): 79%; оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 173–174°C; ν (cm^{-1}) 1768, 1752, 1732 и 1720 (C=O), 1552 (C=C), 1512 (C=N), 1462, 1440; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.35, 3.55, 3.78, 3.80, 3.81, 3.82, 3.84 и 3.88 (все c, 8×3H, 8 OCH_3), 6.82 (д, 2H, 2 *m*-CH, *J* = 8.9), 7.37 (д, 2H, 2 *o*-CH, *J* = 8.9); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 52.5, 52.6, 53.1, 53.2, 53.3, 53.4, 54.1 и 55.4 (8 OCH_3), 67.1 (C(3a)), 81.7 (C(7a)), 113.4 (2 *m*-C), 124.6 и 127.1 (C(4) и C(7)), 128.6 (2 *o*-C), 132.4 и 134.9 (C(5) и C(6)), 134.0 (*i*-C), 137.6 (C(3)), 158.8 (*p*-C), 161.6, 163.4, 163.9, 164.7, 164.8, 165.8 и 166.2 (7 COO). Вычислено для $C_{28}H_{28}N_2O_{15}$: C, 53.17; H, 4.46; N, 4.43. Найдено C, 52.78; H 4.63; N, 4.09.

Гептаметил 1-(4-фторфенил)-3a,7a-дигидро-1H-индазол-3,3a,4,5,6,7,7a-гептакарбоксилат (68c): 76%; желтые кристаллы, $T_{пл}$ 88–89°C; ν (cm^{-1}) 1772, 1748, 1732 и 1724 (C=O), 1560 (C=C), 1508 (C=N), 1460, 1440; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.43, 3.59, 3.78, 3.80, 3.81, 3.83 и 3.88 (все c, 7×3H, 7 OCH_3), 7.01(дд, 2H, 2 *m*-CH, $J_{H,H}$ = 9.0, $J_{H,F}$ = 8.5), 7.45 (дд, 2H, 2 *o*-CH, $J_{H,H}$ = 9.0, $J_{H,F}$ = 5.0); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 52.6, 52.7, 53.1, 53.2, 53.3, 53.5 и 54.1 (7 OCH_3), 67.2 (C(3a)); 81.7 (C(7a)), 115.1 (d, *m*-C, $^2J_{H,F}$ = 22.5 Hz), 124.7 и 127.0 (C(4) и C(7)), 128.9 (d, *o*-C, $^3J_{H,F}$ = 9.0 Hz), 133.5 и 134.9 (C(5) и C(6)), 137.1 (d, *i*-C, $^4J_{H,F}$ = 3.0), 137.7 (C(3)), 161.6 (d, *p*-C, $J_{H,F}$ = 246 Hz), 161.4, 163.2, 163.9, 164.5, 164.6, 165.6 и 166.0 (7 COO); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$), δ –114.5 (тт, *J* = 8.5, *J* = 5.0). Вычислено для $C_{27}H_{25}FN_2O_{14}$: C, 52.26; H, 4.06; N, 4.51. Найдено C, 52.20; H 4.32; N, 4.19.

Гептаметил 1-циклопропил-3a,7a-дигидро-1H-индазол-3,3a,4,5,6,7,7a-гептакарбоксилат (68d). Смесь ГМЦГ (1 г, 2 ммоль) и Cs_2CO_3 (1,45 г, 7,5 ммоль) в 50 мл CH_2Cl_2 перемешивали 2 часа при 5–7°C, порциями добавляя циклопропилнитрозомочевину (0,39 г, 3 ммоль) и смесь перемешивали дополнительно в течение 3 часов. Реакционную смесь фильтровали через тонкий слой силикагеля (~0,5 мл), осадок промывали этилацетатом и удаляли растворитель в вакууме. Остаток дважды кристаллизовали из смеси бензол-петролейный эфир, получив 0.90 г **68d**: 80%; желтые кристаллы. $T_{пл}$ 189–190 °C; ν (cm^{-1}) 1760, 1746 и 1732 (C=O), 1562 (C=C), 1518 (C=N), 1455, 1440; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.56–0.66 и 0.87–1.04 (все м, 2×2H, CH_2CH_2), 3.17–3.26 (м, 1H, CH), 3.66, 3.74, 3.75, 3.77, 3.78, 3.80 и 3.84 (все с, 7×3H, 7 OCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 6.7 и 8.4 (CH_2CH_2), 31.3 (CH), 52.4, 52.8, 52.9, 53.0, 53.3, 53.5 и 53.8 (7 OCH_3), 66.8 (C(3a), 80.5 C(7a)), 125.7 и 126.5 (C(4) и C(7)), 131.3 и 133.3 (C(5) и C(6)), 136.8 (C(3a)), 161.3, 163.4, 164.6, 164.7, 164.8, 166.1 и 166.2 (7 COO); EI-MS (*m/z*, relative intensity): 507 [$(M–CO_2CH_3)^+$, 8], 395 [$C_6(CO_2CH_3)_5CO)^+$, 48], 59 [$(CO_2CH_3)^+$, 100], 41 [$C_3H_5^+$, 75]. Вычислено для $C_{24}H_{26}N_2O_{14}$: C, 50.89; H, 4.63; N, 4.95. Найдено C, 51.24; H 4.98; N, 4.64.

Термолиз 3a,7a-дигидроиндазолов (68b,c) в присутствии олефинов (общая методика). Смесь 0.4 ммоля гептаметилового эфира дигидроиндазолгептакарбоновой кислоты **68**, 4 ммолей непредельного соединения и 0.3 мл 1,4-диоксана нагревали в запаянной ампуле в атмосфере Ar при 130–140°C в течение 10 ч. Реакционную смесь анализировали с помощью ТСХ и спектров ЯМР ^{1}H. Основные продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2, используя в качестве элюента бензол–EtOAc с градиентом растворителей от 10:1 до 2:1. Во всех случаях эфир бензолгексакарбоновой кислоты элюировался позже соответствующих пиразолинов и пиразолов.

Диметиловый эфир 1-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (70c). Из 0.24 г дигидроиндазола **68c** и 0.34 г метилакрилата получили 90 мг (80%) соединения **70c**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 124–125°C (из смеси C_6H_6–AcOEt, 10:1). ИК-спектр, ν/$см^{-1}$: 2952, 1752 и 1724 (2 COO), 1564, 1512, 1440. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.34 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 18.5, ^3J = 7.0); 3.56 (д.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 18.5, ^3J = 13.5); 3.76 и 3.90 (оба с, по 3

H, 2 OMe); 4.92 (д.д, 1 H, H(5), J = 7.0 и 13.5); 7.00 (м, 2 H, H_m, $^3J_{H,H}$ = 9.5, $^3J_{H,F}$ = 8.5); 7.08 (м, 2 H, CH_o, $^3J_{H,H}$ = 9.5, $^3J_{H,F}$ = 4.5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 37.3 (C(4)); 52.4 и 53.0 (2 OMe); 62.7 (C(5)); 115.4 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 116.0 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 23.0); 138.3 (C(3)); 138.90 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.0); 158.4 (д, C_p, $J_{C,F}$ = 243); 162.4 и 170.4 (2 COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): –122.8 (т.т, ^3J = 8.5, ^4J = 4.5). Найдено (%): C, 55.74; H, 4.60; N, 10.08; F, 6.74. $C_{13}H_{13}FN_2O_4$. Вычислено (%): C, 55.71; H, 4.68; N, 10.00; F, 6.78. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 280 $[M]^+$ (73), 249 $[M – OMe]^+$ (17), 221 $[M – CO_2Me]^+$ (65), 189 (100), 177 (54), 135 (45), 122 (75), 109 (62), 95 (85), 75 (75), 59 (45).

Диметиловые эфиры 1-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (70b) и 1-(4-метоксифенил)-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (71b). Из 0.25 г дигидроиндазола **68b** и 0.34 г метилакрилата получили 91 мг (~78%) неразделимой в данных условиях смеси пиразолина **70b** и пиразола **71b** (соотношение ~6:1 по спектру ЯМР ^1H) в виде слегка желтоватых легкоплавких кристаллов, т.пл. 25–28°C. Соединение **70b**. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 3.31 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 18.5, ^3J = 7.0); 3.53 (д.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 18.5, ^3J = 13.5); 3.73, 3.77 и 3.87 (все с, по 3 H, 3 OMe); 4.92 (д.д, 1 H, H(5), J = 7.0 и 13.5); 6.85 и 7.08 (оба д, по 2 H, H_o и H_m, ^3J = 9.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 37.1 (C(4)); 52.3, 52.9 (2 COOMe); 55.6 (OMe); 62.94 (C(5)); 114.6 и 115.5 (C_o и C_m); 136.4 (C(3)); 137.1 (C_{ipso}); 155.12 (C_p); 162.6 и 170.7 (2 COO). Хромато-масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 292 $[M]^+$ (78), 233 $[M – CO_2Me]^+$ (80), 201 (100), 189 (36), 174 (58), 134 (40), 107 (35). Соединение **71b** см. лит. [131], спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 52.3, 53.5 и 55.5 (3 OMe); 113.8 (C_m)); 114.7 (C(5)); 115.6 (C(4)); 127.4 (C_o); 131.6 (C_{ipso}); 144.7 (C(3)); 157.5 (C_p); 161.8 и 162.2 (2 COO).

Метиловые эфиры 1-(4-метоксифенил)-1,3a,4,5,6,6a-гексагидроциклопента[c]пиразол-3-карбоновой кислоты (72) и 1-(4-метоксифенил)-1,4,5,6-тетрагидроциклопента[c]пиразол-3-карбоновой кислоты (73). Из 0.25 г дигидроиндазола **68b** и 0.27 г циклопентена получили 76 мг (70%) пиразолина **72** и 11 мг (10%) пиразола **73**. Соединение **72**, кристаллы лимонного цвета, $T_{пл}$ 90–91°C (из смеси гексан–C_6H_6, 5 : 1). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., J/Гц): 1.40 и 1.20 (оба м, по 1 H, H_2C(5)); 1.82–2.14 (м, 4 H, 2 CH_2); 3.77 и 3.85 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 3.93 и 4.78 (оба м, по 1 H, H(3a) и H(6a)); 6.84 и 7.13 (оба м, по 2 H, H_o и H_m, ^3J = 8.9).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 24.4 (C(5)); 33.2 и 34.4 (C(4) и C(6)); 49.4 (C(3a)); 51.9 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 67.2 (C(6a)); 114.5 и 115.4 (C_o и C_m); 135.9 (C_{ipso}); 140.1 (C(3)); 154.6 (C_p); 163.5 (COO). Найдено (%): C, 65.56; H, 5.76; N, 10.18. $C_{15}H_{18}N_2O_3$. Вычислено (%): C, 65.68; H, 6.61; N, 10.21. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 274 $[M]^+$ (100), 259 $[M – Me]^+$ (20), 243 $[M – OMe]^+$ (6), 215 $[M – CO_2Me]^+$(40). Соединение **73**, желтоватая воскообразная масса. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 2.65 (м, 2 H, H_2C(5)); 2.86 и 2.96 (оба уш.т, по 2 H, 2 CH_2, ^3J = 7.3); 3.84 и 3.93 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 6.95 (м, 2 H, 2 H_m, ^3J = 8.9); 7.59 (м, 2 H, 2 H_o, ^3J = 8.9). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 19.5 и 23.9 (C(4) и C(6)); 30.9 (C(5)); 52.0 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 114.5 (C_m); 121.9 (C_o); 131.3 (C(3a)); 132.2 (C_{ipso}); 132.4 (C(3)); 150.1 (C(6a)); 158.6 (C_p); 163.6 (COO). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 272 $[M]^+$ (100), 257 $[M – Me]^+$ (20), 241 $[M – OMe]^+$ (20), 229 (20), 213 $[M – CO_2Me]^+$(32).

Метиловые эфиры 5-циклопропил-1-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (74c) и 5-циклопропил-1-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (75c). Из 0.24 г дигидроиндазола **68c** и 0.27 г винилциклопропана получили 53 мг (~50%) пиразолина **74c** и 23 мг (22%) пиразола **75c**, каждый из которых обогащен основным веществом на 93–95%. Соединение **74c**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.26, 0.41, 0.52 и 0.65 (все м, по 1 H, CH_2CH_2); 1.07 (м, 1 H, CH в *c*-C_3H_5); 3.03 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 17.9, ^3J = 6.0); 3.31 (д.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 17.9, ^3J = 12.0); 3.90 (с, 3 H, OMe); 4.09 (д.д.д, 1 H, H(5), ^3J = 6.0, 7.9 и 12.0); 7.00 (м, 2 H, H_m, $^3J_{H,H}$ = 9.1, $^3J_{H,F}$ = 8.6); 7.24 (м, 2 H, H_o, $^3J_{H,H}$ = 9.1, $^4J_{H,F}$ = 4.5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.9 и 6.3 (CH_2CH_2); 15.3 (CH в *c*-C_3H_5); 37.9 (C(4)); 52.2 (OMe); 66.2 (C(5)); 115.7 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.5); 117.8 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 137.8 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.2); 138.5 (C(3)); 160.0 (COO); 160.1 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 242). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –122.8 (т.т, ^3J = 8.6, ^4J = 4.5). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2958, 1700 (COO), 1508. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 262 $[M]^+$ (10), 221 (5), 189 (16), 177 (10), 122 (12), 109 (100). Соединение **75c**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.81 и 1.01 (оба м, по 2 H, CH_2CH_2); 1.74 (т.т, 1 H, CH в *c*-C_3H_5, $J_{цис}$ = 8.5, $J_{транс}$ = 5.2); 3.95 (с, 3 H, OMe); 6.50 (с, 1 H, H(4)); 7.18 (д.д, 2 H, H_m, $^3J_{H,H}$ = 9.0, $^3J_{H,F}$ = 8.3); 7.60 (д.д, 2 H, H_o, $^3J_{H,H}$ = 9.0, $^4J_{H,F}$ = 4.8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 7.5 (CH в *c*-C_3H_5); 9.1 (CH_2CH_2); 52.1 (OMe); 105.3 (C(4)); 116.1 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.7); 127.3 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.3); 135.6 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.2); 143.6

(C(3)); 147.9 (C(3)); 162.4 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 248); 162.9 (COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –113.3 (т.т, ^3J = 8.3, ^4J = 4.8). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2958, 1724 (COO), 1516. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 260 $[M]^+$ (10), 229 $[M – OMe]^+$ (90), 213 (10), 201 $[M – COOMe]^+$ (12), 161 (12), 134 (15), 105 (50), 95 (100).

Метиловые эфиры 5-циклопропил-1-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (74b) и 5-циклопропил-1(4-метоксифенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (75b). Из 0.25 г дигидроиндазола **68b** и 0.27 г винилциклопропана получили 53 мг (48%) пиразолина **74b** и 26 мг (24%) пиразола **75b**. Соединение **74b**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 112–113°C (из смеси C_6H_6–AcOEt, 10 : 1). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.24, 0.38, 0.50 и 0.62 (все м, по 1 H, CH_2CH_2); 1.07 (м, 1 H, CH в *c*-C_3H_5); 3.01 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 18.0, ^3J = 6.1); 3.29 (д.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 18.0, ^3J = 12.0); 3.80 и 3.87 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 4.06 (д.д.д, 1H, H(5), ^3J = 6.1, 8.0 и 12.0); 6.86 (м, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.23 (м, 2 H, H_o, ^3J = 9.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.8 и 6.3 (CH_2CH_2); 15.2 (CH в *c*-C_3H_5); 37.5 (C(4)); 52.1 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 66.8 (C(5)); 114.3 (C_m); 118.3 (C_o); 137.0 (C(3)); 137.4 (C_{ipso}); 155.2 (C_p); 163.6 (COO). Найдено (%): C, 65.31; H, 6.50; N, 10.01.$C_{15}H_{18}N_2O_3$. Вычислено (%): C, 65.68; H, 6.61; N, 10.21. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 274 $[M]^+$ (100), 259 $[M – Me]^+$ (10), 243 $[M – OMe]^+$ (8), 233 (15), 215 $[M – CO_2Me]^+$ (5), 201 (50), 189 (12), 174 (20), 160 (15), 146 (17), 134 (20), 122 (90). Соединение **75b**: Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.78 и 0.98 (оба м, по 2 H, CH_2CH_2); 1.73 (т.т, 1 H, CH в *c*-C_3H_5, $J_{цис}$ = 8.5, $J_{транс}$ = 5.1); 3.87 и 3.91 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 6.98 (м, 2 H, H_m, ^3J = 8.9); 7.50 (м, 2 H, H_o, ^3J = 8.9). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.6 (CH в *c*-C_3H_5); 9.0 (CH_2CH_2); 52.1 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 104.9 (C(4)); 114.2 (C_m); 126.9 (C_o); 132.6 (C_{ipso}); 143.2 (C(3)); 147.9 (C(5)); 159.7 (C_p); 163.4 (COO). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 272 $[M]^+$ (100), 257 $[M – Me]^+$ (20), 241 $[M – OMe]^+$ (35), 225 (45), 213 $[M – CO_2Me]^+$ (25), 197 (22), 121 (33), 108 (25), 92 (37).

Метиловые эфиры 5-этокси-1-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (76) и 1-(4-фторфенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (77). Из 0.24 г (0.4 ммоля) дигидроиндазола **68c** и 1.73 г (24 ммоля) винилэтилового эфира после разделения с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 (элюент — бензол–EtOAc, 8 : 1) получили 30 мг смеси **76** и **77** (мольное

соотношение 1:0.7) и 41 мг пиразола **77**, суммарный выход которого составляет ~60%. Соединение **76**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.12 (т, 3 H, Me, ^3J = 7.0); 3.18–3.39 (м, 4 H, $H_2C(4)$ и OCH_2); 3.89 (с, 3 H, OMe); 5.83 (д.д, 1 H, H(5), ^3J = 3.5 и 8.7); 7.01 (м, 2 H, H_m, $^3J_{H,H}$ = 8.9, $^3J_{H,F}$ = 8.2); 7.30 (м, 2 H, H_o, $^3J_{H,H}$ = 8.9, $^4J_{H,F}$ = 4.8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 15.0 (Me); 37.0 (C(4)); 52.3 (OMe); 59.1 (OCH_2); 88.8 (C(5)); 115.8 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.5); 116.2 (C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 138.0 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.3); 139.0 (C(3)); 147.9 (C(3); 158.1 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 243); 162.7 (COO). Хромато-масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 266 $[M]^+$ (50), 235 $[M – OMe]^+$ (10), 221 $[M – OEt]^+$ (70), 190 (60), 177 (30), 109 (100). Соединение **77**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 101–102°C (из C_6H_6). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.99 (с, 3 H, OMe); 5.83 (д.д, 1 H, H(5), ^3J = 3.5 и 8.7); 7.00 (д, 1 H, H(4), ^3J = 2.4); 7.17 (м, 2 H, H_m, $^3J_{H,H}$ = 8.9, $^3J_{H,F}$ = 8.1); 7.71 (м, 2 H, H_o, $^3J_{H,H}$ = 8.9, $^4J_{H,F}$ = 4.9); 7.88 (д, 1 H, H(5), ^3J = 2.4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 52.2 (OMe); 110.6 (C(4)); 116.4 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.7); 122.1 (C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.5); 128.7 (C(5)); 136.0 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.2); 144.9 (C(3)); 147.9 (C(3); 161.8 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 244); 162.6 (COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –114.7 (т.т, ^3J = 8.1, ^4J = 4.9). Найдено (%): C, 60.24; H, 4.08; N, 12.51. $C_{11}H_9FN_2O_2$. Вычислено (%): C, 60.00; H, 4.12; N, 12.72. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 220 $[M]^+$ (50), 189 $[M – OMe]^+$ (71), 162 (25), 134 (45), 107 (40), 95 (100). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2960, 1724 (COO), 1522, 1504.

Термолиз 3a,7a-дигидроиндазолов (1a,b) в присутствии алкенов или диенов (общая методика). Смесь 0.5 ммоля гептаметилового эфира 3a,7a-дигидроиндазолгептакарбоновой кислоты **68b,c**, 5 ммолей непредельного соединения и 0.4 мл 1,4-диоксана нагревали в запаянной ампуле в атмосфере Ar при 135–140°C в течение 8 ч. Реакционную смесь анализировали с помощью ТСХ и спектров ЯМР ^{1}H. Основные продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2, используя в качестве элюента смесь бензол–EtOAc с градиентом растворителей от 10:1 до 2:1 или смесь $CHCl_3$–EtOAc, 5:1. Во всех случаях эфир бензолгексакарбоновой кислоты элюировался позже соответствующих пиразолинов и гидразонов.

Метиловый эфир 5-изопропил-5-метил-1-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (80), метиловый эфир 4,5-диметил-2-(4-метоксифенил)гидразоногекс-4-енкарбоновой кислоты (81) и метиловый эфир

5-метил-4-метилен-2-(4-метоксифенил)гидразоногексанкарбоновой кислоты (82). Из 315 мг дигидроиндазола **68b** и 0.42 г 2,3-диметилбут-1-ена получили 58 мг (40%) соединения **80** и 20 мг (14%) неразделимой в данных условиях смеси гидразонов **81** и **82** в виде бесцветного масла (соотношение 1.3:1 по спектру ЯМР ^{1}H); масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 290 $[M]^+$ (30), 275 $[M – Me]^+$ (2), 247 (10), 231 (10), 215 (30), 122 (100), 108 (14), 95 (20).

Соединение **80**, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 0.93 и 0.95 (оба д, по 3 H, 2 Me, ^3J = 7.0); 1.33 (с, 3 H, Me); 2.25 (септет, 1 H, HCMe$_2$, ^3J = 7.0); 2.70 и 3.18 (оба д, по 1 H, $H_2C(4)$, ^2J = 17.8); 3.78 и 3.84 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 6.82 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.21 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 17.4 и 17.5 (2 Me); 25.3 (Me); 34.5 (CH); 39.1 (CH_2); 51.7 (CO_2Me); 55.3 (OMe); 75.9 (C(5)); 113.9 (C_m); 121.7 (C_o); 135.7 и 135.8 (C_{ipso} и C(3)); 156.3 (C_p); 163.6 (COO). Найдено (%): C, 65.73; H, 7.45; N, 9.68. $C_{16}H_{22}N_2O_3$. Вычислено (%): C, 66.18; H, 7.64; N, 9.65. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 290 $[M]^+$ (30), 259 $[M – OMe]^+$ (10), 247 (70), 215 (100), 203 (20), 188 (30), 148 (50), 122 (50), 107 (35), 92 (53), 77 (75), 64 (40), 59 (45). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2968, 1696 (COO), 1508 (C=N).

Соединение **81**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.66, 1.70 и 1.76 (все уш.с, по 3 H, 3 Me); 3.24 (уш.с, 2 H, CH_2); 3.76 и 3.78 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 6.86 (м, H_m, перекрыт аналогичным сигналом соединения **82**); 7.11 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0); 12.0 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.2, 20.6 и 20.9 (3 Me); 37.4 (CH_2); 51.3 (CO_2Me); 55.7 (OMe); 114.7 и 114.9 (C_m и C_o); 124.5 и 125.9 (C (4) и C(5)); 126.8 (C(2); 137.8 (C_{ipso}); 155.0 (C_p); 164.5 (COO).

Соединение **82**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.08 (д, 6 H, 2 Me, ^3J = 7.0); 2.33 (уш.септет, 1 H, CH, ^3J = 7.0); 3.21 (т, 2 H, CH_2, ^4J = 1.3); 3.75 и 3.77 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 4.65 и 4.80 (оба м, по 1 H, =CH_2); 6.86 (м, H_m, перекрыт аналогичным сигналом соединения **82**); 7.14 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0); 12.1 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 21.7 (2 Me); 33.8 (C(5)); 37.8 (C(3)); 51.2 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 108.0 (=CH_2); 114.8 и 114.9 (C_m и C_o); 125.9 (C(2)); 137.6 (C_{ipso}); 155.1 (C_p); 164.4 (COO).

Метиловый эфир 5-метил-1-(4-метоксифенил)-5-(проп-1-ен-2-ил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (83), метиловый эфир 5-метил-4-метилен-2-(4- метоксифенил)гидразоногекс-5-енкарбоновой кислоты (84) и

метиловый эфир 1-(4-метоксифенил)-5,6,6-триметил-1,6-дигидропиридазин-3-карбоновой кислоты (85). Из 316 мг дигидроиндазола 1а и 0.41 г 2,3-диметилбутадиена-2,3 (4) получили 109 мг (76%) соединения 8, 3 мг (~2%) соединения 11 и 16 мг (11%) соединения 12.

Соединение **83**, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.51 (с, 3 H, Me при C(5)); 1.82 (уш.с, 3 H, Me); 2.99 и 3.20 (оба д, по 1 H, $H_2C(4)$, ^2J = 18.0); 3.77 и 3.87 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 5.05 и 5.11 (оба м, по 1 H, $=CH_2$); 6.79 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.1); 7.23 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.1). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 19.2 и 22.7 (2 Me); 46.6 (C(4)); 52.1 (CO_2Me); 55.5 (OMe); 73.4 (C(5)); 112.4 ($=CH_2$); 114.2 (C_m); 117.7 (C_o); 135.6 и 136.0 (C_{ipso} и C(3)); 147.9 (=C); 155.3 (C_p); 163.6 (COO). Найдено (%): C, 66.72; H, 7.19; N, 9.59. $C_{16}H_{20}N_2O_3$. Вычислено (%):C, 66.65; H, 6.99; N, 9.72. ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2952, 1696 (COO), 1508 (C=N). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 288 $[M]^+$ (100), 273 $[M – Me]^+$ (12), 247 (22), 241 (20), 215 (45), 122 (66), 107 (45), 92 (22), 77 (30).

Соединение **84**, масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.95 (д, 3 H, Me, ^4J = 1.3); 3.47 (с, 2 H, CH_2); 3.77 и 3.78 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 4.92 и 5.00 (оба м, по 1 H, $=C(6)H_2$); 5.18 и 5.22 (оба уш. с, по 1 H, $=CH_2$ при C(4)); 6.85 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.11 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0); 12.1 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 21.4 (Me); 36.7 (C(3)); 51.4 (CO_2Me); 55.7 (OMe); 113.2 и 113.8 ($=CH_2$ при C(4) и C(5)); 114.8 и 114.9 (C_m и C_o); 125.2 (C(2)); 137.5 (C_{ipso}); 142.76 и 145.39 (C(4) и C(5)); 155.2 (C_p); 164.5 (COO). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 288 $[M]^+$ (20), 215 (5), 200 (8), 152 (5), 137 (35), 122 (100), 107 (22), 95 (16). HRMS (ESI) $[M + H]^+$ вычислено для $C_{16}H_{21}N_2O_3$ 289.1547, найдено 289.1553.

Соединение **85**, масло. Аналитически чистый продукт выделен дополнительной очисткой с помощью препаративной ТСХ, R_f = 0.75 (бензол : EtOAc = 2 : 1). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.20 (с, 6 H, 2 Me); 1.89 (д, 3 H, Me, ^4J = 1.4); 3.80 и 3.81 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 6.35 (к, 1 H, =CH, ^4J = 1.4); 6.85 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.22 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.8 (Me); 23.5 (2 Me); 52.1 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 59.3 (C(6)); 113.7 (C(4)); 113.8 (C_m); 130.3 (C_o); 133.2 (C(3)); 137.5 и 137.8 (C_{ipso} и C(5)); 158.7 (C_p); 164.8 (COO). Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 288 $[M]^+$ (10), 273 $[M – Me]^+$ (100), 199 (10), 148 (9), 107

(6), 92 (8), 77 (10). HRMS (ESI) $[M + Na]^+$ вычислено для $C_{16}H_{20}N_2O_3Na$ 311.1366, найдено 311.1364. ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3004, 2956, 1696 (COO), 1508 (C=N).

Метиловые эфиры 4,4-диметил-5-(2-метилпроп-1-енил)- (87b) и 5,5-диметил-4-(2-метилпроп-1-енил)-1-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновых кислот (88b) и **метиловый эфир 5-метил-2-(4-метоксифенил)гидразоно-3-(проп-1-ен-2-ил)гекс-4-енкарбоновой кислоты (89b).** Из 315 мг дигидроиндазола **68b** и 0.55 г 2,5-диметилгеса-2,4-диена после хроматографии на SiO_2 (элюент — $CHCl_3$–EtOAc, 5:1) получили 72 мг (46%) пиразолина **87b** с примесью (<5%) изомерного пиразолина **88b**, 10 мг (6%) пиразолина **88b** с примесью (<10%) изомерного пиразолина **87b** и 12 мг гидразона **89b**, который дополнительно очищали хроматографией на пластинке (элюент — C_6H_6–EtOAc, 9:1), выход ~6%.

Соединение **87b**, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.20 и 1.40 (оба с, по 3 H, 2 Me при C(4)); 1.77 и 1.79 (оба д, по 3 H, C=$\underline{Me}_2$, ^4J = 1.4); 3.78 и 3.84 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 4.54 (д, 1 H, H(5), ^3J = 9.9); 5.09 (д.сп, 1 H, =CH, ^3J = 9.9, ^4J = 1.4); 6.82 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.2); 7.10 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.5 и 25.9 (C=$\underline{Me}_2$); 20.1 и 26.0 (2 Me при C(4)); 49.9 (C(4)); 51.7 ($CO_2\underline{Me}$); 55.5 (OMe); 72.1 (C(5)); 114.3 (C_m); 117.4 (C_o); 118.6 (=CH); 137.4 (C_{ipso}); 137.7 (=C); 144.5 (C(3)); 155.1 (C_p); 163.0 (COO). Найдено (%): C, 68.43; H, 8.40; N, 8.68. $C_{18}H_{24}N_2O_3$. Вычислено (%): C, 68.33; H, 7.65; N, 8.85. Хромато-масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 316 $[M]^+$ (70), 301 $[M – Me]^+$ (62), 285 $[M – OMe]^+$ (8), 189 (42), 174 (35), 149 (58), 121 (100). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 2959, 1696 (COO), 1616сл., 1520ср., 1508 (C=N), 1436.

Соединение **88b**, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.21 и 1.23 (оба с, по 3 H, 2 Me при C(5)); 1.76 (д, 3 H, *Z*-Me, ^4J = 1.3); 1.79 (д, 3 H, *E*-Me, ^4J = 1.3); 3.80 и 3.82 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 3.83 (д, 1 H, H(4), ^3J = 10.6); 5.11 (д.сп, 1 H, =CH, ^3J = 10.6, ^4J = 1.3); 6.84 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.17 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.1 (*Z*-Me); 21.6 и 25.3 (2 Me при C(5)); 26.1 (*E*-Me); 51.9 ($CO_2\underline{Me}$); 54.4 (C(4)); 55.5 (OMe); 73.1 (C(5)); 114.0 (C_m); 118.6 (=CH); 124.5 (C_o); 135.7 (C_{ipso}); 136.1 (=C); 141.4 (C(3)); 157.3 (C_p); 163.4 (COO). Хромато-масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 316 $[M]^+$ (65), 301 $[M – Me]^+$ (20), 200 (25), 175 (15), 163 (100), 148 (95), 122 (15), 92 (15), 77 (20).

Соединение **89b**, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.69 и 1.77 (оба д, по 3 H, 2 Me при C(5), ^4J = 1.5); 1.75 (т, 3 H, Me, ^4J = 1.3); 3.78 и 3.79 (оба с, по 3 H, 2 OMe); 4.29 (уш.д, 1 H, H(3), ^3J = 9.5); 4.77 (м, 2 H, =CH_2); 5.51 (д.сп, 1 H, H(4), ^3J = 9.5, ^4J = 1.5); 6.87 (д, 2 H, H_m, ^3J = 9.0); 7.12 (д, 2 H, H_o, ^3J = 9.0); 12.1 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 18.1 (*Z*-Me); 21.4 (Me); 26.1 (*E*-Me); 47.3 (C(3)); 51.4 (CO_2Me); 55.7 (OMe); 110.6 (=CH_2); 114.8 и 115.0 (C_o и C_m); 124.6 (C(4)); 127.9 и 132.3 (C(2′) и C(5)); 137.8 (C_{ipso}); 147.1 (C(2)); 155.1 (C_p); 164.3 (COO). HRMS (ESI) $[M + H]^+$ вычислено для $C_{18}H_{25}N_2O_3$ 317.1860, найдено 317.1856.

Метиловые эфиры 4,4-диметил-5-(2-метилпроп-1-енил)- (87c) и 5,5-диметил-4-(2-метилпроп-1-енил)-1-(4-фторфенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновых кислот (88c) и метиловый эфир 5-метил-2-(4-фторфенил)гидразоно-3-(проп-1-ен-2-ил)гекс-4-енкарбоновой кислоты (89c). Из 0.31 г дигидроиндазола 1b и 0.55 г 2,5-диметилгекса-2,4-диена получили 71 мг (47%) региоизомерных пиразолинов **87c** и **88c** в соотношении 5.7:1 (по данным спектра ЯМР ^{1}H) и 28 мг (18%) гидразона **89c**. Для смеси изомеров **87c** и **88c** найдено (%): C, 66.68; H, 7.10; N, 8.72. $C_{17}H_{21}FN_2O_2$. Вычислено (%): C, 67.09; H, 6.95; N, 9.20.

Соединение **87c**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.23 и 1.39 (оба с, по 3 H, 2 Me при C(4)); 1.78 и 1.80 (оба д, по 3 H, C=Me_2, ^4J = 1.4); 3.85 (с, 3 H, OMe); 4.54 (д, 1 H, H(5), ^3J = 9.8); 5.07 (д.сп, 1 H, =CH, ^3J = 9.8, ^4J = 1.4); 6.92 и 7.11 (оба м, по 2 H, H_o и H_m). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 18.4 и 25.9 (C=Me_2); 20.1 и 26.0 (2 Me при C(4)); 50.0 (C(4)); 51.7 (CO_2Me); 71.8 (C(5)); 115.4 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.5); 117.1 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 120.3 (=CH); 137.9 (=C); 139.8 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.4); 145.5 (C(3)); 158.3 (д, C_p, $J_{C,F}$ = 241); 162.8 (COO). Хромато-масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 304 $[M]^+$ (46), 289 $[M – Me]^+$ (100), 273 $[M – OMe]^+$ (4), 257 (5), 245 (5), 229 (5), 177 (24), 176 (28), 162 (16), 161 (8), 136 (8), 122 (8), 110 (16), 109 (20), 95 (40).

Соединение **88c**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.24 и 1.27 (оба с, по 3 H, 2 Me при C(4)); 1.76 и 1.79 (оба д, по 3 H, C=Me_2, ^4J = 1.4); 3.83 (с, 3 H, OMe); 3.84 (д, 1 H, H(5), ^3J = 10.0); 5.09 (д.сп, 1 H, =CH, ^3J = 10.0, ^4J = 1.4); 6.97 и 7.20 (оба м, по 2 H, H_o и H_m). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 18.1 и 26.1 (C=Me_2); 21.7

и 25.3 (2 Me при C(4)); 51.8 (CO_2Me); 54.8 (C(4)); 72.8 (C(5)); 115.9 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 116.2 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.4); 118.2 (=CH); 136.4 (=C); 138.8 (д, C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.4); 142.2 (C(3)); 160.1 (д, C_p, $J_{C,F}$ = 243); 163.3 (COO). Хромато-масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 304 $[M]^+$ (34), 289 $[M – Me]^+$ (16), 273 $[M – OMe]^+$ (4), 257 (5), 248 (4), 245 $[M – COOMe]^+$ (5), 229 (5), 152 (34), 151 (86), 136 (100), 110 (16), 109 (18), 95 (50).

Соединение **89c**, бесцветные кристаллы, т.пл. 46–47°C (из $CHCl_3$). Найдено (%): C, 66.95; H, 6.86; N, 9.27. $C_{17}H_{21}FN_2O_2$. Вычислено (%): C, 67.09; H, 6.95; N, 9.20. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 304 $[M]^+$ (38), 289 $[M – Me]^+$ (10), 257 (10), 162 (20), 134 (32), 110 (100), 95 (40), 83 (65). ИК-спектр, ν/см$^{-1}$: 3260 (NH), 2972, 2916, 1676 (C=O), 1612, 1544, 1516 (C=N), 1436. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.70 и 1.78 (оба д, по 3 H, 2 Me при C(5), ^4J = 1.5); 1.75 (т, 3 H, Me, ^4J = 1.2); 3.79 (с, 3 H, OMe); 4.30 (уш.д, 1 H, H(3), ^3J = 9.6); 4.78 (м, 2 H, =CH_2); 5.48 (д.сп, 1 H, H(4), ^3J = 9.6, ^4J = 1.5); 6.99 (м, 2 H, H_m); 7.11 (м, 2 H, H_o); 12.1 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д. , *J*/Гц): 18.1 (*Z*-Me); 21.5 (Me); 26.1 (*E*-Me); 47.3 (C(3)); 51.6 (CO_2Me); 110.8 (=CH_2); 114.7 (C_o, $^3J_{C,F}$ = 7.7); 115.9 (C_m, $^2J_{C,F}$ = 23.2); 124.3 (C(4)); 129.1 и 132.6 (C(2′) и C(5)); 140.2 (C_{ipso}, $^4J_{C,F}$ = 2.3); 146.9 (C(2)); 158.3 (C_p, $^1J_{C,F}$ = 240); 164.2 (COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –123.3 (т.т, CF, $^3J_{H,F}$ = 8.7, $^4J_{H,F}$ = 4.2).

Термолиз 3a,7a-дигидроиндазолов (68b,c) в присутствии галогенсодержащих непредельных соединений (общая методика). Смесь 0.4 ммоля гептаметилового эфира дигидроиндазолгептакарбоновой кислоты, 3–4 ммоля непредельного соединения и 3–3.5 мл 1,4-диоксана нагревали 8–9 ч в запаянной ампуле в атмосфере Ar при 135–140°C. Реакционную смесь анализировали с помощью ТСХ и спектров ЯМР ^{1}H. Основные продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2, используя в качестве элюента бензол–EtOAc с градиентом растворителей от 10:1 до 2:1. Во всех случаях эфир бензолгексакарбоновой кислоты элюировался позже соответствующих продуктов реакции.

Метиловые эфиры 5-(бромметил)-1-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (90), 4-(бромметил)-1-(4-метоксифенил) 4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (91) и 5-(бромметил)-1-(4-метоксифенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (92). Из 252 мг **68b** и 480 мг

аллилбромида получили 72 мг (55%) **90**, 7.9 мг (6%) **91** и 7.8 мг (6%) **92**. Соединение **90**, кристаллы желтого цвета, $T_{пл}$ 88—89°C. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.20 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 18.0, ^3J = 6.0); 3.31 (д.д, 1 H, H_a(CHBr), ^2J = 10.5, ^3J = 8.7); 3.37 (д.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 18.0, ^3J = 11.5); 3.53 (д.д, 1 H, H_b(CHBr), ^2J = 10.5, ^3J = 2.8); 3.78 (с, 3 H, OMe); 3.87 (с, 3 H, CO_2Me); 4.80 (м, 1 H, H(5)); 6.87 и 7.13 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 32.1 (CH_2Br); 37.0 (C(4)); 52.2 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 62.2 (C(5)); 114.8 (C_m); 116.8 (C_o); 135.3 (C_i); 137.6 (C(3)); 155.4 (C_p); 163.0 (COO). Найдено (%): C, 47.53; H, 4.74; N, 8.73. $C_{13}H_{15}BrN_2O_3$. Вычислено (%): C, 47.72; H, 4.62; N, 8.56. Соединение **91**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.57 (д.д, 1 H, H_a(CHBr), ^2J = 10.3, ^3J = 8.2); 3.78 (д.д, 1 H, H_b(CHBr), ^2J = 10.3, ^3J = 3.0); 3.79 (с, 3 H, OMe); 3.88 (с, 3 H, CO_2Me); 3.96 (м, 1 H, H(4)); 4.05 (д.д, 1 H, H_a(5), ^2J = 11.0, ^3J = 6.9); 4.15 (д.д, 1 H, H_b(5), ^2J = 11.0, ^3J = 12.4); 6.89 и 7.13 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 33.5 (CH_2Br); 45.9 (C(4)); 52.2 (CO_2Me); 55.2 (C(5)); 55.7 (OMe); 114.7 (C_m); 115.5 (C_o); 136.5 (C_i); 145.8 (C(3)); 155.3 (C_p); 162.9 (COO). HRMS (ESI) $[M]^+$ вычислено для $C_{13}H_{15}{}^{79}BrN_2O_3$ 326.0261, найдено 326.0262. Соединение **92**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.87 (с, 3 H, OMe); 3.95 (с, 3 H, CO_2Me); 4.40 (с, 2 H, CH_2Br); 7.00 и 7.49 (оба м, по 2 H, C_6H_4); 7.05 (с, 1 H, H(4)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 20.1 (CH_2Br); 52.2 (CO_2Me); 55.7 (OMe); 110.6 (C(4)); 114.6 (C_m); 127.3 (C_o); 131.2 (C_i); 140.9 (C(5)); 143.7 (C(3)); 160.4 (C_p); 162.5 (COO). HRMS (ESI), найдено 346.9998 $[M+Na]^+$. $C_{13}H_{13}{}^{79}BrN_2O_3$. Вычислено 347.0002 $[M+Na]^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%) для ^{79}Br): 324 $[M]^+$ (50), 286 (24), 260 (43), 245 (100), 213 (88).

Метиловые эфиры 5-(хлорметил)-1-(4-метоксифенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (93) и 4-(хлорметил)-1-(4-метоксифенил)-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (94). Из 253 мг **68b** и 300 мг 3-хлорпроп-1-ина получили 70 мг (62%) пиразола **93** и 9 мг (8%) региоизомера **94**. Соединение **93**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 99—100°C ($CHCl_3$–CCl_4 (1:3)). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.78 (с, 3 H, OMe); 3.88 (с, 3 H, CO_2Me); 4.46 (с, 2 H, CH_2Cl); 6.95 и 7.40 (оба м, по 2 H, C_6H_4); 6.97 (с, 1 H, H(4)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 34.3 (CH_2Cl); 52.0 (CO_2Me); 55.4 (OMe); 110.3 (C(4)); 114.3 (C_m); 126.8 (C_o); 131.0 (C_i); 140.5 (C(5)); 143.4 (C(3)); 160.1 (C_p); 162.3 (COO). Найдено (%): C, 55.70; H, 4.75; N, 9.91. $C_{13}H_{13}ClN_2O_3$. Вычислено (%): C, 55.62; H, 4.67; N, 9.98. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$

(%) для ^{35}Cl): 280 [M]$^+$ (100), 249 [M – OMe]$^+$ (23), 245 [M – Cl]$^+$ (70), 213 (46). Соединение **94**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 72—73°C ($CHCl_3$–CCl_4 (1:3)). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.85 (с, 3 H, OMe); 3.97 (с, 3 H, CO_2Me); 4.89 (с, 2 H, CH_2Cl); 6.97 и 7.61 (оба м, по 2 H, C_6H_4); 7.95 (с, 1 H, H(5)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 36.3 (CH_2Cl); 52.2 (CO_2Me); 55.7 (OMe); 114.7 (C_m); 121.8 (C_o); 123.7 (C(4)); 129.2 (C(5)); 133.0 (C_i); 140.6 (C(3)); 159.4 (C_p); 162.7 (COO). HRMS (ESI), найдено 281.0691 [M + H]$^+$, 369.0503 [M + Na]$^+$. $C_{13}H_{13}{}^{35}ClN_2O_3$. Вычислено 281.0687 [M + H]$^+$, 303.0507 [M + Na]$^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%) для ^{35}Cl): 280 [M]$^+$ (63), 245 [M – Cl]$^+$ (100), 185 (60), 171 (42).

Диметиловые эфиры 1-(4-метоксифенил)-4-(трифторметил)-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (95b) и 1-(4-метоксифенил)-5-(трифторметил)-1*H*-пиразол-3,4-дикарбоновой кислоты (96b). Из 255 мг **68a** и 530 мг метилового эфира 4,4,4-трифторбут-2-иновой кислоты получили 109 мг (76%) пиразола **95b** и 20 мг (14%) региоизомера **96b**. Соединение **95b**, густая масса, закристаллизовать не удалось. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.83 (с, 3 H, OMe); 3.85 и 3.98 (оба с, по 3 H, 2 CO_2Me); 6.97 и 7.39 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 52.8 и 53.7 (2 CO_2Me); 55.6 (OMe); 114.2 (к, C(4), $^2J_{C,F}$ = 40); 114.5 (C_m); 120.9 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$ = 270); 126.2 (C_o); 131.1 (C_i); 136.3 (к, C(5), $^3J_{C,F}$ = 3.0); 140.8 (к, C(3), $^3J_{C,F}$ = 2.0); 159.5 и 160.4 (2 COO); 160.7 (C_p). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): –57.0. Найдено (%): C, 50.16; H, 3.71; N, 7.70. $C_{15}H_{13}F_3N_2O_5$. Вычислено (%): C, 50.29; H, 3.66; N, 7.82. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 358 [M]$^+$ (25), 327 [M – OMe]$^+$ (10), 312 (9), 77 (100). Соединение **96b**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 72—73°C ($CHCl_3$–CCl_4 (1 : 2)). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.87 (с, 3 H, OMe); 3.95 и 3.97 (оба с, по 3 H, 2 CO_2Me); 6.98 и 7.38 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 52.9 и 53.4 (2 CO_2Me); 55.7 (OMe); 114.4 (C_m); 118.7 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$ = 272); 119.1 (к, C(4), $^3J_{C,F}$ = 2.0); 127.5 (C_o); 130.8 (C_i); 131.2 (к, C(5), $^2J_{C,F}$ = 40); 141.0 (к, C(3), $^4J_{C,F}$ = 2.0); 160.7 и 162.3 (2 COO); 161.0 (C_p). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): –58.0. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 358 [M]$^+$ (55), 327 [M – OMe]$^+$ (36), 59 (100).

Диметиловые эфиры 1-(4-фторфенил)-5-(трифторметил)-1*H*-пиразол-3,4-дикарбоновой кислоты (95c) и 1-(4-фторфенил)-4-(трифторметил)-1*H*-пиразол-3,5-карбоновой кислоты (96c). Из 248 мг **68c** и 530 мг метилового эфира 4,4,4-

трифторбут-2-иновой кислоты получили 80 мг (58%) **95c**, 22 мг (16%) **96c**. Соединение **95c**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 75—76°C (бензол : AcOEt (20:1)). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.86 и 3.99 (оба с, по 3 H, 2 CO_2Me); 7.19 и 7.49 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 52.9 и 53.8 (2 CO_2Me); 114.6 (к, C(4), $^2J_{C,F}$ = 40); 116.5 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 23); 120.8 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$ = 268); 127.0 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 9.1); 134.2 (к, C_i, $^4J_{C,F}$ = 3.3); 136.3 (к, C(5), $^3J_{C,F}$ = 2.0); 141.2 (к, C(3), $^3J_{C,F}$ <2.0); 159.3 и 160.3 (2 COO); 163.2 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 251). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): –57.0 (CF_3); –110.5 (CF). HRMS (ESI), найдено 347.0653 $[M + H]^+$, 369.0471 $[M + Na]^+$. $C_{14}H_{10}F_4N_2O_4$. Вычислено 347.0649 $[M + H]^+$, 369.0469 $[M + Na]^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 346 $[M]^+$ (24), 315 $[M – OMe]^+$ (27), 281(15), 229 (14), 95 (100). Соединение **96c**. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 3.96 и 3.98 (оба с, по 3 H, 2 CO_2Me); 7.21 и 7.47 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 52.8 и 53.3 (2 CO_2Me); 118.6 (к, CF_3, $^1J_{C,F}$ = 271); 116.5 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 23); 119.4 (к, C(4), $^3J_{C,F}$ = 1.7); 128.2 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 9.3); 132.2 (к, C(5), $^2J_{C,F}$ =40); 134.1 (к, C_i, $^4J_{C,F}$ = 3.2); 141.6 (к, C(3), $^3J_{C,F}$ <2.0); 160.5 и 161.9 (2 COO); 163.6 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 252). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): –58.0 (CF_3); –109.7 (CF). HRMS (ESI), найдено 347.0651 $[M + H]^+$, 369.0467 $[M + Na]^+$. $C_{14}H_{10}F_4N_2O_4$. Вычислено 347.0649 $[M + H]^+$, 369.0469 $[M + Na]^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 346 $[M]^+$ (50), 315 $[M – OMe]^+$ (100), 187(15), 159 (18), 59 (94).

Метиловые эфиры 1-(4-метоксифенил)-5-метил-5-(1-фторвинил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (97b) и 1-(4-метоксифенил)-5-(проп-1-ен-2-ил)--1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (98b). Из 253 мг **68b** и 340 мг 2-фтор-3-метилбутадиена-1,3 получили 61 мг (52%) пиразолина **97b** и 13 мг (12%) пиразола **98b**. Соединение **97b**, густая масса, закристаллизовать не удалось. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.42 (д, 3 H, Me, $^4J_{H,F}$ = 1.1); 3.06 (уш.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 17.5); 3.49 (уш.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 17.5); 3.78 (с, 3 H, OMe); 3.86 (с, 3 H, CO_2Me); 4.64 (д.д, 1 H, =CH_a, ^2J = 3.6, $^3J_{H,F}$ = 49.0); 4.86 (д.д, 1 H, =CH_b, ^2J = 3.6, $^3J_{H,F}$ = 17.1); 6.97 и 7.38 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 21.4 (д, Me, $^3J_{C,F}$ = 3.3); 44.7 (C(4)); 52.1 (CO_2Me); 55.8 (OMe); 70.7 (д, C(5), $^2J_{C,F}$ = 25.7); 92.7 (д, =CH_2, $^2J_{C,F}$ = 19.6); 114.1 (C_m); 121.2 (C_o); 135.3 (C_i); 136.6 (C(3)); 156.5 (C_p); 163.1 COO); 165.0 (д, =CF, $^1J_{C,F}$ = 260). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –106.5 (уш.д.д, $^3J_{H,F}$ = 17.1, $^3J_{H,F}$ = 49.0). HRMS (ESI) найдено 315.1119 $[M + Na]^+$.

$C_{15}H_{17}FN_2O_3$. Вычислено 315.1115 [M + Na]$^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 292 [M]$^+$ (72), 277 [M – Me]$^+$ (9), 261 [M – OMe]$^+$ (9), 245 (22), 215 (18), 122 (80), 121 (100). Соединение **98b**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 118—119°C (из CCl_4). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.86 (д.д, 3 H, Me, ^4J = 0.9 и 1.5); 3.85 (с, 3 H, OMe); 3.94 (с, 3 H, CO_2Me); 5.00 (д.к, 1 H, =CH_a, ^2J = 1.3, ^4J = 0.9); 5.16 (д.к, 1 H, =CH_b, ^2J = 1.3, ^4J = 1.5); 6.88 (с, 1 H, H(4)); 6.91 и 7.38 (оба м, по 2 H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 22.4 (Me); 52.1 (CO_2Me); 55.6 (OMe); 108.9 (C(4)); 114.3 (C_m); 118.9 (=CH_2); 126.9 (C_o); 133.3 (=C); 133.4 (C_i); 143.2 (C(3)); 145.9 (C(5)); 159.8 (C_p); 163.0 (COO). HRMS (ESI) , найдено 295.1058 [M + Na]$^+$. $C_{15}H_{16}N_2O_3$. Вычислено 295.1053 [M + Na]$^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 272 [M]$^+$ (73), 257 [M – Me]$^+$ (48), 241 [M – OMe]$^+$ (25), 239 (25), 225 (100), 209 (20), 197 (17).

Метиловые эфиры 1-(4-фторфенил)-5-метил-5-(1-фторвинил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (97c) и 1-(4-фторфенил)-5-(проп-1-ен-2-ил)--1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты (98c). Из 250 мг **68c** и 340 мг фторбутадиена 16 получили 73 мг (65%) пиразолина **97c** и 9 мг (8%) пиразола **98c**. Соединение **97c**, кристаллы розового цвета, $T_{пл}$ 84—85°C (CCl_4). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.45 (с, 3 H, Me); 3.09 (д.д, 1 H, H_a(4), ^2J = 17.6, $^4J_{H,F}$ = 1.0); 3.50 (уш.д, 1 H, H_b(4), ^2J = 17.6); 3.88 (с, 3 H, CO_2Me); 4.69 (д.д, 1 H, =CH_a, ^2J = 3.7, $^3J_{H,F}$ = 48.0); 4.89 (д.д, 1 H, =CH_b, ^2J = 3.7, $^3J_{H,F}$ = 17.0); 6.96 (м, 2 H, H_m); 7.28 (м, 2 H, H_o). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 21.3 (д, Me, $^3J_{C,F}$ = 3.3); 45.0 (C(4)); 52.2 (CO_2Me); 70.4 (д, C(5), $^2J_{C,F}$ = 25.7); 92.8 (д, =CH_2, $^2J_{C,F}$ = 19.6); 115.6 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 22.7); 120.2 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ = 8.0); 137.6 (C(3)); 138.1 (д, C_i, $^4J_{C,F}$ = 2.8); 159.3 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 245); 162.9 (COO); 164.7 (д, =CF, $^1J_{C,F}$ = 261). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –106.7 (уш.д.д, =CF, $^3J_{H,F}$ = 17.0, $^3J_{H,F}$ = 48.2); –120.5 (т.т, FC_p, $^3J_{H,F}$ = 8.4, $^4J_{H,F}$ = 5.0). HRMS (ESI) , найдено 303.0914 [M + Na]$^+$. $C_{14}H_{14}F_2N_2O_2$. Вычислено 303.0916 [M + Na]$^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 280 [M]$^+$ (56), 265 [M – Me]$^+$ (7), 249 [M – OMe]$^+$ (6), 233 (37), 111 (25), 110 (31), 109 (100), 95 (65). Соединение **98c**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 71—72°C (CCl_4). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 1.88 (д.д, 3 H, Me, ^4J = 0.9 и 1.5); 3.94 (с, 3 H, CO_2Me); 5.00 (д.к, 1 H, =CH_a, ^2J = 1.3, ^4J = 0.9); 5.19 (д.к, 1 H, =CH_b, ^2J = 1.3, ^4J = 1.5); 6.88 (с, 1 H, H(4)); 7.13 (м, 2 H, H_m); 7.46 (м, 2 H, H_o). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): 22.4 (Me); 52.2 (CO_2Me); 109.2 (C(4)); 116.2 (д, C_m, $^2J_{C,F}$ = 23.2); 119.4 (=CH_2); 127.4 (д, C_o, $^3J_{C,F}$ =

8.8); 133.1 (=C); 136.5 (д, C_i, $^4J_{C,F}$ = 2.9); 143.7 (C(3)); 146.0 (C(5)); 162.5 (д, C_p, $^1J_{C,F}$ = 247); 162.8 (COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*/Гц): –112.9 (т.т, FC_p, $^3J_{H,F}$ = 8.3, $^4J_{H,F}$ = 4.8). HRMS (ESI), найдено 283.0858 $[M + Na]^+$. $C_{14}H_{13}FN_2O_2$. Вычислено 283.0853 $[M + Na]^+$. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 260 $[M]^+$ (50), 229 $[M – OMe]^+$ (28), 228 (27), 227 (40), 213 (100), 200 (24), 95 (54).

Метиловый эфир 1-(4-метоксифенил)-1,4,5,6-тетрагидроциклопента[*c*]пиразол-3-карбоновой кислоты (73). Из 254 мг **68a** и 588 мг (4 ммоля) 1-бромциклопентена получили 32.6 мг (30%) соединения **73**, идентичного образцу, полученному нами ранее. [128]

7-Хлор-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (100a). В раствор 0.54 г (1 ммоль) соединения ГМЦГ-К в 10 мл ацетонитрила пропустили газообразный хлор до исчезновения малиновой окраски. Растворитель удалили в вакууме, остаток обработали 5 мл AcOEt и смесь пропустили через слой силикагеля (около 1 см), дополнительно промыв его 3 мл AcOEt. После удаления растворителя получили 0.52 г (98%) **100a** в виде бесцветных кристаллов, $T_{пл}$ 170–171°C (разл.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 50 °C, δ, м.д.): 53.0 (2 OMe), 53.2 (4 OMe), 54.7 (OMe), 66.7 (уш., C(7)), 127.8 (уш., =C), 136.0 (=C), 145.4 (уш., =C), 162.9, 163.5, 164.4 (3×2 COO), 165.0 (COO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, –30 °C, δ, м.д.): основной конформер: 3.65 (с, 3 H, OMe), 3.68, 3.75 и 3.84 (все с, 3×6 H, 6 OMe); минорный конформер: 3.71, 3.73 и 3.76 (все с, 3×6 H, 6 OMe), 3.77 (с, 3 H, OMe). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, –30 °C, δ, м.д.): основной конформер: 53.4 (2 OMe), 53.7 (4 OMe), 55.2 (OMe), 66.6 (уш., C(7)), 126.3 (=C), 135.5 (уш., =C), 144.4 (=C), 163.0, 163.5 и 164.2 (3×2 COO), 165.5 (COO); минорный конформер: 51.8, 53.7 и 53.8 (3×2 OMe), 54.7 (OMe), 66.6 (C(7)), 132.4 (=C), 135.5 (уш., =C), 136.4 (=C), 163.7, 164.2 и 164.6 (3×2 COO), 166.3 (COO). Вычислено для $C_{21}H_{21}ClO_{14}$: C, 47.34; H, 3.97. Найдено C, 47.22; H, 4.00. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 501 и 503 (15 и 6) $[M–OMe]^+$, 473 и 475 (98 и 48) $[M–CO_2Me]^+$, 453 (65), 395 (48), 59 (100) $[CO_2Me]^+$. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 50 °C, δ, м.д.): 3.75 (с, 3 H, OMe), 3.77, 3.81 и 3.86 (все с, 3×6 H, 6 OMe).

7-Бром-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (100b). К раствору 0.54 г (1 ммоль) ГМЦГ-К в 10 мл ацетонитрила прибавили раствор 0.16 г (1 ммоль) брома в 1 мл ацетонитрила и перемешивали 10 мин при

20°C. Растворитель удалили в вакууме, остаток обработали 5 мл AcOEt и смесь пропустили через небольшой слой силикагеля, дополнительно промыв его 3 мл AcOEt. После удаления растворителя получили 0.57 г (98%) бромида **100b** в виде желтоватых кристаллов, $T_{пл}$ 162–164°C (разл.). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 50 °C, δ, м.д.): 3.67 (с, 3 H, OMe), 3.70, 3.74 и 3.78 (все с, 3×6 H, 6 OMe). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 50 °C, δ, м.д.): 52.0 (уш., C(7)), 53.0 (2 OMe), 53.2 (4 OMe), 54.6 (OMe), 128.1 (уш., =C), 136.3 (=C), 143.5 (уш., =C), 163.5 (4 COO), 164.4 (2 COO), 165.8 (COO). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, –30°C, δ, м.д.): основной конформер: 3.75 (с, 3 H, OMe), 3.79, 3.85 и 3.95 (все с, 3×6 H, 6 OMe); минорный конформер: 3.82, 3.84 и 3.87 (все с, 3×6 H, 6 OMe), 3.89 (с, 3 H, OMe). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, –30°C, δ, м.д.): основной конформер: 51.0 (уш., C(7)), 53.3 (2 OMe), 53.6 (4 OMe), 55.1 (OMe), 126.4 (=C), 135.6 (уш., =C), 144.3 (=C), 163.1, 163.5 и 164.2 (3×2 COO), 165.5 (COO); минорный конформер: 51.0 (C(7)), 51.9 (2 OMe), 53.7 (4 OMe), 54.7 (OMe), 132.5 (=C), 135.6 (уш., =C), 136.5 (=C), 163.7 (4 COO), 164.6 (2 COO), 166.2 (COO). Вычислено для $C_{21}H_{21}BrO_{14}$: C, 43.69; H, 3.67. Найдено C, 43.50; H, 3.61. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 545 и 547 (3 и 3) $[M–OMe]^+$, 517 и 519 (28 и 29) $[M–CO_2Me]^+$, 497 (32), 453 (68), 395 (93), 59 (100) $[CO_2Me]^+$.

7-Фтор-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (100c). К раствору 0.58 г (1 ммоль) бромида **100b** в 30 мл ацетонитрила прибавили 0.15 г (1.2 ммоля) AgF, перемешивали 4 ч и растворитель удалили в вакууме. Остаток обработали 10 мл хлороформа и смесь пропустили через небольшой слой силикагеля, дополнительно промыв его 3 мл $CHCl_3$. После удаления растворителя получили 0.50 г (97%) фторида **100c** в виде воскоподобной массы. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 27 °C, δ, м.д.): 3.75 (с, 3 H, OMe), 3.76, 3.79 и 3.86 (все с, 3×6 H, 6 OMe). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 27 °C, δ, м.д., *J*/Гц): 53.4 (6 OMe), 54.6 (OMe), 90.8 (уш. д, C(7), $^1J_{C,F}$ = 192), 126.6 (уш., =C), 136.0 (=C), 142.4 (уш., =C), 161.8, 163.2 и 164.3 (3×2 COO), 163.3 (уш., COO). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, δ, м.д.): –165.4. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* ($I_{отн}$ (%)): 485 (12) $[M–OMe]^+$, 457 (100) $[M–CO_2Me]^+$, 429 (32), 395 (30), 355 (28), 59 (55) $[CO_2Me]^+$. HRMS (ESI) вычислено для $C_{21}H_{21}FO_{14}$: *M+Na*, 539.0808. Найдено: *m/z* 539.0817.

7-Азидо-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (101). Раствор 0.10 г (0.17 ммолей) бромида **100b** и 0.017 г (0.26 ммоля) азида натрия в 5

мл MeOH перемешивали 3 ч при 20 °C. Выпавший осадок отфильтровали и высушили в вакууме при 0 °C. Получили 0.052 г (60%) азида **101** в виде бесцветных кристаллов, медленно разлагающихся при комнатной температуре, что характеризуется появлением и постепенным увеличением содержания гексаметил бензолгексакарбоксилата. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6, δ, м.д., *J*/Гц): 3.74 и 3.76 (оба с, 9+12 H, 7 OMe). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6, δ, м.д.): 53.2 (6 OMe), 54.2 (OMe), 73.6 (C(7)), 130.5, 135.5 и 139.5 (все уш., =C), 161.5, 162.8 и 163.3 (3×2 COO), 165.3 (уш., COO). Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6, δ, м.д.): –138.2 (уш. с). HRMS (ESI) вычислено для $C_{21}H_{21}N_3O_{14}$: $[M+Na]^+$, 562.0916. Найдено: *m/z* 562.0923. ИК-спектр (KBr), ν/см$^{-1}$: 2130, 1738.

7-Метокси-1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогепта-1,3,5-триен (102). Раствор 0.29 г (0.5 ммоля) бромида **100b** в 20 мл метанола кипятили в атмосфере аргона в течение 20 ч. Растворитель удалили в вакууме и остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент — $CHCl_3$–AcOEt, 4:1). Фракцию, содержащую соединение **102**, растворили в эфире и промыли 50%-ным раствором NaOH для удаления хроматографически не отделившегося ГМЦГ. После удаления эфира получили 0.14 г (52%) соединения **102** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 25 °C, δ, м.д.): 3.31 (уш. с, 3 H, OMe) 3.75 (уш. с, 18 H, 6 OMe), 3.84 (уш. с, 3 H, OMe). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 25 °C, δ, м.д.): 53.4, 53.5 и 53.7 (3×2 OMe), 54.2 (CO_2<u>Me</u> при C(7)), 56.7 (OMe), 81.4 (уш., C(7)), 128.2 (уш., =C), 132.2 (C=), 134.0 (уш., =C), 164.3, 165.0 и 165.1 ((3×2 COO), 167.3 (COO при C(7)). HRMS (ESI) вычислено для $C_{22}H_{24}O_{15}$: $[M+Na]^+$, 551.1007. Найдено: *m/z* 551.1009.

Электроокисление аниона ГМЦГ-К изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и ЭПР-спектроскопии в сочетании с электролизом *in situ* с использованием электрохимической ячейки, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра. Кривые ЦВА записывали в атмосфере N_2 с помощью потенциостата PI-50-1.1, управляемого программной средой LabView. В качестве рабочего электрода использовался платиновый дисковый электрод диаметром 2,0 мм (запаянный), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электроды подвергались механической полировке. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы измеряли при 22°C относительно насыщенного каломельного электрода (SCE). Диффузионный характер пиковых токов (ip)

определялся по линейному характеру зависимости ip – ν1/28 путем изменения скорости развертки потенциала (ν) в диапазоне 10–200 мВ/с. При исследованиях ЭПР в сочетании с электролизом *in situ* (потенциостат PI-50-1) рабочим электродом служила платиновая пластина, вспомогательным электродом - платиновая проволока, электродом сравнения - серебряная проволока. Деаэрацию растворов проводили трехкратным повторением цикла «замораживание — эвакуация — оттаивание». Спектры ЭПР записывали на спектрометре SE/X 2544 Radiopan с рабочей частотой 9020 МГц в присутствии кварцевой колбы Дьюара. Зонд калибровался по примесному сигналу радикала SiO_2 в кварце, наиболее интенсивная компонента которого соответствует g=2,0002. Моделирование спектров ЭПР проводилось с использованием стандартной программы PEST WinSim9: была выбрана форма линии Лоренца шириной 0,017 мТл. Данные обрабатывали с помощью программы Microcal Origin 6.1.

Общая методика синтеза β- аминовинилциклопентадиенидов 104a-c. К перемешиваемому раствору азидов **103a–c** (0,6 ммоль) в MeCN (0,5 мл) добавляли раствор ГМЦГ-К (0,5 ммоль) в MeCN (4 мл) и смесь перемешивали при 20°C в течение 24 часов. Растворитель удаляли в вакууме и остаток очищали кристаллизацией из MeOH или колоночной хроматографией на силикагеле, используя $CHCl_3$–EtOH (2:1) в качестве элюента; в последнем случае происходит обмен K/Na.

Соединение 104a, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 188–190°C. IR (KBr): υ 1735, 1670, 1462, 1364, 1310, 1275, 1210, 1173, 1125 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 2.63 (c, 3H, Me), 3.61 и 3.72 (все c, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.75, 3.76 и 3.80 (все c, 3 × 3H, 3 CO_2Me). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ 41.6 (Me), 51.8 и 52.5 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 53.1, 53.4, 55.5 (3 $CO_2\underline{Me}$), 115.1(уш.), 120.3(уш.), 123.3 (C_5-кольцо), 130.8 и 141.9 (C=C), 153.3 (NCOO), 166.6, 167.3 (2), 167.9, 169.3 (2) (все COO). ^{23}Na NMR (105.8 MHz, CD_3CN): δ –5.4 (c, $W_{1/2}$ ~150 Hz). ^{39}K NMR (18.7 MHz, CD_3CN): δ –7.3 (c, $W_{1/2}$ ~320 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{21}H_{21}NO_{14}K$: $[M–SO_2Me]^+$, 550.0594. Найдено: *m/z* 550.0597.

Соединение 104b, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 200–202°C. IR (KBr): υ 1730, 1666, 1462, 1364, 1302, 1271, 1211, 1173, 1125 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD): δ 2.33 (c, 3H, Me), 3.44 (c, 3H, NCO_2Me), 3.59 и 3.69 (уш.c, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.71 и

3.78 (оба с, 2 × 3H, 2 CO_2Me), 7.20–7.26 и 7.38–7.46 (оба м, 2 × 2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3OD): δ 21.6 (Me), 51.8 и 52.5 (br, 2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 53.0, 53.2, 54.6 (3 $CO_2\underline{Me}$), 115.3(уш.), 122.0(уш.), 123.9 (C_5-кольцо), 130.2 и 130.5 (*o*- и *m*-CH), 130.4 и 144.0 (C=C), 137.1 (*i*-C), 146.1 (*p*-C), 153.2 (NCOO), 167.4, 168.2(2), 168.9, 170.7(2) (все COO). ^{23}Na NMR (105.8 MHz, CD_3CN): δ –5.4 (с, $W_{1/2}$ ~295 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{28}NO_{16}S$: $[M–K]^-$, 666.1134. Найдено: *m/z* 666.1130.

Соединение 104c, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 182–183°C. IR (KBr): υ 1789, 1766, 1728, , 1461, 1440, 1395, 1208, 1175, 1125 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 1.13 (т, 3H, Me, ^3J = 7.0 Hz) 3.46 (с, 3H, NCO_2Me), 3.58 (с, 6H, 2 CO_2Me в 2,5-положении C_5-кольца), 3.67 (с, 6H, 2 CO_2Me в 3,4-положении of C_5-кольца), 3.68 (с, 3H, CO_2Me при C(1′)), 3.74 (с, 3H, CO_2Me при C(2′)), 4.01 (кв, 2H, OCH_2, ^3J = 7.0 Hz). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ 13.9 (Me), 51.5 (2 $CO_2\underline{Me}$ при C(2), C(5)), 52.1 (2 $CO_2\underline{Me}$ при C(3), C(4)), 52.6 ($CO_2\underline{Me}$ при C(1′)), 52.9 ($CO_2\underline{Me}$ при C(2′)), 54.8 ($NCO_2\underline{Me}$), 64.7 (OCH_2), 114.4 (C(2), C(5)), 120.3 (уш, C(3), C(4)), 123.2 (уш, C(1)), 132.5 (C(2′)), 136.5 (C(1′), 152.6 ($\underline{C}O_2Et$), 153.0 ($N\underline{C}O_2Me$), 166.0 ($\underline{C}O_2Me$ при C(2′)), 167.1 (2 $\underline{C}O_2Me$ при C(2), C(5)), 167.6 ($\underline{C}O_2Me$ при C(1′)), 169.2 (2 $\underline{C}O_2Me$ при C(3), C(4)). ^{23}Na NMR (105.8 MHz, CD_3CN): δ –9.5 (с, $W_{1/2}$ ~370 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{24}H_{26}NO_{16}$: $[M–K]^-$, 584.1260. Найдено: *m/z* 584.1257.

Общая методика синтеза β- аминовинилциклопентадиенидов 104d-g. Раствор ГМЦГ-К (0,6 ммоль) и соответствующего карбонилазида **103d–g** (0,8 ммоль) в MeCN (4 мл) нагревали в течение времени, указанного в табл. 3. Растворитель удаляли в вакууме, остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl3–EtOH (4:1) в качестве элюента для **104d** и циклогексан–EtOAc (4:1) для **104e–g**. Выходы соединений **104d–g** и **105** приведены в табл. 3.

Соединение 104d, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 210°C (разл.). IR (KBr): υ 1722, 1680, 1666, 1455, 1392, 1261, 1215 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD): δ 0.76–0.92 (м, 4H, CH_2CH_2), 2.22–2.32 (м, 1H, CH), 3.60 и 3.62 (оба с, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.71, 3.72 и 3.74 (все с, 3 × 3H, 3 CO_2Me). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3OD): δ 11.5 (CH_2CH_2), 16.1 (CH), 51.6 и 52.1 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 52.8, 53.0, 54.7 (3 $CO_2\underline{Me}$), 115.2(уш), 120.6(уш), 121.8 (C_5-кольцо), 133.7 и 137.9 (C=C), 154.7 (NCOO), 167.1 (2), 168.4 (2), 169.3, 170.6 (все COO), 177.7 (NCO). ^{23}Na NMR (105.8 MHz, CD_3CN):

δ –3.6 (с, $W_{1/2}$ ~180 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{25}H_{26}NO_{15}$: $[M–K]^-$, 580.1308, Найдено: *m/z* 580.1302.

Соединение 104e, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 180–182°C. IR (KBr): υ 1727, 1701, 1685, 1667, 1460, 1438, 1296, 1250, 1211, 1176, 1127 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.46 и 3.68 (оба уш. с, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.50, 3.61, 3.82 (все с, 3 × 3H, 3 CO_2Me), 7.15–7.27 (м, 2H, *m*-Ph), 7.33–7.40 (м, 1H, *p*-Ph), 7.40–7.55 (м, 2H, *o*-Ph). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ 51.4 и 52.0 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 52.5, 53.0, 54.2 (3 $CO_2\underline{Me}$), 114.4, 120.6(уш), 123.2 (уш C_5-кольцо), 128.1 и 129.1 (*o*- and *m*-Ph), 132.8 (*p*-Ph), 133.3 (*i*-Ph и =C), 136.6 (C=), 153.7 (NCOO), 165.8, 167.0 (2C), 167.5, 169.0 (2C) (все COO), 171.1 (NCO). ^{23}Na NMR (105.8 MHz, $CDCl_3$): δ –20.5 (с, $W_{1/2}$ ~1200 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{26}NO_{15}$: $[M–K]^-$, 616.1308, Найдено: *m/z* 616.1302.

Соединение 104f, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 167–169°C. IR (KBr): υ 1721, 1692, 1667, 1461, 1439, 1252, 1211 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 3.47 и 3.64 (оба с, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.53, 3.63, 3.77 (все с, 3 × 3H, 3 CO_2Me), 6.95–7.05 и 7.47–7.55 (оба м, 2 × 2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ 51.3 и 52.0 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 52.8, 53.3, 54.7 (3 $CO_2\underline{Me}$), 115.3, 120.5(уш), 125.3(уш) (C_5-кольцо), 115.9 (д, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, *m*-CH), 132.6 (д, $^3J_{C,F}$ = 9.2 Hz, *o*-CH), 132.7 (д, $^4J_{C,F}$ = 8.9 Hz, *i*-C), 134.3 и 136.9 (C=C), 154.6 (NCOO), 166.0 (d, $^1J_{C,F}$ = 249 Hz, *p*-C), 166.9, 167.1 (2C), 168.4, 169.2 (2C) (все COO), 170.2 (NCO). ^{19}F NMR (282.4 MHz, CD_3CN): δ –109.5 (тт, $J_{H,F}$ = 8.5 и 5.0 Hz). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{25}FNO_{15}$: $[M–K]^-$, 634.1214, Найдено: *m/z* 634.1216.

Соединение 104g, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 164–166°C. IR (KBr): υ 1758, 1725, 1697, 1658, 1525, 1458, 1438, 1351, 1264, 1207, 1173, 1128 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 3.49 и 3.63 (оба с, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 3.53, 3.65, 3.78 (оба с, 3 × 3H, 3 CO_2Me), 7.58 и 8.09 (оба уш.с, 2 × 2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ 51.0 и 51.6 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 52.6, 53.1, 54.5 (3 $CO_2\underline{Me}$), 114.9(уш), 120.2(уш), 124.4 (уш C_5-кольцо), 123.7 (*m*-CH), 130.0 (*o*-CH), 130.2 и 137.8 (C=C), 140.9 (*i*-C), 150.2 (*p*-C), 153.9 (NCOO), 166.2, 166.7 (2C), 168.7 (2C), 169.6 (2C) (6 COO и NCO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{25}N_2O_{17}$: $[M–K]^-$, 616.1159, Найдено: *m/z* 616.1149.

Соединение 105, бледно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 104–106°C. IR (KBr): υ 1737, 1666, 1461, 1303, 1224, 1206 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD): δ 3.65, 3.89 (оба с, 2

× 3H, 2 CO_2Me при C=C), 3.67 (с, 3H, NCO_2Me), 3.68 и 3.80 (оба уш. с, 2 × 6H, 4 CO_2Me), 4.68 (уш. с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3OD): δ 51.6 и 52.4 (2 × 2 $CO_2\underline{Me}$), 52.3 и 53.1 (2 $CO_2\underline{Me}$), 53.3 ($NCO_2\underline{Me}$), 114.5 (C(2), C(5)), 118.0 (уш, (C(1)), 121.2 (уш, (C(3), C(4)), 123.8 (C(2′)), 137.5 (C(1′), 155.1 ($N\underline{C}O_2Me$), 167.4 и 169.3 (2 $\underline{C}O_2Me$ при C=C), 168.4 и 170.9 (2 × 2 $\underline{C}O_2Me$ в C_5-кольце). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{21}H_{22}NO_{14}$: $[M–K]^-$, 512.1046, Найдено: *m/z* 512.1057.

Синтез ионных соединений 106a–d. *Общая методика*. Соединение **104a** (190 мг, 0,31 ммоль) добавляли одной порцией к раствору соответствующего борфторида (0,31 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) в сухом Ar и перемешивали 20 мин. Неорганический осадок отфильтровывали и растворитель упаривали при пониженном давлении. Полученный остаток сушили в вакууме при 30°C, получая **104** в виде желтого твердого вещества.

1,2,3,4-Тетра(метоксикарбонил)-5-[1,4-диметокси-3-(N-(метокси-карбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]циклопента-1,3-диенид тропилий (106a). Выход 97%; $T_{пл}$ 70–71°C (разл.); ν_{max}(KBr) 3086, 3023, 2952, 1724, 1684, 1608, 1543, 1477, 1454, 1362, 1267, 1202, 1166, 1119 cm^{-1}; ^1H NMR (CD_3CN): δ 2.53 (с, 3H, CH_3), 3.55 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.58 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.70 (с, 3H, OCH_3), 3.73 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 9.08 (с, 7H, C_7H_7). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 40.3 (CH_3), 50.1 ($2OCH_3$), 50.4 ($2OCH_3$), 51.6, 51.9, 53.8 ($3OCH_3$), 115.1 (уш, 2C, C_5-кольцо), 120.3 (уш, 2C, C_5-кольцо), 123.3 (C_5-кольцо), 129.5, 139.3 (C=C), 152.2 (NCOO), 154.4 (7CH), 165.5 (COO), 167.3 (уш, 2COO), 167.9 (COO), 169.3 (уш, 2COO). HRMS (ESI, negative mode) Вычислено для $C_{22}H_{24}NO_{16}S^-$ 590.0821 $[M–C_7H_7]^-$, Найдено: 590.0810 $[M–C_7H_7]^-$.

1,2,3,4-Тетра(метоксикарбонил)-5-[1,4-диметокси-3-(N-(метокси-карбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]циклопента-1,3-диенид 1,2,3-трифенилциклопропенилий (106b). Выход 98%; $T_{пл}$ 104–105°C (разл.); ν_{max}(KBr) 3072, 3006, 2949, 2904, 2837, 1727, 1685, 1596, 1501, 1454, 1415, 1361, 1267, 1199, 1166, 1118 $см^{-1}$; ^1H NMR (CD_3CN): δ 2.50 (с, 3H, CH_3), 3.51 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.61 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.66, 3.71, 3.73 (все с, 3 × 3H, $3OCH_3$), 7.88–7.93 (6H), 8.04–8.09 (3H) и 8.58–8.61 (6H) (все м, 3Ph). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 41.3 (CH_3), 51.3 (уш, $4OCH_3$), 52.4, 52.8, 54.7 ($3OCH_3$), 115.4 (уш, 2C, C_5-кольцо), 121.0 (уш, 2C, C_5-кольцо), 123.9 (C_5-кольцо), 120.7 (3C, C_3-кольцо), 130.3, 140.6 (C=C),

131.2 (6CH, Ph), 136.6 (6CH, Ph), 139.2 (3CH, Ph), 153.2 (NCOO), 156.5 (3C-i, Ph), 166.2 (COO), 166.8 (br, 2C, COO), 167.7 (COO), 169.3 (уш, 2C, COO). HRMS (ESI, negative mode) calcd for $C_{22}H_{24}NO_{16}S^-$ 590.0821 $[M–C_{21}H_{15}]^-$, found 590.0822 $[M–C_{21}H_{15}]^-$; (ESI, positive mode) Вычислено для $C_{21}H_{15}^+$ 267.1168 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$, Найдено: 267.1168 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$.

1,2,3,4-Тетра(метоксикарбонил)-5-[1,4-диметокси-3-(N-(метокси-карбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]циклопента-1,3-диенид тиопириллий (**106c**). Выход 97%; $T_{пл}$ 74–75°C (разл.); ν_{max}(KBr) 3078, 3010, 2952, 1721, 1681, 1610, 1566, 1455, 1362, 1268, 1203, 1166, 1120 cm^{-1}. ^1H NMR (CD_3CN): δ 2.53 (c, 3H, CH_3), 3.54 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.60 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.69, 3.73, 3.74 (все с, 3 × 3H, $3OCH_3$), 8.67–8.73 (м, 2H, 2HC=), 8.89 (т, 1H, =CH, J = 8.5 Hz), 9.88 (уш.д, 2H, 2HC=, J = 8.6 Hz). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 41.3 (CH_3), 51.3 (уш, $4OCH_3$), 52.6, 52.9, 54.7 ($3OCH_3$), 116.1 (уш, 2C, C_5-кольцо), 121.1 (уш, 2C, C_5-кольцо), 123.5 (C_5-кольцо), 130.4 и 140.2 (C=C), 137.4 (2CH), 149.8 (CH), 153.2 (NCOO), 157.8 (2CH), 166.6 (COO), 167.3 (уш, 2C, COO), 168.4 (COO), 169.3 (уш, 2C, COO). HRMS (ESI, negative mode) Вычислено для $C_{22}H_{24}NO_{16}S^-$ 590.0821 $[M–C_5H_5S]^-$, Найдено: 590.0813 $[M–C_5H_5S]^-$; (ESI, positive mode) Вычислено для $C_5H_5S^+$ 97.0106 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$, Найдено: 97.0110 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$.

1,2,3,4-Тетра(метоксикарбонил)-5-[1,4-диметокси-3-(N-(метокси-карбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]циклопента-1,3-диенид 2-(метилтио)-1,3-дитиолий (**106d**). Выход 96%; $T_{пл}$ 77–78°C (разл.); ν_{max}(KBr) 3083, 3008, 2951, 1721, 1679, 1609, 1542, 1454. 1361, 1268, 1202, 1165, 1119 cm^{-1}; ^1H NMR (CD_3CN): δ 2.52 (c, 3H, SO_2CH_3), 3.06 (c, 3H, SCH_3), 3.53 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.62 (уш.с, 6H, $2OCH_3$), 3.67, 3.72, 3.74 (все с, 3 × 3H, $3OCH_3$), 8.51 (с, 2H, HC=CH). ^{13}C NMR (CD_3CN): δ 23.8 (SMe), 41.3 (SO_2Me), 51.3 (уш, $4OCH_3$), 52.5, 52.9, 54.7 ($3OCH_3$), 113.8(уш, 2C, C_5-кольцо), 122.3(уш, 2C, C_5-кольцо), 124.0 (C_5-кольцо), 119.4 (C), 130.4 и 140.3 (C=C), 139.0 (2HC=), 153.2 (NCOO), 165.4 (уш, 2C, COO), 166.6 (COO), 167.3 (уш, 2C, COO), 168.3 (COO). HRMS (ESI, negative mode) Вычислено для $C_{22}H_{24}NO_{16}S^-$ 590.0821 $[M–C_4H_5S_3]^-$, Найдено: 590.0814 $[M–C_4H_5S_3]^-$; (ESI, positive mode) Вычислено для $C_4H_5S_3^+$ 148.9548 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$, Найдено: 148.9554 $[M–C_{22}H_{24}NO_{16}S]^+$.

Общая методика синтеза арилгидразоноциклопентадиенов 109, 110 и 2H-циклопента[c]пиридазинов 111. Смесь замещенного циклопентадиенида калия **104a** (272 мг, 0,43 ммоль) и соответствующего тетрафторбората арилдиазония **108** (0,43 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч и затем были добавлены CF_3COOH (98 мг, 0,86 ммоль) и H_2O (0,1 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение времени, указанного в таблице 4. Осадок KBF_4 отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и продукты анализировали методом ЯМР-спектроскопии. Далее остаток растворяли в CH_3CN, добавляли силикагель (200 мг) и 1 каплю H_2O и перемешивали смесь в течение 11 ч при комнатной температуре до полного превращения изомера **110** в 2H-циклопента[c]пиридазин **111** (в все случаи, кроме **110b**). В случае диазония **108e** перемешивание с силикагелем можно не проводить и получить продукт **110e** с тем же выходом (33%). Колоночная хроматография на SiO2 (циклогексан/AcOEt, 4:1) позволила получить соединения **109a-e** и **111a,c–e** или **110b,e**.

Триметил (E)-3-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,4-трикарбоксилат 109a. Красные кристаллы, $T_{пл}$ 200–201°C (из MeCN/толуол). IR (KBr) 3437, 1734, 1656, 1604, 1561, 1543, 1510, 1439, 1421, 1371, 1304, 1282, 1254, 1224, 1163, 1112 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.09 (c, 3H, Me), 3.73 (c, 3H, NCO_2Me), 3.76 и 3.80 (оба c, 2×3H, 2 CO_2Me), 3.85 (c, 6H, OMe and CO_2Me), 3.87 и 3.94 (оба c, 6H, 2 CO_2Me), 6.94–7.01 и 7.47–7.51 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.62 (уш.c, 1H, NH). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl3) δ 41.85 (Me), 51.83, 52.52 и 52.63 (3 OMe), 53.13 (2 OMe), 54.78 и 55.74 (2 OMe), 114.80, 126.76, 129.86, 130.65, 137.13, 138.30 и 139.22 (7C), 115.26 и 119.49 ($2C_o$ и $2C_m$), 134.83 (C_i), 151.88 (NCOO), 159.87 (C_p), 163.12, 164.49, 164.76, 165.68 и 167.86 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для C27H29N3O15S: [M+Na]+, 690.1212. Найдено: m/z 690.1213.

Триметил (E)-3-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(2,5-диметоксифенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,4-трикарбоксилат 109b Красные кристаллы, $T_{пл}$ 217–218°C. IR (KBr) 3436, 1735, 1663, 1537, 1510, 1438, 1391, 1371, 1304, 1283, 1253, 1224, 1178, 1109, 1071, 1042 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.08 (c, 3H, Me), 3.75 (c, 3H, NCO_2Me), 3.76, 3.79 и 3.80 (все c, 3×3H, 3 CO_2Me); 3.86 (c, 6H, 2 ArOMe);

3.87 и 3.94 (оба с, 6H, 2 CO_2Me), 6.77–6.81, 6.88–6.92 и 7.28–7.32 все м, 3×1H, C_6H_3), 15.14 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.96 (Me), 51.88, 52.55, 52.83, 52.85, 53.14, 54.83, 55.74, 56.96 (8 OMe), 101.76, 113.22, 114.56, (C_o, C_m, C_p), 124.82, 130.77, 131.43, 137.75, 139.00, 139.21, 144.82 154.84 (8C), 151.92 (NCOO), 162.98, 164.46, 164.65, 165.46 и 166.95 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{31}N_3O_{16}S$: $[M + Na]^+$, 720.1317. Найдено: m/z 720.1323.

Триметил (E)-3-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-нитрофенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,4-трикарбоксилат 109c Красные кристаллы, $T_{пл}$ 186–187°C. IR (KBr) 3435, 1728, 1664, 1608, 1572, 1512, 1436, 1368, 1336, 1264, 1228, 1168, 1100 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.25 (с, 3H, Me), 3.76 (с, 3H, NCO_2Me), 3.79 и 3.83 (оба с, 2×3H, 2 CO_2Me), 3.88 (с, 6H, 2 CO_2Me), 3.97 (с, 3H, CO_2Me), 7.52–7.57 и 8.29–8.32 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.13 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.70 (Me), 52.08, 52.79, 52.97, 53.25, 53.55, 54.91 (6 OMe), 114.00, 127.79, 130.87, 138.36, 138.60, 139.72, 143.46, 145.27, 146.08 (9C), 116.95 и 125.70 (2C_o и 2C_m), 151.55 (NCOO), 162.23, 163.99, 164.25, 164.46 и 167.03. (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}N_4O_{16}S$: $[M+Na]^+$, 705.0957. Найдено: m/z 709.0951.

Триметил (E)-3-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-фторфенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,4-трикарбоксилат 109d Красные кристаллы, $T_{пл}$ 188–189°C (ацетонитрил/толуол). IR (KBr) 3436, 1732, 1660, 1605, 1565, 1552, 1509, 1440, 1421, 1371, 1303, 1280, 1255, 1225, 1192, 1179, 1114 cm^{-1}. H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.15 (с, 3H, Me), 3.74 (с, 3H, NCO_2Me), 3.77, 3.81, 3.86, 3.87 и 3.94 (все с, 5×3H, 5 OMe), 7.11–7.17 и 7.47–7.52 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.41 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.82 (Me), 51.90, 52.67, 52.88, 53.18, 53.31, 54.83 (6 OMe), 112.17, 125.03, 130.71, 137.62, 137.89, 139.00, 139.96 (7C), 116.92 (д, C_m, $^2J_{CF}$ = 23.5), 119.25 (д, C_o, $^3J_{CF}$ = 8.4), 137.60 (д, C_i, $^4J_{CF}$ = 3.1), 151.76 (NCOO), 161.82 (д, C_p, J_{CF} = 249.2), 162.8, 164.43, 164.50, 165.25 и 167.64 (5 COO). ^{19}F NMR (75.5 MHz, DMSO-d_6) δ –113.45 (т.т, CF, $^3J_{HF}$ = 8.2, $^4J_{CF}$ = 4.7). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{26}H_{26}FN_3O_{14}S$: $[M+Na]^+$, 678.1012. Найдено: m/z 678.1018.

Триметил (E)-3-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метилсульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(нафт-1-ил)гидразоно)-цикло-

пента-1,3-диен-1,2,4-трикарбоксилат 109e. Красные кристаллы, $T_{пл}$ 198–198.5°C (MeOH). IR (KBr) 3435, 1735, 1627, 1561, 1438, 1368, 1281, 1262, 1225, 1112 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.16 (с, 3H, Me), 3.76 (с, 3H, NCO_2Me), 3.79, 3.83, 3.89, 3.95 и 3.99 (все с, 5×3H, 5 OMe), 7.48–7.70 (м, 3H, нафтил-1), 7.76–7.82 (м, 1H, нафтил-1), 7.88–7.94 (м, 2H, нафтил-1), 8.31–8.37 (м, 1H, нафтил-1), 15.62 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.98 (Me), 51.91, 52.69, 52.88 53.17, 53.38, 54.84 (6 OMe), 112.52, 114.48, 120.48, 124.55, 125.36, 126.20, 126.77, 127.62, 128.13, 128.93, 130.87, 134.28, 136.91, 138.31, 138.61, 139.07, 140.25 (17C), 151.89 (NCOO), 162.87, 164.46, 164.55, 165.36, 167.63 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{30}H_{29}N_3O_{14}S$ $[M+Na]^+$, 710.1262. Найдено: m/z 710.1265.

Продукты **110a,c,d** анализировали в смесях с продуктами **109**.

Триметил (E)-4-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метил-сульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат 110a. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.06 (с, 3H, Me), 3.75, 3.78 и 3.91 (все с, 3×3H, 3 OMe), 3.85 и 3.89 (оба с, 2×6H, 4 OMe), 6.94–7.01 и 7.47–7.51 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.62 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ 41.79 (Me), 51.78, 52.56, 52.97, 53.25, 53.40, 54.62, 55.76 (7 OMe), 114.80, 126.79, 130.61, 131.42, 134.83, 137.14, 138.31 и 139.30 (8C), 115.13 и 120.14 ($2C_o$ and $2C_m$), 151.96 (NCOO), 160.00 (C_p), 162.94, 164.21, 165.49, 167.14, 167.95 (5 COO).

Триметил (E)-4-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метил-сульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(2,5-диметоксифенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат 110b Красные кристаллы, $T_{пл}$ 214–215°C. IR (KBr) 3437, 1736, 1667, 1554, 1509, 1448, 1439, 1369, 1309, 1263, 1208, 1172, 1136, 1090, 1040 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.06 (с, 3H, Me), 3.77 (с, 3H, NCO_2Me), 3.78 (с, 3H, OMe), 3.84 (с, 6H, 2 OMe), 3.85, 3.90, 3.92 и 3.94 (все с, 4×3H, 4 CO_2Me), 6.76–6.83, 6.87–6.92 и 7.51–7.55 (все м, 3×1H, C_6H_3), 15.14 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 42.17 (Me), 51.82, 52.49, 52.91, 52.93, 53.05, 54.58, 55.80, 57.05 (8 OMe), 102.02, 112.30, 113.22, 114.56, 124.81, 131.31, 131.79, 137.61, 139.00, 139.21, 144.69, (11C), 151.91 (NCOO), 154.90 (2C), 162.85, 164.21, 164.22, 165.46 и 166.15 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{28}H_{31}N_3O_{16}S$: $[M + Na]^+$, 720.1317. Найдено: m/z 720.1316.

Триметил (E)-4-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метил-сульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-нитрофенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат 110c ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.21 (c, 3H, Me), 3.81, 3.84 и 3.86 (все c, 9H, 3 CO_2Me), 3.92 (c, 6H, 2 CO_2Me), 3.93 (c, 3H, CO_2Me), 7.65–7.70 и 8.29–8.32 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.20 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.60 (Me), 52.07, 52.69, 53.10, 53.42, 53.74, 54.74 (6 OMe), 111.09, 115.70, 126.10, 132.07, 136.94, 138.94, 139.84, 145.43, 146.01 (9C), 117.78 и 125.53 (2C_o and 2C_m), 162.21, 163.96, 164.96, 165.17, 166.12, 166.28 (6 COO).

Триметил (E)-4-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метил-сульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(4-фторфенил)гидразоно)-цикло-пента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат 110d. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.12 (c, 3H, Me), 3.77, 3.79, 3.87 и 3.92 (все c, 4×3H, 4 CO_2Me), 3.90 (c, 6H, 2 CO_2Me), 7.11–7.16 и 7.47–7.52 (оба м, 2×2H, C_6H_4), 15.48 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.74 (Me), 51.85, 52.58, 52.99, 53.31, 53.49 и 54.61 (6 OMe), 109.39, 125.05, 127.52, 127.64, 131.60, 137.50 и 139.78 (7C), 116.77 (д, C_m, $^{2}J_{CF}$ = 23.5), 119.98 (д, C_o, $^{3}J_{CF}$ = 8.4), 137.55 (д, C_i, $^{4}J_{CF}$ = 3.1), 137.89, 139.00, 139.96 (3C), 151.82 (NCOO), 161.95 (д, C_p, J_{CF} = 249.2), 162.69, 164.10, 164.50, 165.27 и 166.84 (5 COO). ^{19}F NMR (75.5 MHz, $DMSO_{d6}$) δ –113.26(m).

Триметил (E)-4-((E)-1,4-диметокси-3-(N-(метоксикарбонил)метил-сульфонамидо)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил)-5-(2-(нафт-1-ил)гидразоно)-цикло-пента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат 110e Красные кристаллы, $T_{пл}$ 174–175°C (ацетонитрил/толуол). IR (KBr) 3435, 1737, 1628, 1577, 1562, 1517, 1498, 1457, 1439, 1367, 1282, 1267, 1254, 1206, 1166, 1136, 1087, 770 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.10 (c, 3H, CH_3), 3.35 (уш.с, 3H, OMe), 3.79, 3.81, 3.89, 3.91, 3.94, 3.99 (все c, 6×3H, 6 OMe), 7.53–7.61 (м, 2H, нафтил-1), 7.64–7.71, 7.78–7.83, 7.85–7.93, 8.08–8.12, 8.37–8.42 (все м, 5×1H, нафтил -1), 15.75 (уш.с, 1H, NH). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 41.84 (Me), 51.95, 52.63, 53.04, 53.29, 53.63, 54.53 (6 OMe), 109.83, 115.53, 120.40 122.00, 124.51, 126.34, 126.71, 127.66, 128.20, 128.94, 130.94, 131.67, 134.12, 136.75, 137.88, 138.46, 142.47 (17C), 151.97 (NCOO), 162.77, 164.12, 165.39, 166.77, 166.82 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{30}H_{29}N_3O_{14}S$ $[M+H]^+$, 688.1443. Найдено: m/z 688.1438.

Пентаметил 2-(4-метоксифенил)-2H-циклопента[c]пиридазин-3,4,5,6,7-пентакарбоксилат 111a. Желто-оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 186–187°C. IR (KBr) 1743, 1699, 1607, 1510, 1477, 1445, 1418, 1249, 1219, 1161 cm^{-1}. MS (*m/z*, %): 514 (48, M^+), 483 (78, M^+–OCH_3), 425 (18), 411 (27), 243 (12), 226 (8), 207 (5), 149 (7), 123 (6), 107 (7), 92 (18), 77 (17), 59 (100). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.71, 3.84, 3.88, 4.00 и 4.03 (все с, 5×3H, 5 OMe), 3.89 (ArOMe), 7.01–7.06 и 7.46–7.51 (все м, 2×2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 51.81, 51.87, 52.77, 53.25 и 54.08 (5 OMe), 55.82 (ArOMe), 106.39, 108.21, 118.64, 123.84, 133.69, 149.19 и 151.34 (7C), 114.79 и 126.77 (2C_o и 2C_m), 137.25 (C_i), 161.16 (C_p), 162.00, 162.60, 163.33, 164.54 и 167.31 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{24}H_{22}N_2O_{11}$: $[M+Na]^+$, 537.1116. Найдено: *m/z* 537.1136.

Пентаметил 2-(4-нитрофенил)-2H-циклопента[c]пиридазин-3,4,5,6,7-пентакарбоксилат 111c. Желто-оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 239–240°C. IR (KBr) 1744, 1707, 1691, 1594, 1526, 1493, 1475, 1455, 1443, 1426, 1416, 1352, 1260, 1240, 1223, 1194, 1163, 1137, 1064, 1020, 976, 937, 851, 827, 791, 749 cm^{-1}. MS (*m/z*, %): 529 (2, M^+), 291 (4), 246 (5), 234 (10), 218 (10), 205 (8), 189 (10), 167 (8), 149 (30), 127 (6), 117 (12), 102 (10), 90 (10), 76 (40), 59 (100). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.76, 3.86, 3.88, 4.02 и 4.04 (все с, 5×3H, 5 OMe), 7.75–7.82 и 8.42–8.48 (оба м, 2×2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ 51.92, 52.03, 52.82, 53.38, 54.40 (5 OMe), 108.18, 109.53, 118.33, 124.49 132.44, 148.62, 148.71, 149.22, 152.19 (9C), 125.19 и 126.70 (2C_o and 2C_m), 161.49, 162.21, 163.05, 164.09 and 166.78 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{23}H_{19}N_3O_{12}$ $[M+Na]^+$, 552.0861. Найдено: *m/z* 552.0855.

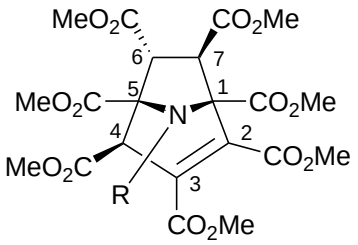
Пентаметил 2-(4-фторфенил)-2H-циклопента[c]пиридазин-3,4,5,6,7-пентакарбоксилат 111d. Желто-оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 199–200°C. IR (KBr) 1749, 1701, 1508, 1447, 1422, 1339, 1278, 1248, 1218, 1159, 1134, 1066 cm^{-1}. MS (*m/z*, %): 502 (8, M^+), 471 (25), 444 (2), 413 (5), 399 (7), 237 (5), 220 (10), 207 (3), 137 (10), 109 (3), 95 (35), 75 (10), 59 (90), 43 (6), 15 (100). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.72, 3.85, 3.88, 4.00 и 4.03 (все с, 5×3H, 5 OMe), 7.22–7.32 и 7.54–7.62 (оба м, 2×2H, C_6H_4). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 51.82, 51.90, 52.76, 53.26, 54.15 (5 OMe), 106.86, 108.49, 118.64, 123.93, 133.45, 149.11 и 151.58 (7C), 116.91 (д, C_m, $^2J_{CF}$ = 23.6), 127.57 (д, C_o, $^3J_{CF}$ = 9.1), 140.22 (д, C_i, $^4J_{CF}$ = 3.3), 163.43 (д, C_p, J_{CF} = 258), 161.79, 162.40, 163.19, 164.33, 167.09 (5 COO). ^{19}F NMR (75.5 MHz, $DMSO_{d6}$) δ –

109.33 (т.т, CF, $^3J_{HF}$ = 8.2, $^4J_{CF}$ = 4.6). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{23}H_{19}FN_2O_{10}$ $[M+Na]^+$, 525.0916. Найдено: *m/z* 525.0912.

Пентаметил 2-(нафт-1-ил)- 2H-циклопента[c]пиридазин-3,4,5,6,7-пентакарбоксилат 111. Желто-оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 244–245°C. IR (KBr) 1744, 1706, 1560, 1537, 1477, 1447, 1422, 1396, 1340, 1270, 1249, 1205, 1159, 1102, 1073, 1022, 993, 914, 828, 790, 778, 731, 621 cm^{-1}. MS (*m/z*, %): 534 (100, M^+), 503 (60), 476 (6), 443 (18), 431 (17), 415 (8), 385 (5), 353 (5), 341 (5), 326 (6), 279 (5), 268 (8), 252 (6), 240 (8), 220 (7), 206 (14), 190 (6), 180 (5), 169 (7), 149 (20), 127 (60), 115 (7), 104 (6), 91 (5), 69 (7), 59 (70). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 3.40, 3.79, 3.88, 4.00, 4.05 (все с, 5×3H, 5 OMe), 7.21–7.27, 7.96–8.01 и 8.06–8.12 (все м, 3×1H, нафтил), 7.50–7.65 (м, 4H, нафтил),. ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ 51.81, 51.97, 52.84, 53.28, 53.79 (5 OMe), 106.98, 108.62, 118.90, 122.00, 123.47, 124.70, 124.77, 127.54, 128.34, 128.50, 131.53, 134.01, 134.15, 135.14, 140.00, 149.23, 151.65 (17C), 161.48, 162.53, 163.39, 164.57 и 167.29 (5 COO). HRMS (ESI) Вычислено для $C_{27}H_{22}N_2O_{14}$ $[M+Na]^+$, 557.1167. Найдено: *m/z* 557.1155.

Общий метод синтеза для соединений 113 и 114: К перемешиваемому раствору ГМЦГ (1 ммоль) в растворителе (7 мл) (см. таблицу 4) добавляли амин (1,5 ммоль) в том же растворителе (0,5 мл) и полученную реакционную смесь. перемешивали при 20°C в течение 24 часов. Растворитель удаляли в вакууме и остаток кристаллизовали или очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя бензол-AcOEt=2:1 в качестве элюента.

Таблица 13. ^{1}H NMR спектры 8-азабицикло[3.2.1]окт-2-ен-1,2,3,4,5,6,7-гепта-карбоксилатов **113a–d**:



R = $\overset{a}{C}H_2C_6H_5$ (**a**); $\overset{a}{C}H_2CH_2C_6H_5$ (b); (**c**); $\overset{a}{C}H_2CH_2OCH_2CH_3$ (**d**)

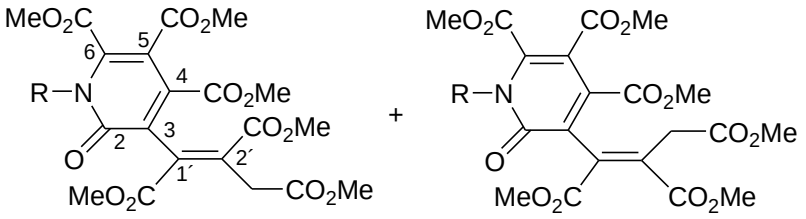
Compd	H(4)	H(6)	H(7)	$J_{6,7}$	OCH_3 (все с)	H(a)	Другие протоны
113a	4.44с	4.45с	4.45с	–	3.01, 3.62, 3.69, 3.70, 3.73, 3.78, 3.80	3.68д, 3.89д ^2J = 15.6	7.17–7.34 (м, C_6H_5)
113b	4.37уш.с	4.29дд $J_{4,6}$ = 0.8	4.46д	9.0	3.66, 3.67, 3.71, 3.74 (6H), 3.77, 3.86	2.43м, 2.61м ^2J = 13.4	2.82 (м, CH_2), 7.07 (дд, ^3J = 7.0, ^4J = 1.7, $2H_o$), 7.23 (м, $2H_m$, H_p)

113c	4.70уш.с	4.30дд $J_{4,6}$ = 0.8	4.44д	9.5	3.65, 3.72, 3.73, 3.75, 3.77, 3.78, 3.81	2.00тт J_{cis} = 6.8, J_{trans} = 4.0	0.30–0.52 (м, CH_2CH_2)
113d	4.45с	4.28д	4.40д	9.2	3.66, 3.70, 3.74 (9H), 3.75, 3.81	2.83м	1.13 (t, J = 7.0, CH_3), 3.14, 3.28 (оба ддд, ^2J = 9.8, ^3J = 6.7 и 7.2, CH_2O), 3.38 (м, OCH_2)

Таблица 14. ^{13}C NMR спектры 8-азабицикло[3.2.1]окт-2-ен-1,2,3,4,5,6,7-гепта-карбоксилатов **113a–d**:

Соед.	C(1), C(5)	C(2), C(3)	C(4)	C(6), C(7)	C(a)	OCH_3	COO	Др. углероды
113a	72.16	133.69,	46.38	48.83,	48.89	52.47, 52.48,	165.90, 166.43,	127.14 (C_p), 127.99,
	71.99	133.90		56.48		52.69, 52.75, 52.78, 52.82, 52.89	167.12, 168.61, 168.88, 169.71, 170.80	128.19 (2C_o, 2C_m), 137.15 (C_i)
113b	72.73	133.87,	46.18	48.74,	47.46	52.47, 52.63,	165.72, 166.64,	36.49 (CH_2), 126.46
	71.92	134.54		56.65		52.66, 52.80,	168.22, 168.56,	(C_p), 128.53, 128.90
						52.81 (2C), 53.26	168.83, 169.70, 170.77	(2C_o, 2C_m), 138.98 (C_i)
113c	73.37	132.43,	46.18	49.03,	26.59	52.54, 52.66,	166.01, 166.41,	4.71, 6.00 (CH_2CH_2)
	71.30	133.84		55.77		52.70, 52.77, 52.80, 52.93 (2C)	167.62, 168.66, 169.10, 169.69, 170.28	
113d	73.05	133.85	46.19	48.68	44.77	52.40, 52.58,	165.73, 166.58,	15.11 (CH_3), 66.53,
	71.91	134.61		56.48		52.64, 52.74, 52.79, 52.83, 53.16	167.87, 168.54, 168.64, 169.65, 170.67	69.15 (CH_2OCH_2)

Таблица 15. ^{1}H NMR спектры 1-R-(3-[(1,2,3-триметоксикарбонил)проп-1-енил]-4,5,6-триметоксикарбонилпиридин-2-онов (**114a–d).**



E-**4** *Z*-**4**

R = $\overset{a}{C}H_2C_6H_5$ (**a**); $\overset{a}{C}H_2CH_2C_6H_5$ (b); (**c**); $\overset{a}{C}H_2CH_2OCH_2CH_3$ (**d**)

Compd	CH_2 (оба д, ^2J = 17Hz)	H(a)	J/Hz	OCH_3 (все с)	Другие протоны

E-**114a**	3.80 4.15	5.24д, 5.35д	15.1	3.61, 3.70, 3.72, 3.74, 3.76, 3.81	7.18–7.37 (м, C_6H_5)
Z-**114a**	3.24 3.29	5.23д, 5.32д	15.0	3.64, 3.72, 3.74, 3.77, 3.82, 3.83	7.14–7.36 (м, C_6H_5)
E-**114b**	3.83 4.15	4.00м, 4.16м		3.67, 3.73, 3.74, 3.79, 3.82, 3.99	3.03 (м, CH_2), 7.18–7.35 (м, C_6H_5)
Z-**114b**	3.26 3.37	4.00м, 4.16м		3.69, 3.75, 3.80, 3.83 (6H), 4.01	3.03 (м, CH_2), 7.18–7.35 (м, C_6H_5)
E-**114c**	3.80 4.13	3.13тт	7.2 cis, 4.2 trans	3.65, 3.72 (2C), 3.78, 3.79, 3.99	0.93 и 1.15 (оба м, CH_2CH_2)
Z-**114c**	3.24 3.37	3.10тт	7.2 cis, 4.2 trans	3.68, 3.73, 3.79, 3.81, 3.82, 4.00	0.93 и 1.15 (оба м, CH_2CH_2)
E-**114d**	3.81 4.10	4.17дт 4.26дт	13.6, 6.7	3.63, 3.70, 3.77, 3.79, 3.81, 3.95	1.15 (т, *J* = 7.0, CH_3), 3.46 (кв, *J* = 7.0, CH_2O), 3.62 (м, 2H, OCH_2)
Z-**114d**	3.23 3.33	4.21м		3.66, 3.70, 3.71, 3.78, 3.81, 3.95	1.14 (т, *J* = 7.0, CH_3), 3.44 (кв, *J* = 7.0, CH_2O), 3.62 (м, 2H, OCH_2)

Таблица 16. ^{13}C NMR спектры 1-R-(3-[(1,2,3-триметоксикарбонил)проп-1-енил]-4,5,6-триметоксикарбонилпиридин-2-онов (**114a–d).**

Соед.	C(2)	C(3)	C(4), C(6)	C(5)	C(1´), C(2´)	CH_2	C(a)	OCH_3	COO	Др. углероды
E-**114a**	159.84	128.89	139.55,	106.19	133.85,	35.64	49.70	52.19, 52.78,	162.39, 163.26,	127.35 (2C_o),
127.98										
			144.82		139.06			52.89, 52.90,	164.95, 165.11,	(C_p), 128.61
(2C_m),										
								52.95, 53.40	166.10, 169.85	135.01 (C_i)
Z-**114a**	159.26	124.49	142.51,	106.11	130.64,	37.78	49.87	52.26, 52.72,	162.01, 162.95,	127.53 (2C_o),
128.20										
			145.93		139.76			52.85, 53.08,	164.65, 165.00,	(C_p), 128.69
(2C_m),										
								53.23, 53.53	167.53, 168.82	134.63 (C_i)
E-**114b**	159.54	128.52	139.63,	105.44	134.03,	35.72	50.17	52.23, 52.83,	162.57, 163.30,	34.73 (CH_2),
127.00										
			145.16		139.50			52.92, 52.96,	165.10, 165.19,	(C_p), 128.85,
128.91										
								52.98, 53.80	166.11, 169.88	(2C_o, 2C_m),
137.46 (C_i)										
Z-**114b**	158.88	124.11	142.72,	105.36	130.88,	37.76	50.30	52.32, 52.73,	162.21, 163.00,	34.76 (CH_2),
127.09										

			146.39		139.22			52.95, 53.12, 53.21, 53.96	164.93, 165.06, 167.51, 168.94	(C_p), 128.87, 128.89 ($2C_o$, $2C_m$), 137.22 (C_i)
E-**114c** (CH_2CH_2)	160.94	129.21	139.20, 145.88	106.65	133.93, 139.36	35.62	31.17	52.20, 52.77, 52.88, 52.91, 52.93, 53.46	161.97, 163.50, 165.03, 165.05, 166.02, 169.85	8.56, 9.03
Z-**114c** (CH_2CH_2)	160.19	124.84	141.76, 147.33	106.39	130.80, 139.18	37.69	31.38	52.30, 52.69, 52.85, 53.07, 53.18, 53.59	161.63, 163.18, 164.87, 164.92, 167.53, 168.92	8.68, 8.90
E-**114d** (CH_2OCH_2)	159.58	128.49	139.15, 145.90	106.64	133.86, 138.97	35.59	47.01	52.06, 52.61, 52.76, 52.81, 53.06, 53.53	162.31, 163.56, 164.90, 165.02, 166.02, 169.76	14.92 (CH_3), 66.64, 66.87
Z-**114d** (CH_2OCH_2)	158.96	124.09	142.42, 144.75	106.55	130.89, 139.22	37.57	47.23	52.14, 52.57, 52.70, 52.76, 52.95, 53.65	161.97, 163.32, 164.80, 164.97, 167.40, 168.79	14.88 (CH_3), 66.63, 66.83

Таблица 17. Физическо-химические свойства **113a–d** и **114a–d**

Соед.	$T_{пл}$ (°C)	IR, ν/cm^{-1} (KBr)	mass spectrum, EI, *m/z*: (%)	Формула	Вычислено / Найдено C	H	N
113a	152–153	1725–1748, 1626, 1436	605 (M^+, 2), 546 (3), 392 (5), 336 (5), 248 (30), 121 (10), 105 (5), 91 (100)	$C_{28}H_{31}NO_{14}$	55.54 55.59	5.12 4.96	2.31 2.35
113b	147–148	1718–1750, 1624, 1440	528 (80), 469 (10), 438 (5), 392 (10), 378 (15), 318 (20), 105 (95), 91 (100)	$C_{29}H_{33}NO_{14}$	56.49 56.62	5.33 5.37	2.26 2.28
113c	58–59	1728–1745, 1436	555 (M^+, 9), 523 (15), 496 (20), 464 (12), 117 (65), 82 (40), 59 (100)	$C_{24}H_{29}NO_{14}$	51.89 51.53	5.23 5.08	2.52 2.55
113d	масло	1725–1748, 1437	528 (M^+–CO_2CH_3, 14), 318 (8), 113 (12), 73 (28), 59 (97), 45 (100)	$C_{25}H_{33}NO_{15}$	51.11 50.91	5.66 5.52	2.38 2.19
114a	масло	1728–1747, 1664, 1436	573 (M^+, 2), 514 (4), 392 (6), 121 (12), 105 (3), 91 (100)	$C_{27}H_{27}NO_{13}$	56.54 56.73	4.71 4.77	2.44 2.40
114b	масло	1729–1742 1660, 1436	587 (M^+, 5), 556 (5), 528 (20), 419 (8), 392 (22), 360 (15), 105 (100)	$C_{28}H_{29}NO_{13}$	57.24 57.11	4.94 4.82	2.38 2.30
114c	масло	1730–1743 1668, 1436	523 (M^+, 9), 492 (10), 464 (40), 360 (30), 84 (30), 71 (20), 59 (100)	$C_{23}H_{25}NO_{13}$	52.77 52.66	4.78 4.70	2.68 2.62
114d	масло	1724–1750 1664, 1437	555 (M^+, 2), 524 (4), 496 (18), 392 (16), 360 (12), 73 (93), 59 (100), 45 (98)	$C_{24}H_{29}NO_{14}$	51.89 51.75	5.26 5.31	2.52 2.41

Диметил 1,6-диоксо-7-[1,2,3-трис-(метоксикарбонил)пропен-1-ил]-1,3,4,6-тетрагидропиридо[2,1-c][1,4]оксазин-8,9-дикарбоксилат 114e: бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 203–205°C (EtOAc). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 3.64, 3.72, 3.73, 3.80 and 3.87 (все с, 5 × 3H, OCH_3), 3.88 и 4.18 (оба д, 2 × 1H, CH_2, ^2J = 16.9), 4.11 и 4.47 (оба дт, 2 × 1H, NCH_2, ^2J = 15.4, ^3J = 6.1 и 4.2), 4.67 (дд, 2 H, OCH_2, ^3J = 6.1 и 4.2); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): 35.39 (CH_2), 40.41 (NCH_2), 52.25, 52.94, 53.02, 53.34 и 53.57 (5 OCH_3), 65.48 (OCH_2), 118.17 (C(9)), 130.42 (=C(1´)), 134.71 и 135.32 (C(7) и C(8)), 136.88 (=C(2´)), 138.10 (C(10)), 157.10 и 158.00 (C(1) и C(6)), 163.98, 164.69, 165.33, 165.88, 169.94 (5COO). IR (KBr): ν 3012, 2956, 1720–1742, 1656, 1440. EI-MS, *m/z*: 495 (M^+, 3), 464 (3), 436 (48), 59 (100). Вычислено для $C_{21}H_{21}NO_{13}$ C, 50.92; H, 4.27; N, 2.83. Найдено: C, 50.79; H, 4.22; N, 2.71.

2-Циклопропил-3,4,6,7,8-пента(метоксикарбонил)-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-5-оат калия 115c (Y=K). Смесь ГМЦГ-К (485 мг, 0,9 ммоль) и циклопропиламина (80 мг, 1,4 ммоль) в ацетонитриле (2,5 мл) выдерживали при 5°C в течение 16 ч. Упаривание в вакууме и кристаллизация остатка из бензола дали соль **115a** (Y = K) в виде желтых кристаллов, выход 85%, $T_{пл}$ 241–242°C (разл.). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 0.89, 1.18 (оба м, 2×2H, CH_2CH_2), 3.34 (тт, 1H, CH в *c*-C_3H_5, J_{cis} 7.1, J_{trans} 4.1 Hz), 3.93, 3.96, 3.97, 3.99, 4.00 (все с, 5×3H, 5 OMe). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 8.7 (CH_2CH_2), 31.5 (CH в *c*-C_3H_5), 52.2, 52.9, 53.0, 53.1, 53.3 (5 OMe), 114.5 (4-C), 125.8, 125.9 (4a-C, 6-C), 128.8, 132.6, 133.4, 133.5 (3-C, 7-C, 8-C, 8a-C), 161.9, 162.9, 163.0, 169.0, 169.9, 170.5, 171.1 (1-C, 5-C, 5 COO). Найдено (%): C, 50.11; H, 3.63; N, 2.52. Вычислено для $C_{22}H_{20}KNO_{12}$ (%): C, 49.90; H, 3.81; N, 2.65.

2-Циклопропил-3,4,6,7,8-пента(метоксикарбонил)-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-5-оат изопропиламмония 115'c (Y=$C_3H_7NH_3$). Смесь дигидропиридинона **114c** (315 мг, 0,6 ммоль) и 2-аминопропана (83 мг, 1,4 ммоль) в метаноле (10 мл) кипятили с обратным холодильником 14 ч. Выпаривание в вакууме и кристаллизация остатка из ацетонитрила дали соль **115'c** в виде светло-желтых кристаллов, выход 91%, $T_{пл}$ 181–182°C (разл.) ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 0.79, 1.07 (оба м, 2×2H, CH_2CH_2), 1.09 (д, 6H, 2 Me, *J* 6.5 Hz), 3.18 (тт, 1H, CH в *c*-C_3H_5, J_{cis} 7.1, J_{trans} 4.0 Hz), 3.24 (sp, 1H, NCH, *J* 6.5 Hz), 3.78, 3.80, 3.83, 3.91, 3.94 (все с, 5×3H, 5 OMe), 6.93 (уш.с, 3H, CN^+H_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 8.7

(CH_2CH_2), 21.8 (2 Me), 31.5 (CH в *c*-C_3H_5), 43.9 (CH в C_3H_7), 52.6, 52.8, 52.9, 52.9, 53.2 (5 OMe), 113.2 (4-C), 118.2, 118.4 (4a-C, 6-C), 126.0, 128.4, 132.4, 134.3 (3-C, 7-C, 8-C, 8a-C), 161.1, 162.5, 163.5, 167.7, 169.1, 169.4, 169.6 (1-C, 5-C, 5 COO). Найдено (%): C, 54.63; H, 5.23; N, 5.13. Вычислено для $C_{25}H_{30}N_2O_{12}$ (%): C, 54.54; H, 5.49; N, 5.09.

Общая методика синтеза соединений 117a–c. ГМЦГ (200 мг, 0,4 ммоль) добавляли к раствору KOH (26 мг, 0,4 ммоль) в метаноле (5 мл) и смесь перемешивали в течение 30 мин. Затем к реакционной смеси добавляли амин (0,4 ммоль) и смесь перемешивали в течение 6–7 ч при 25°C (контроль по ТСХ). Растворитель удаляли в вакууме, добавляли 5%-ный водный раствор H_2SO_4 (5%-ный раствор) для доведения pH до ~1,5 и смесь экстрагировали хлороформом. Органический слой сушили Na_2SO_4 и растворитель удаляли в вакууме. Продукты получали в виде бесцветных кристаллов.

Пентаметил 2-бензил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат 117a. Выход 93%; $T_{пл}$ 212–213°C (MeCN). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 3.88, 3.89, 3.95, 3.96, 3.98 (все с, 5×3H, 5 OMe), 5.47 (с, 2H, CH_2), 7.16 (дд, 2H, 2 *o*-H, ^3J 7.7, ^4J 2.2 Hz), 7.28 (м, 3H, 2 *m*-H, *p*-H), 12.1 (с, 1H, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 48.4 (CH_2), 53.1, 53.2, 53.3, 53.5, 54.0 (5 OMe), 110.8 (4-C), 125.1, 125.2, 126.9 (4a-C, 6-C, 8-C), 133.1, 135.5, 135.6, 135.8 (*i*-C, 3-C, 7-C, 8a-C), 158.6 (2 C), 159.1, 162.1, 166.6, 167.8, 169.1 (1-C, 5-C, 5 COO). MS, *m/z* (%): 509 (5) $[M – MeOH]^+$, 388 (11), 356 (15), 121 (21), 91 (100). Найдено (%): C, 57.45; H, 4.22; N, 2.50. Вычислено для $C_{26}H_{23}NO_{12}$ (%): C, 57.67; H, 4.25; N, 2.59.

Пентаметил 2-(2-фенэтил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат 117b. Выход 95%; $T_{пл}$ 175–176°C (C_6H_6). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 3.04 (м, 2H, CH_2), 3.88, 3.90, 3.92, 3.96, 3.97 (все с, 5×3H, 5 OMe), 4.18 (м, 2H, NCH_2), 7.27 (м, 5H, Ph), 12.1 (с, 1H, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 34.8 (CH_2), 49.2 (NCH_2), 53.1 (2 C), 53.2, 53.8, 53.9 (5 OMe), 110.0, 110.6 (4-C, 6-C), 125.0, 125.1, 126.8 (4a-C, 8-C, 8a-C), 132.8, 136.5, 137.7 (*i*-C, 3-C, 7-C), 158.5, 158.6 (1-C, 5-C), 162.3, 166.6, 166.7, 167.8, 169.1 (5 COO). MS, *m/z* (%): 555 (5) $[M]^+$, 492 (10), 451 (20), 419 (50), 387 (50), 356 (20), 329 (31), 271 (26), 105 (100). Найдено (%): C, 57.99; H, 4.47; N, 2.49. Вычислено для $C_{27}H_{25}NO_{12}$ (%): C, 58.38; H, 4.54; N, 2.52.

Пентаметил 2-циклопропил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат 117c. Выход 88%; $T_{пл}$ 195–196°C (MeCN). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 0.84, 1.11 (оба м, 2×2H, CH_2CH_2), 3.21 (тт, 1H, CH в *c*-C_3H_5, J_{cis} 7.2, J_{trans} 4.1 Hz), 3.62, 3.83, 3.90, 3.94, 3.98 (все с, 5×3H, 5 OMe), 12.1 (с, 1H, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 8.8 (CH_2CH_2), 31.7 (CH в *c*-C_3H_5), 53.1, 53.2 (2 C), 53.5, 53.9 (5 OMe), 110.6, 110.7 (4-C, 6-C), 124.6, 125.0, 127.1 (4a-C, 8-C, 8a-C), 133.1, 137.3 (3-C, 7-C), 158.4, 158.5 (1-C, 5-C), 159.9, 161.9, 166.5, 167.6, 169.1 (5 COO). MS, *m/z* (%): 491 (3) $[M]^+$, 432 (5) $[M – CO_2Me]^+$, 400 (11), 368 (10), 336 (11), 59 (40), 41 (100). Найдено (%): C, 54.00; H, 4.38; N, 2.70. Вычислено для $C_{22}H_{21}NO_{12}$ (%): C, 53.77; H, 4.28; N, 2.85.

Пентаметил 2-(2-фенэтил)-5-метокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат 116b. К раствору **117c** (112 мг, 0,2 ммоль) в CH_2Cl_2 (4 мл) одной порцией добавляли раствор диазометана в эфире (1 мл, ~0,5 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Растворитель отгоняли под вакуумом. Выход 99%, желтоватые кристаллы; $T_{пл}$ 186–187°C (MeCN). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 3.05 (м, 2H, CH_2), 3.76 (с, 3H, OMe), 3.85, 3.90, 3.93, 3.95, 4.03 (все с, 5×3H, 5 CO_2Me), 4.16 (м, 2H, NCH_2), 7.29 (м, 5H, Ph). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 34.8 (CH_2), 49.1 (NCH_2), 53.1, 53.2, 53.3, 53.4, 53.9 (5 OMe), 64.9 (OCH_3), 109.1 (4-C), 124.9 (8-C), 131.3, 131.4, 132.1 (4a-C, 6-C, 8a-C), 137.5, 137.6, 137.7 (*i*-C, 3-C, 7-C), 154.0, 158.8 (1-C, 5-C), 162.2, 164.6, 165.7, 166.7, 167.9 (5 COO). MS, *m/z* (%): 569 (10) $[M]^+$, 538 (15), 464 (29), 432 (50), 401 (40), 387 (21), 373 (25), 105 (100). Найдено (%): C, 58.89; H, 4.69; N, 2.40. Вычислено для $C_{28}H_{27}NO_{12}$ (%): C, 59.05; H, 4.75; N, 2.46.

2-Циклопропил-3,4,6,7,8-пента(метоксикарбонил)-1-оксо-5-метокси-1,2-дигидроизохинолин 116c. Раствор соединения **115c** (Y = K) (160 мг, 0,3 ммоль) и метилиодида (71 мг, 0,5 ммоль) в ацетонитриле (4 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 15 ч. После охлаждения, фильтрования, упаривания фильтрата в вакууме и кристаллизации из смеси дихлорметан–тетрахлорметан (10:1) получили соединение **116c** в виде светло-желтых кристаллов, выход 88%, $T_{пл}$ 154–155 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 0.85, 1.10 (все м, 2×2H, CH_2CH_2), 3.18 (тт, 1H, CH в *c*-C_3H_5, J_{cis} 7.0, J_{trans} 4.1 Hz), 3.76 (с, 3H, OMe), 3.86, 3.88, 3.94, 3.96, 4.01 (все с, 5×3H, 5 OMe). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 8.7 (CH_2CH_2), 31.6 (CH в *c*-

C_3H_5), 53.2, 53.3, 53.4, 53.5, 53.6 (5 OMe), 64.9 (OMe), 109.9 (4-C), 125.2, 129.2 (4a-C, 8-C), 131.0, 131.2, 132.0 (7-C, 6-C, 8a-C), 138.4 (3-C), 154.0 (5-C), 160.1 (1-C), 161.9, 164.6, 165.7, 166.5, 167.7 (5 COO). MS, *m/z* (%): 505 (3) $[M]^+$, 490 (12), 474 (10), 446 (22), 414 (20), 199 (50), 185 (60), 171 (55), 158 (47), 143 (57), 128 (65), 114 (100). Найдено (%): C, 54.27; H, 4.49; N, 2.85. Вычислено для $C_{23}H_{23}NO_{12}$ (%): C, 54.66; H, 4.59; N, 2.77.

Тетраметил 10-гидрокси-1,6-диоксо-1,3,4,6-тетрагидро-2H-пиразино-[1,2b]изохинолин-7,8,9,11-тетракарбоксилат 117d. Это соединение получено по общей методике синтеза соединений **117a-c**, только без добавления KOH. Выход 87%; $T_{пл}$ >240°C (разл.). ^{1}H NMR (DMSO-d6, 300 MHz) δ: 3.47, 4.12 (оба м, 2×2H, CH_2CH_2), 3.73, 3.76, 3.77, 3.80 (все с, 4×3H, 4 OMe), 8.80 (уш.с, 1H, NH), 11.5 (уш.с, 1H, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 36.6 (3-C), 40.3 (4-C), 51.5, 51.9, 52.5, 52.6 (4 OMe), 111.7 (11-C), 120.7 (9-C), 124.2, 126.3, 129.9, 131.0 (6a-C, 7-C, 8-C, 10a-C), 152.2, 156.8, 157.5, 157.6 (1-C, 6-C, 10-C, 11a-C), 165.0, 165.1, 166.1, 166.8 (4 COO). Найдено (%): C, 51.71; H, 3.98; N, 5.97. Вычислено для $C_{20}H_{18}N_2O_{11}$ (%): C, 51.95; H, 3.92; N, 6.06.

Тетраметил 10-гидрокси-1,6-диоксо-1,3,4,6-тетрагидро[1,4]оксазино[4,3b] изохинолин-7,8,9,11- тетракарбоксилат 117e. Выход 84%; $T_{пл}$ 226–228°C (MeOH). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 3.90, 3.95, 3.98, 4.00 (все с, 4×3H, 4 OMe), 4.34 (м, 2H, NCH_2), 4.63 (т, 2H, OCH_2, *J* 4.8), 12.3 (с, 1H, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz) δ: 40.0 (NCH_2), 53.1, 53.2, 53.3, 54.0 (4 OMe), 65.2 (OCH_2), 111.2 (11-C), 116.9 (9-C), 124.5, 124.8, 126.3, 134.2 (6a-C, 7-C, 8-C, 10a-C), 157.0, 157.5, 159.3, 159.4 (1-C, 6-C, 10-C, 11a-C), 166.0, 166.1, 167.3, 168.7 (4 COO). MS, *m/z* (%): 431 (4) $[M – MeOH]^+$, 400 (5), 359 (6), 283 (15), 59 (100). Найдено (%): C, 51.79; H, 3.51; N, 3.09. Вычислено для $C_{20}H_{17}NO_{12}$ (%): C, 51.84; H, 3.70; N, 3.02.

Общая методика синтеза 5-гидроксиизохинолонов из алифатических аминов (соединения 117f-k). Соответствующий амин (0,75 ммоль) добавляли к суспензии ГМЦГ-K (0,27 г, 0,5 ммоль) в метаноле (2 мл) и смесь перемешивали при 60°C на масляной бане в течение 48 часов. Реакционную смесь разбавляли водой (15 мл) и подкисляли соляной кислотой до pH 1, продукт трижды экстрагировали хлороформом (15 мл), объединенный органический слой затем промывали 1 M раствором $NaHSO_4$ и рассолом, затем сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали в

вакууме. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией (хлороформ–этилацетат, 4:1).

Пентаметил 5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117f): Получали из водного раствора аммиака аналогично реакции с другими аминами, но вместо хроматографии использовали кристаллизацию из EtOAc с получением целевого продукта с выходом 190 мг (84%) в виде твердого вещества бежевого цвета; $T_{пл}$ 194–196°C. 1H NMR (300 MHz, CDCl3) δ = 12.26 (уш. с, 1H), 9.67 (уш. с, 1H), 3.99 (с, 3H), 3.98 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.89 (с, 3H). 13C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3) δ = 169.0, 167.4, 166.4, 166.3, 160.2, 159.4, 158.3, 134.1, 129.2, 127.1, 125.9, 125.0, 114.4, 111.2, 54.2, 54.0, 53.2. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{19}H_{17}NO_{12}$+ 452.0824; Найдено 452.0820.

Пентаметил 2-метил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117g): 145 мг (62%) в виде светло-оранжевого твердого вещества; $T_{пл}$ 211–214°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.08 (с, 1H), 3.99 (с, 3H), 3.97 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 3.90 (с, 6H), 3.57 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.0, 167.6, 166.5, 166.4, 162.0, 158.9, 158.5, 136.6, 132.8, 126.4, 125.0, 110.6, 110.0, 53.8, 53.7, 53.1, 53.0, 34.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{20}H_{20}NO_{12}$+ 466.0980; Найдено 466.0980.

Пентаметил 2-изопропил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117h): 183 мг (74%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 198–200°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.06 (с, 1H), 4.35–4.20 (м, J = 6.9, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 1.61 (д, J = 6.9, 6H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.1, 167.8, 166.8, 166.6, 162.7, 158.7, 158.3, 137.5, 132.5, 127.8, 124.8, 124.7, 110.2, 109.1, 56.3, 53.7, 53.6, 53.0, 19.6. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{22}H_{24}NO_{12}$+ 494.1293; Найдено 494.1296.

Пентаметил 2-циклобутил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117i): 182 мг (72%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 191–193°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ = 12.10 (с, 1H), 4.62 (квин, J = 8.5, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 2.57–2.28 (м, 4H), 1.90–1.67 (м, 2H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3) δ = 169.1, 167.6, 166.8, 166.5, 162.0, 158.7, 158.4, 134.8, 132.9, 127.8, 124.7, 124.4, 111.1, 110.3, 56.0, 53.8, 53.5,

53.0, 29.7, 15.3. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{23}H_{24}NO_{12}$+ 506.1293; Найдено 506.1283.

Пентаметил 2-циклопентил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117j): 182 мг (70%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 169–170°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.04 (с, 1H), 4.19 (квин, J = 9.0, 1H), 3.97 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 2.44–2.25 (м, 2H), 2.10–1.95 (м, 2H), 1.95–1.81 (м, 2H), 1.66–1.49 (м, 2H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.1, 167.8, 166.8, 166.6, 162.7, 158.3, 138.2, 132.5, 127.8, 124.8, 124.7, 110.2, 108.9, 64.7, 53.7, 53.6, 53.0, 28.8, 25.7. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{24}H_{25}NO_{12}Na$+ 542.1269; Найдено 542.1259.

Пентаметил 2-циклогексил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117k): 163 мг (61%) как белое твердое вещество; $T_{пл}$ 202–204°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.04 (с, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 3.95 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.82–3.67 (м, 1H), 2.68–2.38 (м, 2H), 1.97–1.74 (м, 4H), 1.71–1.58 (м, 1H), 1.35–1.17 (м, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3) δ = 169.1, 167.8, 166.8, 166.6, 162.8, 158.8, 158.3, 137.8, 132.5, 127.9, 124.8, 110.2, 109.1, 65.3, 53.7, 53.5, 53.0, 28.7, 26.4, 24.8. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{25}H_{27}NO_{12}$+ 534.1606; Найдено 534.1602.

Общая методика синтеза 5-гидроксиизохинолонов из анилинов (соединения 117l-q). Триэтиламин (0,5 г, 2,5 ммоль) и соответствующий анилин (0,75 ммоль) добавляли к суспензии ГМЦГ-K (0,27 г, 0,5 ммоль) в метаноле (2 мл) и смесь перемешивали при 60°C на масляной бане в течение 72 часов. Реакционную смесь разбавляли водой (15 мл) и подкисляли соляной кислотой до pH 1, продукт трижды экстрагировали хлороформом (15 мл), объединенный органический слой промывали 1 M раствором $NaHSO_4$ и рассолом, сушили над безводным Na_2SO_4, фильтровали и упаривали в вакууме. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией (хлороформ–этилацетат, 4:1 или хлороформ–этанол, 4:1).

Пентаметил 2-фенил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117l): 190 мг (72%) в виде светло-желтого твердого вещества; $T_{пл}$ 237–239°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.11 (уш. с, 1H), 7.54–7.41 (м, 3H), 7.35–7.26 (м, 2H), 4.01 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.47 (с, 3H).

^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3) δ = 169.0, 167.3, 166.4, 161.5, 158.7, 158.5, 137.4, 137.0, 133.1, 129.5, 129.4, 128.0, 125.4, 125.3, 111.0, 109.7, 53.8, 53.1, 53.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{25}H_{21}NO_{12}Na$+ 550.0956; Найдено 550.0948.

Пентаметил 2-(4-гидроксифенил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117m): 166 мг (61%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 234°C (разл.). ^{1}H NMR (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.87 (уш. с, 1H), 7.12 (д, J = 8.7, 2H), 6.83 (д, J = 8.7, 2H), 3.83 (с, 1H), 3.77 (с, 6H), 3.70 (с, 3H), 3.46 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.5, 166.6, 166.0, 165.8, 161.7, 159.0, 158.4, 152.3, 137.6, 130.8, 129.9, 128.6, 127.5, 125.9, 125.0, 121.6, 116.0, 109.0, 53.6, 53.2, 52.9. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{25}H_{22}NO_{13}$+ 544.1086; Найдено 544.1083.

Пентаметил 2-п-толил-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117n): 156 мг (58%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 243–245°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.09 (с, 1H), 7.27 (д, J = 8.0, 2H), 7.18 (д, J = 8.0, 2H), 4.00 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 3.51 (с, 3H), 2.40 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.0, 167.3, 166.4, 166.4, 161.5, 158.8, 158.5, 139.6, 137.2, 134.7, 133.0, 130.0, 127.7, 127.1, 125.4, 125.3, 111.0, 109.4, 53.8, 53.1, 53.0, 21.2. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{26}H_{24}NO_{12}$+ 542.1293; Найдено 542.1289.

Пентаметил 2-(4-бромфенил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117o): Получали аналогично реакции с другими анилинами, но вместо хроматографии использовали кристаллизацию из MeCN с получением желаемого продукта с выходом 143 мг (47%) в виде оранжевого твердого вещества; $T_{пл}$ 238–240°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.71 (уш. с, 1H), 7.72 (д, J = 8.5 Hz, 2H), 7.37 (д, J = 8.5 Hz, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.78 (с, 3H), 3.71 (с, 3H), 3.50 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.4, 166.5, 166.0, 165.8, 161.6, 158.7, 152.3, 137.2, 136.3, 132.7, 131.0, 127.3, 125.9, 125.2, 123.0, 121.9, 110.0, 53.8, 53.7, 53.6, 53.3, 53.0. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + H]^+$ Вычислено для $C_{25}H_{21}NO_{12}Br^+$ 606.0242, 608.0223; Найдено 606.0245, 608.0226.

Пентаметил 2-(4-метоксифенил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117p): 228 мг (82%) как бежевое твердое

вещество; $T_{пл}$ 249–251°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.09 (с, 1H), 7.22 (д, J = 8.8, 2H), 6.97 (д, J = 8.8, 2H), 4.00 (с, 3H), 3.90 (с, 6H), 3.88 (с, 3H), 3.84 (с, 3H), 3.53 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.0, 167.4, 166.4, 161.6, 160.1, 159.0, 158.5, 137.5, 133.0, 129.7, 129.1, 127.0, 125.4, 125.3, 114.6, 111.0, 109.2, 55.5, 53.8, 53.2, 53.1, 53.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{26}H_{23}NO_{13}Na$+ 580.1062; Найдено 580.1052.

Пентаметил 2-(2,4-диметоксифенил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117q): 180 мг (61%) как твердое вещество цвета хаки; $T_{пл}$ 204–206°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.00 (уш. с, 1H), 7.13 (д, J = 8.6, 1H), 6.57–6.49 (м, 2H), 4.00 (с, 3H), 3.89 (с, 6H), 3.87 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 3.55 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.1, 167.4, 166.6, 161.8, 161.5, 158.6, 158.5, 156.0, 138.3, 132.7, 129.7, 127.2, 125.6, 125.2, 119.0, 110.8, 108.8, 104.7, 99.7, 55.9, 55.5, 53.8, 53.1, 53.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + H]+ Вычислено для $C_{27}H_{26}NO_{14}$+ 588.1348; Найдено 588.1351.

Тетраметил 8-гидрокси-6,12-диоксо-6,12-дигидро-5H-изохинолино[2,3-a]хиноксалин-7,9,10,11-тетракарбоксилат (117r): о-фенилендиамин (0,325 г, 3,0 ммоль) добавляли к суспензии ГМЦГ (1,0 г, 2,0 ммоль) и триэтиламина (1,21 г, 12 ммоль) в метаноле (3 мл), смесь перемешивали при 60°C 48 часов. Реакционную смесь обрабатывали водой (50 мл) и подкисляли соляной кислотой до pH 1, продукт трижды экстрагировали хлороформом (40 мл), объединенный органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Сырой продукт кристаллизовали из EtOAc (10 мл), получили 0,80 г (выход 78%) в виде оранжевого твердого вещества; $T_{пл}$ 239–240°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.67 (с, 1H), 8.48 (д, J = 8.5, 1H), 7.38–7.26 (м, 1H), 7.22 (с, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.79 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.9, 166.9, 166.4, 166.2, 159.7, 156.1, 132.1, 128.7, 128.2, 127.8, 126.9, 126.2, 122.9, 122.7, 121.3, 116.4, 114.7, 53.5, 53.4, 53.0, 52.5. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + H]^+$ Вычислено для $C_{24}H_{19}N_2O_{11}^+$ 511.0983; Найдено 511.0978.

Общая методика синтеза 5-гидроксиизохинолонов из гидразидов (соединения 117s-w). К суспензии ГМЦГ-K (0,50 г, 0,93 ммоль) в MeOH добавляли соответствующий гидразин или гидразид (1,2 ммоль) и смесь перемешивали при 60°C на масляной бане в течение 48 часов. После этого реакционную смесь

разбавляли 15 мл воды, трижды экстрагировали по 15 мл $CHCl_3$, затем водную фазу подкисляли 1 мл конц. соляной кислоты и трижды экстрагировали по 15 мл $CHCl_3$, объединенные экстракты сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Твердое вещество выделяли колоночной хроматографией (хлороформ–этилацетат, 4:1).

Пентаметил 2-ацетамидо-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117s): 350 мг (74%) в виде желтоватого твердого вещества; $T_{пл}$ 207–209°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.09 (с, 1H), 8.67 (с, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.88 (с, 9H), 3.84 (с, 3H), 2.10 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.6, 168.8, 167.4, 166.3, 166.0, 160.4, 158.5, 157.0, 137.3, 133.1, 126.9, 125.0, 111.3, 109.9, 53.9, 53.7, 53.2, 53.2, 53.10, 20.61. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{21}H_{20}N_2O_{13}Na^+$ 531.0858; Найдено 531.0861.

Пентаметил 2-((трет-бутоксикарбонил)амино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117t): 210 мг (40%) в виде желтого твердого вещества; $T_{пл}$ 198–199°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.07 (уш. с, 1H, NH), 3.98, 3.91, 3.90, 3.88, 3.87 (все с, 15H, OCH3), 1.44 (уш. с, 9H, OtBu). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.9, 167.0, 166.3, 165.7, 160.5, 158.5, 157.6, 153.8, 133.1, 125.2, 125.0, 111.3, 83.7, 53.9, 53.6, 53.1, 27.8. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{24}H_{26}N_2O_{14}^+$ 589.1276; Найдено 589.1271.

Пентаметил 2-(2-гидроксиацетамидо)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117u): 356 мг (73%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 191–193°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.08 (с, 1H), 8.29 (с, 1H), 4.07 (с, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.79 (с, 6H), 3.78 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 172.4, 167.2, 165.9, 165.8, 165.6, 160.6, 156.6, 152.4, 138.4, 131.0, 127.1, 125.9, 124.7, 122.3, 109.0, 61.2, 54.1, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{21}H_{20}N_2O_{14}Na^+$ 547.0807; Найдено 547.0808.

Пентаметил 2-бензамидо-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117v): 398 мг (75%) как коричневое твердое вещество; $T_{пл}$ 228–229°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.08 (уш. с, 1H), 9.12 (с, 1H), 7.86 (д, 1H, *J* = 7.3 Hz, 3H), 7.58 (дд, 1H, *J* = 7.3Hz, 7.7Hz), 7.45 (д, *J* = 7.7 Hz, 3H), 4.00 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 3.81 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.8, 167.3, 166.5, 166.3, 166.1, 160.4, 158.5, 157.2, 137.2,

133.1, 133.0, 130.7, 128.8, 127.8, 126.9, 125.1, 125.1, 111.4, 110.2, 53.9, 53.7, 53.2, 53.1. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{26}H_{22}N_2O_{13}^+$ 593.1014; Найдено 593.1010.

Пентаметил 2-(4-нитробензамидо)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117x): 246 мг (43%) как белое твердое вещество; $T_{пл}$ 271–272°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 12.26 (с, 1H), 8.42 (д, J = 8.7 Hz, 2H), 8.13 (д, J = 8.7 Hz, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.79 (с, 6H), 3.75 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.3, 165.9, 165.7, 165.1, 160.7, 157.0, 153.4, 150.5, 137.2, 136.6, 131.4, 129.8, 127.1, 124.7, 124.5, 122.6, 110.1, 54.2, 53.7, 53.5, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{26}H_{21}N_3O_{15}Na^+$ 638.0865; Найдено 638.0863.

Пентаметил 2-(3,4-диметоксибензамидо)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (117w): 380 мг (65%) как бежевое твердое вещество; $T_{пл}$ 270°C (разл.); ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.08 (уш. с, 1H), 9.50 (с, 1H), 7.44 (д, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.35 (с, 1H), 6.82 (д, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 3.88 (с, 9H), 3.86 (с, 3H), 3.79 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 168.8, 167.2, 166.3, 166.0, 160.3, 158.5, 157.6, 153.0, 149.0, 137.4, 133.1, 126.7, 125.2, 125.1, 122.8, 121.2, 111.4, 110.7, 110.4, 110.3, 56.0, 56.0, 53.9, 53.7, 53.2, 53.1, 53.1. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{28}H_{26}N_2O_{15}Na^+$ 653.1225; Найдено 653.1225.

2-ацетамидо-3,4,6,7,8-пентакис(метоксикарбонил)-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-5-олат калия (117s′). К раствору гидроксида калия (0.50 г, 8,8 ммоль) в MeOH (25 мл) добавляли ГМЦГ (4,0 г, 8,0 ммоль), а затем ацетилгидразид (0.71 г, 9.6 ммоль), реакционную смесь перемешивали при 60°C на масляной бане в течение 72 ч, охладили до комнатной температуры, твердый осадок отфильтровывали и промывали MeCN и Et2O с получением желаемого продукта (3,15 г, 74%) в виде ярко-желтого твердого вещества, которое использовали без дополнительной очистки; разлагается при температуре более 210°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 10.87 (уш. с, 1H), 3.72 (с, 3H), 3.68 (с, 3H), 3.66 (с, 3H), 3.63 (с, 6H), 1.95 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ = 169.6, 169.3, 168.9, 168.1, 167.1, 161.5, 158.6, 133.3, 131.4, 128.7, 125.5, 120.2, 114.4, 109.9, 53.3, 52.6, 52.4,

52.2, 51.7, 20.8. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: Вычислено для $C_{21}H_{19}N_2O_{13}^-$ $[M - K]^-$: 507.0898; Найдено 507.0893.

Пентаметил 2-амино-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидро-изохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (118): К суспензии 2-ацетамидо-3,4,6,7,8-пентакис-(метоксикарбонил)-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-5-олата калия добавляли 12 *M* раствор HCl (0,3 мл) (1,0 г, 1,88 ммоль) в MeOH (10 мл), реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10 ч и охлаждали до комнатной температуры, твердый осадок отфильтровывали и промывали затем водой, MeOH и Et_2O с получением желаемого продукта (0.70 г , 79%) в виде бледно-желтого твердого вещества; $T_{пл}$ 226–228°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.62 (уш. с, 1H), 5.96 (уш. с, 2H), 3.86 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.78 (с, 3H), 3.77 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 167.5, 166.1, 166.0, 165.9, 161.5, 158.7, 152.2, 139.9, 130.2, 127.3, 125.6, 123.8, 120.9, 106.5, 53.7, 53.6, 53.6, 53.2, 53.0. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_{12}Na^+$ 489.0752; Найдено 489.0748.

Общая методика реакции 118 с альдегидами. К суспензии **118** (0.10 г, 0,21 ммоль) в AcOH (1 мл) добавляли соответствующий ароматический альдегид (0,32 ммоль) и смесь перемешивали при 115°C на масляной бане в течение 10 ч. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении и промывали Et_2O.

Пентаметил 2-(бензилиденамино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизо-хинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (119a): 105 mg (90%) как желтое твердое вещество; $T_{пл}$ 214–216°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.18 (с, 1H), 7.88 (д, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.69–7.48 (м, 3H), 3.84 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.79 (с, 6H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 168.8, 167.4, 166.0, 165.8, 161.5, 155.7, 152.8, 135.9, 133.5, 132.4, 131.1, 129.7, 129.2, 126.3, 125.5, 121.5, 108.6, 54.0, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{26}H_{22}N_2O_{12}Na^+$ 577.1065; Найдено 577.1049.

Пентаметил 2-((4-нитробензилиден)амино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (119b): 124 мг (98%) как желтое твердое вещество; $T_{пл}$ 271–272°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.49 (с, 1H), 8.38 (д, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.12 (д, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.86 (с, 3H), 3.84 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.80 (с, 6H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.3, 165.9, 165.9, 165.7, 164.7, 161.5, 155.9, 152.4, 150.1, 138.4, 136.1, 131.2, 130.2, 126.1, 126.0, 125.5, 124.8, 121.9,

109.1, 54.1, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + H]^+$ Вычислено для $C_{26}H_{22}N_3O_{14}^+$ 600.1096; Найдено 600.1089.

Пентаметил 2-(((7-метоксибензо[d][1,3]диоксол-5-ил)метилен)амино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (119c): 122 мг (92%) как желтое твердое вещество; $T_{пл}$ 230–232°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.00 (с, 1H), 7.24 (с, 1H), 7.10 (с, 1H), 6.15 (с, 2H), 3.89 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 3.79 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 168.1, 167.4, 166.0, 165.7, 161.5, 155.6, 152.4, 149.6, 143.9, 139.7, 136.1, 130.9, 126.8, 126.3, 126.0, 125.3, 121.4, 111.5, 108.4, 102.9, 101.3, 56.9, 53.9, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: $[M + Na]^+$ Вычислено для $C_{28}H_{24}N_2O_{15}Na^+$ 651.1069; Найдено 651.1056.

Пентаметил 2-((4-(дифениламино)бензилиден)амино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (119d): 129 мг (85%) как оранжевое твердое вещество; $T_{пл}$ 255–257°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.09 (с, 1H), 9.05 (с, 1H), 7.61 (д, J = 8.7 Hz, 2H), 7.34 (т, J = 7.8 Hz, 4H), 7.22–7.09 (м, 6H), 7.02 (д, J = 8.7 Hz, 2H), 4.00 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.91 (с, 6H), 3.90 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 169.0, 167.6, 166.5, 166.0, 165.4, 161.5, 158.5, 156.2, 152.0, 146.5, 137.2, 132.4, 130.2, 129.6, 127.3, 125.9, 125.3, 124.6, 124.5, 124.4, 120.4, 110.6, 108.0, 53.8, 53.3, 53.1, 53.1, 53.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{38}H_{31}N_3O_{12}Na$+ 744.1800; Найдено 744.1807.

Пентаметил 2-((2-гидроксибензилиден)амино)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (119e):69 мг (56%) как желтое твердое вещество; $T_{пл}$ 212–214°C. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 10.53 (с, 1H), 9.29 (с, 1H), 7.76 (д, J = 7.9 Hz, 1H), 7.46 (т, J = 7.4 Hz, 1H), 7.00 (м, 2H), 3.85 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 3.79 (с, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 167.4, 166.0, 165.8, 165.7, 161.6, 159.1, 155.7, 152.4, 136.1, 135.2, 130.9, 127.7, 126.3, 125.9, 125.5, 121.3, 120.3, 118.4, 117.3, 108.3, 53.9, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{26}H_{22}N_2O_{13}Na$+ 593.1014; Найдено 593.1008.

Пентаметил 2-(2,5-диметил-1H-пиррол-1-ил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (120a). К суспензии **118** (0,10 г, 0,21 ммоль) в AcOH (1 мл) добавили гексан-2,5-дион (0,052 г, 0,46 ммоль) и

перемешивали при 115°C на масляной бане в течение 10 часов. Реакционную смесь упарили при пониженном давлении и промывали смесью Et_2O и петролейного эфира (1: 4), чтобы получить желаемый продукт (0,10 г, 87%) в виде желтого твердого вещества; $T_{пл}$ 234–236°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 12.22 (c, 1H), 5.88 (c, 2H), 4.02 (c, 3H), 3.92 (c, 3H), 3.91 (c, 3H), 3.88 (c, 3H), 3.69 (c, 3H), 2.03 (c, 6H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 168.9, 166.8, 166.2, 165.5, 159.8, 158.7, 157.0, 137.5, 133.8, 128.0, 127.1, 125.2, 125.0, 111.5, 109.6, 105.8, 54.1, 53.8, 53.4, 53.2, 10.9. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{25}H_{24}N_2O_{12}Na$+ 567.1221; Найдено 567.1215.

Пентаметил 2-(1H-пиррол-1-ил)-5-гидрокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (120b). К суспензии **118** (0,10 г, 0,21 ммоль) в AcOH (1 мл) добавили 2,5-диметокситетрагидрофуран (41 мг, 0,31 ммоль) и смесь перемешивали при 115°C на масляной бане в течение 10 часов. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении и промыли Et_2O для получения желаемого продукта (77 мг, 71%) в виде белого твердого вещества; $T_{пл}$ 248°C (разл.). ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 6.99 (c, 2H), 6.15 (c, 2H), 3.84 (c, 3H), 3.79(c, 2 × 3H), 3.74 (c, 3H), 3.56 (c, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 169.7, 167.2, 165.8, 165.6, 160.0, 157.5, 152.4, 136.9, 131.2, 126.9, 125.9, 125.1, 123.0, 122.6, 109.7, 108.2, 54.0, 53.7, 53.6, 53.4, 53.1. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{23}H_{20}N_2O_{12}Na$+ 539.0908; Найдено 539.0900.

Пентаметил 2-амино-5-(бензоилокси)-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (121). К раствору **118** (0,20 г, 0,42 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавили пиридин (0,17 г, 2,15 ммоль), затем смесь охладили до 0°C и добавили раствор бензилхлорида (0,06 г, 0,42 ммоль) в дихлорметане (1 мл). Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 2 часов. Затем разбавляли дихлорметаном (10 мл) и промывали 1 M раствором $NaHSO_4$ (10 мл) и рассолом (10 мл), затем сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии с получением **121** (0,21 г, 86%) в качестве белого твердого вещества; $T_{пл}$ 213–215°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 8.14 (д, J = 7.4, 2H), 7.69 (т, J = 7.4, 1H), 7.55 (т, J = 7.4, 2H), 5.20 (уш. с, 1H), 4.04 (c, 3H), 3.90 (c, 6H), 3.71 (c, 3H), 3.31 (c, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3) δ = 167.1, 164.8,

164.4, 164.3, 163.7, 160.9, 158.9, 144.8, 139.6, 134.5, 133.8, 131.0, 130.4, 130.4, 129.5, 128.9, 127.8, 123.7, 106.7, 53.6, 53.4, 53.2, 53.1, 53.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{26}H_{22}N_2O_{13}$+ 593.1020; Найдено 593.1014.

Пентаметил 2-(N-(метилсульфонил)ацетамидо)-5-((метилсульфонил)-окси)-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-3,4,6,7,8-пентакарбоксилат (122). К раствору **118** (0,23 г, 0,44 ммоль) в дихлорметане (5 мл) добавили триэтиламин (0,10 г, 0,44 ммоль) в дихлорметане (5 мл), смесь охлаждали до 0°C и добавляли раствор мезилхлорида (0,10 г, 0,97 ммоль) в дихлорметане (1 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 0°C, отогрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 48 часов. Реакционную смесь разбавили дихлорметаном (10 мл) и промыли 1 М раствором $NaHSO_4$ (10 мл), 1 М K_2CO_3 (10 мл) и рассолом (10 мл), затем высушивали над безводным Na_2SO_4 и упарили под уменьшенным давлением с получением продукта (0,18 г, 69%) в качестве белого твердого вещества; $T_{пл}$ 224–226°C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 3.99 (c, 3H), 3.97 (c, 3H), 3.94 (c, 6H), 3.92 (c, 3H), 3.59 (c, 3H), 3.21 (c, 3H), 2.21 (c, 3H). ^{13}C{1H} NMR (75 MHz, CDCl3); δ = 165.8, 164.2, 164.0, 163.3, 159.9, 157.4, 140.5, 134.7, 133.7, 131.9, 131.6, 124.5, 109.0, 54.4, 53.6, 53.5, 53.4, 43.5, 38.4, 22.0. HRMS (ESI-TOF) m/z: [M + Na]+ Вычислено для $C_{23}H_{24}N_2O_{17}S_2Na$+ 687.0406; Найдено 687.0409.

Приготовление раствора диазометана в эфире.

Осторожно! И N-нитрозо-N-метилмочевина, и диазометан обладают высокой канцерогенностью и взрывоопасностью, и их использование может потребовать специальной квалификации и оборудования.

К раствору KOH (10 г, 0,18 моль) в воде (10 мл) добавляли эфир (50 мл) и смесь охлаждали до 5–7°C на водно-ледяной бане. Затем небольшими порциями при перемешивании в течение получаса добавляли N-нитрозо-N-метилмочевину (5 г, 0,49 моль). Органический слой декантировали и сушили над гранулированным KOH при -4°C в течение получаса перед использованием. Желтый раствор диазометана использовали в последующих синтезах, исходя из концентрации 0,4 М.

Синтез тетраметил-10-метокси-1,6-диоксо-1,3,4,6-тетрагидро[1,4]окс-азино[4,3-b]изохинолин-7,8,9,11-тетракарбоксилата (116d). Раствор **117e** (2,00 г,

4,3 ммоль) в сухом дихлорметане (30 мл) охлаждали на бане со льдом и водой. Раствор диазометана в эфире (28 мл) добавляли по каплям в течение 0,5 часа и смесь перемешивали при охлаждении в течение 0,5 часа. Полученный раствор барботировали воздухом в течение 10 мин и упаривали в вакууме с получением желаемого продукта в виде светло-бежевого порошка с количественным выходом. Для спектральных исследований перекристаллизовывали из EtOAc. $T_{пл}$ 190–192°C; IR (KBr) 3003, 2955, 1746, 1726, 1661, 1441, 1239 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 4.64 (т, J = 5.1 Hz, 2H), 4.34 (м, 2H), 4.02 (с, 3H), 3.97 (с, 3H), 3.95 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.83 ppm (с, 3H); ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl3): δ = 167.4, 165.8, 165.4, 164.4, 157.5, 157.4, 155.3, 131.7, 131.3, 130.9, 130.7, 127.2, 125.7, 116.4, 65.3, 65.0, 53.5, 53.3, 53.2, 53.1, 40.0 ppm; HRMS (ESI+): m/z Вычислено для $C_{21}H_{19}NO_{12}Na$+ [M + Na]+: 500.0799; Найдено: 500.0789.

Реакция 116d с бензиламином. Смесь **116d** (0,49 г, 1,0 ммоль) с бензиламином (0,16 г, 1,5 ммоль) в $CHCl_3$ (10 мл) выдерживали в течение 20 дней при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии $CHCl_3$–EtOAc (1:1), затем $CHCl_3$–EtOH (1:1) с получением соединений **123a** и **124** с выходами 45 и 40% соответственно.

Триметил 2-бензил-4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (123a): желтый порошок; $T_{пл}$ 194–195°C; IR (KBr) 3033, 3004, 2987, 2954, 1774, 1723, 1680, 1607, 1256 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 7.46–7.22 (м, 5H), 4.92–4.75 (м, 4H), 4.04–3.75 (м, 2H), 3.95, 3,88 (с, 12H), 2.09 (т, J = 6.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl3): δ = 167.8, 165.8, 164.3, 163.4, 162.9, 160.9, 154.4, 141.3, 135.7, 134.1, 133.1, 129.4, 128.9, 128.8, 128.6, 128.2, 125.8, 107.1, 77.6, 77.2, 76.7, 65.0, 60.8, 53.5, 53.2, 53.2, 45.8, 42.2; EIMS (m/z, relative intensity): 552 [M+, 2], 521 [(M − OMe)+, 2)], 490 [(M − 2OMe)+, 1], 477 [(M − HOCH2CH2 – MeO + H)+, 3], 91 [Bn+, 85], 77 [Ph+, 13], 59 [(CO2Me)+, 28], 45 [(HOCH2CH2)+, 100], 31 [(MeO)+, 98], 15 [Me+, 88]; HRMS (ESI+): m/z Вычислено для $C_{27}H_{24}N_2O_{11}Na$+ [M + Na]+: 575.1272; Найдено: 575.1265.

Триметил 3,4-бис(бензилкарбомаил)-2-(2-гидроксиэтил)-5-метокси-1-оксо-1,2-дигидроизохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (124): бесцветные кристаллы; разл. >240°C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.12 (с, 1H), 8.62 (с,

1H), 7.39–7.20 (м, 10H), 4.91 (т, *J* = 5.7 Hz, 1H), 4.30 (уш. с, 4H), 4.01–3.88 (м, 2H), 3.88 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 3.61 (с, 3H), 3.70–3.51 (м, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 167.5, 165.8, 165.3, 165.1, 161.4, 158.9, 154.4, 141.2, 139.2, 138.1, 132.9, 131.0, 129.9, 128.8, 128.6, 128.3, 128.2, 127.6, 127.3, 124.1, 110.7, 64.5, 58.5, 53.8, 53.1, 48.5, 43.6, 43.4; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{34}H_{33}N_3O_{11}Na^+$ [M + Na]$^+$: 682.2007; Найдено: 682.1993.

Общая методика синтеза триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилатов 125. Смесь **117d** (2,00 г, 4,3 ммоль) и соответствующего амина (2 экв., 8,6 ммоль) в уксусной кислоте (20 мл) нагревали при 110°C в течение 48 часов. Смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и диэтиловым эфиром и сушили на воздухе (за исключением соединения **125d**, которое сушили в вакууме вместо промывания эфиром) с получением желаемого продукта. Для оптико-спектральных исследований его перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-2-бензил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (125a): 68% в виде светло-оранжевого порошка; $T_{пл}$ 218–219°C; IR (KBr): 3436, 3030, 3010, 2955, 1778, 1720, 1679, 1628, 1600, 1438, 1237 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 12.26 (с, 1H), 7.43–7.26 (м, 5H), 4.85 (с, 2H), 4.69 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 4.31 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 3.85 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 1.80 (с, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 171.4, 170.5, 167.4, 165.6, 165.1, 163.3, 160.3, 151.4, 139.4, 135.9, 129.8, 129.0, 128.1, 128.0, 127.3, 124.9, 124.4, 122.8, 108.2, 61.3, 53.8, 53.3, 53.0, 42.7, 42.1, 20.7; EIMS (*m/z*, relative intensity): 580 [M$^+$, 5], 91 [Bn$^+$, 50], 87 [(AcOCH$_2$CH$_2$)$^+$, 100], 43 [Ac$^+$, 73]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{28}H_{24}N_2O_{12}Na^+$ [M + Na]$^+$: 603.1221; Найдено: 603.1216.

Триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-2-метил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (125b): 54% в виде ярко желтого порошка; $T_{пл}$ 197–199°C; IR (KBr): 3438, 3001, 2955, 2658, 1779, 1739, 1677, 1630, 1448, 1230 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.00 (с, 1H), 4.82 (т, J = 5.0 Hz, 2H), 4.42 (т, J = 5.0 Hz, 2H), 3.95 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.24 (с, 3H), 1.95 (с, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 171.6, 170.7, 167.5, 165.6,

165.2, 163.6, 160.4, 151.6, 139.4, 130.0, 127.2, 124.8, 124.3, 122.6, 108.3, 61.4, 53.9, 53.4, 53.1, 42.7, 25.0, 20.9; EIMS (*m/z*, relative intensity): 504 [M^+, 2], 87 [$(AcOCH_2CH_2)^+$, 75], 43 [Ac^+, 100], 31 [$(MeO)^+$, 34]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{22}H_{20}N_2O_{12}Na^+$ $[M + Na]^+$: 527.0908; Найдено: 527.0914.

Триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-2-изопропил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (125c): 57% в виде светло-оранжевого порошка; $T_{пл}$ 202–203°C; IR (KBr): 3432, 3103, 2995, 2950, 1744, 1722, 1709, 1678, 1631, 1425, 1239 cm^{-1}; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 12.17 (с, 1H), 4.82 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 4.56 (септ, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.42 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 3.95 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 1.95 (с, 3H), 1.51 (д, *J* = 6.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ = 170.7, 170.6, 167.9, 165.9, 164.7, 163.1, 160.4, 151.9, 137.3, 130.5, 128.0, 126.3, 124.7, 121.6, 108.3, 61.5, 53.5, 53.3, 53.0, 44.8, 42.5, 20.6, 20.0; EIMS (*m/z*, relative intensity): 532 [M^+, 16], 501 [$(M - OMe)^+$, 3], 87 [$(AcOCH_2CH_2)^+$, 100], 43 [Ac^+, 83]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{24}H_{24}N_2O_{12}Na^+$ $[M + Na]^+$: 555.1221; Найдено: 555.1225.

Триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-2-додецил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (125d): 58% в виде оранжевого порошка; $T_{пл}$ 140–141°C; IR (KBr): 3464, 2999, 2950, 2920, 2852, 1769, 1739, 1719, 1675, 1628, 1447, 1219 cm^{-1}; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.83 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 4.42 (т, J = 5.1 Hz, 2H), 3.96 (с, 3H), 3.95 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.71 (т, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.95 (с, 3H), 1.75–1.58 (м, 2H), 1.39–1.17 (м, 18H), 0.88 (т, *J* = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ = 170.7, 170.6, 167.9, 165.9, 164.6, 163.2, 160.4, 151.9, 137.5, 130.5, 128.2, 126.4, 124.7, 121.6, 108.3, 61.4, 53.3, 53.0, 42.8, 39.2, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.4, 26.7, 22.7, 20.6, 14.1; EIMS (*m/z*, relative intensity): 658 [M^+, 3], 87 [$(AcOCH_2CH_2)^+$, 100], 43 [Ac+, 58]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{33}H_{46}N_3O_{12}^+$ $[M + NH_4]^+$: 676.3076; Найдено: 676.3075.

Триметил 4-(2-ацетоксиэтил)-9-гидрокси-2-фенэтил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (125e): 70% в виде оранжевого порошка; $T_{пл}$ 181–182°C; IR (KBr): 3474, 3020, 2956, 2664, 1776, 1749, 1734, 1647, 1622, 1424, 1224 cm^{-1}; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.98 (с, 1H), 7.63–6.81 (м, 5H), 4.76 (т, *J* = 5.0 Hz, 2H), 4.35 (т, *J* = 5.0 Hz, 2H), 3.96 (т, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.94 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 2.99 (т, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.93 (с, 3H);

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 170.7, 170.5, 167.8, 165.8, 164.7, 162.9, 160.3, 151.8, 137.5, 137.0, 130.6, 128.8, 128.7, 128.0, 127.1, 126.2, 124.6, 121.4, 108.1, 61.4, 53.3, 53.0, 42.7, 40.3, 34.3, 20.6; EIMS (*m/z*, relative intensity): 594 [M^+, 21], 105 [$(PhCH_2CH_2)^+$, 9] 87 [$(AcOCH_2CH_2)^+$, 100], 43 [Ac^+, 36]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{29}H_{26}N_2O_{12}Na^+$ $[M + Na]^+$: 617.1378; Найдено: 617.1366.

Синтез (123a) из 125a: к суспензии **125a** (580 мг, 1 ммоль) в метаноле (25 мл) добавляли водный раствор HCl (0,3 мл, 12 М) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 20 часов. Смесь охладили до нуля, осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. Сырой продукт растворили в сухом дихлорметане (25 мл) и раствор охладили на водно-ледяной бане. Раствор диазометана в эфире (13 мл) добавляли по каплям в течение 0,5 ч при перемешивании и охлаждении. Полученный раствор барботировали воздухом в течение 10 мин и упаривали в вакууме. Сырой продукт перекристаллизовывали из метанола с получением желаемого продукта с выходом 95%.

Общая методика синтеза триметил 4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилатов (123b–e). Соответствующий 9-метоксипирроло[3,4-c]изохинолин **125** (1 ммоль) растворяли в сухом дихлорметане (15 мл) и раствор охлаждали на водно-ледяной бане. Раствор диазометана в эфире (13 мл) добавляли по каплям в течение 0.5 ч при перемешивании и охлаждении. Полученный раствор барботировали воздухом в течение 10 мин и упаривали в вакууме. К полученному сырому продукту добавляли метанол (25 мл) и водный раствор HCl (0.3 мл, 12 *M*) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 8 часов. Полученный раствор охлаждали до нуля, осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом (соединение **123d** дополнительно промывали гексаном) и сушили на воздухе с получением целевого продукта.

Триметил 4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-2-метил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (123b): 80% в виде чешуйчатого твердого вещества светлого желто-зеленого цвета; $T_{пл}$ 197–198°C; IR (KBr): 3526, 3019, 2995, 2955, 2897, 1778, 1735, 1658, 1608, 1430, 1228 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4.86 (т, J = 5.1 Hz, 2H), 4.05–3,93 (м, 2H), 3.98 (с,

3H), 3.96 (c, 3H), 3.90 (c, 3H), 3.89 (c, 3H), 3.17 (c, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.8, 165.8, 164.3, 163.7, 163.2, 160.8, 154.4, 141.4, 133.9, 133.0, 129.3, 128.8, 125.8, 107.1, 64.9, 60.8, 53.5, 53.2, 53.2, 45.8, 24.6; EIMS (*m/z*, relative intensity): 476 [M^+, 4], 445 [$(M - OMe)^+$, 2)], 414 [$(M - 2OMe)^+$, 6], 401 [$(M - HOCH_2CH_2 – MeO + H)^+$, 33], 59 [$(CO_2Me)^+$, 29], 45 [$(HOCH_2CH_2)^+$, 26], 31 [$(MeO)^+$, 100]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{21}H_{20}N_2O_{11}Na^+$ $[M + Na]^+$: 499.0959; Найдено: 499.0943.

Триметил 4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-2-изопропил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (123c): 62% в виде ярко-желтого порошка; $T_{пл}$ 191–192°C; IR (KBr) 3502, 3015, 2997, 2954, 2880, 1739, 1707, 1678, 1619, 1488, 1235 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.84 (т, J = 5.1 Hz, 2H), 4.51 (септ, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.05–3.92 (м, 2H), 3.96 (c, 3H), 3.95 (c, 3H), 3.90 (c, 3H), 3.89 (c, 3H), 2.27 (м, 1H), 1.46 (д, *J* = 6.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.8, 165.8, 164.3, 163.5, 163.0, 160.9, 154.3, 140.9, 134.0, 133.0, 129.1, 128.7, 125.8, 106.9, 64.9, 60.8, 53.4, 53.1, 53.1, 45.6, 43.9, 20.0; EIMS (m/z, relative intensity): 504 [M+, 49], 473 [$(M - OMe)^+$, 18)], 442 [$(M - 2OMe)^+$, 23], 429 [$(M - HOCH_2CH_2 – MeO + H)^+$, 100], 45 [$(HOCH_2CH_2)^+$, 13]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{23}H_{24}N_2O_{11}Na^+$ $[M + Na]^+$: 527.1272; Найдено: 527.1260.

Триметил 4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-2-додецил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (123d): 40% в виде яркого желто-зеленого порошка; $T_{пл}$ 111–113°C; IR (KBr): 3465, 2953, 2951, 2851, 1746, 1719, 1686, 1611, 1441, 1288, 1224 cm^{-1}; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4.86 (т, *J* = 5.1 Hz, 2H), 4.07–3.81 (м, *J* = 5.1 Hz, 2H), 3.97 (c, 3H), 3.95 (c, 3H), 3.90 (c, 3H), 3.89 (c, 3H), 3.65 (т, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.15–1.99 (м, 1H), 1.64 (т, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.42–1.12 (м, 18H), 0.87 (т, *J* = 6.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.8, 165.8, 164.3, 163.8, 163.2, 160.9, 154.4, 141.2, 134.1, 133.1, 129.3, 128.8, 125.8, 107.0, 65.0, 60.9, 53.5, 53.2, 53.1, 45.8, 38.8, 32.0, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 28.5, 26.9, 22.7, 14.2; EIMS (*m/z*, relative intensity): 630 [M^+, 29], 599 [$(M - OMe)^+$, 14)], 555 [$(M - HOCH_2CH_2 – MeO + H)^+$, 100], 43 [$(CH_3CH_2CH_2)^+$, 12], 28 [$(CH_2CH_2)^+$, 23]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{32}H_{42}N_2O_{11}Na^+$ $[M + Na]^+$: 653.2681; Найдено: 653.2669.

Триметил 4-(2-гидроксиэтил)-9-метокси-2-фенэтил-1,3,5-триоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]изохинолин-6,7,8-трикарбоксилат (123e): 89% в

виде желтого порошка; $T_{пл}$ 178–180°C; IR (KBr) 3032, 2956, 2886, 1751, 1728, 1712, 1683, 1614, 1435, 1229 cm^{-1}; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.32–7.12 (м, 5H), 4.80 (т, J = 5.2 Hz, 2H), 4.00–3.85 (м, 4H), 3.97 (с, 3H), 3.95 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 2.96 (т, J = 7.3 Hz, 2H), 1.93 (т, *J* = 5.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.8, 165.8, 164.3, 163.5, 162.9, 160.8, 154.4, 141.1, 137.7, 134.1, 133.1, 129.3, 129.0, 128.7, 126.8, 125.8, 106.9, 64.9, 60.8, 53.5, 53.2, 53.2, 45.7, 39.9, 34.4; EIMS (*m/z*, relative intensity): 566 [M^+, 16], 535 [$(M - OMe)^+$, 8)], 475 [$(M - Bn)^+$, 14], 105 [$(PhCH_2CH_2)^+$, 27], 91 [Bn^+, 100], 59 [$(CO_2Me)^+$, 5], 45 [$(HOCH_2CH_2)^+$, 8]; HRMS (ESI): *m/z* Вычислено для $C_{28}H_{26}N_2O_{11}Na^+$ $[M + Na]^+$: 589.1429; Найдено: 589.1417.

Исследование методом ЯМР ди(метоксикарбонил)винилпиридиний-ацетата. Раствор диметилацетилендикарбоксилата (10 мкл, 81 мкмоль) в 0,2 мл $CDCl_3$ добавляли к раствору пиридина (6,5 мкл, 81 мкмоль) и AcOH (14 мкл, 245 мкмоль) при -45°C в ампуле ЯМР. Пробирке давали нагреться до 10°C в спектрометре ЯМР. Продукт анализировали в смеси через 1 ч при 10°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 9.07 (д, *J* = 5.7 Hz, 2H, H-2,6), 8.64 (т, *J* = 7.0 Hz, 1H, H-4), 8.24 (т, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-3,5), 7.41 (с, 1H, =CH), 3.90 и 3.68 (оба с, 2x3H, 2 OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 161.8 и 160.3 (2 COO), 148.2 (C-4), 146.0 (C-2,6), 139.8 (=C), 129.2 (=CH), 128.2 (C-3,5), 54.8 и 53.4 (2 OMe).

1,1,2,3,4,5,6,7-Окта(метоксикарбонил)циклогепта-2,4-диен (126a) и 1,1,2,3,4,5,6,7-Окта(метоксикарбонил)циклогепта-3,5-диен (126b). Смесь диметилдибромсукцината (3,45 г, 11,4 ммоль), диметилмалоната (0,50 г, 3,8 ммоль), пиридина (1,8 г, 22,7 ммоль) и ДМФА (1,8 мл) перемешивали в течение 3 дней. Смесь выливали в воду (10 мл), декантировали и осадок перемешивали с эфиром (10 мл), фильтровали и промывали водой и эфиром, получая желаемую смесь циклогептадиенов (1,08 г, 51%). Физические данные соответствуют ранее опубликованным.[183]

1,2,3,4,5-Пента(метоксикарбонил)циклопентадиенил натрия (132b). Боргидрид натрия (0,33 г, 8,7 ммоль) добавляли к кипящему раствору ГМЦГ (0,75 г, 1,5 ммоль) порциями в течение 10 мин, и затем смесь нагревали с обратным холодильником в течение 5 ч. Реакционную массу оставляли охлаждаться до комнатной температуры, обрабатывали рассолом, осторожно подкисляли до pH 2 и экстрагировали CH_2Cl_2. Водный слой дважды экстрагировали CH_2Cl_2–i-PrOH (4:1),

и объединенную органическую фазу сушили над безводным Na_2SO_4 и выпаривали. Остаток растворяли в EtOH, перемешивали над активированным углем, фильтровали и выпаривали, получая желаемый продукт (0,30 г, 53%). ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 3.56 (с). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.5 (COO), 116.3 (Cp), 50.7 (OMe).

Общая методика получения тетраметил 5-(2-арилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилатов. Трифторуксусную кислоту (1,5 ммоль) добавляли к смеси пента(метоксикарбонил)циклопентадиенил натрия или калия (0,5 ммоль) и тетрафторбората арилдиазония (0,6 ммоль) в ацетонитриле (5 мл), и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, а остаток подвергали колоночной хроматографии ($CHCl_3$–MeCN, 9:1) для получения желаемого продукта.

Тетраметил 5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (134a). 74% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 135–137°C (разл); ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.52 (с, 1H, NH), 7.49 (д, *J* = 9.1 Hz, 2H, H(2′,6′)), 6.96 (д, *J* = 9.1 Hz, 2H, H(3′,5′)) 3.97 (с, 3H, CO_2Me), 3.93 (с, 3H, CO_2Me), 3.90 (с, 3H, CO_2Me), 3.85 (с, 3H, OMe), 3.80 (с, 3H, CO_2Me). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 167.2 (CO), 167.0 (CO), 165.7 (CO), 162.7 (CO), 160.0 (C(4′)), 140.1 и 137.8 и 137.0 (3C в C_5-кольце), 134.7 (C(1′)), 121.1 (1C в C_5-кольце), 119.5 (C(2′,6′)), 115.3 (C(3′,5′)), 108.1 (1C в C_5-кольце), 55.8 (OMe), 53.4 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.1 (CO_2Me). MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 432 (29, M^+), 400 (47), 293 (26), 107 (100), 77 (80). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{20}N_2O_9$ M + H, 433.1242, найдено: *m*/*z* 433.1231.

Тетраметил 5-(2-(4-(гексилокси)фенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (134b). 78% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 140–142°C; IR (KBr) 2954, 2858, 1739, 1711, 1607 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.54 (с, 1NH), 7.48 (д, *J* = 8.9 Hz, 2H, H(2′,6′)), 6.95 (д, *J* = 8.9 Hz, 2H, H(3′,5′)), 3.99 (т, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH_2), 3.97 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 1.80 (кв, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH_2), 1.52–1.32 (м, 6H, $3CH_2$), 0.91 (т, *J* = 6.6 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 167.2 (CO), 167.0 (CO), 165.7 (CO), 162.7 (CO), 159.6 (C(4′)), 139.9 и 137.6 (2C в C_5-кольце) 136.9 (C=N), 134.5 (C(1′)), 120.9 (1C в C_5-кольце), 119.5 (C(2′,6′)), 115.8 (C(3′,5′)), 108.0 (1C в C_5-кольце), 68.6 (OCH_2), 53.4

(CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 52.5 (CO_2Me), 52.1 (CO_2Me), 31.6 (CH_2), 29.2 (CH_2), 25.7 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.1 (CH_3). MS (*m/z* (rel intens, %)) 502 (35, M^+), 414 (45), 293 (26), 177 (28), 44 (100). HRMS: вычислено для $C_{25}H_{30}N_2O_9$ M + Na, 525.1844, найдено: *m/z* 525.1837.

Тетраметил 5-(2-(4-(фенокси)фенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (134c). 76% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 153°C (разл); ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.44 (с, 1NH), 7.53 (д, *J* = 9.1 Hz, 2H, H(2′,6′)), 7.37(т, *J* = 7.9 Hz, 2H, H(3′′,5′′)), 7.16 (т, *J* = 7.4 Hz, 1H, H(4′′)), 7.10-6.98 (м, 4H, H(3′,5′,2′′,6′′)), 3.96 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.80 (с, 3H). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 167.0 (CO), 166.8 (CO), 165.5 (CO), 162.5 (CO), 157.6 (C(4′)), 156.4 (C(1′′)), 140.8 и 138.2 и 137.3 (3C в C_5-кольце), 136.4 (C(1′)), 130.7(C(3′′,5′′)), 124.2(C(4′′)), 121.7(1C в C_5-кольце), 119.7 (C(3′,5′)), 119.5 и 119.4 (C(2′,6′,2′′,6′′)), 108.5 (1C в C_5-кольце), 53.5 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.2 (CO_2Me). MS (*m/z* (rel intens, %)) 494 (77, M^+), 462 (100), 293 (20), 169 (21). HRMS: вычислено для $C_{25}H_{22}N_2O_9$ M + H, 495.1398, найдено: *m/z* 495.1390.

Тетраметил 5-(2-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (134d). 70% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 147°C (разл); IR (KBr) 3005, 2957, 1734, 1719, 1449, 1359 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.48 (с, 1NH), 7.13 (д, *J* = 1.8 Hz, 1H, H(4)), 6.94 (дд, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H, H(6)), 6.83 (д, *J* = 8.3 Hz, 1H, H(7)), 6.04 (с, 2H, CH_2), 3.97 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.80 (с, 3H). ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ 167.1 (CO), 166.8 (CO), 165.6 (CO), 162.6 (CO), 149.4 (C(7a′)), 148.1 (C(3a′)), 140.4 и 137.8 и 137.0 (3C в C_5-кольце), 136.3 (C(5′)), 121.3 (1C в C_5-кольце), 113.1 (C(7′)), 108.7 (C(6′)), 108.2 (1C в C_5-кольце), 102.3 (C(2′)), 98.2 (C(4′)), 53.4 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.2 (CO_2Me). MS (*m/z* (rel intens, %)) 446 (44, M^+), 414 (46), 293 (39), 121 (100). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ M + H, 447.1034, найдено: *m/z* 447.1024.

Тетраметил 5-(2-(4-бромфенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат(134e). 64% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 135-137°C (разл); ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ= 3.81 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.97 (с, 3H), 7.37 (д, J = 8.3 Hz, 2H), 7.55 (д, J = 8.3 Hz, 2H), 15.22 (с, 1H, NH); ^{13}C NMR(75.5 MHz, CDCl3): δ= 52.2 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 53.5 (CO_2Me), 109.3 (1C в C5-кольце), 118.9 (2C), 121.0 (1C), 122.8 (1C в C5-кольце), 132.9 (2C), 137.8,

138.7 и 140.0 (3C в C5-кольце), 142.0 (1C), 142.0 (1C), 162.1 (CO), 165.0 (CO), 166.3 (CO), 166.6 (CO). MS (m/z (rel intens, %)) 482 (8%, M+), 480 (8%, M+), 293 (100%); HRMS (ESI) m/z вычислено для $C_{19}H_{17}BrN_2O_8$ (M + H)+:481.0250, 483.0229, найдено 481.0241, 483.0222.

Общая методика получения диметил-4,5-дифенил-2-(2-арилгидразоно)-циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов. Смесь диметил 2-оксо-4,5-дифенил-циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата (0,5 ммоль) и гидрохлорида арилгидразина в метаноле (5 мл) нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч. Смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры, а осадок отфильтровывали. Продукт дополнительно очищали колоночной хроматографией (элюент $CHCl_3$).

Диметил 4,5-дифенил-2-(2-фенилгидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135a). 94% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 174-178°C; IR (KBr) 3055, 3024, 2950, 1715, 1550, 1434 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.55 (с, 1NH), 7.50 (д, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.40 (т, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.25 – 7.19 (м, 3H), 7.19 – 7.11 (м, 4H), 7.07 – 6.93 (м, 4H), 3.78 (с, 3H), 3.55 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.4, 166.2, 154.6, 142.4, 140.9, 139.5, 136.2, 134.2, 130.8, 129.5, 129.3, 129.3, 127.5, 127.3, 127.1, 125.0, 116.2, 110.6, 51.9. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 438 (53, M^+), 406 (100), 215 (35) 77 (82). HRMS: вычислено для $C_{27}H_{220}N_2O_4$ M + H, 439.1652, найдено: *m/z* 439.1653.

Диметил 4,5-дифенил-2-(2-(п-толил)гидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135b). 98% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 170-172°C; IR (KBr) 3025, 2950, 1721, 1699, 1558 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.61 (с, 1H), 7.41 (д, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.25 – 7.09 (м, 8H), 7.07 – 6.93 (м, 4H), 3.77 (с, 3H), 3.54 (с, 3H), 2.37 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.6, 166.4, 154.0, 140.6, 140.3, 139.3, 136.5, 135.2, 134.5, 130.8, 130.2, 129.5, 127.7, 127.3, 127.2, 127.1, 116.4, 110.4, 52.0, 21.2. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 452 (57, M^+), 420 (100), 215 (32), 91 (68). HRMS: вычислено для $C_{28}H_{24}N_2O_4$ M + H, 453.1809, найдено: *m/z* 453.1802.

Диметил 4,5-дифенил-2-(2-(м-толил)гидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135c). 84% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 171-174°C; IR (KBr) 3023, 2949, 1720, 1550, 1437 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.36 (с, 1H), 7.83 (д, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.36 – 7.15 (м, 8H), 7.13 – 6.99 (м, 5H), 3.80 (с, 3H), 3.57 (с,

3H), 2.52 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.4, 166.4, 154.3, 141.2, 141.0, 140.0, 136.3, 134.4, 131.0, 129.5, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3, 127.3, 126.1, 124.9, 115.7, 110.8, 52.1, 52.0, 17.8. MS (*m/z* (rel intens, %)) 452 (100, M^+), 420 (69), 331 (10), 91 (20). HRMS: вычислено для $C_{28}H_{24}N_2O_4$ M + H, 453.1809, найдено: *m/z* 453.1811.

Диметил 2-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135d). 86% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 125°C (разл.); IR (KBr) 3024, 2944, 1720, 1560, 1434 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.73 (с, 1H), 7.46 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.25 – 7.09 (м, 6H), 7.05 – 6.97 (м, 4H), 6.95 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 3.84 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 3.53 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.7, 166.5, 157.8, 153.3, 140.2, 139.0, 136.6, 136.3, 134.6, 130.5, 129.6, 129.5, 127.6, 127.2, 127.1, 117.8, 115.1, 110.1, 55.7, 52.0. MS (*m/z* (rel intens, %)) 468 (61, M^+), 436 (100), 421 (10), 107 (3). HRMS: вычислено для $C_{28}H_{24}N_2O_5$ M + H, 469.1758, найдено: *m/z* 469.1747.

Диметил 2-(2-(4-фторфенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135e). 80% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 188-190°C; IR (KBr) 3023, 2948, 1719, 1560, 1551, 1437 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.61 (с, 1H), 7.51 – 7.43 (м, 2H), 7.24 (м, 3H), 7.21 – 7.07 (м, 5H), 7.10 – 6.91 (м, 4H), 3.78 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.5, 166.2, 160.4 (д, *J* = 244.8 Hz), 154.8, 141.3, 139.6, 139.0 (д, *J* = 2.6 Hz), 136.2, 134.3, 130.8, 129.4, 129.4, 127.7, 127.5, 127.3, 117.6 (д, *J* = 8.0 Hz), 116.5 (д, *J* = 23.2 Hz), 110.7, 52.1, 52.1. ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$) δ -117.95 – -118.08 (м). MS (*m/z* (rel intens, %)) 456 (28, M^+), 424 (43), 213 (16), 95 (100). HRMS: вычислено для $C_{27}H_{21}FN_2O_4$ M + H, 457.1558, найдено: *m/z* 457.1556.

Диметил 2-(2-(4-бромфенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135f). 92% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 165-168°C; IR (KBr) 3023, 2946, 1701, 1552, 1476, 1432 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.52 (с, 1H), 7.52 (д, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.37 (д, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.27 – 7.14 (м, 6H), 7.06 – 6.95 (м, 4H), 3.78 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.4, 166.1, 155.7, 141.8, 141.7, 140.1, 136.1, 134.1, 132.6, 130.8, 129.4, 129.3, 127.7, 127.6, 127.4, 127.3, 117.7, 117.6, 111.1, 52.2, 52.1. MS (*m/z* (rel intens, %)) 518, 516 (45, M^+), 486, 484 (100), 286(14), 273 (12), 215 (21), 157, 155 (62). HRMS: вычислено для $C_{27}H_{21}BrN_2O_4$ M + Na, 539.0577, 541.0558, найдено: *m/z* 539.0582, 541.0560.

Диметил 4,5-дифенил-2-(2-(2-(трифторметил)фенил)гидразоно)-циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135g). 78% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 157-159°C; IR (KBr) 3028, 2951, 1728, 1554, 1439 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.09 (с, 1H), 7.95 (д, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.17 – 7.05 (м, 7H), 6.94 – 6.87 (м, 4H), 3.67 (с, 3H), 3.48 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 167.7, 166.0, 156.5, 143.0, 141.1, 140.8, 135.6, 133.9, 133.4, 131.0, 129.4, 129.3, 127.8, 127.8, 127.6, 127.4, 126.3 (кв, *J* = 5.5 Hz), 124.0 (кв, *J* = 272.7 Hz), 123.7, 117.8, 117.4 (кв, *J* = 31.5 Hz), 112.2, 52.1. ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$) δ -61.6. MS (*m/z* (rel intens, %)) 506 (48, M^+), 474 (100), 315 (90), 243 (31), 139 (42) HRMS: вычислено для $C_{28}H_{21}F_3N_2O_4$ M + H, 506.1453, найдено: *m/z* 506.1448.

Диметил 2-(2-(1-метил-1H-пиразол-5-ил)гидразоно)-4,5-дифенил-циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (135h). 76% в виде темно-красных кристаллов; $T_{пл}$ 163°C (разл.); IR (KBr) 2950, 1710, 1571, 1436 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 14.70 (с, 1H), 7.44 (д, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.30 – 7.11 (м, 6H), 7.06 – 6.93 (м, 4H), 6.24 (д, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.01 (с, 3H), 3.75 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 168.4, 165.7, 156.9, 142.6, 142.2, 141.3, 138.8, 135.6, 133.5, 131.1, 129.2, 129.1, 127.7, 127.7, 127.5, 127.3, 111.1, 93.8, 52.3, 52.0, 36.7. MS (*m/z* (rel intens, %)) 442 (33, M^+), 410 (54), 227 (64), 80 (100). HRMS: вычислено для $C_{25}H_{22}N_4O_4$ M + H, 443.1714, найдено: *m/z* 443.1717.

Тетраметил 5-(2-(4´-(дифениламино)-[1,1´-бифенил]-4-ил)-гидразинелиден)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (137a). Смесь тетраметил 5-(2-(4-бромфенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетра-карбоксилата (**134e**) (0,48 г, 1 ммоль), N,N-дифенил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (**136**) (0,45 г, 1,2 ммоль), ацетонитрила (7 мл) и 0,4 М водного Na2CO3 (7 мл) перемешивали в течение 30 мин в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем добавляли $Pd(PPh_3)_4$ (0,05 ммоль) и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 19 ч. Полученную смесь обрабатывали водой и экстрагировали $CHCl_3$. Органический слой высушили над безводным $MgSO_4$, растворитель удалили в вакууме, а остаток подвергли колоночной хроматографии ($CHCl_3$–MeCN, 9:1) с получением желаемого продукта (0,59 г, выход 92%) в виде черно-красных кристаллов, $T_{пл}$ 152-156°C (разл.); ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 3.80 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.99 (с, 3H), 7.05 (т, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.16-7.09

(м, 6H), 7.31-7.24 (м, 4H), 7.47 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.55 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.61 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 15.40 (с, 1H, NH); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$); δ= 52.2 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 108.5 (1C в C5-кольце), 118.3 (2C), 121.9 (1C в C5-кольце), 123.4 (2C), 123.5 (2C), 124.7 (4C), 127.6 (2C), 127.7 (2C), 129.4 (4C), 133.1 (1C), 137.6 и 138.3 (2C в C5-кольце), 139.7 (1C), 140.4 (1C), 141.1 (1C в C5-кольце), 147.5 (2C), 147.9 (1C), 162.4 (CO), 165.4 (CO), 166.7 (CO), 166.9 (CO); MS (*m/z* (rel intens, %)) 645 (67%, MH^+), 613 (100%), 293 (24%); HRMS (ESI) m/z вычислено для $C_{37}H_{31}N_3O_8(M + Na)^+$: 668.2001, найдено 668.2003.

Диметил 2-(2-(4'-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)гидразинилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (137b). Смесь диметил 2-(2-(4-бромфенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата (**135f**) (0,52 г, 1 ммоль), N,N-дифенил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (**136**) (0,45 г, 1,2 ммоль), ацетонитрила (7 мл) и 0,4 М водного Na_2CO_3 (7 мл) перемешивали в течение 30 мин в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем добавляли $Pd(PPh_3)_4$ (0,05 ммоль) и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 19 ч. Полученную смесь обрабатывали водой и экстрагировали $CHCl_3$. Органический слой высушили над безводным $MgSO_4$, растворитель удалили в вакууме, а остаток подвергли колоночной хроматографии ($CHCl_3$–MeCN, 9:1) с получением желаемого продукта. (0,50 г, выход 73%); $T_{пл}$ 240–242°C (разл.); ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ= 3.54 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 7.07-6.95 (м, 6H), 7.17-7.10 (м, 8H), 7.31-7.22 (м, 8H), 7.49 (д, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.53 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.61 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 14.65 (с, 1H, NH); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$); δ= 52.5 (2CO_2Me), 110.6 (1C в C5-кольце), 116.7 (2C), 117.6 (1C в C5-кольце), 123.1 (2C), 124.0 (2C), 124.6 (4C), 127.19 (1C), 127.25 (2C), 127.4 (1C), 127.5 (2C), 127.6 (2C), 127.7 (2C), 129.38 (4C), 129.43 (4C), 130.7 и 132.6 (2C в C5-кольце), 134.3 (1C), 136.3 (1C), 137.5 (1C), 139.8 (1C в C5-кольце), 141.0 (1C), 141.4 (1C), 147.3 (1C), 147.7 (2C), 154.5 (1C), 166.3 (CO), 168.5 (CO); MS (m/z (rel intens, %)) 681 (56%, M^+), 613 (100%), 485 (18%); HRMS (ESI) m/z вычислено для $C_{45}H_{35}N_3O_4(M + H)^+$: 681.2605, найдено 681.2622.

2,8-Бис{2-[2,5-бис(метоксикарбонил)-3,4-дифенилциклопента-2,4-диен-1-илиден]гидразино}-6,6,12,12-тетракис(4-гексилфенил)-6,12-дигидродитиено-[2,3-d:2′,3′-d′]-s-индацено[1,2-b:5,6-b']дитиофен (141). К раствору IDTT (1,0

ммоль, 1,02 г) в 10 мл абсолютного ТГФ при 0°С в инертной атмосфере добавили 2 М раствор n-BuLi в циклогексане (2,6 ммоль, 1,3 мл). Смесь оставляли нагреваться до температуры окружающей среды и перемешивали в течение 30 мин. Полученный раствор литийорганического соединения добавляли по каплям в течение 15 мин с помощью шприца к раствору диметил 2-диазо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата (3,0 ммоль, 1,08 г) в 10 мл абсолютного ТГФ при –78°С в инертной атмосфере. После нагревания до комнатной температуры добавляли 0,3 мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь обрабатывали рассолом и экстрагировали этилацетатом. Органический слой высушили над безводным $MgSO_4$, растворитель удалили в вакууме, а остаток подвергли хроматографии, получив желаемый продукт (1,18 г, 68%) в виде черно-красных кристаллов, $T_{пл}$ 220–225°С; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ[ppm] 15.41 (с, 2H, NH), 7.51 (с, 2H), 7.28 –7.22 (м, 12H), 7.20 – 7.13 (м, 12H), 7.08 (с, 2H),7.06 – 7.00 (м, 8H), 3.84 (с, 6H), 3.57 (с, 6H), 2.61 (т, *J* = 7.8 Hz, 8H), 1.69 – 1.59 (м, 8H), 1.41 – 1.31 (м, 24H), 0.91 (т, *J* = 6.7 Hz, 12H).^{13}C NMR(75.5 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] 168.6 (2 CO_2Me), 166.0(2 CO_2Me), 154.5, 153.6, 149.3, 147.0, 142.1, 141.9, 141.3, 140.9, 140.1, 140.1, 136.1, 135.9, 134.1, 129.8, 129.5, 129.5, 129.4, 128.6, 128.0, 127.7, 127.6, 127.4, 127.1, 116.7, 109.9, 105.8, 62.9, 52.1, 51.9, 35.6, 31.7, 31.3, 29.2, 22.6, 14.1. HRMS (m/z): вычислено для $C_{110}H_{106}N_4O_8S_4$ $[M + H]^+$ 1740.6998, найдено 1740.6987.

Пиридиний 5-(дицианометилен)-2,3,4-трис(метоксикарбонил)циклопента-1,3-диен-1-олат (142а). Диметилдибромсукцинат (39,52 г, 0,13 моль) и малонодинитрил (4,95 г, 0,075 моль) растворяли в ДМФА (25 мл) и пиридине (26 мл, 0,32 моль) в одногорлой колбе. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 недель. Полученный раствор выливали в воду, а затем фильтровали через бумажный фильтр, в результате чего получались темно-синие кристаллы с выходом 58%. Спектральные данные соответствуют ранее опубликованным. [82]

Общая методика синтеза триметил 4-(2-амино-1-циано-2-оксо-этил)-5-(2-арилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилатов 144.

Пиридиний 5-(дицианометилен)-2,3,4-трис(метоксикарбонил)циклопента-1,3-диен-1-олат (10 ммоль) и арилгидразин (10,5 ммоль) растворяли в метаноле (30 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение одного часа. Реакционную смесь

оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Осажденные кристаллы собирали фильтрацией и промывали петролейным эфиром, получая желаемый продукт.

Триметил 4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-фенилгидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (144a). 75% в виде красных кристаллов; $T_{пл}$ 200°C (разл.); IR (KBr) 3450, 3346, 3196, 2954, 2257, 1739, 1707, 1688, 1596, 1566, 1508, 1447, 1377, 1280,1204, 1168, 1142, 1071 cm^{-1}.^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.38 (c, 1NH), 7.72 (дд, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 7.49 (т, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.32 (т, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.44 (c, 1NH), 5.97 (c, 1H), 5.63 (c, 1NH), 3.93 (c, 3H), 3.92 (c, 3H), 3.87 (c, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 166.8, 166.5, 165.3, 163.6, 141.0, 136.8, 136.1, 130.0, 128.3, 122.2, 118.1, 116.6, 109.8, 109.3, 53.6, 52.6, 52.3, 36.0. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 426 (53, M^+), 409 (20, $M^+ – NH_3$), 394 (52, M^+ – MeOH), 377 (35, $M^+ – NH_3$ – MeOH), 362 (70 M^+ – 2 MeOH), 351 (88, $M^+ – NH_3$ – MeOH – CN), 350 (93, $M^+ – NH_3$ – MeOH – HCN), 330 (11, M^+ – 3 MeOH), 319 (100, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – CN),318 (60, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – HCN), 93 (42, $C_6H_5NH_2^+$). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{18}N_4O_7$ M + Na, 449.1068, найдено: *m/z* 449.1058.

Триметил 4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(4-метоксифенил)-гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (144b). 80% в виде рубиново красных кристаллов; $T_{пл}$ 195-196°C; IR (KBr) 3413, 2954, 2250, 2355, 1743, 1707, 1596, 1571, 1507,1462 1446, 1374, 1278 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.56 (c, 1NH), 7.68 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.00 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.44 (c, 1NH), 5.97 (c, 1H), 5.71 (c, 1NH), 3.92 (c, 3H), 3.90 (c, 3H), 3.85 (c, 3H), 3.85 (c, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 167.2, 166.9, 165.6, 164.0, 160.33, 139.69, 136.33, 134.93, 134.78, 120.89, 120.01, 116.88, 115.54, 108.91, 55.79, 53.50, 52.57, 52.29, 36.19. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 456 (49, M^+), 439 (25, $M^+ – NH_3$), 424 (27, M^+ – MeOH), 407 (100, $M^+ – NH_3$ – MeOH), 392 (76 M^+ – 2 MeOH),381 (51, $M^+ – NH_3$ – MeOH – CN), 380 (52, $M^+ – NH_3$ – MeOH – HCN), 360 (52 M^+ – 3 MeOH), 349 (70, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – CN), 348 (93, $M^+– NH_3$– 2 MeOH – HCN), 123 (52 $MeOC_6H_4NH_2^+$). HRMS: вычислено для $C_{21}H_{20}N_4O_8$ M + Na, 479.1173, найдено: *m/z* 449.1157.

Триметил 4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(п-толил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (144c). 52% в виде темно оранжевых кристаллов; $T_{пл}$ 210-211°C; IR (KBr) 3405, 3179, 2952, 2356, 2388, 2252 1745, 1707,

1693, 1606, 1447, 1379, 1364, 1284 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.44 (с, 1NH), 7.61 (д, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (д, *J* = 8.3 Hz, 3H), 6.42 (с, 1NH), 5.96 (с, 1H), 5.72 (с, 1NH), 3.92 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 167.0, 166.7, 165.4, 163.7, 140.4, 139.1, 138.8, 136.5, 135.5, 130.7, 121.6, 118.2, 116.7, 109.4, 53.5, 52.5, 52.3, 36.0, 21.3. MS (*m/z* (rel intens, %)) 440 (99, M^+), 423 (41, $M^+ – NH_3$), 408 (84, M^+ – MeOH), 391(82, $M^+ – NH_3$,– MeOH), 376 (100 M^+ – 2 MeOH), 365(88, $M^+ – NH_3$ – MeOH – CN), 364(85, $M^+ – NH_3$ – MeOH – HCN), 344 (24 M^+ – 3 MeOH), 333(84, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – CN),332(77, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – HCN), 107 (52, $MeC_6H_4NH_2^+$). HRMS: вычислено для $C_{21}H_{20}N_4O_7$ M + Na, 463.1224, найдено: *m/z* 463.1220.

Триметил 4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(4-бромфенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (144d). 68% в виде красных кристаллов; $T_{пл}$ 163-164°C; IR (KBr) 3435, 3178, 2952, 2251, 2089, 1744, 1706, 1590, 1555, 1453, 1370, 1277, cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, CDCl3) δ 15.32(с, 1 NH), 7.61(с, 4H), 6.47(с, 1 NH), 5.94(с, 1H), 5.51(с, 1 NH),3.93(с, 3H), 3.91(с, 3H), 3.87(с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 166.6, 166.5, 165.0, 163.7, 141.5, 140.2, 137.1, 136.5, 133.2, 122.7, 121.7, 119.4, 116.6, 110.1, 53.6, 52.6, 52.5, 36.0. MS (*m/z* (rel intens, %)) 506, 504 (41, M^+), 489, 487 (28, $M^+ – NH_3$), 474, 472 (44, M^+ – MeOH), 457, 455(63, $M^+ – NH_3$ – MeOH), 442, 440 (68 M^+ – 2 MeOH), 431, 429 (100, $M^+ – NH_3$ – MeOH – CN), 430, 428 (94, $M^+ – NH_3$ – MeOH – HCN), 410, 408 (12 M^+– 3 MeOH), 399, 397 (74, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – CN), 398, 397 (63, $M^+ – NH_3$ – 2 MeOH – HCN), 173, 171 (12 $BrC_6H_4NH_3^+$). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{17}BrN_4O_7$ M + Na, 527.0173, 529.0154 найдено: *m/z* 527.0164, 529.0148.

Триметил 5-(2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразоно)-4-(2-амино-1-циано-2-оксо-этил)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (144e). 86% в виде кирпично-красных кристаллов; $T_{пл}$ 215-216°C; IR (KBr) 3398, 3216, 2950, 2353, 2241, 1715, 1687, 1604, 1458, 1368, 1289, 1264, cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 15.46 (с, 1NH), 7.78 (д, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.71 (д, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.64 – 7.55 (м, 2H), 7.51 – 7.42 (м, 2H), 7.41 – 7.32 (м, 1H), 6.47 (с, 1NH), 5.99 (с, 1H), 5.71 (с, 1NH), 3.93 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 3.87 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 166.91, 166.64, 165.27, 163.77, 141.29, 140.93, 140.30, 139.71, 136.99, 135.97, 129.04, 128.68, 127.99, 127.00, 122.12, 118.64, 116.73, 109.76, 53.63, 52.64, 52.44, 36.11. MS (*m/z* (rel intens, %)) 502 (28,

M^+), 485 (41, M^+– NH_3), 470 (19, M^+ – MeOH), 453(100, M^+ – NH_3 – MeOH), 438 (36 M^+ – 2 MeOH), 427(46, M^+ – NH_3– MeOH– CN),426(41, M^+ – NH_3 – MeOH – HCN), 406 (30, M^+ – 3 MeOH), 395(52, M^+ – NH_3 – 2 MeOH – CN), 394 (61, M^+ – NH_3 – 2 MeOH – HCN), 169 (69, $PhC_6H_4NH_2^+$). HRMS: вычислено для $C_{26}H_{22}N_4O_7$ M + Na, 525.1381, найдено: *m/z* 525.1374.

Общая методика синтеза триметил 3-амино-4-карбамоил-2-арил-2H-циклопента[c]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилатов 146.

Триэтиламин (5 ммоль) добавляли к раствору **144** (5 ммоль) в дихлорметане (50 мл) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме, получая желаемый продукт.

Триметил 3-амино-4-карбамоил-2-фенил-2H-циклопента[c]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (146a). 68% в виде ярко-розовых кристаллов; $T_{пл}$ 287-288°C; IR (KBr) 3446, 3409, 3348, 3133, 2953, 2930, 1730, 1695, 1679, 1611, 1499, 1462, 1273, cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.89 (c, 1NH), 7.75 (c, 1NH), 7.72 – 7.68 (м, 3H), 7.66 – 7.57 (м, 2H), 6.47 (c, 2NH), 3.82 (c, 3H), 3.65 (c, 3H), 3.62 (c, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.69, 165.67, 162.52, 161.46, 151.69, 146.83, 144.94, 140.28, 129.85, 129.75, 126.16, 125.13, 111.64, 99.92, 98.41, 51.35, 50.11, 49.22. MS (*m/z* (rel intens, %)) 426 (100, M^+), 408 (48, M^+ – H_2O), 394 (35, M^+ – MeOH), 376 (18, M^+ – H_2O – MeOH), 363 (37, M^+ – 2 MeOH), 291 (10, M^+ – MeOH – CO_2Me – $CONH_2$). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{18}N_4O_7$ M + Na, 449.1068, найдено: *m/z* 449.1058.

Триметил 3-амино-4-карбамоил-2-(4-метоксифенил)-2H-циклопента[c]-пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (146b). 63% в виде ярко-розовых кристаллов; $T_{пл}$ 266-267°C; IR (KBr) 3514, 3441, 3345, 3205, 2950, 1735, 1689, 1669, 1603, 1508, 1447, 1257, 1231, cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.87 (c, 1NH), 7.74 (c, 1NH), 7.54 (д, J = 8.8 Hz, 2H), 7.21 (д, J = 8.8 Hz, 2H), 6.44 (c, 2NH), 3.88 (c, 3H), 3.82 (c, 3H), 3.64 (c, 3H), 3.62 (c, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.72, 165.75, 162.53, 161.50, 159.78, 151.60, 146.76, 145.22, 133.06, 127.50, 125.06, 114.79, 111.53, 99.88, 98.32, 55.11, 51.33, 50.09, 49.19. MS (*m/z* (rel intens, %)) 456 (100, M^+), 438 (37, M^+ – H_2O), 424 (67, M^+ – MeOH), 406 (12, M^+ – H_2O – MeOH), 393 (50, M^+ – 2 MeOH), 321

(12, M^+ – MeOH – CO_2Me – $CONH_2$). HRMS: вычислено для $C_{21}H_{20}N_4O_8$ M + Na, 479.1173, найдено: *m/z* 449.1161.

Триметил 3-амино-4-карбамоил-2-(п-толил)-2H-циклопента[c]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (146c). 60% в виде ярко-розовых кристаллов; $T_{пл}$ 267-268°C; IR (KBr) 3446, 3403, 3339, 3153, 2945, 1732, 1692, 1680, 1614, 1504, 1457, 1269, 1207, cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.88 (c, 1NH), 7.75 (c, 1NH),7.49 (c, 4H), 6.43 (c, 2NH), 3.82 (c, 3H), 3.64 (c, 3H), 3.62 (c, 3H).^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.71, 165.72, 162.53, 161.50, 151.66, 146.79, 144.99, 139.58, 137.84, 130.15, 125.89, 125.07, 111.58, 99.94, 98.38, 51.34, 50.10, 49.21, 20.31. MS (*m/z* (rel intens, %)) 440 (28, M^+), 408 (33, M^+ – MeOH), 377 (20, M^+ – 2 MeOH), 305 (18, M^+ – MeOH – CO_2Me – $CONH_2$), 91 (100, $C_7H_7^+$). HRMS: вычислено для $C_{21}H_{20}N_4O_7$ M + Na, 463.1224, найдено: *m/z* 463.1219.

Триметил 3-амино-2-(4-бромфенил)-4-карбамоил-2H-циклопента[c]-пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (146d). 65% в виде ярко-розовых кристаллов; $T_{пл}$ 280-281°C; IR (KBr) 3462, 3449, 3359, 3284, 2948, 1742, 1690, 1671, 1593, 1583, 1450, 1267, 1205 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.89 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.86 (c, 1NH), 7.73 (c, 1NH), 7.60 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.65 (c, 2NH), 3.82 (c, 3H), 3.64 (c, 3H), 3.62 (c, 3H).^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.66, 165.56, 162.50, 161.45, 151.88, 146.88, 145.11, 139.63, 132.73, 128.51, 125.26, 123.11, 111.65, 99.89, 98.42, 51.34, 50.10, 49.22. MS (*m/z* (rel intens, %)) 506, 504 (100, M^+), 488, 486 (45, M^+ – H_2O), 474, 472 (79, M^+ – MeOH), 456, 454 (20, M^+ – H_2O – MeOH), 443, 441 (72 M^+ – 2 MeOH), 371, 369 (20, M^+ – MeOH – CO_2Me – $CONH_2$). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{17}BrN_4O_7$ M + Na, 527.0173, 529.0154 найдено: *m/z* 527.0164, 529.0146.

Триметил 2-([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-амино-4-карбамоил-2H-цикло-пента[c]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (146e). 70% в виде ярко-розовых кристаллов; $T_{пл}$ 200°C (разл.); IR (KBr) 3442, 3431, 3303, 3189, 2951, 1747, 1679, 1663, 1599, 1501, 1452, 1268, 1204 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 8.07 (д, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.99 (c, 1NH), 7.93 – 7.86 (м, 2H), 7.85 (c, 1NH), 7.80 (д, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.64 (т, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.59 – 7.48 (м, 1H), 6.68 (c, 2NH), 3.92 (c, 3H), 3.74 (c, 23H), 3.71 (c, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.71, 165.69, 162.54, 161.49, 151.75, 146.91, 145.06, 141.45, 139.53, 138.32, 128.59, 127.88, 127.63, 126.71, 126.41, 125.17, 111.66, 99.96, 98.43, 51.35, 50.12, 49.23. MS (*m/z* (rel intens, %)) 502 (100, M^+), 484

(37, M^+ – H_2O), 470 (34, M^+ – MeOH), 452 (14, M^+ – H_2O – MeOH), 439 (44 M^+ – 2 MeOH), 367 (20, M^+ – MeOH – CO_2Me – $CONH_2$). HRMS: вычислено для $C_{26}H_{22}N_4O_7$ M + Na, 525.1381, найдено: *m/z* 525.1373.

Общая методика синтеза диметил 6-амино-3,5-диоксо-7-арил-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилатов 145.

Раствор метилата натрия (1,82 мл, 1,15 М, 2,1 ммоль) добавляли к суспензии **144** (2 ммоль) в метаноле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут, а образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме.

Диметил 6-амино-3,5-диоксо-7-фенил-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триаза-аценафтилен-1,2-дикарбоксилат (145a). 84% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3373, 3290, 3261, 3207, 3063, 2953, 1746, 1664, 1603, 1570, 1498, 1488, 1419, 1355, 1263, 1234 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.10 (c, 1NH), 7.90 (c, 2NH), 7.70 (c, 5H), 3.88 (c, 3H), 3.68 (c, 3H).^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.13, 165.71, 162.46, 159.53, 149.42, 149.04, 147.07, 140.46, 133.14, 131.13, 130.84, 127.69, 107.08, 99.45, 98.47, 52.92, 51.74. MS (*m/z* (rel intens, %)) 394 (4, M^+), 363 (5), 304 (4), 291 (7), 278 (3), 77 (100). HRMS: вычислено для $C_{19}H_{14}N_4O_6$ M + Na, 417.0806, найдено: *m/z* 417.0801

Диметил 6-амино-7-(4-метоксифенил)-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (145b). 76% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3372, 3278, 3170, 3069, 2956, 2802, 1730, 1705, 1669, 1610, 1570, 1512, 1445, 1419, 1349, 1251, 1222 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.08 (c, 1NH), 7.87 (c, 2NH), 7.61 (д, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.22 (д, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.88 (c, 3H), 3.87 (c, 3H), 3.68 (c, 3H).^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.15, 165.72, 162.48, 159.53, 149.35, 149.07, 147.02, 140.85, 137.98, 131.22, 127.41, 107.08, 99.44, 98.42, 52.91, 51.73, 21.38. MS (*m/z* (rel intens, %)) 424 (2, M^+), 393 (2), 334 (2), 321 (3), 308(1), 122 (65), 107 (100). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{16}N_4O_7$ M + Na, 447.0911, найдено: *m/z* 447.0908.

Диметил 6-амино-3,5-диоксо-7-(п-толил)-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триаза-аценафтилен-1,2-дикарбоксилат (145c). 68% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ 270°C (разл.); IR (KBr) 3426, 3393, 3153, 3029, 2824, 1737, 1708, 1675, 1620, 1574, 1447, 1420, 1353, 1248, 1230 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.09 (c, 1NH), 7.86 (c, 2NH), 7.57 (д, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.50 (д, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.88 (c, 3H),

3.68 (с, 3H), 2.46 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.15, 165.72, 162.48, 159.53, 149.35, 149.07, 147.02, 140.85, 137.98, 133.08, 131.22, 127.41, 107.08, 99.44, 98.42, 52.91, 51.73, 21.38. MS (*m/z* (rel intens, %)) 408 (6, M^+), 377 (8), 318 (6), 305 (10), 292 (4). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{16}N_4O_6$ M + Na, 431.0962, найдено: *m/z* 431.0952.

Диметил 6-амино-7-(4-бромфенил)-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (145d). 77% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3378, 3285, 3165, 3053, 2954, 2805, 1731, 1705, 1669, 1611, 1566, 1493, 1444, 1419, 1349, 1221 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.09 (с, 1NH), 8.04 (с, 2NH), 7.89 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.66 (д, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.87 (с, 3H), 3.68 (с, 3H).^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.08, 165.62, 162.41, 159.50, 149.54, 149.17, 147.10, 139.79, 133.87, 133.23, 130.06, 124.52, 107.04, 99.48, 98.44, 52.92, 51.75. MS (*m/z* (rel intens, %)) 443, 441 (12, M^+ – MeO), 382 (10), 369 (10), 356 (10), 171(62), 157 (100). HRMS: вычислено для $C_{19}H_{13}BrN_4O_6$ M + Na, 494.9911, 496.9891, найдено: *m/z* 494.9903, 496.9883.

Диметил 7-([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-амино-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (145e). 81% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3477, 3282, 3168, 3028, 2950, 2838, 1704, 1671, 1606, 1573, 1488, 1445, 1418, 1351, 1267, 1228 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.11 (с, 1NH), 8.01 (с, 2NH), 7.98 (д, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (м, 4H), 7.54 (т, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.49 – 7.38 (м, 1H), 3.88 (с, 3H), 3.68 (с, 3H).^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.14, 165.72, 162.47, 159.54, 149.44, 149.13, 147.11, 142.70, 139.67, 139.35, 133.16, 129.61, 128.97, 128.66, 128.24, 127.45, 107.10, 99.49, 98.46, 52.93, 51.76. MS (*m/z* (rel intens, %)) 470 (10, M^+), 439 (8), 367 (6), 195 (40), 152 (100). HRMS: вычислено для $C_{25}H_{18}N_4O_6$ M + Na, 493.1119, найдено: *m/z* 493.1120.

Общая методика синтеза диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-арилгидразинеилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилатов 147.

Раствор метилата натрия (0,44 мл, 1,15 М, 0,505 ммоль) добавляли к суспензии **144** (0,5 ммоль) в метаноле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 90 минут, к смеси добавляли трифторуксусную кислоту (57 мкл, 0,75 ммоль) и адсорбировали на силикагеле путем испарения растворителя из

суспензии. Флэш-колоночная хроматография на силикагеле (хлороформ–MeCN, 1:1 для примесей и MeOH для продукта) давала желаемый продукт.

Диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-фенилгидразинилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилат (147a). 76% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3432, 3403, 2950, 2916, 2854, 2212, 1727, 1595, 1564, 1514, 1477, 1448, 1385, 1279, 1253 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 13.62 (c, 1NH), 10.13 (c, 1NH), 7.46 (д, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (т, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.02 (т, *J* = 7.3 Hz, 1H), 3.77 (c, 3H), 3.73 (c, 3H). ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.13, 165.71, 162.46, 159.53, 149.42, 149.04, 147.07, 140.46, 133.14, 131.13, 130.84, 127.69, 107.08, 99.45, 98.47, 52.92, 51.74. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 394 (4, M+), 363 (5), 304 (4), 291 (7), 278 (3), 77 (100). HRMS: вычислено для $C_{19}H_{14}N_4O_6$ M –H, 393.0841, найдено: *m/z* 393.0846.

Диметил-4-циано-3-гидрокси-5-(2-(4-метоксифенил)гидразинилиден)-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилат (147b). 69% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3497, 3435, 2948, 2931, 2916, 2212, 1685, 1622, 1565, 1503, 1477, 1442, 1393, 1286, 1215 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 13.65 (c, 1NH), 10.04 (c, 1NH), 7.45 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.97 (д, *J* = 9.0 Hz, 2H), 3.78 (c, 3H), 3.76 (c, 3H), 3.74 (c, 3H).^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.8, 166.0, 165.8, 158.9, 155.5, 150.9, 145.4, 136.6, 134.0, 120.1, 115.8, 114.9, 106.2, 102.9, 83.3, 55.3, 52.3, 51.8. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 231 (7), 219 (34), 149 (100), 134 (98). HRMS: вычислено для $C_{20}H_{16}N_4O_7$M – H, 423.0946, найдено: *m/z* 447.0943.

Диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-(п-толил)гидразинилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилат (147c). 85% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ 270°C (разл.); IR (KBr) 3464, 3435, 2948, 2930, 2918, 2206, 1682, 1613, 1564, 1505, 1442, 1393, 1239, 1213 cm^{-1}. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 13.62 (c, 1NH), 10.12 (c, 1NH), 7.37 (д, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.17 (д, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.77 (c, 3H), 3.73 (c, 3H), 2.27 (c, 3H).^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.8, 166.0, 165.9, 158.9, 151.2, 146.1, 140.7, 134.6, 132.1, 130.0, 119.9, 114.6, 106.1, 103.1, 73.7, 52.4, 51.9, 20.5. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 203 (5), 133 (6), 94 (100). Вычислено для $C_{20}H_{16}N_4O_6$ M + Na, 431.0962, найдено: m/z 431.0952.

Диметил-5-(2-(4-бромфенил)гидразинилиден)-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилат (147d). 93% в виде

светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3465, 3414, 2953, 2937, 2202, 1723, 1623, 1565, 1511, 1478, 1439, 1391, 1274, 1234 cm^{-1}. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 13.61 (с, 1NH), 10.19 (с, 1NH), 7.48 (д, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (д, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.74 (с, 3H), 3.70 (с, 3H). ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.6, 165.8, 165.7, 158.7, 151.5, 147.4, 142.3, 136.0, 132.2, 119.7, 116.4, 114.1, 102.8, 81.1, 52.4, 51.9, 48.6. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 171 (23), 131 (14), 81 (100). HRMS: вычислено для $C_{19}H_{13}BrN_4O_6M$ – H, 470.9946, 472.9926, найдено: *m/z* 470.9936, 472.9918.

Диметил-5-(2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразинилиден)-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[c]пиридин-6,7-дикарбоксилат (147e). 90% в виде светло-фиолетового порошка; $T_{пл}$ свыше 300°C; IR (KBr) 3466, 3434, 3119, 2953, 2790, 2207, 1685, 1613, 1592, 1561, 1506, 1477, 1441, 1392, 1240, 1212 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 13.73 (с, 1NH), 10.16 (с, 1NH), 7.74 – 7.64 (м, 4H), 7.55 (д, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.43 (дд, *J* = 8.5, 6.9 Hz, 2H), 7.37 – 7.23 (м, 1H), 3.78 (с, 3H), 3.75 (с, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 166.7, 165.9, 165.8, 158.8, 151.4, 146.9, 142.3, 139.6, 135.6, 134.5, 128.9, 127.7, 126.9, 126.1, 119.8, 115.1, 106.0, 102.9, 74.3, 52.4, 51.9. MS (*m*/*z* (rel intens, %)) 195 (2), 167 (2), 139 (2), 69 (100). HRMS: вычислено для $C_{25}H_{18}N_4O_6M$ – H, 469.1154, найдено: *m/z* 469.1139.

5. Выводы

1. Создан новый класс полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов и их стабильных ‘антиароматических’ анионов, проявляющих специфическую реакционную способность, обуславливающую в силу их строения реакции как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, не характерные для других известных циклогептатриенов. Основной моделью исследований химических свойств стали синтезированные нами впервые гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ) и его стабильный циклогептатриенид калия (ГМЦГ-К).

2. Разработаны две эффективные схемы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, заключающиеся в каскадной сборке семичленного цикла из простых исходных соединений, в частности из бромида *N*-(метоксикарбонилметил)пиридиния и броммалеата с участием пиридина, или путем (3+4)-циклоприсоединения циклопропенкарбоксилатов или винилдиазоацетатов к 2,5-бис(метоксикарбонил)циклопентадиенонам. На основе циклопропенов и замещенных тетразинов был также синтезирован ряд диазепинов, являющихся азааналогами электронодефицитных циклогептатриенов.

3. Установлено, что под действием оснований ГМЦГ легко образует стабильный формально антиароматический анион, имеющий в твердом состоянии диаллильную природу. Для восьми представителей ряда электронодефицитных циклогептатриенов методами фотометрического титрования и определения скорости дейтерообмена определены значения pKa.

4. На примере ГМЦГ показано, что ключевую роль в специфической реакционной способности электронодефицитных циклогептатриенов играет их способность образовывать стабильные формально антиароматические анионы, для чего необходимо наличие в молекуле 7-ми или 6-ти электроноакцепторных заместителей, обеспечивающих значение pKa меньше 9. При этом большая часть реакций протекает по каскадным вариантам, затрагивающим семичленный цикл с разрывом C–C связи (внутримолекулярные циклизации с участием как двойных связей, так и сложноэфирных групп).

5. Разработаны селективные методы восстановления двойных связей ГМЦГ; при этом каталитическое гидрирование его в присутствии Pd/C приводит к

восстановлению одной или двух двойных связей, причем соответствующий циклогептен получается исключительно в виде изомера с цисоидным расположением пяти сложноэфирных заместителей при насыщенных атомах углерода. Восстановление ГМЦГ боргидридом натрия происходит как формальное ионное гидрирование двойной связи, сопровождающееся перегруппировкой углеродного скелета в бицикло[3.2.0]гепт-2-енгептакарбоксилат без восстановления сложноэфирных групп.

6. Изучено взаимодействие аниона ГМЦГ с электрофильными реагентами и показано существенное влияние сложноэфирных групп на характер происходящих превращений. Так, взаимодействие ГМЦГ-К с аллилбромидом или генерируемым in situ аллильным катионом протекает в первом случае как *O*-алкилирование сложноэфирной группы с последующей аллильной перегруппировкой в производное 7-аллилноркарадиена, а во втором — как прямое *C*-аллилирование циклогептатриена. При использовании в качестве электрофилов ароматических катионов в ряде случаев наблюдаются реакции внутримолекулярного циклоприсоединения. Необычно протекают и реакции азосочетания ГМЦГ с ионами арил- и циклопропилдиазония; первичные продукты азосочетания в этом случае легко перегруппировываются в *N*-замещенные 3а,7а-дигидроиндазолгептакарбоксилаты. Последние, как оказалось, проявили себя новыми источниками генерирования (метоксикарбонил)нитрилиминов.

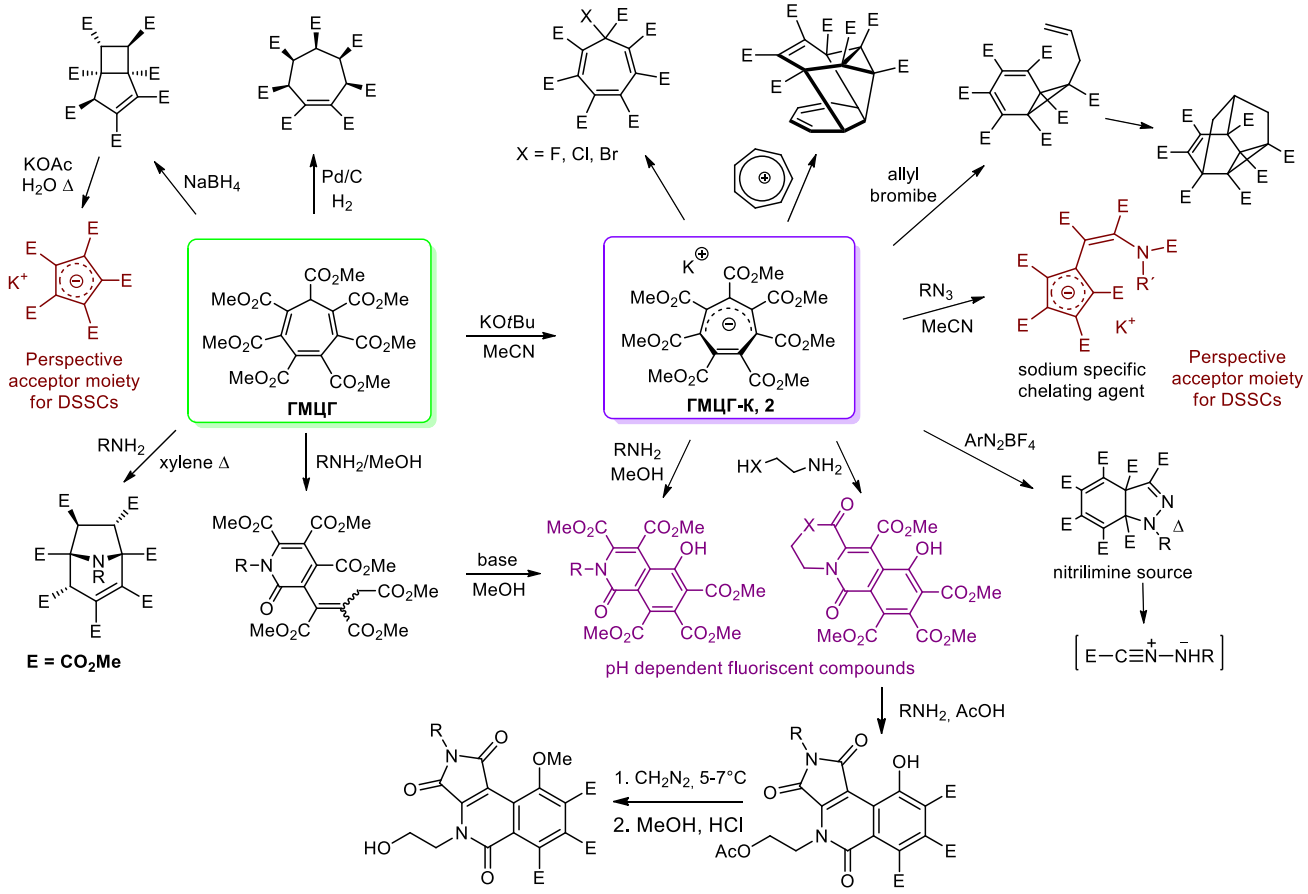
7. Показано, что в результате электроокисления аниона ГМЦГ получается радикал ГМЦГ, который также оказался достаточно устойчивым.

8. Реакция ГМЦГ-К с азидами протекает как 1,3-диполярное присоединение по выведенной из плоскости сопряжения двойной связи и после серии перегруппировок приводит к β-аминовинилциклопентадиенильным анионам, которые посредством *one-pot* методики декарбоксилирующего азосочетания с солями арилдиазония были использованы для синтеза гидразонов аминовинилциклопентадиенов. Гидразоноциклопентадиены показали интенсивное поглощение в видимой области, что продемонстрировало их возможный потенциал в органических солнечных элементах, сенсибилизированных красителями.

9. В результате взаимодействия аниона ГМЦГ с аминами, анилинами и гидразидами карбоновых кислот получен широкий ряд изохинолонов, являющихся pH-зависимыми флуоресцентными красителями.

10. На основе ди(метоксикарбонил)винилпиридиния предложен новый вариант синтеза пентаметоксикарбонилциклогептатриенида калия. На его основе, а также на основе циклопентадиенонов предложен новый подход к синтезу красителей, являющихся DA-хромофорами. Изучение их физико-химических свойств показало перспективность использования акцепторного гидразоно-циклопентадиенового фрагмента для фотовольтаики.

Для наглядности основные результаты диссертационной работы представлены на следующей схеме:



6. Список литературы

1. Buchner E., Curtius Th. Ueber die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1885, Vol. 18, № 2, P. 2377-2379.

2. McNamara O.A., Maguire A.R. The norcaradiene–cycloheptatriene equilibrium // Tetrahedron, 2011, Vol. 67, No. 1, P. 9-40.

3. Dave V., Warnhoff E.W. The Reactions of Diazoacetic Esters with Alkenes, Alkynes, Heterocyclic and Aromatic Compounds // Organic Reactions/ ed. John Wiley & Sons, Inc. — Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. P. 217-401.

4. ter Borg A.P., Razenberg E., Kloosterziel H. The Chemistry of Cycloheptatriene Part XII: The thermal behaviour of substituted cycloheptatrienes: Preliminary communication // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 2010, Vol. 84, The Chemistry of Cycloheptatriene Part XII, No. 9, P. 1230-1232.

5. Zhang Z., Feng J., Xu Y., Zhang S., Ye Y., Li T., Wang X., Chen J., Zhang Y., Wang J. Synthesis of Trifluoromethylated Cycloheptatrienes from N-Tosylhydrazones: Transition-Metal-Free Büchner Ring Expansion // Synlett, 2015, Vol. 26, No. 01, P. 59-62.

6. Tamm M., Dreβel B., Fröhlich R. Molecular Structure of a Heptadentate Cogwheel: $C_7Me_7^+$ Is Not Planar † // The Journal of Organic Chemistry, 2000, Vol. 65, No. 20, P. 6795-6797.

7. Reisman S., Nani R., Levin S. Buchner and Beyond: Arene Cyclopropanation as Applied to Natural Product Total Synthesis // Synlett, 2011, No. 17, P. 2437-2442.

8. Kürti L., Czakó B. Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms. Strategic applications of named reactions in organic synthesis. — Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press, 2005. 758 с.

9. Ye T., McKervey M.A. Organic Synthesis with .alpha.-Diazo Carbonyl Compounds // Chemical Reviews, 1994, Vol. 94, No. 4, P. 1091-1160.

10. Wyatt E., Galloway W., Spring D. Regioselectivity in Thermal Rhodium(II)-Catalysed Büchner-Type Reactions of Substituted Aryl Halides: Studies towards the Synthesis of Halide-Substituted Cycloheptatrienes // Synlett, 2011, Vol. 2011, No. 10, P. 1449-1453.

11. Anciaux A.J., Demonceau A., Noels A.F., Hubert A.J., Warin R., Teyssie P. Transition-metal-catalyzed reactions of diazo compounds. 2. Addition to aromatic molecules: catalysis of Buchner's synthesis of cycloheptatrienes // The Journal of Organic Chemistry, 1981, Vol. 46, No. 5, P. 873-876.

12. Gaspar P.P., Mack D.P., Lin C.T., Stanley G.G., Jones M. Addition of fluorenylidene to hexafluorobenzene and an answer to the question: how does hexafluorobenzene influence the reactions of diazofluorene with olefins? // The Journal of Organic Chemistry, 1988, Vol. 53, No. 3, P. 675-677.

13. Gale D.M. Reaction of carbenes with hexafluorobenzene // The Journal of Organic Chemistry, 1968, Vol. 33, No. 6, P. 2536-2538.

14. Takeuchi K., Yokomichi Y., Kurosaki T., Kimura Y., Okamoto K. Synthesis and properties of all members of methylated tropylium ions // Tetrahedron, 1979, Vol. 35, No. 8, P. 949-956.

15. McKervey M.A., Tuladhar S.M., Twohig M.F. Efficient synthesis of bicyclo[5.3.0]decatrienones and of 2-tetralones via rhodium(II) acetate-catalysed cyclisation of α-diazoketones derived from 3-arylpropionic acids // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, No. 2, P. 129-130.

16. Kennedy M., McKervey M.A., Maguire A.R., Tuladhar S.M., Twohig M.F. The intramolecular Buchner reaction of aryl diazoketones. Substituent effects and scope in synthesis // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1990, No. 4, P. 1047.

17. Maguire A.R., O'Leary P., Harrington F., Lawrence S.E., Blake A.J. Dynamic Equilibria in the Products of Intramolecular Buchner Additions of Diazoketones to Aryl Rings Bearing Methoxy Substituents // The Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol. 66, No. 21, P. 7166-7177.

18. Breslow R., Chang H.W. Heptaphenylcycloheptatrienyl Anion [1] // Journal of the American Chemical Society, 1965, Vol. 87, No. 10, P. 2200-2203.

19. Halton Brian., Battiste M.A., Rehberg Rolf., Deyrup C.L., Brennan M.E. Decarbonylation studies in the endo- and exo-tricyclo[3.2.1.02,4]octen-8-one series. Stereoelectronic requirements for cyclopropyl participation // Journal of the American Chemical Society, 1967, Vol. 89, No. 23, P. 5964-5965.

20. Hassner A., Anderson D.J. Cycloadditions. XVII. Cycloaddition of 1-azirines with cyclopentadienones. Formation of 2H- and 3H-azepines, and mechanistic interpretation // The Journal of Organic Chemistry, 1974, Vol. 39, No. 21, P. 3070-3076.

21. Chao L.C.F., Gupta H.K., Hughes D.W., Britten J.F., Rigby S., Bain A.D., McGlinchey M.J. Chromium and Molybdenum Carbonyl Complexes of C7Ph7H and C7Ph5Me2H and of C7Ph7H(CO), the Diels-Alder Adduct of Tetracyclone and Triphenylcyclopropene: Variable-Temperature NMR and X-ray Crystallographic Study // Organometallics, 1995, Vol. 14, No. 3, P. 1139-1151.

22. Reinhoudt D.N., Smael M.P., van Tilborg W.J.M., Visser J.P. Cycloadditions of thiophene 1,1-dioxides to cyclopropenes: A novel route to alkyl-substituted cycloheptatrienes // Tetrahedron Letters, 1973, Vol. 14, No. 39, P. 3755-3758.

23. Hafner K., Goliasch K. Zur Kenntnis des Cyclopentadienons // Chemische Berichte, 1961, Vol. 94, № 11, P. 2909-2921.

24. Nakayama J., Nagasawa H., Sugihara Y., Ishii A. Synthesis, Isolation, and Full Characterization of the Parent Thiophene 1,1-Dioxide // Journal of the American Chemical Society, 1997, Vol. 119, No. 38, P. 9077-9078.

25. Moiseev A.M., Balenkova E.S., Nenajdenko V.G. Thiophene 1,1-dioxides as unique building blocks in modern organic synthesis and materials chemistry // Russian Chemical Reviews, 2006, Vol. 75, № 12, P. 1015-1048.

26. Nagao Kobayashi, Taro Nonomura, Katsunori Nakai A Seven-Membered Carbon-Ring-Fused Phthalocyanine Analogue in which the π System Changes during Dehydrogenation/Hydrogenation Cycles // Angewandte Chemie International Edition, 2001, Vol. 113, № 7, P. 1340-1343.

27. Alfini R., Cecchi M., Giomi D. Reactivity and Synthetic Applications of 4,5-Dicyanopyridazine: An Overview // Molecules, 2010, Vol. 15, No. 3, P. 1722-1745.

28. Müller P., Schaller J.-P. Synthesis of cycloproparenes *via* aromatization of 7-Oxanorbornenes with Low-Valent titanium // Helvetica Chimica Acta, 1989, Vol. 72, No. 7, P. 1608-1617.

29. Nikolaev V.A., Supurgibekov M.B., Haiges R., Linden A., Prakash G.K.S. Thermolysis of trifluoromethyl-containing vinyldiazocarbonyl compounds and X-ray crystal structure analysis of unexpected reaction products // Journal of Fluorine Chemistry, 2013, Vol. 156, P. 322-326.

30. Nikolaev V.A., Supurgibekov M.B., Davies H.M.L., Sieler J., Zakharova V.M. Influence of an Internal Trifluoromethyl Group on the Rhodium(II)-Catalyzed Reactions of Vinyldiazocarbonyl Compounds // The Journal of Organic Chemistry, 2013, Vol. 78, No. 9, P. 4239-4244.

31. Goel A., Ram V.J. Natural and synthetic 2H-pyran-2-ones and their versatility in organic synthesis // Tetrahedron, 2009, Vol. 65, No. 38, P. 7865-7913.

32. Barton T.J., Kippenhan R.C., Nelson A.J. Synthesis of 1,1-dimethyl-2,7-diphenyl-1-silacyclohepta-2,4,6-triene. Nonannulated silepin // Journal of the American Chemical Society, 1974, Vol. 96, No. 7, P. 2272-2273.

33. Plemenkov V.V., Ashirov R.V., Lodochnikova O.A., Litvinov I.A., Zagidullin R.N. Diels-alder reaction of 1-methylcycloprop-2-ene-1-carbonitrile with methyl 2-oxo-2H-pyran-5-carboxylate // Russian Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol. 42, No. 7, P. 969-972.

34. Woods W. Notes - Mechanism of the Thermal Isomerization of Bicyclo[2,2,1]heptadiene // The Journal of Organic Chemistry, 1958, Vol. 23, No. 1, P. 110-112.

35. Halper W.M., Gaertner G.W., Swift E.W., Pollard G.E. Isomerization of Bicyclo(2.2. 1)-2,5-heptadiene to Cycloheptatriene // Industrial & Engineering Chemistry, 1958, Vol. 50, No. 8, P. 1131-1134.

36. Dailey W.P., Lemal D.M. Perfluorotropilidene valence isomers and the perfluorotropylium ion // Journal of the American Chemical Society, 1984, Vol. 106, No. 4, P. 1169-1170.

37. Willcott M.Robert., Boriack C.J. Bornadiene thermolysis. A new entry into the trimethyltropilidene labyrinth // Journal of the American Chemical Society, 1968, Vol. 90, No. 12, P. 3287-3288.

38. Paquette L.A., Leichter L.M. Synthesis and thermal rearrangement of tricyclo[3.2.02,4]hept-6-enes. Analysis of structural requirements for effective intramolecular trapping of a 1,3-diradical by a remote cyclobutene ring // Journal of the American Chemical Society, 1971, Vol. 93, No. 20, P. 5128-5136.

39. Bleasdale C., Jones D.W. Donor–acceptor accelerated norbornadiene rearrangements // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, No. 18, P. 1200-1202.

40. Bleasdale C., Jones D.W. 1,3-Shift with inversion in a norbornadiene to cycloheptatriene rearrangement // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1985, No. 15, P. 1026.

41. Dryden H.L. A NEW SYNTHESIS OF CYCLOHEPTATRIENE // Journal of the American Chemical Society, 1954, Vol. 76, No. 10, P. 2841-2841.

42. West Robert., Kusuda Kousuke. Octachlorocycloheptatriene and heptachlorotropenium ion // Journal of the American Chemical Society, 1968, Vol. 90, No. 26, P. 7354-7355.

43. Roedig A., Hörnig L. Zum Verlauf der Kondensation von Perchlor-cyclopentadien mit Trichlor-äthylen, Tribrom-äthylen und 1,2-Dichlor-brom-äthylen // Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1956, Vol. 598, № 3, P. 208-219.

44. Kohler E.P., Tishler M., Potter H., Thompson H.T. The Preparation of Cyclic Ketones by Ring Enlargement // Journal of the American Chemical Society, 1939, Vol. 61, No. 5, P. 1057-1061.

45. Corey E.J., Burke H.J. Formation of Carene [Bicyclo(4.1.0)heptene] Derivatives from Eucarvone [1,2] // Journal of the American Chemical Society, 1956, Vol. 78, No. 1, P. 174-180.

46. ELMER DONALD LORAKCE HIGHLY SUBSTITUTED CYCLOHEPTATRIENE DERIVATIVES / ELMER DONALD LORAKCE. — Manhattan, Kansas: KANSAS STATE UNIVERSITY, 1967.

47. Kamikawa K., Shimizu Y., Matsuzaka H., Uemura M. Stereoselective [3+2+2] cycloaddition utilizing optically active binuclear Fischer carbene complexes with alkynes // Journal of Organometallic Chemistry, 2005, Vol. 690, No. 24-25, P. 5922-5928.

48. Older C.M., McDonald R., Stryker J.M. Unprecedented Coordination Modes and Demetalation Pathways for Unbridged Polyenyl Ligands. Ruthenium η,η^4 - Cycloheptadienyl Complexes from Allyl/Alkyne Cycloaddition // Journal of the American Chemical Society, 2005, Vol. 127, No. 41, P. 14202-14203.

49. Tsukada N., Sakaihara Y., Inoue Y. Palladium-catalyzed cycloheptatriene formation by [3+2+2] cocyclization of 2-substituted allylic alcohols and alkynes // Tetrahedron Letters, 2007, Vol. 48, No. 23, P. 4019-4021.

50. Ilyushchenko M.K., Salikov R.F., Sokolova A.D., Litvinenko V.V., Belyy A.Yu., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Cascade Vinylation/8π-Electrocyclization and Cu(II)-Catalyzed Dehydrogenation toward Highly Stable Formally Antiaromatic Cycloheptatrienyl Anions // The Journal of Organic Chemistry, 2023, Vol. 88, No. 9, P. 5661-5670.

51. Ladenburg A. Zerlegung des Tropins // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1881, Vol. 14, № 2, P. 2126-2131.

52. Winberg H. Notes- Synthesis of Cycloheptatriene // The Journal of Organic Chemistry, 1959, Vol. 24, No. 2, P. 264-265.

53. Yoshimura T., Chino K., Matsuo J. Concise synthesis of cycloheptatrienes from aldehydes and the Wittig reagent prepared from pyruvic ester // Tetrahedron Letters, 2021, Vol. 73, P. 153150.

54. TROPYLIUM FLUOBORATE // Organic Syntheses, 1963, Vol. 43, P. 101.

55. Von E.Doering W., Knox L.H. The Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion // Journal of the American Chemical Society, 1954, Vol. 76, No. 12, P. 3203-3206.

56. Carret S., Deprés J. Access to Guaianolides: Highly Efficient Stereocontrolled Total Synthesis of (±)-Geigerin // Angewandte Chemie International Edition, 2007, Vol. 46, Access to Guaianolides, No. 36, P. 6870-6873.

57. Lyons D.J.M., Dinh A.H., Ton N.N.H., Crocker R.D., Mai B.K., Nguyen T.V. Ring Contraction of Tropylium Ions into Benzenoid Derivatives // Organic Letters, 2022, Vol. 24, No. 13, P. 2520-2525.

58. Crocker R.D., Pace D.P., Zhang B., Lyons D.J.M., Bhadbhade M.M., Wong W.W.H., Mai B.K., Nguyen T.V. Unusual Alternating Crystallization-Induced Emission Enhancement Behavior in Nonconjugated ω-Phenylalkyl Tropylium Salts // Journal of the American Chemical Society, 2021, Vol. 143, No. 48, P. 20384-20394.

59. Mato M., Montesinos-Magraner M., Sugranyes A.R., Echavarren A.M. Rh(II)-Catalyzed Alkynylcyclopropanation of Alkenes by Decarbenation of Alkynylcycloheptatrienes // Journal of the American Chemical Society, 2021, Vol. 143, No. 28, P. 10760-10769.

60. Bauer W., Betz I., Daub J., Jakob L., Pickl W., Rapp K.M. Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 10. Elektronenreiche Heptafulvene // Chemische Berichte, 1983, Vol. 116, No. 3, P. 1154-1173.

61. Hussein M.A., Tran U.P.N., Huynh V.T., Ho J., Bhadbhade M., Mayr H., Nguyen T.V. Halide Anion Triggered Reactions of Michael Acceptors with Tropylium Ion // Angewandte Chemie International Edition, 2020, Vol. 59, No. 4, P. 1455-1459.

62. Lyons D.J.M., Crocker R.D., Nguyen T.V. Stimuli-Responsive Organic Dyes with Tropylium Chromophore // Chemistry – A European Journal, 2018, Vol. 24, No. 43, P. 10959-10965.

63. Von E. Doering W., Knox L.H. Reactions of the Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion // Journal of the American Chemical Society, 1957, Vol. 79, No. 2, P. 352-356.

64. Föhlisch B., Haug E. Tropylium-Ionen und Tropilidene, I. Die Reaktivität des Chlortropylium-Kations mit Nucleophilen // Chemische Berichte, 1971, Vol. 104, No. 7, P. 2324-2337.

65. Yunnikova L.P., Akent'eva T.A., Ésenbaeva V.V. Tropylation of Arylamines and Antimicrobial Activity of 4-(7-Cyclohepta-1,3,5-Trienyl)-N-(1-Cyclohepta-2,4,6-Trienyl)Aniline // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2015, Vol. 49, No. 4, P. 243-245.

66. Esenbaeva V.V., Yunnikova L.P. Reaction of Amides of Sulfanyl, Thio-, and Carbonic Acids with Tropylium Salts // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 4, P. 829-831.

67. Yunnikova L.P., Esenbaeva V.V. Modification of Monocarboxylic Acid Hydrazides with Tropylium Salts // Russian Journal of Organic Chemistry, 2019, Vol. 55, No. 12, P. 1982-1984.

68. Hussein M.A., Huynh V.T., Hommelsheim R., Koenigs R.M., Nguyen T.V. An efficient method for *retro* -Claisen-type C–C bond cleavage of diketones with tropylium catalyst // Chemical Communications, 2018, Vol. 54, No. 92, P. 12970-12973.

69. Nguyen T.V., Lyons D.J.M. A novel aromatic carbocation-based coupling reagent for esterification and amidation reactions // Chemical Communications, 2015, Vol. 51, No. 15, P. 3131-3134.

70. Lyons D.J.M., Empel C., Pace D.P., Dinh A.H., Mai B.K., Koenigs R.M., Nguyen T.V. Tropolonate Salts as Acyl-Transfer Catalysts under Thermal and Photochemical Conditions: Reaction Scope and Mechanistic Insights // ACS Catalysis, 2020, Vol. 10, No. 21, P. 12596-12606.

71. Chaffee K., Huo P., Sheridan J.B., Barbieri A., Aistars A., Lalancette R.A., Ostrander R.L., Rheingold A.L. Metal-Mediated [6 + 2] Cycloadditions of Alkynes to Cycloheptatriene and N-Carbethoxyazepine // Journal of the American Chemical Society, 1995, Vol. 117, No. 7, P. 1900-1907.

72. Kirmse W., Wahl K. Desaminierungsreaktionen, 23. Umlagerungen von Tricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]nonan-Derivaten // Chemische Berichte, 1974, Vol. 107, No. 8, P. 2768-2787.

73. Schueler P.E., Rhodes Y.E. Synthesis and relative stereochemical assignment of the four isomeric cyclopropane-bridged tricyclo[3.2.2.02,4]nonan-6-ols // The Journal of Organic Chemistry, 1974, Vol. 39, No. 14, P. 2063-2069.

74. Hilt G., Paul A., Hengst C. Cobalt-Catalysed [6+2] Cycloaddition of Internal Alkynes and Terminal -Alkenes with Cycloheptatriene // Synthesis, 2009, Vol. 2009, No. 19, P. 3305-3310.

75. Green M.L.H., Ng D.K.P. Cycloheptatriene and -enyl Complexes of the Early Transition Metals // Chemical Reviews, 1995, Vol. 95, No. 2, P. 439-473.

76. Murahashi T., Fujimoto M., Oka M., Hashimoto Y., Uemura T., Tatsumi Y., Nakao Y., Ikeda A., Sakaki S., Kurosawa H. Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets // Science, 2006, Vol. 313, No. 5790, P. 1104-1107.

77. Murahashi T., Usui K., Inoue R., Ogoshi S., Kurosawa H. Metallocenoids of platinum: Syntheses and structures of triangular triplatinum sandwich complexes of cycloheptatrienyl // Chem. Sci., 2011, Vol. 2, Metallocenoids of platinum, No. 1, P. 117-122.

78. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Dorokhov D.V., Nefedov O.M. Reactions of alkyl diazoacetates with pyridinium ylides // Russian Chemical Bulletin, 2005, Vol. 54, No. 4, P. 1008-1012.

79. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Dorokhov D.V., Kostyuchenko I.V. Cascade reactions of nitrogen-and phosphorus-containing ylides with methyl diazoacetate and in situ generated diazocyclopropane // Russian Chemical Bulletin, 2006, Vol. 55, No. 1, P. 112-117.

80. Tomilov Y.V., Platonov D.N., Salikov R.F., Okonnishnikova G.P. Synthesis and properties of stable 1,2,3,4,5,6,7-heptamethoxycarbonylcyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium and its reactions with electrophilic reagents // Tetrahedron, 2008, Vol. 64, No. 44, P. 10201-10206.

81. Saino N., Amemiya F., Tanabe E., Kase K., Okamoto S. A Highly Practical *Instant* Catalyst for Cyclotrimerization of Alkynes to Substituted Benzenes // Organic Letters, 2006, Vol. 8, No. 7, P. 1439-1442.

82. Goff E.L., LaCount R.B. Condensation of Dimethyl Acetylenedicarboxylate with Malononitrile, Ethyl Cyanoacetate, and Malonate Esters // The Journal of Organic Chemistry, 1964, Vol. 29, No. 2, P. 423-427.

83. Diels O. Zur Kenntnis des Mechanismus der Dien-Synthese, I. Mitteil.: Über den Reaktionsverlauf zwischen Malonestern sowie Cyanessigester und Acetylen-dicarbonsäureester bei Gegenwart von Pyridinacetat // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1942, Vol. 75, No. 12, P. 1452-1467.

84. Belyy A.Y., Platonov D.N., Salikov R.F., Levina A.A., Tomilov Y.V. A New Simple Procedure for the Synthesis of Heptamethyl Cyclohepta-1, 3, 5-triene-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-heptacarboxylate // Synlett, 2018, Vol. 29, № 09, P. 1157-1160.

85. Platonov D.N., Belyy A.Yu., Ananyev I.V., Tomilov Y.V. Synthesis of 1,2,3,4,5,6,7-Heptasubstituted Cycloheptatrienes through Cycloaddition Reactions of Substituted Cyclopentadienones // European Journal of Organic Chemistry, 2016, Vol. 2016, No. 23, P. 4105-4110.

86. Eistert B., Thommen A.J. Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, 7 Versuche mit 2-Oxo-4.5-diphenyl-cyclopentadien-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester // Chemische Berichte, 1971, Vol. 104, No. 10, P. 3048-3061.

87. Breslow Ronald., Dowd Paul. The Dimerization of Triphenylcyclopropene // Journal of the American Chemical Society, 1963, Vol. 85, No. 18, P. 2729-2735.

88. Li C., Zhang H., Feng J., Zhang Y., Wang J. Rh(I)-Catalyzed Carbonylative Carbocyclization of Tethered Ene− and Yne−cyclopropenes // Organic Letters, 2010, Vol. 12, No. 13, P. 3082-3085.

89. Wang Y., Zhu S., Zhu G., Huang Q. An efficient synthesis of 3-trifluoromethylated 8-oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienes // Tetrahedron, 2001, Vol. 57, No. 34, P. 7337-7342.

90. Guillaume M., Janousek Z., Viehe H.G. New Trifluoromethylated Pyridazines by Reductive Cyclization of Vinyldiazomethanes Bearing a Carbonyl Group // Synthesis, 1995, Vol. 1995, № 08, P. 920-922.

91. Supurgibekov M., Prakash G., Nikolaev V. Two-Stage Synthesis of 3-(Perfluoroalkyl)-Substituted Vinyldiazocarbonyl Compounds and Their Nonfluorinated Counterparts: A Comparative Study // Synthesis, 2013, Vol. 45, No. 09, P. 1215-1226.

92. Belyy A.Yu., Levina A.A., Platonov D.N., Salikov R.F., Medvedev M.G., Tomilov Y.V. Synthesis of Diazanorcaradienes and 1,2-Diazepines via the Tandem [4+2]-Cycloaddition/Retro-[4+2]-Cycloaddition Reaction between Methoxycarbonylcyclopropenes and Dimethoxycarbonyltetrazine // European Journal of Organic Chemistry, 2019, Vol. 2019, No. 26, P. 4133-4138.

93. Hannemann K. Formation of Cycloheptatriene/Norcaradiene Systems in the Decomposition of Diaryldiazomethanes in Benzene // Angewandte Chemie International Edition in English, 1988, Vol. 27, No. 2, P. 284-285.

94. Jarzęcki A.A., Gajewski J., Davidson E.R. Thermal Rearrangements of Norcaradiene // Journal of the American Chemical Society, 1999, Vol. 121, No. 29, P. 6928-6935.

95. Maier G. The Norcaradiene Problem // Angewandte Chemie International Edition in English, 1967, Vol. 6, No. 5, P. 402-413.

96. Patterson D.M., Nazarova L.A., Xie B., Kamber D.N., Prescher J.A. Functionalized Cyclopropenes As Bioorthogonal Chemical Reporters // Journal of the American Chemical Society, 2012, Vol. 134, No. 45, P. 18638-18643.

97. Steigel A., Sauer J., Kleier D.A., Binsch G. Nitrogen analogs of cycloheptatrienes and norcaradienes. Nuclear magnetic resonance study of their thermodynamic and kinetic

properties // Journal of the American Chemical Society, 1972, Vol. 94, No. 8, P. 2770-2779.

98. Sauer J., Bäuerlein P., Ebenbeck W., Gousetis C., Sichert H., Troll T., Utz F., Wallfahrer U. [4+2] Cycloadditions of 1,2,4,5-Tetrazines and Cyclopropenes − Synthesis of 3,4-Diazanorcaradienes and Tetracyclic Aliphatic Azo Compounds // European Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol. 2001, No. 14, P. 2629-2638.

99. Sauer J., Bäuerlein P., Ebenbeck W., Dyllick-Brenzinger R., Gousetis C., Sichert H., Troll T., Wallfahrer U. The Cycloaddition-Cycloelimination Pathway to Homotropilidenes − Synthesis and Properties of Homotropilidenes // European Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol. 2001, No. 14, P. 2639-2657.

100. Tomilov Y.V., Platonov D.N., Shulishov E.V., Okonnishnikova G.P., Levina A.A. Reactions of poly(methoxycarbonyl)-substituted cycloheptatrien-1-yl- and (N-mesylaminoethenyl)cyclopentadienyl anions with some aromatic cations // Tetrahedron, 2015, Vol. 71, No. 9, P. 1403-1408.

101. Boger D.L., Coleman R.S., Panek J.S., Huber F.X., Sauer J. A detailed, convenient preparation of dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate // The Journal of Organic Chemistry, 1985, Vol. 50, No. 25, P. 5377-5379.

102. Jakab G., Tancon C., Zhang Z., Lippert K.M., Schreiner P.R. (Thio)urea Organocatalyst Equilibrium Acidities in DMSO // Organic Letters, 2012, Vol. 14, No. 7, P. 1724-1727.

103. Li Z., Li X., Ni X., Cheng J.-P. Equilibrium Acidities of Proline Derived Organocatalysts in DMSO // Organic Letters, 2015, Vol. 17, No. 5, P. 1196-1199.

104. Chu Y., Deng H., Cheng J.-P. An Acidity Scale of 1,3-Dialkylimidazolium Salts in Dimethyl Sulfoxide Solution // The Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol. 72, No. 20, P. 7790-7793.

105. Brönsted J.N., Pedersen K. Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung // Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1924, Vol. 108U, No. 1, P. 185-235.

106. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob’ev A.S., Nafikova E.P., Mavrodiev V.K., Furlei I.I., Dokichev V.A., Platonov D.N., Belyy A.Yu. Estimating electron affinity from the lifetime of negative molecular ions: Cycloheptatriene derivatives // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, Vol. 91, No. 5, P. 915-920.

107. Fischler I., Grevels F., Leitich J., Özkar S. Photoinduced Reactions of $Cr(CO)_3$-Coordinated 1,3,5-Cycloheptatriene: [6 + 2] Cycloaddition with an Alkyne and Catalytic 1,6-Hydrogenation // Chemische Berichte, 1991, Vol. 124, No. 12, P. 2857-2861.

108. Lee J.T., Alper H. Regioselective hydrogenation of conjugated dienes catalyzed by hydridopentacyanocobaltate anion using .beta.-cyclodextrin as the phase transfer agent and lanthanide halides as promoters // The Journal of Organic Chemistry, 1990, Vol. 55, No. 6, P. 1854-1856.

109. Januszkiewicz K.R., Alper H. Biphasic hydrogenation of olefins, dienes, and α,β-unsaturated carbonyl compounds catalyzed by the dimer of chloro(1,5-hexadiene)rhodium // Canadian Journal of Chemistry, 1984, Vol. 62, No. 6, P. 1031-1033.

110. Manukov É.N., Chuiko V.A. Heterogeneous hydrogenation of 3,7,7-trimethylcyclohepta-1,3,5-triene // Chemistry of Natural Compounds, 1983, Vol. 19, No. 4, P. 422-425.

111. Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Salikov R.F., Tomilov Yu.V. Reduction of the double bonds in heptamethyl cycloheptatriene-1,2,3,4,5,6,7-heptacarboxylate // Russian Chemical Bulletin, 2009, Vol. 58, No. 11, P. 2283-2287.

112. Fleischer R., Hafner K., Wildgruber J., Hochmann P., Zahradník R. Elektronenstruktur von nichtalternierenden kohlenwasserstoffen- deren analoga und derivaten—XVII // Tetrahedron, 1968, Vol. 24, No. 18, P. 5943-5957.

113. Tomilov Y.V., Platonov D.N., Shulishov E.V., Okonnishnikova G.P. Reaction of 1,2,3,4,5,6,7-(heptamethoxycarbonyl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium with tropylium tetrafluoroborate to form cage structures // Tetrahedron, 2013, Vol. 69, No. 33, P. 6855-6860.

114. Belaykov P.A., Ananikov V.P. Modeling of NMR spectra and signal assignment using real-time DFT/GIAO calculations // Russian Chemical Bulletin, 2011, Vol. 60, No. 5, P. 783-789.

115. Gibson S.E., Mainolfi N., Kalindjian S.B., Wright P.T. A Cyclobutadiene Equivalent in the Catalytic Pauson–Khand Reaction // Angewandte Chemie International Edition, 2004, Vol. 43, No. 42, P. 5680-5682.

116. Verevkin S.P., Kümmerlin M., Hickl E., Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Kozhushkov S.I., Haag R., Boese R., Benet-Bucholz J., Nordhoff K., Meijere A. de Thermochemical and X-ray Crystallographic Investigations of Some (CH)10 Hydrocarbons: Basketene, Nenitzescu's Hydrocarbon, and Snoutene // European Journal of Organic Chemistry, 2002, Vol. 2002, № 14, P. 2280.

117. Efraty Avi. Cyclobutadienemetal complexes // Chemical Reviews, 1977, Vol. 77, No. 5, P. 691-744.

118. Saito K., Ono K., Takeda T., Kiso S., Uenishi K., Kozaki M. ortho-Disubstitution reactions of aromatic rings with homo-conjugated bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene derivatives in the presence of palladium(II) acetate // Tetrahedron, 2002, Vol. 58, No. 44, P. 9081-9088.

119. Dimroth K., Kinzebach W., Soyka M. Reaktionen von Dichlorcarben mit 4 *H* -Pyran und 4 *H* -Thiopyran // Chemische Berichte, 1966, Vol. 99, No. 7, P. 2351-2360.

120. Belosludtsev Y.Y., Borer B.C., Taylor R.J.K. The Use of Pyrylium Tetrafluoroborate for the Stereoselective Synthesis of 2 *Z* ,4 *E* -Dienals // Synthesis, 1991, Vol. 1991, No. 04, P. 320-322.

121. Khodorkovskii V.Yu., Bite D.V., Petrova M.V., Neiland O.Ya. S-Alkylation of 1,3-dithiole-2-thiones // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1984, Vol. 20, No. 5, P. 574-574.

122. Engel P.S., Wu W.X. Photochemistry of [(trifluoromethyl)azo]cyclopropane: a reinvestigation // The Journal of Organic Chemistry, 1990, Vol. 55, No. 5, P. 1503-1505.

123. Engel P.S., Bodager G.A. Photochemical reinvestigation of a 5-phenyl-2-pyrazoline and its product azocyclopropanes // The Journal of Organic Chemistry, 1986, Vol. 51, No. 25, P. 4792-4796.

124. Engel P.S., Bodager G.A. Photochemistry of azocyclopropane // The Journal of Organic Chemistry, 1988, Vol. 53, No. 20, P. 4748-4758.

125. Tomilov Y.V., Kostyuchenko I.V., Shulishov E.V., Nefedov O.M. Formation of cyclopropylazoarenes in the azo coupling reactions of the cyclopropanediazonium ion with active aromatic compounds // Mendeleev Communications, 2002, Vol. 12, No. 3, P. 104-105.

126. Tomilov Yu.V., Kostyuchenko I.V., Shulishov E.V., Okonnishnikova G.P. Formation of N-cyclopropylhydrazones by azo coupling of cyclopropyldiazonium with aliphatic CH acids // Russian Chemical Bulletin, 2003, Vol. 52, № 4, P. 993-997.

127. Klimenko I.P., Korolev V.A., Tomilov Yu.V., Nefedov O.M. Generation of cyclopropanediazonium and its chemical transformations in the presence of phenol // Russian Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol. 42, No. 9, P. 1299-1306.

128. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Nefedov O.M. N-Substituted hepta(methoxycarbonyl)-3a,7a-dihydroindazoles as new sources for the generation of nitrile imines // Russian Chemical Bulletin, 2010, Vol. 59, No. 7, P. 1387-1392.

129. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Nefedov O.M. Generation of 1-aryl-3-methoxycarbonylnitrilimines and their reactions with unsaturated hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin, 2011, Vol. 60, No. 8, P. 1677-1684.

130. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Novikov R.A., Volchkov N.V. Generation of 1-aryl-3-methoxycarbonylnitrilimines and their reaction with halogen-containing unsaturated compounds // Russian Chemical Bulletin, 2012, Vol. 61, No. 6, P. 1138-1147.

131. Ponti A., Molteni G. DFT-Based Quantitative Prediction of Regioselectivity: Cycloaddition of Nitrilimines to Methyl Propiolate // The Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol. 66, No. 15, P. 5252-5255.

132. Baskir E.G., Platonov D.N., Tomilov Y.V., Nefedov O.M. Infrared-spectroscopic study of amino-substituted nitrilimines and their photochemical transformations in an argon matrix // Mendeleev Communications, 2014, Vol. 24, No. 4, P. 197-200.

133. Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Levina A.A., Tomilov Yu.V. Hepta(methoxycarbonyl)cycloheptatriene halo derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2015, Vol. 64, No. 1, P. 241-245.

134. Cookson R.C., Henstock J.B., Hudec J., Whitear B.R.D. Reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate with derivatives of malonic acid: pentamethoxycarbonylcyclopentadienide anion, tetramethoxy-carbonylcyclopentadienone, cyanotetramethoxyfulvenolate anion, and related compounds // Journal of the Chemical Society C: Organic, 1967, P. 1986.

135. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kompan O.E., Zschunke A. Fast and reversible migrations of N,S-centered groups around the perimeter of cyclopropene and cycloheptatriene rings // Russian Chemical Bulletin, 1998, Vol. 47, No. 5, P. 884-894.

136. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, V. I. Minkin Reaction of Dimethyltellurium Diiodide with Thallium Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienide, 1993, Vol. 29, № 8, P. 1361-1362.

137. Kokorekin V.A., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Tomilov Y.V., Platonov D.N., Petrosyan V.A. Electrooxidation of potassium hepta(methoxycarbonyl)cycloheptatrienide in acetonitrile // Mendeleev Communications, 2014, Vol. 24, No. 6, P. 363-364.

138. Battiste M.A. The Heptaphenyltropylium (Heptaphenylcycloheptatrienyl) Radical in Solution // Journal of the American Chemical Society, 1962, Vol. 84, No. 19, P. 3780-3782.

139. Gerson F., Huber W. Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals. — 1. — Wiley, 2003.

140. Sustmann R., Brandes D., Lange F., Nüchter U. Rearrangements of free radicals, XI. Sigmatropic and electrocyclic reactions of bicyclo[3.2.0]heptadienyl radicals, 3-Quadricyclanyl radicals, and 7-norbornadienyl radical // Chemische Berichte, 1985, Vol. 118, No. 9, P. 3500-3512.

141. Korth H., Müller W., Sustmann R., Christl M. Rearrangements of Free Radicals, XII [1)] ESR Spectroscopic Study of the Ring Opening of the Homobenzvalenyl Radical // Chemische Berichte, 1987, Vol. 120, No. 7, P. 1257-1258.

142. Sustmann R., Brandes D., Lange F., Tashtoush H.I. Substituent effects in cycloheptatrienyl radicals: An ESR spectroscopic study // Magnetic Resonance in Chemistry, 1989, Vol. 27, Substituent effects in cycloheptatrienyl radicals, No. 4, P. 340-343.

143. Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Novikov R.A., Suponitsky K.Yu., Tomilov Y.V. A novel and unusual reaction of 1,2,3,4,5,6,7-hepta(methoxycarbonyl)-cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium with organic azides // Tetrahedron Letters, 2014, Vol. 55, No. 15, P. 2381-2384.

144. Fišera L., Považanec F., Zálupský P., Kováč J., Pavlovič D. Site-selectivity of 1,3-dipolar cycloadditions to 2,3-dimethoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2,2,1]heptadiene //

Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1983, Vol. 48, No. 11, P. 3144-3153.

145. Emelda N., Bergmeier S.C. Ring expansion of substituted norbornadienes for the synthesis of mono- and disubstituted 2-azabicyclo[3.2.1]octadienes // Tetrahedron Letters, 2008, Vol. 49, No. 37, P. 5363-5365.

146. Schiess P., Stalder H. Aromatisation of 3-carbomethoxy-3-methyl-3h-pyrazol solvent effect and catalysis through acid // Tetrahedron Letters, 1980, Vol. 21, No. 15, P. 1413-1416.

147. Jefferson E.A., Warkentin J. Thermal rearrangements and reactions of 5-alkyl-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes // The Journal of Organic Chemistry, 1994, Vol. 59, No. 2, P. 463-467.

148. Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. 1,4-Shift of Methoxycarbonyl Group in N-[1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl]-N,N'-diaryl Benzamidines // Mendeleev Communications, 1991, Vol. 1, No. 4, P. 121-122.

149. Hoffmann R.W., Schmidt P., Backes J. [1,5]-Sigmatrope Esterverschiebung am Pentakis (methoxycarbonyl)cyclopentadien-System // Chemische Berichte, 1976, Vol. 109, No. 5, P. 1918-1927.

150. Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Salikov R.F., Tomilov Y.V. Synthesis and UV–vis spectra of a new type of dye via a decarboxylative azo coupling reaction // Tetrahedron Letters, 2016, Vol. 57, No. 38, P. 4311-4313.

151. Stadler P.A., Hofmann A. Chemische Bestimmung der absoluten Konfiguration der Lysergsäure 54. Mitteilung über Mutterkornalkaloide // Helvetica Chimica Acta, 1962, Vol. 45, No. 6, P. 2005-2011.

152. Kampe K. Synthesen mit 2-Amino-2-oxazolinen, I. Reaktionen von 2-Amino-2-oxazolinen mit α, β-ungesättigten Estern // Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1974, Vol. 1974, No. 4, P. 593-607.

153. Abelman M.M., Fisher K.J., Doerffler E.M., Edwards P.J. The synthesis of 2-ketopiperazine acetic acid esters and amides from ethylenediamines with maleates and maleimides // Tetrahedron Letters, 2003, Vol. 44, No. 9, P. 1823-1826.

154. Grundmann C., Ottmann G. Ein Neuer Synthetischer Weg In Die Tropan-Reihe // Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1957, Vol. 605, No. 1, P. 24-32.

155. Lamanec T.R., Bender D.R., DeMarco A.M., Karady S., Reamer R.A., Weinstock L.M. .alpha.-Effect nucleophiles: a novel and convenient method for the synthesis of dibenzo[a,d]cycloheptenimines // The Journal of Organic Chemistry, 1988, Vol. 53, .alpha.-Effect nucleophiles, No. 8, P. 1768-1774.

156. Ciganek E., Read J.M., Calabrese J.C. Reverse Cope elimination reactions. 1. Mechanism and scope // The Journal of Organic Chemistry, 1995, Vol. 60, No. 18, P. 5795-5802.

157. Karady S., Corley E.G., Abramson N.L., Amato J.S., Weinstock L.M. Cyclization of electrochemically generated nitrogen radicals. // Tetrahedron, 1991, Vol. 47, No. 4-5, P. 757-766.

158. Tomilov Y.V., Platonov D.N., Okonnishnikova G.P. Synthesis of substituted nortrop-2-enes and 3-vinylpyridin-2-ones via reaction of 1,2,3,4,5,6,7-heptamethoxycarbonylcycloheptatriene with primary amines // Tetrahedron Letters, 2009, Vol. 50, No. 40, P. 5605-5608.

159. Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Tomilov Y.V. Synthesis of substituted 2-alkyl-5-hydroxy-1-oxo-1,2-dihydroisoquinolines and their new condensed structures // Mendeleev Communications, 2010, Vol. 20, No. 2, P. 83-85.

160. Kobayashi S., Kitamura K., Miura A., Fukuda M., Kihara M., Azekawa M. Synthesis of 2'-Cyanomethy1-2-biphenylcarboxylic Acid // Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1972, Vol. 20, No. 4, P. 694-699.

161. Ried W., Conte R. Synthese und Reaktionen des 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5H-dibenzo[a.c]cycloheptens, II Ringverengungen am Dibenzo[a.c]cycloheptensystem // Chemische Berichte, 1972, Vol. 105, No. 3, P. 799-804.

162. Belyy A.Y., Platonov D.N., Salikov R.F., Trainov K.P., Medvedev M.G., Luponosov Y.N., Svidchenko E.A., Tomilov Y.V. Electron deficient 5-hydroxy-1,2-dihydroisoquinolin-1-ones – A new class of fluorescent dyes with large Stokes shifts // Dyes and Pigments, 2021, Vol. 187, P. 109107.

163. Beppu T., Tomiguchi K., Masuhara A., Pu Y., Katagiri H. Single Benzene Green Fluorophore: Solid-State Emissive, Water-Soluble, and Solvent- and pH-Independent Fluorescence with Large Stokes Shifts // Angewandte Chemie International Edition, 2015, Vol. 54, No. 25, P. 7332-7335.

164. Araneda J.F., Piers W.E., Heyne B., Parvez M., McDonald R. High Stokes Shift Anilido-Pyridine Boron Difluoride Dyes // Angewandte Chemie International Edition, 2011, Vol. 50, No. 51, P. 12214-12217.

165. Khitrov M.D., Platonov D.N., Belyy A.Y., Trainov K.P., Velmiskina J.A., Medvedev M.G., Salikov R.F., Tomilov Y.V. A unique small molecule class of fluorophores with large Stokes shift based on the electron deficient 9-methoxypyrroloisoquinolinetrione core // Dyes and Pigments, 2022, Vol. 203, P. 110344.

166. Salikov R.F., Belyy A.Yu., Trainov K.P., Velmiskina J.A., Medvedev M.G., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Superphotoacidic properties and pH-switched Stokes shifts in electron-deficient 5-hydroxyisoquinolone derivatives // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, Vol. 427, P. 113808.

167. Liu X., Xu Z., Cole J.M. Molecular Design of UV–vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced

Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts // The Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol. 117, No. 32, P. 16584-16595.

168. Zhou P., Han K. Unraveling the Detailed Mechanism of Excited-State Proton Transfer // Accounts of Chemical Research, 2018, Vol. 51, No. 7, P. 1681-1690.

169. Horváth P., Šebej P., Šolomek T., Klán P. Small-Molecule Fluorophores with Large Stokes Shifts: 9-Iminopyronin Analogues as Clickable Tags // The Journal of Organic Chemistry, 2015, Vol. 80, P. 1299-1311.

170. Yin H., Li H., Xia G., Ruan C., Shi Y., Wang H., Jin M., Ding D. A novel non-fluorescent excited state intramolecular proton transfer phenomenon induced by intramolecular hydrogen bonds: an experimental and theoretical investigation // Scientific Reports, 2016, Vol. 6, No. 1, P. 19774.

171. Martin C.J., Rapenne G., Nakashima T., Kawai T. Recent progress in development of photoacid generators // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018, Vol. 34, P. 41-51.

172. Ireland J.F., Wyatt P.A.H. Acid-Base Properties of Electronically Excited States of Organic Molecules // Advances in Physical Organic Chemistry. — Elsevier, 1976. — Vol. 12. — P. 131-221.

173. Agmon N. Elementary Steps in Excited-State Proton Transfer // The Journal of Physical Chemistry A, 2005, Vol. 109, No. 1, P. 13-35.

174. Gradchenko L.F., Lobazov A.F., Mostovnikov V.A., Nechaev S.V. Study of spectral-luminescent characteristics of dansyl-amino acids for optimization of fluorimetric detection in microcolumn chromatography // Journal of Applied Spectroscopy, 1987, Vol. 47, No. 3, P. 905-909.

175. Gold V.,ed. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. — 4. — Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.

176. Tolbert L.M., Solntsev K.M. Excited-State Proton Transfer: From Constrained Systems to “Super” Photoacids to Superfast Proton Transfer // Accounts of Chemical Research, 2002, Vol. 35, No. 1, P. 19-27.

177. Siano D.B., Metzler D.E. Band Shapes of the Electronic Spectra of Complex Molecules // The Journal of Chemical Physics, 1969, Vol. 51, No. 5, P. 1856-1861.

178. Tolbert L.M., Haubrich J.E. Enhanced photoacidities of cyanonaphthols // Journal of the American Chemical Society, 1990, Vol. 112, No. 22, P. 8163-8165.

179. Tolbert L.M., Haubrich J.E. Photoexcited Proton Transfer from Enhanced Photoacids // Journal of the American Chemical Society, 1994, Vol. 116, No. 23, P. 10593-10600.

180. Gheewala C.D., Collins B.E., Lambert T.H. An aromatic ion platform for enantioselective Brønsted acid catalysis // Science, 2016, Vol. 351, No. 6276, P. 961-965.

181. Qiao X., El-Shahat M., Ullah B., Bao Z., Xing H., Xiao L., Ren Q., Zhang Z. Cyclopentadiene-based Brønsted acid as a new generation of organocatalyst for transfer hydrogenation of 2-substituted quinoline derivatives // Tetrahedron Letters, 2017, Vol. 58, No. 21, P. 2050-2053.

182. Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Belyy A.Yu., Tomilov Y.V. Synthesis of 1,2,3,4,5-Penta(methoxycarbonyl)cyclopentadienides through Electrocyclic Ring Closure and Ring Contraction Reactions // European Journal of Organic Chemistry, 2018, Vol. 2018, No. 36, P. 5065-5068.

183. Kelch A.S., Jones P.G., Dix I., Hopf H. The preparation of several 1,2,3,4,5-functionalized cyclopentane derivatives // Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2013, Vol. 9, P. 1705-1712.

184. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells // Chemical Reviews, 2010, Vol. 110, No. 11, P. 6595-6663.

185. Huang Y., Kramer E.J., Heeger A.J., Bazan G.C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships // Chemical Reviews, 2014, Vol. 114, Bulk Heterojunction Solar Cells, No. 14, P. 7006-7043.

186. Kozlov O.V., Liu X., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Toropynina V.Y., Min J., Buzin M.I., Peregudova S.M., Brabec C.J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S. Triphenylamine-Based Push–Pull Molecule for Photovoltaic Applications: From Synthesis to Ultrafast Device Photophysics // The Journal of Physical Chemistry C, 2017, Vol. 121, No. 12, P. 6424-6435.

187. Ma D., Feng S., Zhang Z., Li C., Yan S., Bo Z. The design of highly efficient polymer solar cells with outstanding short-circuit current density based on small band gap electron acceptor // Dyes and Pigments, 2018, Vol. 150, P. 363-369.

188. Derue L., Olivier S., Tondelier D., Maindron T., Geffroy B., Ishow E. All-Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes Based on Photostable Photo-cross-linkable Fluorescent Small Molecules // ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, Vol. 8, No. 25, P. 16207-16217.

189. Yook K.S., Lee J.Y. Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // Advanced Materials, 2014, Vol. 26, No. 25, P. 4218-4233.

190. Jia N., Guo J., Tian G., Qi S., Wang X., Wu D. Achieving tunable memory performance from nonvolatile to volatile by altering the trap depth of charge trapping sites in functional imides containing carbazole moieties // Dyes and Pigments, 2017, Vol. 146, P. 1-6.

191. Hagberg D.P., Marinado T., Karlsson K.M., Nonomura K., Qin P., Boschloo G., Brinck T., Hagfeldt A., Sun L. Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells // The Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol. 72, No. 25, P. 9550-9556.

192. Zhao X.-L., Jun T., Feng Y.-N., Qian H.-F., Huang W. Extremely high pH stability for a class of heterocyclic azo dyes having the common N 2 , N 6 -bis(3-methoxypropyl)pyridine-2,6-diamine coupling component // Dyes and Pigments, 2017, Vol. 145, P. 315-323.

193. Wong M.Y., Leung L.M. Phenothiazine-oxadiazole push-pull fluorophores: Combining high quantum efficiency, excellent electrochemical stability and facile functionalization // Dyes and Pigments, 2017, Vol. 145, P. 542-549.

194. Genin E., Hugues V., Clermont G., Herbivo C., Castro M.C.R., Comel A., Raposo M.M.M., Blanchard-Desce M. Fluorescence and two-photon absorption of push—pull aryl(bi)thiophenes: structure—property relationships // Photochemical & Photobiological Sciences, 2012, Vol. 11, No. 11, P. 1756-1766.

195. He M., Leslie T.M., Sinicropi J.A., Garner S.M., Reed L.D. Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-optic Activities. 2. Isophorone- and Combined Isophorone−Thiophene-Based Chromophores // Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, No. 11, P. 4669-4675.

196. Andreu R., Carrasquer L., Franco S., Garín J., Orduna J., Martínez De Baroja N., Alicante R., Villacampa B., Allain M. 4 *H* -Pyran-4-ylidenes: Strong Proaromatic Donors for Organic Nonlinear Optical Chromophores // The Journal of Organic Chemistry, 2009, Vol. 74, 4 *H* -Pyran-4-ylidenes, No. 17, P. 6647-6657.

197. Tian H., Yang X., Chen R., Hagfeldt A., Sun L. A metal-free “black dye” for panchromatic dye-sensitized solar cells // Energy & Environmental Science, 2009, Vol. 2, No. 6, P. 674.

198. Horiuchi T., Miura H., Uchida S. Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells // Chemical Communications, 2003, No. 24, P. 3036.

199. Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Levina A.A., Belyy A.Y., Tomilov Y.V. Synthesis and TD-DFT investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes // Dyes and Pigments, 2019, Vol. 161, P. 500-509.

200. Qian H.-F., Feng Y.-N., Wang Y.-Y., Zhao X.-L., Huang W. Preparation of ortho hydroxyl azobenzene dyes by Cu(II)/H 2 O 2 catalytic oxidation and complexation and the following demetallization // Dyes and Pigments, 2017, Vol. 146, P. 37-46.

201. Trainov K.P., Salikov R.F., Luponosov Y.N., Savchenko P.S., Mannanov A.L., Ponomarenko S.A., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Push-pull molecules bearing a hydrazonocyclopentadiene acceptor moiety: from the synthesis to organic photovoltaic applications // Mendeleev Communications, 2019, Vol. 29, No. 3, P. 304-306.

202. Zhao W., Li S., Yao H., Zhang S., Zhang Y., Yang B., Hou J. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells // Journal of the American Chemical Society, 2017, Vol. 139, No. 21, P. 7148-7151.

203. Drozdov F.V., Luponosov Y.N., Svidchenko E.A., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Novel conjugated copolymers with dithienyl and cyclopentadithienyl substituted dicyanoethene acceptor blocks // Mendeleev Communications, 2019, Vol. 29, No. 5, P. 561-563.

204. Wang Z., Zhu L., Shuai Z., Wei Z. A–π–D–π–A Electron-Donating Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells: A Review // Macromolecular Rapid Communications, 2017, Vol. 38, No. 22, P. 1700470.

205. Hou J., Inganäs O., Friend R.H., Gao F. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors // Nature Materials, 2018, Vol. 17, No. 2, P. 119-128.

206. Beverina L., Drees M., Facchetti A., Salamone M., Ruffo R., Pagani G.A. Bulk Heterojunction Solar Cells – Tuning of the HOMO and LUMO Energy Levels of Pyrrolic Squaraine Dyes // European Journal of Organic Chemistry, 2011, Vol. 2011, No. 28, P. 5555-5563.

207. Li Y., Ren T., Dong W.-J. Tuning photophysical properties of triphenylamine and aromatic cyano conjugate-based wavelength-shifting compounds by manipulating intramolecular charge transfer strength // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, Vol. 251, P. 1-9.

208. Trainov K.P., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Indacenodithienothiophene based chromophore with cyclopentadienylidenehydrazine acceptor moieties // Mendeleev Communications, 2020, Vol. 30, No. 5, P. 647-649.

209. Lin Y., Wang J., Zhang Z., Bai H., Li Y., Zhu D., Zhan X. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells // Advanced Materials, 2015, Vol. 27, No. 7, P. 1170-1174.

210. Pan Q.-Q., Li S.-B., Duan Y.-C., Wu Y., Zhang J., Geng Y., Zhao L., Su Z.-M. Exploring what prompts ITIC to become a superior acceptor in organic solar cell by combining molecular dynamics simulation with quantum chemistry calculation // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, Vol. 19, No. 46, P. 31227-31235.

211. Wang H.-C., Tang L.-M., Zuo L., Chen H., Xu Y.-X. Investigating the crystalline nature, charge transport properties and photovoltaic performances of ladder-type donor based small molecules // RSC Advances, 2015, Vol. 5, No. 98, P. 80677-80681.

212. Kim D.G., Jin H.C., Maduwu R.D., Salma S.A., Moon D.K., Kim J.H. Synthesis of new conjugated small-molecule-dyes based on 2-(2-methyl-4H-chromen-4-ylidene)malononitrile as the electron-withdrawing group and their application in photovoltaic devices // Dyes and Pigments, 2019, Vol. 163, P. 660-666.

213. Bai H., Wu Y., Wang Y., Wu Y., Li R., Cheng P., Zhang M., Wang J., Ma W., Zhan X. Nonfullerene acceptors based on extended fused rings flanked with

benzothiadiazolylmethylenemalononitrile for polymer solar cells // Journal of Materials Chemistry A, 2015, Vol. 3, No. 41, P. 20758-20766.

214. Pokhodylo N.T., Matiychuk V.S., Obushak M.D. Synthesis of ethyl 4,5-disubstituted 2-azido-3-thiophenecarboxylates and use in the synthesis of thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-ones // Tetrahedron, 2009, Vol. 65, No. 13, P. 2678-2683.

215. Trainov K.P., Litvinenko V.V., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Synthesis of chromophores based on the hydrazinylidene cyclic acceptor moieties via the reaction of organolithium reagents with diazo compounds // Dyes and Pigments, 2019, Vol. 170, P. 107589.

216. Xu Y., Chueh C., Yip H., Ding F., Li Y., Li C., Li X., Chen W., Jen A.K. -Y. Improved Charge Transport and Absorption Coefficient in Indacenodithieno[3,2-b]thiophene-based Ladder-Type Polymer Leading to Highly Efficient Polymer Solar Cells // Advanced Materials, 2012, Vol. 24, No. 47, P. 6356-6361.

217. Trainov K.P., Chechekina O.G., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Y.V. Electron deficient cyclopentadienolate in the synthesis of chromophores with mono- and poly-cyclic hydrazonocyclopentadiene acceptor moieties // Dyes and Pigments, 2021, Vol. 187, P. 109132.