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

*На правах рукописи*

**ТАРАСОВА**

**АННА ВАДИМОВНА**

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ (2-АРИЛЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКСИЛАТОВ) С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРИДА ГАЛЛИЯ

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2016

# ОГЛАВЛЕНИЕ

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|---|---|
| *in sity* | «на месте» (лат.), непосредственно в реакционной смеси |
| r.t. | комнатная температура |
| Alk | алкил |
| Ar | арил |
| Bn | бензил |
| COSY | 2D $^{1}$H,$^{1}$H гомоядерная корреляция |
| DBU | 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен |
| DCE | 1,2-дихлорэтан |
| DCM | дихлорметан |
| DOSY | диффузионная ЯМР спектроскопия |
| ESI | электрораспылительная ионизация (electrospray ionization) |
| HMBC | 2D $^{1}$H,$^{13}$C гетероядерная корреляция на дальних константах |
| HSQC | 2D $^{1}$H,$^{13}$C гетероядерная корреляция на ближних константах |
| NOESY | 2D $^{1}$H,$^{1}$H гомоядерная корреляция через пространство с использованием ядерного эффекта Оверхаузера |
| OTf | трифлат |
| TOCSY | 2D $^{1}$H,$^{1}$H гомоядерная корреляция для всей спиновой системы |
| АЦДК | 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилат |
| ДАЦ | донорно-акцепторный циклопропан |
| ДМСО | диметилсульфоксид |
| ИК | инфракрасная спектроскопия |
| РСА | рентгеноструктурный анализ |
| ТСХ | тонкослойная хроматография |
| ЯМР | спектроскопия ядерного магнитного резонанса |

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Современные тенденции органического синтеза требуют получения сложных функционализированных структур из простых и доступных соединений за минимальное количество стадий. В последнее время в качестве таких удобных исходных соединений широко используются циклопропаны с донорными и акцепторными заместителями в вицинальном положении (донорно-акцепторные циклопропаны, ДАЦ).

Известно, что донорно-акцепторные циклопропаны способны к раскрытию цикла под действием кислот Льюиса с образованием 1,3-диполярного интермедиата, который далее вступает в реакцию с различными субстратами, такими как алкены, ацетилены, диены, альдегиды, имины, нитроны, гетероароматические соединения и др. Способность ДАЦ вступать в реакции [3+2]-, [3+3]- и [3+4]-диполярного циклоприсоединения с различными субстратами используется для конструирования пяти-, шести- и семичленных карбо- и гетероциклов, что делает их очень привлекательными для использования в органическом синтезе.

В связи с этим последнее десятилетие характеризуется бурным развитием химии донорно-акцепторных циклопропанов: разрабатываются новые подходы их синтеза, изучается реакционная способность и все больше они используются в полном синтезе природных соединений. Среди широкого ряда ДАЦ особое внимание уделяется 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатам (АЦДК). Возрастающий интерес к этим соединениям связан главным образом с их доступностью и разносторонней реакционной способностью. АЦДК способны выступать как источниками 1,3-цвиттер-ионов, так и синтетическими эквивалентами иных типов диполярных интермедиатов, что позволяет менять химию ДАЦ в целом и расширять их синтетический потенциал.

Недавно в нашей лаборатории был впервые получен и охарактеризован комплекс диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с трихлоридом галлия, который имеет структуру 1,2-цвиттер-иона. Илидная структура комплекса была однозначна доказана с помощью 1D и 2D ЯМР спектроскопии на ядрах $^{1}H$, $^{13}C$, $^{35}Cl$, $^{69}Ga$, $^{71}Ga$ с применением двумерных корреляционных методик COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Образование комплекса с подобной структурой открывает новое интересное направление в химии донорно-акцепторных циклопропанов.

**Целью работы** являлось изучение химических превращений нового 1,2-диполярного интермедиата, генерируемого из диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов под действием безводного трихлорида галлия, с непредельными субстратами (алкенами и алкинами), изучение механизмов протекающих процессов и создание новой селективной стратегии синтеза полизамещенных тетрагидро- и дигидронафталинов.

**Научная новизна работы.** Впервые систематически изучены химические превращения диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) под действием безводного трихлорида галлия, проявляющих новый тип реакционной способности в качестве формальных четных 1,2- и 1,4-диполярных интермедиатов за счет миграции положительного заряда по углеродной цепочке от первично образующихся 1,3-цвиттер-ионов. Показаны возможности осуществления процессов изомеризации и димеризации АЦДК с образованием ациклических и циклических структур, а также перехвата генерируемых 1,2-цвиттер-ионов различными алкенами и алкинами с образованием замещенных нафталинов, тетралинов или дигидронафталинов. Установлены закономерности селективного протекания этих процессов, зависящие, прежде всего, от температуры и количества используемого $GaCl_3$, и для каждого из них предложены возможные механизмы их осуществления. Впервые обнаружен оригинальный процесс образования замещенных ($\gamma$-хлораллил)малонатов в реакциях АЦДК с терминальными алкинами в присутствии $GaCl_3$, протекающий через генерирование винильного катиона.

**Практическая значимость работы.** Разработана новая эффективная стратегия [4+2]-аннелирования АЦДК, заключающаяся в предварительном генерировании 1,2-диполярного интермедиата с последующим введением в реакцию второй молекулы АЦДК или другого непредельного субстрата. Предложенная стратегия является синтетически ценной и позволяет из простых и доступных циклопропановых субстратов в одну стадию конструировать полизамещенные тетралины или дигидронафталины с исключительно высокой регио- и диастереоселективностью, которые могут служить в качестве удобных синтонов в полных синтезах природных и биологически активных соединений. Так, арилтетралиновый и дигидронафталиновый фрагменты содержатся в структурах ряда соединений, выделенных из различных природных источников, и проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе противораковой.

Помимо этого, на основе предложенной стратегии разработан новый эффективный процесс изомеризации 2-арилциклопропандикарбоксилатов в (2-арилэтилиден)малонаты под действием безводного трихлорида галлия. Возможность направленного получения изомерных алкенов заметно расширяет синтетические возможности использования донорно-акцепторных циклопропанов.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## Основные типы реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов

Первые соединения, содержащие циклопропановое кольцо, были получены в конце XIX столетия, что стало началом развития новой области органической химии – химии малых циклов [1]. За прошедший период были получены сотни циклопропановых производных, изучены их строение и реакционная способность. С каждым годом растет список природных соединений, содержащий циклопропановый фрагмент, которые обладают необычной биологической активностью. Помимо этого фрагмент циклопропана выступает в качестве интермедиата для осуществления разнообразных трансформаций углеродного скелета, что делает его универсальным строительным блоком в органическом синтезе [2].

Молекула циклопропана имеет довольно высокую энергию напряжения (27,5 ккал/моль) [2] и, теоретически, разрыв С–С связи должен быть термодинамически выгодным процессом и служить движущей силой для протекания реакций с раскрытием цикла. Однако, не смотря на это, углеродная связь остается кинетически инертной, и даже в довольно жестких условиях (высокая температура, давление и др.) многие реакции протекают без затрагивания трехуглеродного цикла.

Введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в циклопропановое кольцо позволяет значительно повысить реакционную способность трехчленного цикла. В качестве донорных заместителей обычно используют арильные, винильные, алкильные, аминные или алкоксильные группы, а в качестве акцепторных заместителей – алкоксикарбонильные, карбонильные, иминные и нитрильные группы. Заместители, в свою очередь, могут находиться в вицинальном **I** или в геминальном положении **II** (схема 1).

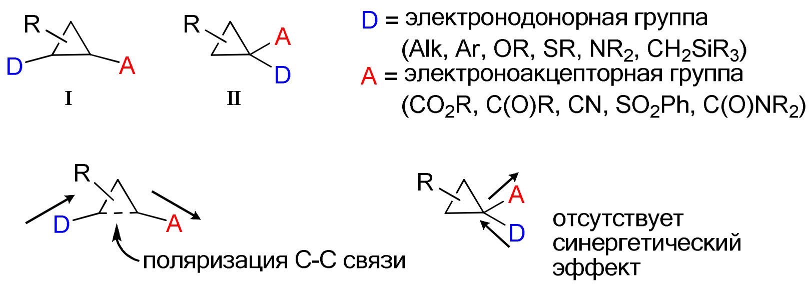



**Схема 1**

Термин «донорно-акцепторный циклопропан» (ДАЦ) был впервые введен в 1982 г. Дойли и Ван Люсьеном для обозначения циклопропанов с донорными и акцепторными заместителями в вицинальном положении [3]. Электронный эффект заместителей, возникающий именно при этом положении, приводит к поляризации С–С связи в цикле, что в дальнейшем способствует более легкому ее разрыву, позволяя проводить реакции в мягких условиях. Геминальные ДАЦ, из-за отсутствия синергетического эффекта заместителей, обладают пониженной реакционной способностью и играют менее важную роль в органическом синтезе, хотя они являются важным структурным элементом в синтезе биологически активных соединений, например аминокислот [4].

Последнее десятилетие характеризуется бурным развитием химии донорно-акцепторных циклопропанов [5]: разрабатываются новые подходы синтеза [6-16], изучается их реакционная способность [11, 17-43], все больше они используются в полном синтезе природных соединений [44-57]. Среди широкого ряда ДАЦ особое внимание уделяется 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатам (АЦДК). Возрастающий интерес к этим соединениям связан главным образом с их необычной реакционной способностью. Известно, что ДАЦ в присутствии кислот Льюиса способны к раскрытию трехчленного цикла с образованием 1,3-цвиттер-ионного интермедиата [2, 9, 58]. В то же время АЦДК могут выступать и в качестве синтетических эквивалентов совершенно иных типов реакционноспособных интермедиатов, что позволяет менять химию донорно-акцепторных циклопропанов в целом и расширять их синтетический потенциал. В настоящем обзоре рассматриваются различные варианты реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов, их взаимодействие с различными субстратами и примеры использования в современном органическом синтезе.

### 1.1. 2-Арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты в качестве источников «классических» 1,3-цвиттер-ионов

Еще в 70-е годы прошлого века предполагалось, что гетеролитический разрыв σ-связи трехчленного цикла ДАЦ приводит к генерированию 1,3-цвитер-ионного интермедиата [9, 58]. Обычно для этого требуется присутствие довольно сильной кислоты Льюиса, которая координируясь по функциональным группам, дополнительно поляризует σ-связь циклопропанового кольца и приводит к ее разрыву, позволяя тем самым проводить реакции в более мягких условиях. По аналогичной схеме происходит раскрытие цикла и в 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатах **1** (схема 2). Образующийся 1,3-цвиттер-ион далее может реагировать с нуклеофилами с образованием линейных продуктов (путь **a**), либо вступать в реакции [3+*n*]-циклоприсоединения с различными диполярофилами (путь **b**) с образованием 5-, 6- и 7-членных карбо- и гетероциклов. Следует отметить, что хотя эти процессы в литературе и называют реакциями циклоприсоединения, однако, они являются ими лишь формально, поскольку протекают по ступенчатому механизму без синхронного перекрывания орбиталей в переходном состоянии. Таким же образом могут протекать и внутримолекулярные реакции циклизации, приводящие к образованию лактонов (путь **c**) [37].

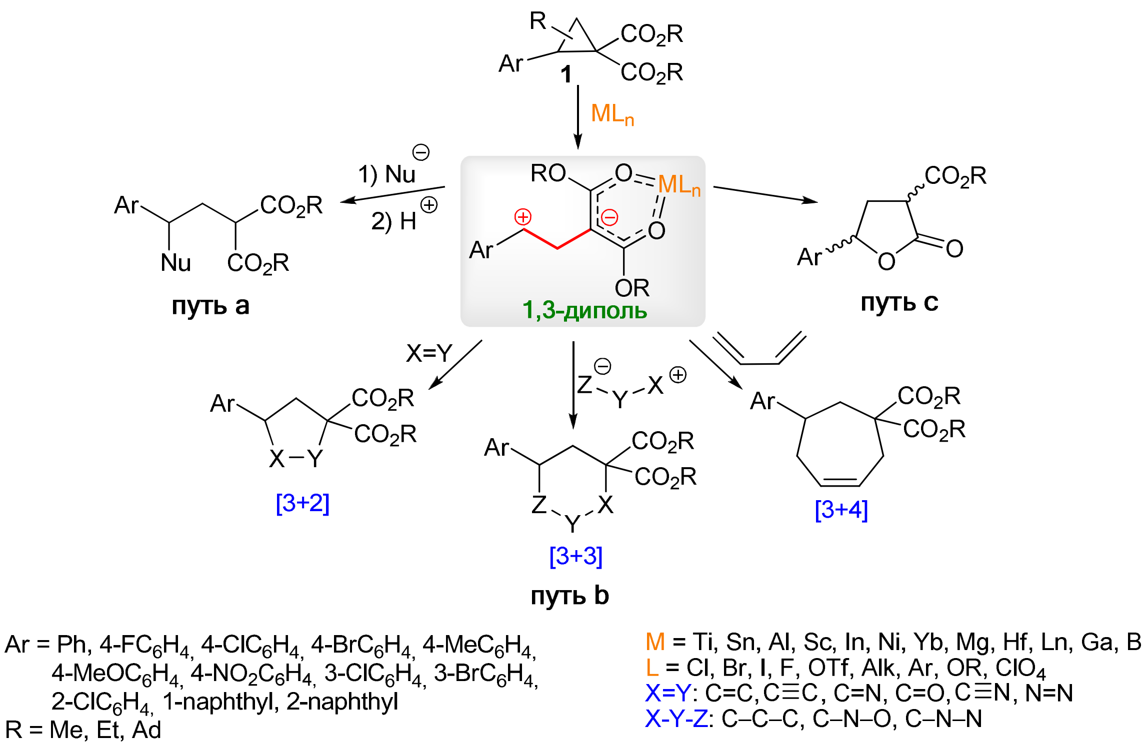
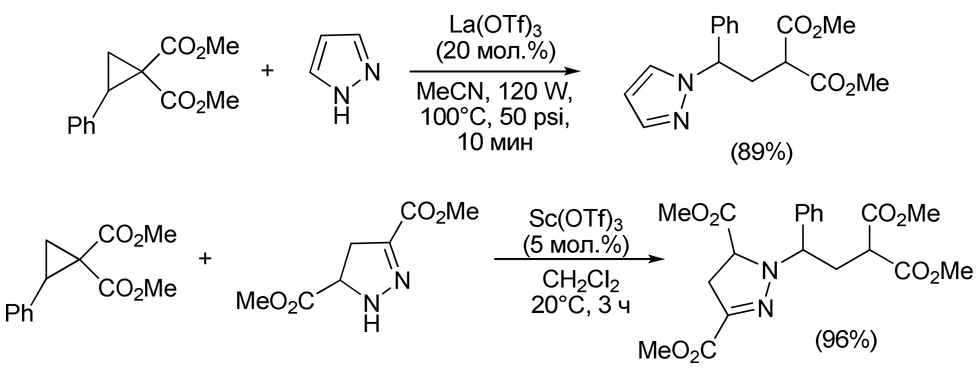



**Схема 2**

### 1.1.1. Взаимодействие АЦДК с нуклеофилами с образованием линейных продуктов

На сегодняшний день существует довольно много работ, посвященных реакциям АЦДК протекающих с нуклеофильным раскрытием цикла. В качестве нуклеофилов может выступать широкий спектр соединений, такие как пиразолы [59], пиразолины [60-63], енолы силиловых эфиров [64], тиолы [65], *N*,*N*-диалкиланилины [66], 2-нафтолы [67] (схема 3).



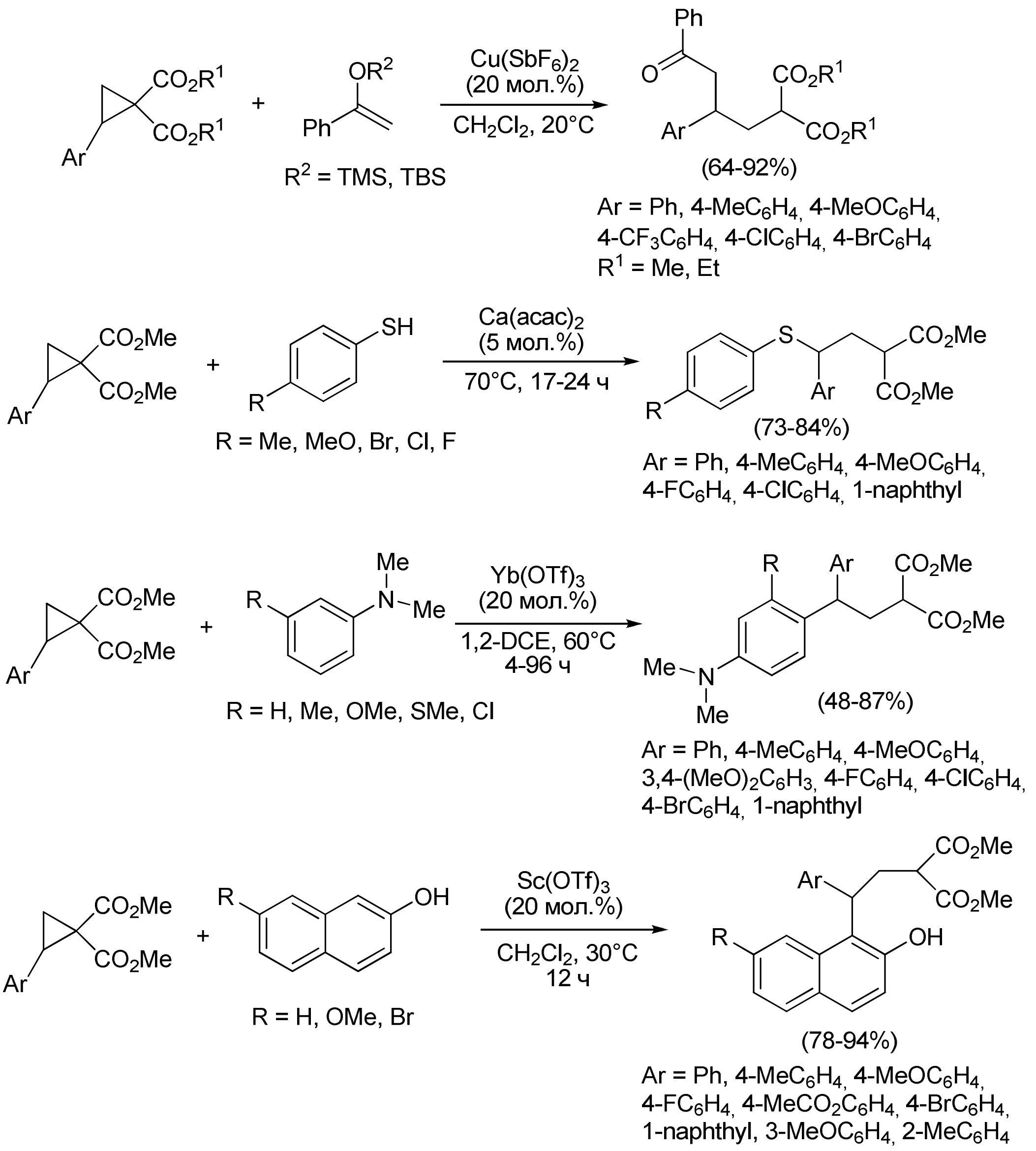



**Схема 3**

Как правило, все эти реакции протекают в присутствии кислот Льюиса в довольно мягких условиях. В некоторых случаях, например с пиразолами, для успешного протекания реакции помимо кислоты Льюиса и нагревания используют и микроволновое облучении.

Группа Керра изучила алкилирование индолов по Фриделю-Крафтсу с использованием АЦДК в качестве электрофилов [68-70] (схема 4).

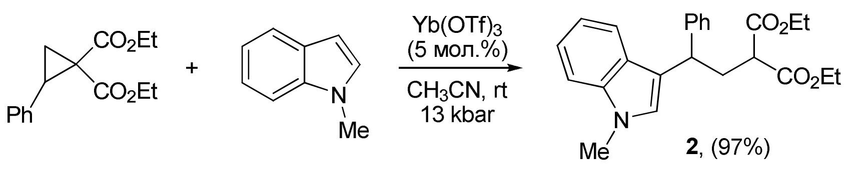
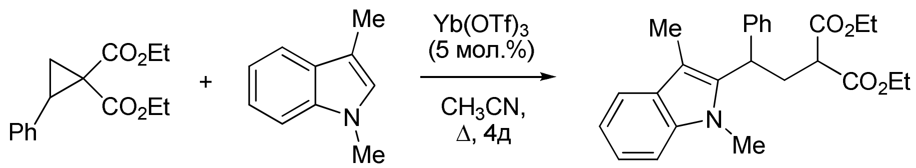



**Схема 4**

Наличие протона в третьем положении индола облегчает получение продуктов алкилирования **2**, однако присутствие $Yb(OTf)_3$ не достаточно для протекания этого процесса, необходимо также и довольно высокое давление [68].

Нолин с сотр. [71] показал, что использование кальция бис(трифторметансульфонимида) ($Ca(NTf_2)_2$) вместо трифлата иттербия позволяет вовлекать в реакцию Фриделя-Крафтса широкий ряд АЦДК при атмосферном давлении и небольшом нагревании (50°C), при этом выходы продуктов алкилирования остаются довольно высокими (84 – 99%).

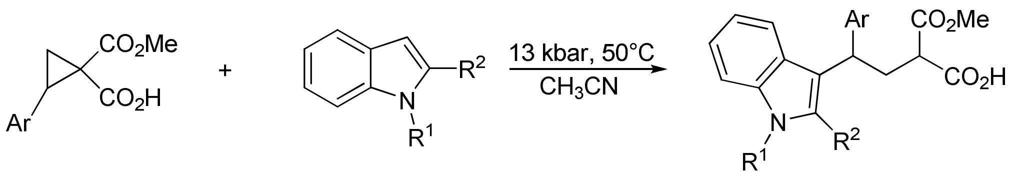
В случае 3-замещенных индолов в зависимости от условий реакция идет либо в сторону образования циклических продуктов, либо продуктов алкилирования во второе положение индольного кольца [69]. Сместить равновесие в сторону образования соединений **3** удается лишь при длительном нагревании реакционной смеси (схема 5).




**3**, (78%)

**Схема 5**

Интересно, что при гидролизе одной сложноэфирной группы в циклопропане эта реакция протекает в отсутствии катализатора [70]. Авторы предполагают, что образование внутримолекулярной водородной связи между карбоксильными группами в исходном циклопропане приводит к увеличению их электроноакцепторных свойств, что способствует раскрытию кольца и протеканию реакции (схема 6).




Ar = Ph; $R^1$= Me; $R^2$= H (70%)
Ar = Ph; $R^1$= Me; $R^2$= Me (87%)
Ar = Ph; $R^1$,$R^2$= H (81%)
Ar = 4-$ClC_6H_4$; $R^1$,$R^2$= H (74%)
Ar = 2-naphthyl; $R^1$,$R^2$= H (65%)

**Схема 6**

Сингх с коллегами [72] разработал другой метод получения 2,3-дизамещенных индолов, который заключается во взаимодействии 2-алкиланилинов и ДАЦ в присутствии $AgSbF_6$ (схема 7). Этот каскадный процесс протекает через предварительную циклизацию алкиланилина с образованием 2-фенилиндола с последующим электрофильным присоединением АЦДК к последнему.

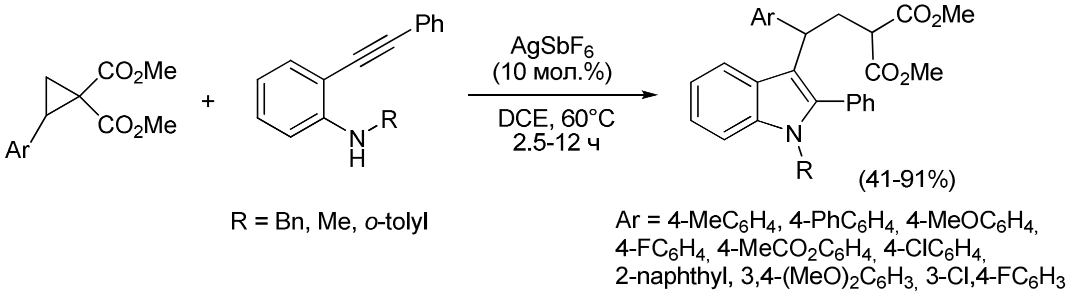



**Схема 7**

Джонсон с сотр. [73] предложил энантиоселективный вариант реакции алкилирования индолов по Фриделю-Крафтсу (схема 8). В реакцию хорошо вступают индолы с электронодонорными группами, а наличие объемной защитной группы в 1-положении индола способствует увеличению энантиоселективности реакции.

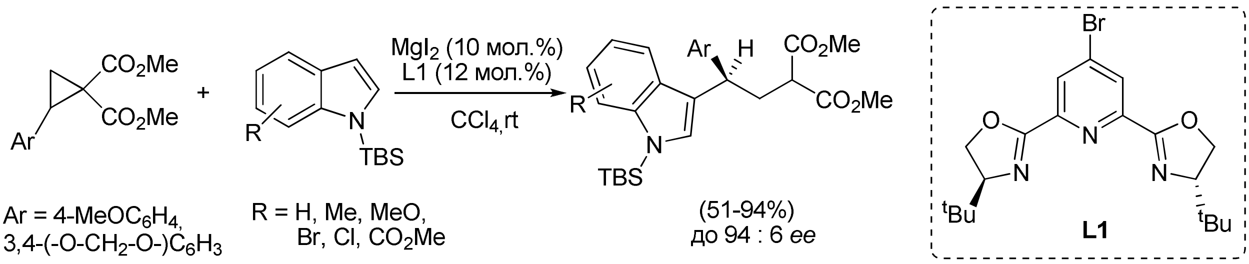



**Схема 8**

Группой Керра также разработан каталитический вариант нуклеофильного раскрытия циклопропандикарбоксилатов индолинами [74]. В результате образуются аминомалонаты **4**, которые легко можно трансформировать в пиролининдолины **5** путем окисления с последующей радикальной циклизацией (схема 9).

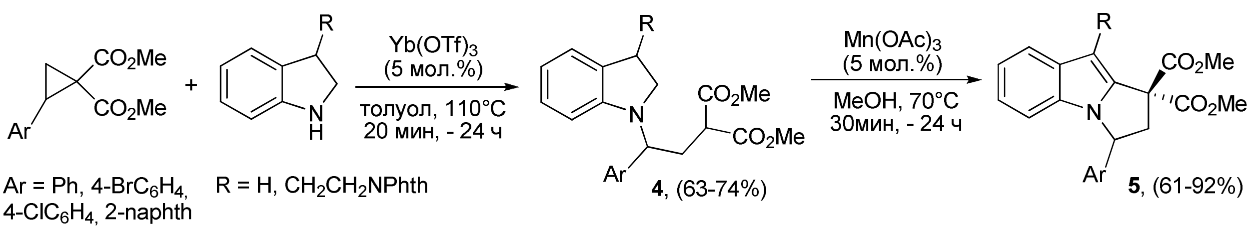



**Схема 9**

Группа Трушкова [75] при изучении реакции АЦДК с антраценами помимо продуктов циклоприсоединения наблюдала и образование продуктов присоединения по Фриделю-Крафтсу (схема 10). В случае монозамещенного антрацена электрофильная атака идет в положение C10, тогда как в случае дизамещенного антрацена – по C2. В эту реакцию хорошо вступает и антрон. В данном случае тетрахлорид титана способствует не только раскрытию циклопропанового кольца, но и трансформирует антрон в антраценовый интермедиат, который и участвует в реакции с циклопропаном.

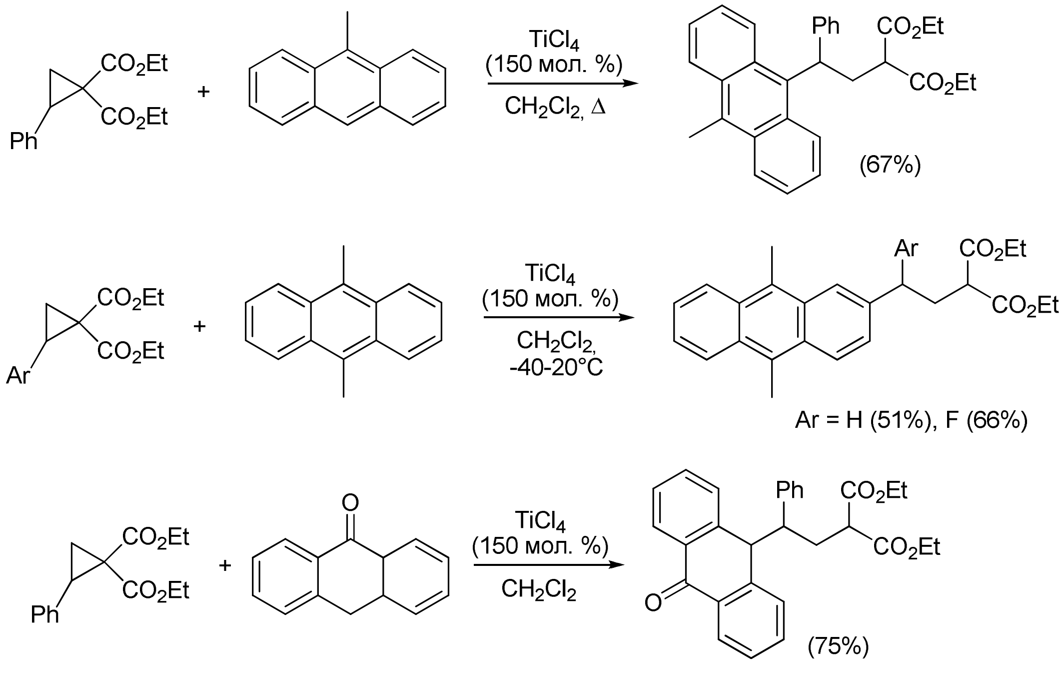



**Схема 10**

Этой же группой позднее был представлен единственный пример нуклеофильного присоединения фурана **6** к 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилату [76] (схема 11).

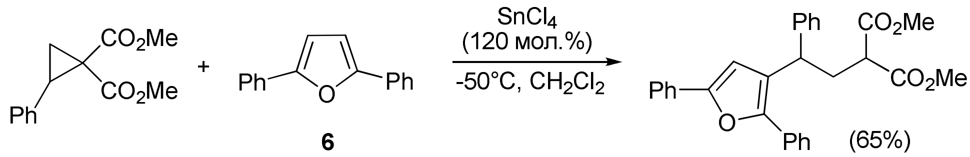



**Схема 11**

В 1986 г. Шнидер с сотр. [77] провел реакцию циклопропандикарбоксилата **1a** с первичными и вторичными аминами, а также аммиаком. В качестве активатора циклопропанового кольца они использовали диэтилалюминий хлорид (схема 12). Авторы предполагают, что реакционной частицей является комплекс $Et_2AlCl$ с амином. Алюминий, координируясь по сложноэфирным группам, способствует раскрытию кольца, а амин, как нуклеофил, атакует электрофильный центр циклопропана.

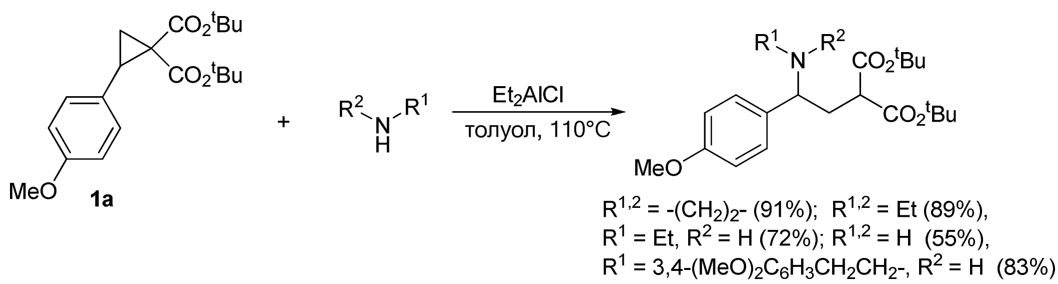



**Схема 12**

В 2012 г Танг с сотр. [78, 79] показал первый ассиметрический каталитический вариант нуклеофильного раскрытия ДАЦ вторичными алифатическими аминами (схема 13). Реакция протекает в присутствии никелиевого катализатора и хирального лиганда *транс*-инданоксазолина **L2** довольно в мягких условиях с образованием линейных продуктов **7** с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью (до 98% *ee*). Эта простая реакция дает возможность получить оптически активные производные γ-аминокислот, которые можно трансформировать в замещенные пиперидины и γ-лактамы. Помимо этого предложенная реакция позволяет одновременно проводить и кинетическое разделение рацемической смеси **1** с выделением циклопропана *R* конфигурации с 88-95% *ee*.

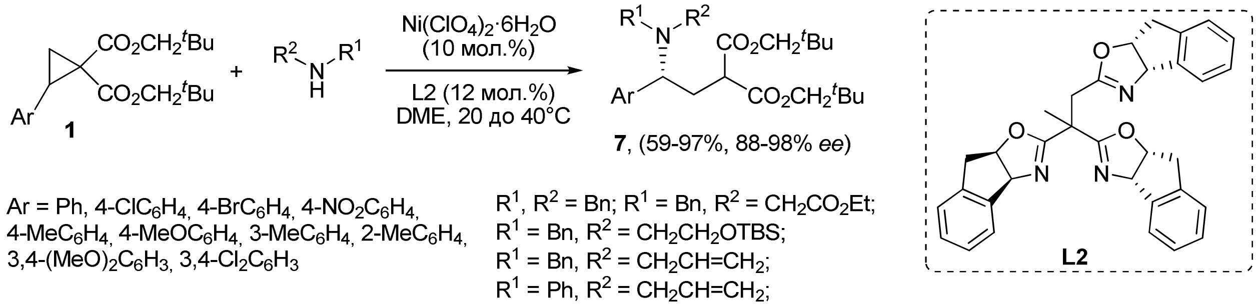



**Схема 13**

В 2015 г этой же группой был разработан энантиоселективный вариант реакции АЦДК с различными спиртами [80] (схема 14). В данной реакции катализатором выступает трифлат меди, а в качестве хирального лиганда лучше всего подходит циклогексил-трисоксазолин **L3**. В реакцию хорошо вступают ненасыщенные и вторичные спирты, а также бензиловый спирт.

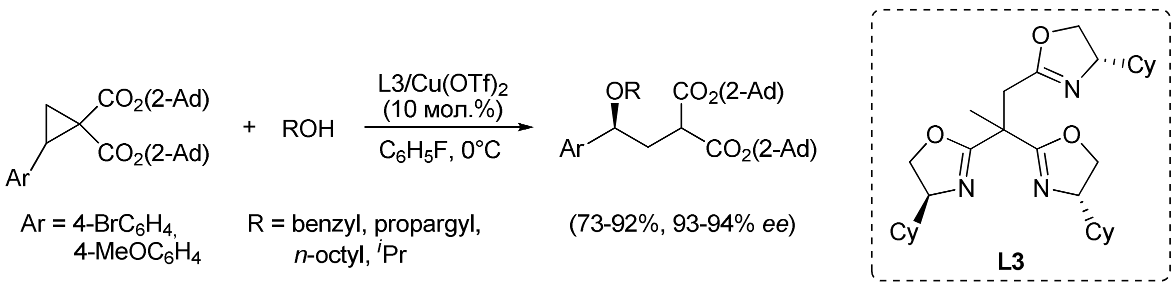
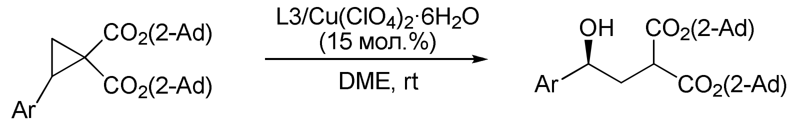



**Схема 14**

Использование воды в качестве нуклеофила приводит к отравлению катализаторов и образование продуктов **8** не превышает 34% [80]. Однако авторы работы обнаружили, что $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ одновременно выступает и как катализатор, и как источник молекулы воды, что позволяет значительно повысить выходы продуктов **8** до 95%(схема 15).

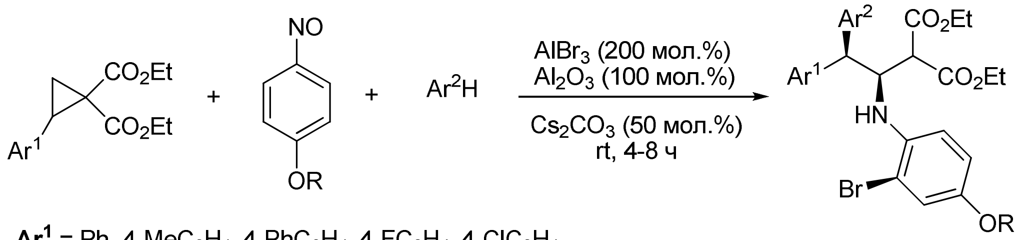


$Ar$ = 4-MeOC$_6$H$_4$, 3,4-MeOC$_6$H$_3$, 4-BnOC$_6$H$_4$, 4-AcHNC$_6$H$_4$

**8** (83-95%, 90-95% *ee*)

**Схема 15**

Студер с сотр. [81] провел мультикомпонентную реакцию 1,3-бифункционлизации ДАЦ с аренами и нитрозоаренами в присутствии $AlBr_3$ в ходе которой образуются соединения **9** (схема 16). В этом каскадном процессе происходит образование сразу трех новых связей – C–C, C–N и C–Br.



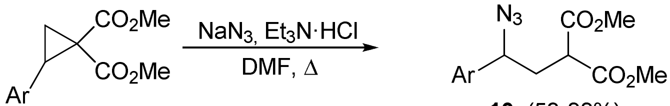
**Ar¹** = Ph, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-PhC$_6$H$_4$, 4-FC$_6$H$_4$, 4-ClC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 2-MeC$_6$H$_4$, 2-naphthil
**Ar²** = Ph, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-FC$_6$H$_4$, 4-ClC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 4-IC$_6$H$_4$, 2,4-(Me)$_2$C$_6$H$_3$
**R** = Me, (CH$_2$)$_3$CH$_3$, Ph, Bn, 4-*t*-BuC$_6$H$_4$CH$_2$, CH$_2$CF$_3$

**9**, (32-61%)

**Схема 16**

Под действием $AlBr_3$ происходит раскрытие циклопропанового кольца с образованием 1,3-цвиттер-иона с последующим алкилированием по Фриделю-Крафтсу относительно арена, который используется в качестве растворителя. Следующая стадия включает в себя присоединение нитрозоарена и его бромирование во второе положение арильного кольца. Таким образом, $AlBr_3$ выступает и как кислота Льюиса, и как донор бромид аниона в стадии региоселективного бромирования арена.

Группой Трушкова [82] разработан эффективный метод синтеза полифункционализированных алкилазидов **10**, основанный на нуклеофильном раскрытии ДАЦ азидом натрия в присутствии гидрохлорид триэтиламина (схема 17).



**10**, (53-88%)

Ar = Ph, 4-FC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 4-NO$_2$C$_6$H$_4$, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-MeOC$_6$H$_4$, 4-MeO$_2$CC$_6$H$_4$, 4-CNC$_6$H$_4$, 2-BrC$_6$H$_4$, 2,3-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 3,4-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 3,5-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 3,4,5-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$

**Схема 17**

Реакция регио- и стереоселективная, нуклеофильная атака происходит по наиболее замещенному атому С2 циклопропана с полным сохранением оптической информации в сочетании с инверсией конфигурации реакционного центра ДАЦ. Полученные полифункцинализированные азиды обладают огромным синтетическим потенциалом. Так, последующее их деалкоксикарбонилирование по Крапчо позволяет получить $\gamma$-азидобутираты, которые являются предшественниками производных $\gamma$-аминомасляной кислоты. Помимо этого, из соединений **9** авторы синтезировали широкий ряд N-гетероциклических соединений, таких как γ-лактамы, производные пиррола, дигидропиридины, спирооксиндол-3,3'- пирролидины и др. [82, 83].

Ортего и Саки [84] провели нуклеофильное раскрытие циклопропанового кольца в присутствии бороновых кислот и калиевых органофторборатов, которые выступают в качестве синтетических эквивалентов алкенил, алкил и аллил нуклеофилов (схема 18).

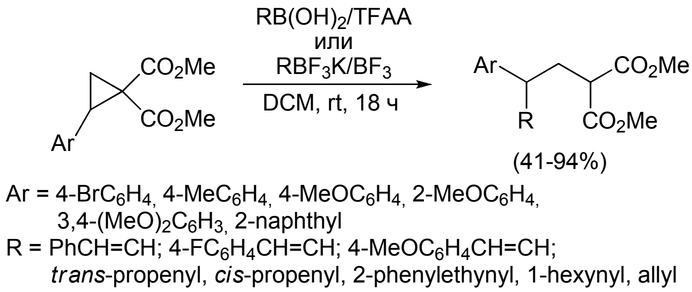



**Схема 18**

Группа Ниши [85] показала, что в присутствии реагентов Гриньяра и $Cu(OTf)_2$ происходит алкилирование арилциклопропандикарбоксилатов. Реакция протекает регио- и диастереспецифично с образованием соединений **11** с высокими выходами (схема 19).

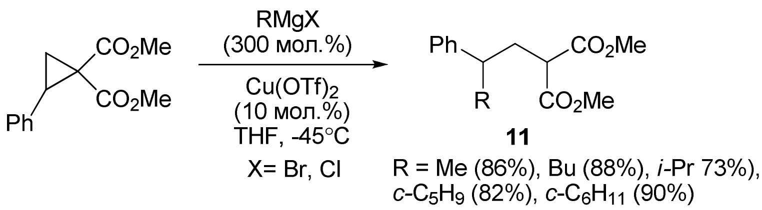



**Схема 19**

Как видно из приведенных работ, во всех случаях АЦДК под действием кислот Льюиса раскрываются и образуют 1,3-цвиттер-ионый интермедиат, который реагирует довольно с широким рядом нуклеофилов с образованием соединений с ациклической структурой. В ходе реакций возможно образование как углерод-углеродной связи, так и связи углерод-гетероатом. Полученные продукты являются удобными синтонами в синтезе сложных циклических структур.

### 1.1.2. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с различными диполярофилами

Как говорилось выше, образующийся 1,3-диполярный интермедиат легко реагирует и с различными диполярофилами по пути формального [3+2]-циклоприсоединения с образованием пятичленных карбо- и гетероциклических структур. Это направление в химии ДАЦ наиболее широко изучена, и на сегодняшний день представлено огромное число работ, посвященных этому процессу.

Реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с непредельными соединениями известны еще с 60-х годов прошлого столетия [37, 86, 87], но реакции с участием АЦДК встречаются лишь в нескольких работах. Как оказалось, в большинсве случаев для успешной реализации данного процесса необходимо использовать АЦДК с электронодонорными заместителями в арильном фрагменте, а двойная связь в непредельном соединении должна быть электронообогащенная.

Так, в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с АЦДК вступают и линейные, и циклические енолы силиловых эфиров [64, 88, 89] (схема 20). Хорошо реагируют пяти-, шести и семичленные циклические еноловые эфиры с образованием 3*a*-гидрокси[*n*.3.0.]карбобициклов. В обоих случаях реакции протекают энантио- и диастереоселективно с высокими выходами.

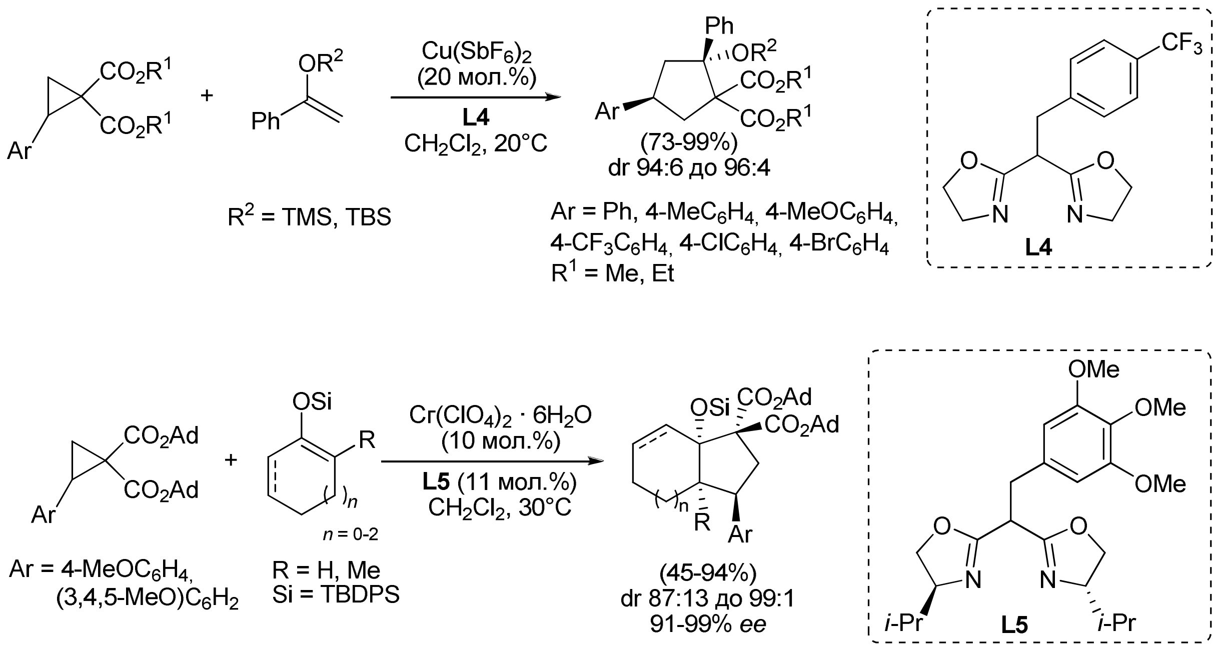



**Схема 20**

Реакция АЦДК с индолами [90] также протекает диастерео- и энантиоселективно с хорошими выходами (схема 21). Из полученных соединений далее синтезируют тетрациклические пиролиндолины.

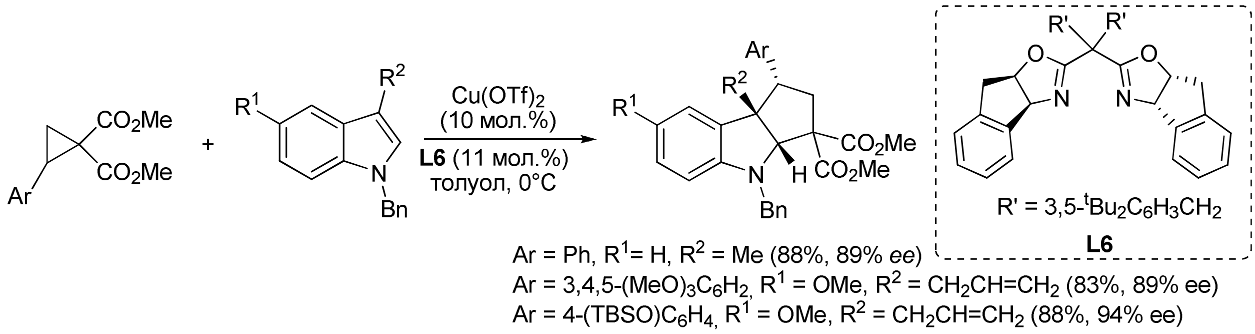



**Схема 21**

Для проведения реакции АЦДК с енаминами в качестве кислоты Льюиса используют либо трифлат меди, либо иодид магния [91] (схема 22). Выходы продуктов высокие, но энантиоселективность остается довольно низкой ~ 2:1. Авторам работы удалось повысить энантиоселективность до 8:1 путем введения оксазалинового лиганда. Введение изопропильной группы в фенильный фрагмент резко снижает выход продукта до 38%. Последующее монодекарбоксилирование и восстановление амино группы позволяет получить β-амино кислоты, которые являются синтетически ценными при получении фармакологических препаратов.

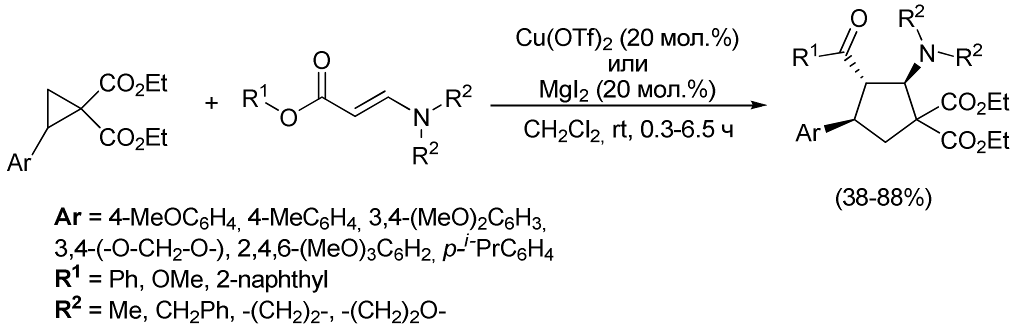



**Схема 22**

Джонсон с сотр. [92] разработал реакцию [3+2]-циклоприсоединения АЦДК к алкиламинам в присутствии трифлата скандия. В ходе реакции образуются циклопропен сульфонамиды с высокими выходами (схема 23).

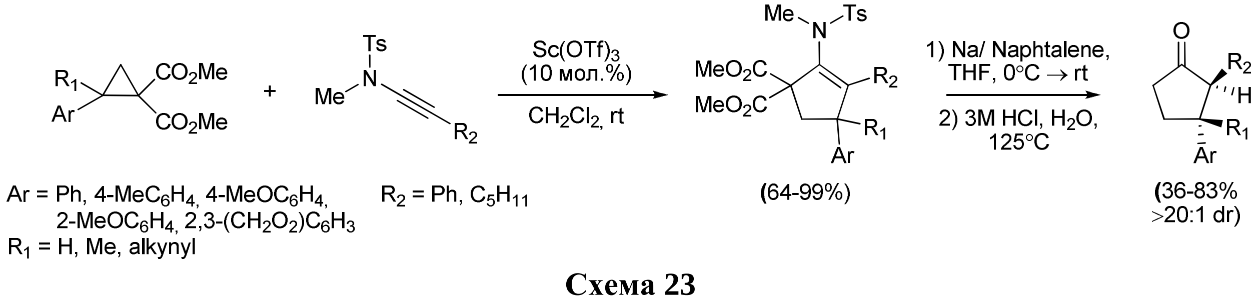



**Схема 23**

Реакция хорошо протекает для циклопропанов содержащих электронообагащенные заместители в ароматическом кольце (выходы до 99%). В случае 2,2-дизамещенных циклопропанов выходы продуктов снижаются до 53-64%. Попытки провести эту реакцию энантиоселективно в присутствии $MgI_2$ и лиганда pybox не увенчались успехом. Последующее восстановление тозильной группы и гидролиз эфирных групп позволяет получить 2,3-замещенные циклопентаноны с высокой стереоселективностью (схема 23).

Алкиновый фрагмент может вовлекаться во внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение с АЦДК [93] (схема 24). Лианг с сотрудниками получил циклопента[*c*]-хромены **12** из циклопропанов в присутствии трифлата скандия в довольно жестких условиях. Наличие акцепторных групп в бензольном кольце приводит к резкому снижению выходов, а в некоторых случаях даже препятствует протеканию реакции. Аналогично был получен и тетрагидрохинолин **13** с выходом 83%.

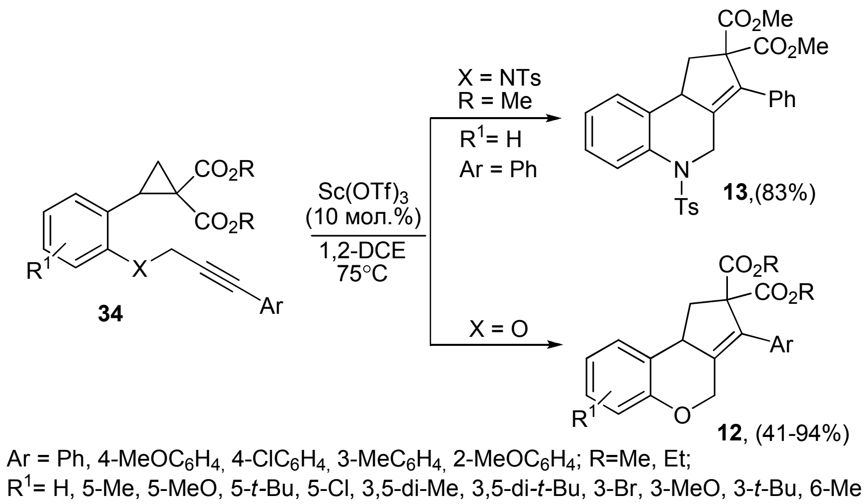



**Схема 24**

Выше было показано, что в присутствии трифлата скандия происходит нуклеофильное присоединение нафтолов к АЦДК с образованием линейных продуктов. При использовании в качестве кислоты Льюиса трифлата висмута реакция идет по пути формального [3+2]-циклоприсоединения (схема 25).

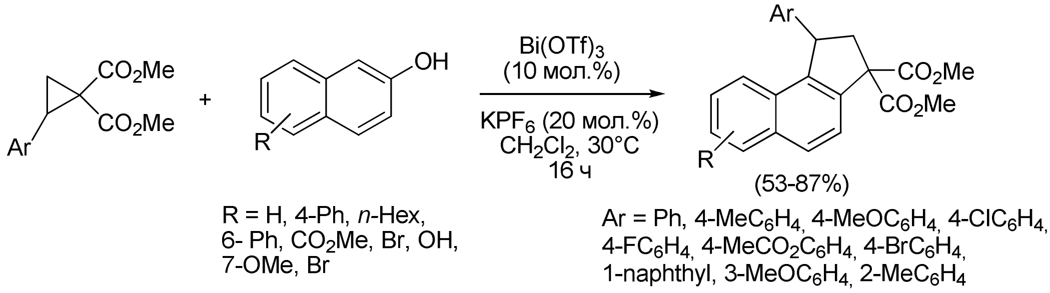



**Схема 25**

Авторы объясняют полученные результаты тем, что трифлат висмута проявляет двойственный эффект – активирует и АЦДК и нафтол, тем самым направляя процесс по пути [3+2]-циклоприсоединения, тогда как трифлат скандия активирует только циклопропан.

Трушков с сотр. [94, 95] исследовал реакции [3+2]-циклоприсоединения АЦДК с нитрилами в присутствии хлорида олова, которые приводят к образованию 1-пирролинов (схема 26).

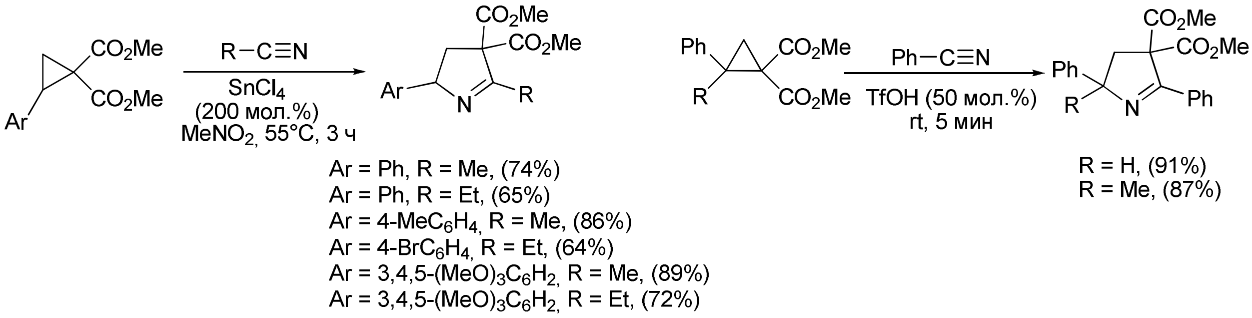



**Схема 26**

Ванг с сотр. [96] провел первый каталитический вариант этой реакции в отсутствии растворителя и показал, что в реакцию могут вступать и АЦДК с четвертичным атомом при С2 (схема 26).

В присутствии каталитических количеств $MgBr_2$ АЦДК реагируют с нитрозоаренами с образованием изоксилидинов [97] (схема 27). Реакция протекает регио- и стереоселективно и хорошими выходами.

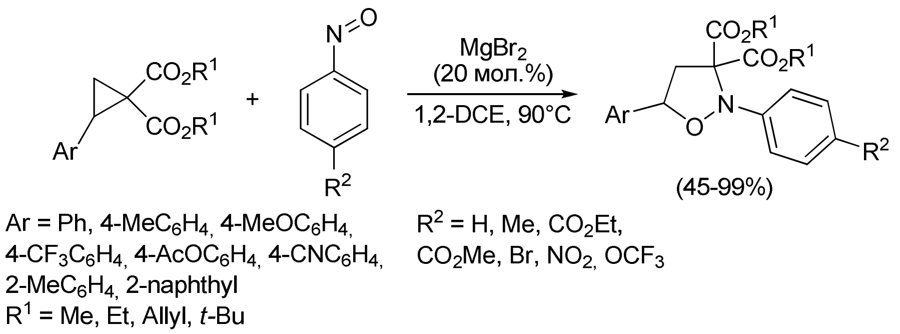
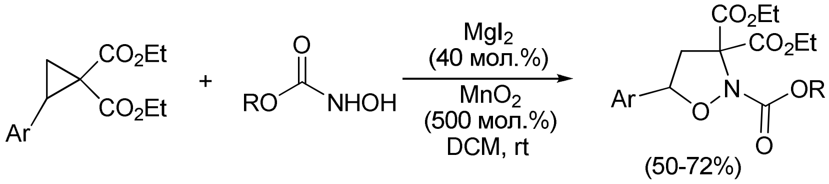



**Схема 27**

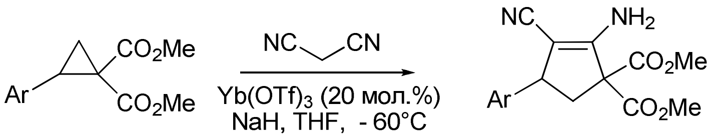
Изоксилидиновые структуры получаются и в случае взаимодействия АЦДК с гидроксикарбаматами в присутствии $MgI_2$ как кислоты Льюиса и $MnO_2$ окисляющего агента, благодаря которому происходит генерирование *in sity* нитрозокарбонильных соединений из гидроксикарбаматов [98] (схема 28). Реакция характерна для АЦДК с электронообагащенными заместителями в фенильном кольце. Конечные продукты легко трансформируются в α-амино-γ-бутиролактоны.



**Ar** = 3,4-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 2,4,6-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$, 3,4,5-(MeO)$_3$C$_6$H$_2$, 4-MeOC$_6$H$_4$, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-NO$_2$C$_6$H$_4$, 3,4-(MeO$_2$)C$_6$H$_3$
**R** = Bn, Me, *t*-Bu

**Схема 28**

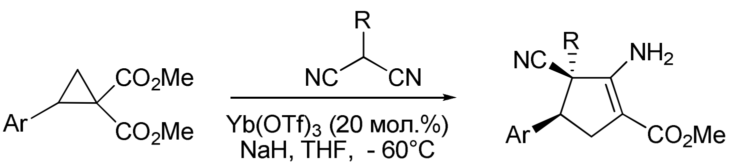
Горай с сотр. [99] изучил взаимодействие 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с малононитрилом в присутствии NaH и трифлата иттербия (схема 29). В ходе реакции образуются карбоциклические енаминонитрилы.



Ar = Ph (88%), 4-MeC$_6$H$_4$ (85%), 4-MeOC$_6$H$_4$ (90%), 4-FC$_6$H$_4$ (80%), 4-ClC$_6$H$_4$ (84%), 4-BrC$_6$H$_4$ (92%), 3-BrC$_6$H$_4$ (80%), 2-BrC$_6$H$_4$ (78%), 2,3-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$ (90%), 1-naphthyl (65%), 2-naphthyl (82%)

**Схема 29**

При введение в реакцию 2-алкилзамещенного малононитрила помимо циклоприсоединения протекает процесс декарбоксилирования и приводит к образованию замещенных карбоциклических β-енаминоэфиров [100] (схема 30). Природа заместителя в циклопропане и малононитриле не влияет на диастереоселективность и выход продуктов. Реакция не идет лишь в случае арильного заместителя в малононитриле, что, скорее всего, связано со стерическим эффектом и относительно большей стабильностью образующегося карбаниона и как следствие пониженной реакционной способностью.



Ar = Ph, R = -CH$_2$-C$_6$H$_5$, (81%)
Ar = 4-MeOC$_6$H$_5$, R = -CH$_2$-C$_6$H$_5$, (85%)
Ar = 4-MeOC$_6$H$_5$, R = Me, (80%)
Ar = 4-MeOC$_6$H$_5$, R = -CH$_2$-CH=CH$_2$, (86%)
Ar = 2,3-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, R = -CH$_2$-CH=CH$_2$, (86%)
Ar = 4-FC$_6$H$_4$, R = Me, (75%)
Ar = 4-BrC$_6$H$_4$, R = -CH$_2$-CH=CH$_2$, (82%)

**Схема 30**

Помимо этого группой Мейера [101] разработана новая формальная реакция [3+1+1]-циклоприсоединения двух молей арилизоцианида с АЦДК с образованием аминозамещенных соединений **14**, существующих в виде двух таутомерных форм (схема 31). На сегодняшний день это единственный пример такого рода циклоприсоединения АЦДК.

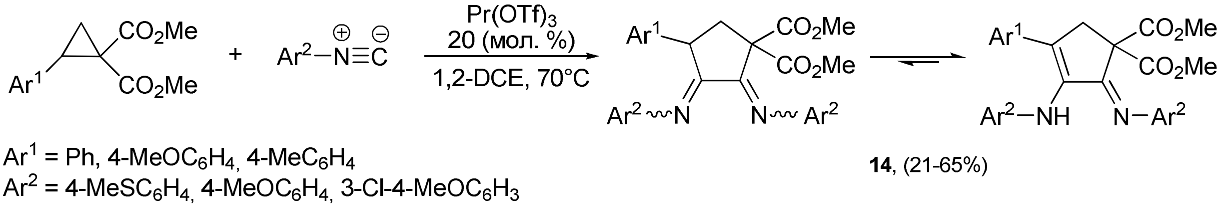



**Схема 31**

Этой же группой опубликована работа, посвященная реакции АЦДК с азосоединениями в присутствии $GaCl_3$, с получением производных пиразолинов [102] (схема 32). Показано, что в случае использования диазенов *транс*-конфигурации образуются соединения **15**, в случае *цис*-конфигурации (4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион, PTAD) наблюдается образование смеси продуктов **16** и **17** в соотношении от 1:1,5 до 1:3.

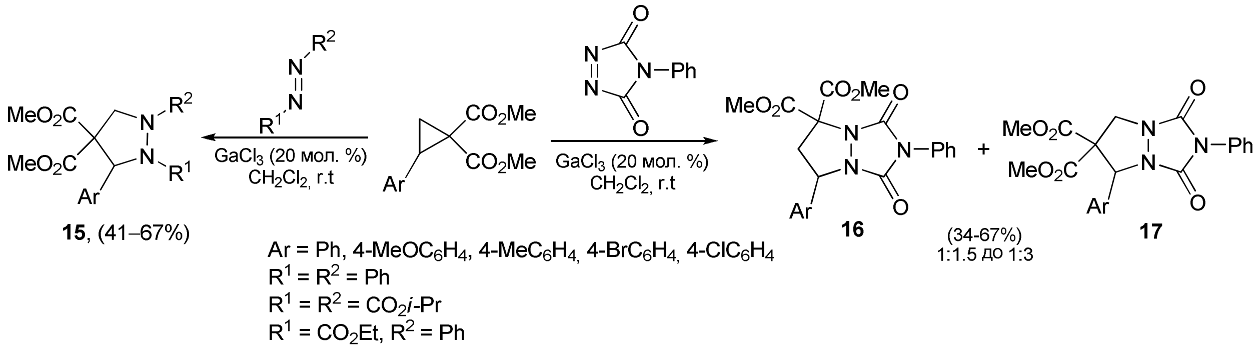



**Схема 32**

Авторы предположили, что образование продукта **17** связано с конфигурацией PTAD, который сначала атакует менее стерически загруженный метилен в АЦДК, а затем происходит циклизация промежуточного интермедиата (схема 33).

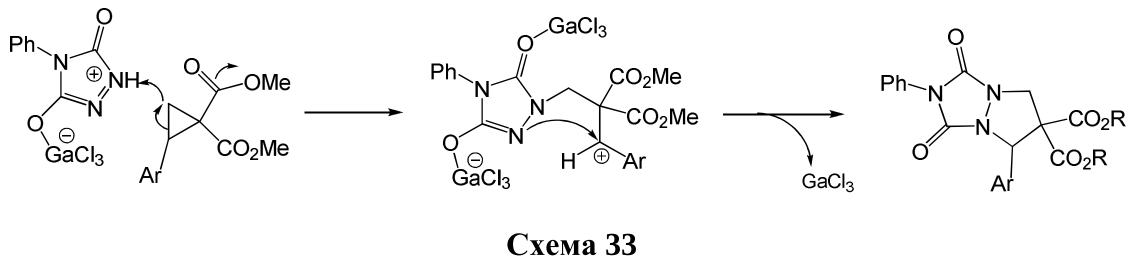



**Схема 33**

Позднее группа Пагенкопфа [103] предложила другой механизм к этой реакции (схема 34). Они показали, что сначала образуется цвиттер-ионный интермедиат **18**, который либо циклизуется и образуется продукт [3+2]-циклоприсоединения **16**, либо происходит его фрагментация с образованием диметил 2-метиленмалоната и азометинимина. Последующая их рекомбинация и приводит к образованию соединению **17**.

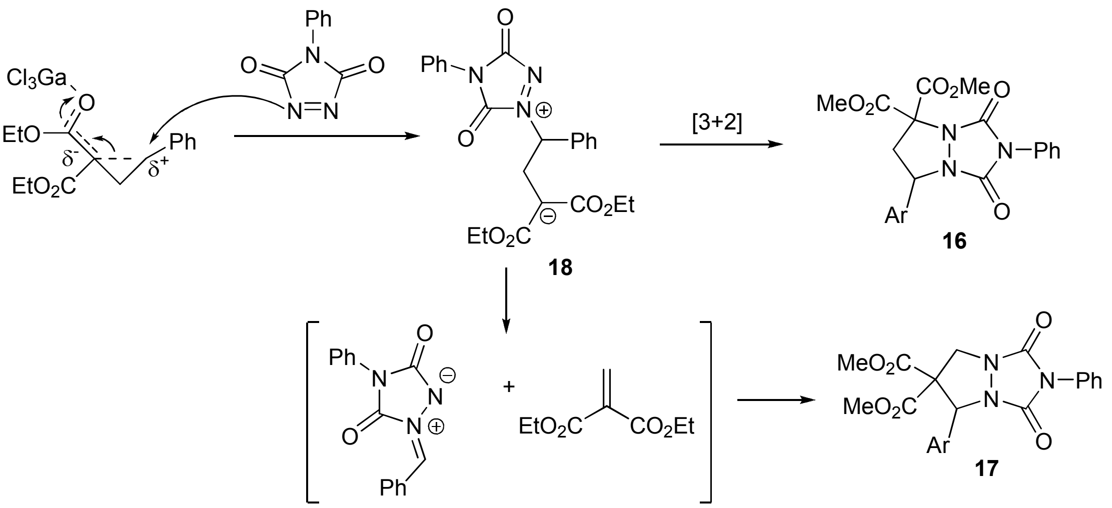



**Схема 34**

Штольц с сотр. [104] разработал реакции формального циклоприсоединения АЦДК к гетерокумуленам под действием кислот Льюиса (схема 35). Изоционаты, изотиоционаты и карбодиимиды хорошо зарекомендовали себя в качестве субстратов. Циклоприсоединение протекает с отличной хемоселективностью и позволяет получать пятичленные гетероциклы с высокими выходами. При введении в реакцию хиральных ДАЦ ее можно реализовать в энантиоселективном варианте.

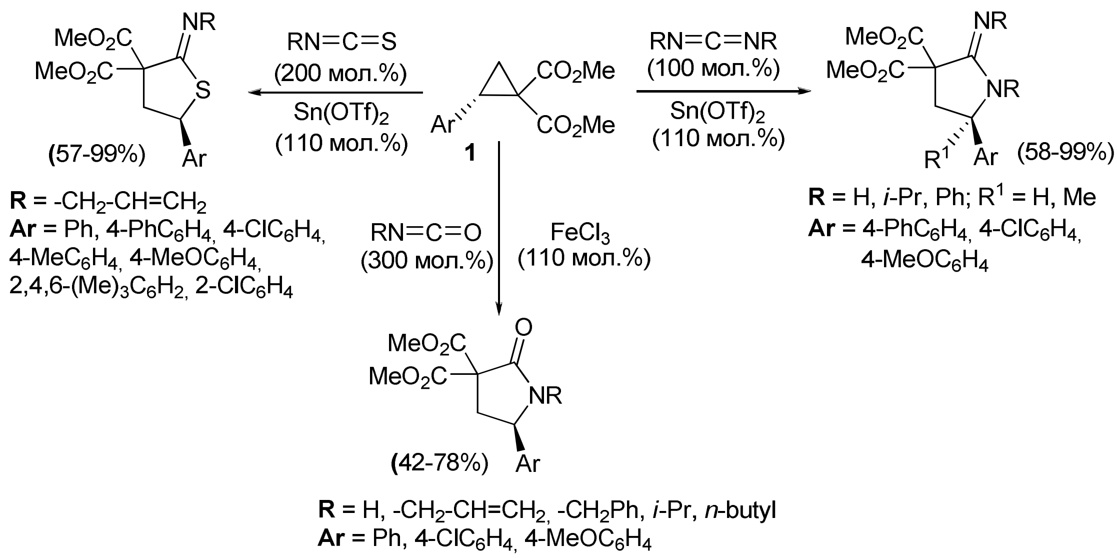
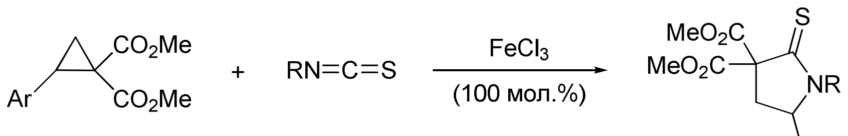



**Схема 35**

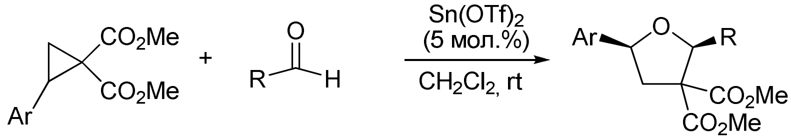
Следует отметить, что в случае изотиоционатов при использовании $FeCl_3$ в качестве кислоты Льюиса удается изменить направление реакции в сторону образования производных пирролидин-2-тиона [105] (схема 36).




Ar = Ph, 4-$BrC_6H_4$
R = Ph, 4-$ClC_6H_4$, 4-$MeC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, H, 4-$BrC_6H_4$

**Схема 36**

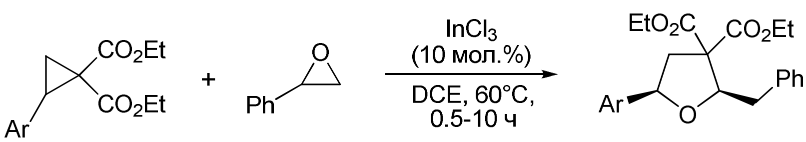
Джонсон с сотр. разработал эффективный метод получения полизамещенных тетрагидрофуранов из АЦДК и альдегидов в присутствии трифлата олова [106-111]. Реакция протекает *цис*-диастереоселективно и с высокими выходами (схема 37). В реакцию вступают альдегиды с ароматическими, алкенильными и алкильными заместители. Однако в случае алифатических альдегидов в качестве катализатора необходимо использовать тетрахлорид олова, что приводит к снижению диастереоселективности. Реакция хорошо протекает и при введение второго заместителя в положение С2 ДА циклопропана [112]. Разработан также ассиметрический вариант реакции циклоприсоединения АЦДК к альдегидам [113].




**Ar** = Ph, 4-$BrC_6H_4$, 4-$MeO_2CC_6H_4$, 4-$AcOC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$MeC_6H_4$ (60-99%, 76-99% *ee*)
**R** = Ph, 4-$ClC_6H_4$, 4-$BrC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$AcOC_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$, 4-$MeC_6H_4$, 4-$MeO_2CC_6H_4$, 2-furyl, 2-thienyl, -CH=CHPh, -C≡C-Ph, Et, *i*-Pr

**Схема 37**

Замещенные тетрагидрофураны удается получить и при взаимодействии АЦДК с эпоксидами [114] (схема 38). Авторы предполагают, что под действием трихлорида индия эпоксид претерпевает перегруппировку по Мейнвелду с образованием 2-фенилацельдегида, который далее взаимодействует с арилциклопропандикарбоксилатом. Продукты получаются в виде *цис*-диастереомера с хорошими выходами.




**Ar** = Ph (50%), 4-$MeOC_6H_4$ (82%), 4-$MeC_6H_4$ (68%), 3,4-$(MeO)_2C_6H_3$ (70%), 2,4,6-$(Me)_3C_6H_2$ (65%), 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$ (69%), 3,4-(-O-$CH_2$-O-)$C_6H_3$ (75%)

**Схема 38**

При взаимодействии АЦДК с циклопропеноном **19** образуются 4-оксаспиро[2.4]гепт-1-ены [115] (схема 39). Реакция протекает в присутствии каталитических количеств трифлата скандия при повышенной температуре. Авторы провели расчеты и показали, что реакция подчиняется как термодинамическому, так и кинетическому контролю.

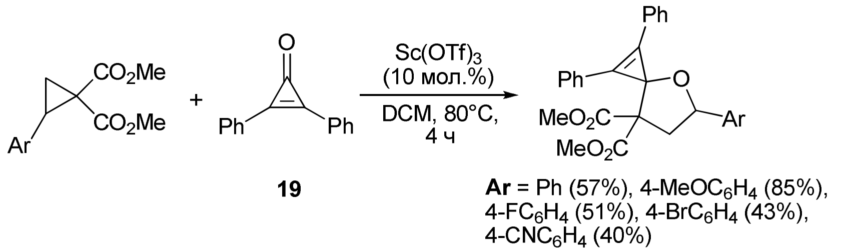



**Схема 39**

Группой Джонсона исследована реакция формального [3+2]-циклоприсоединения АЦДК с иминами в энантиоселективном варианте в присутствии $MgI_2$ и харального лиганда **L1** [116] (схема 40). Даже при использование циклопропана в виде рацемической смеси значения *ee* достигают 97%.

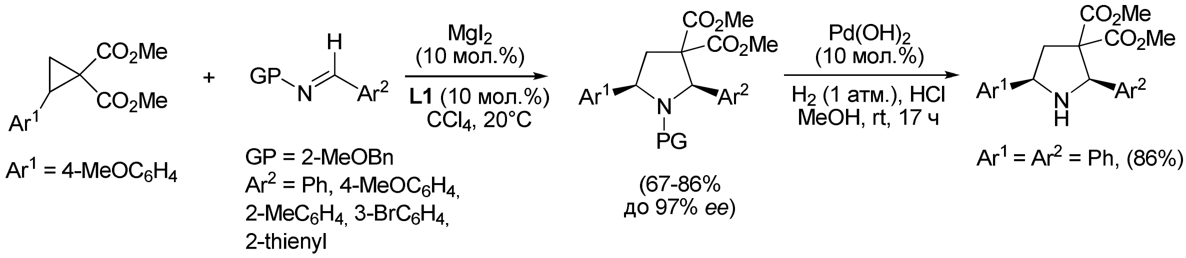



**Схема 40**

Авторами представлена детальное изучение механизма реакции и ее диастерео- и энантиоселективность. После реакции можно легко снять защитную группу и получить хиральные пирролидины, которые широко используются в органическом синтезе.

При взаимодействии АЦДК со спироантраценоксазолинами [117] в присутствии $MgBr_2 \cdot Et_2O$ в жестких условиях (140 - 200°C) наблюдается образование полизамещенных пиролидинов (схема 41). В данном случае соединение **20** является синтетическим эквивалентом N-метилметанимина.

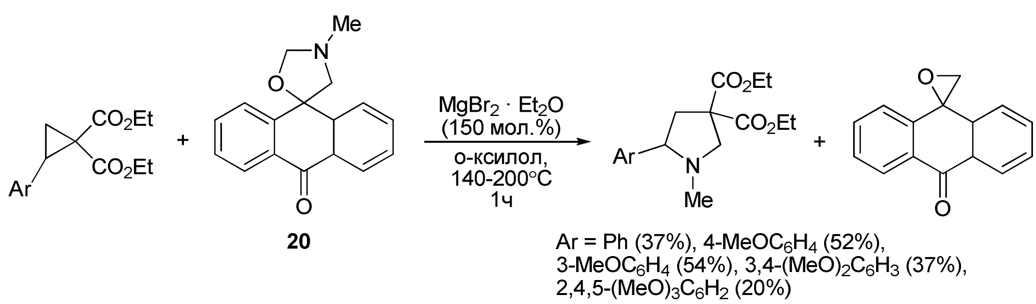



**Схема 41**

### 1.1.3. Реакции формального [3+3]-циклоприсоединения 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с различными диполярофилами

Другое обширное направление в химии ДАЦ посвящено реакциям формального [3+3]-циклоприсоединения с диполярофилами.

Чаррета с сотр. [118] показал, что в присутствии Ni-катализатора ароматические азометинимины вступают в реакцию формального [3+3]-циклоприсоединения с АЦДК с образованием трициклических производных дигидрохинолина (схема 42). Основным недостатком реакции является ее низкая стереоселективность.

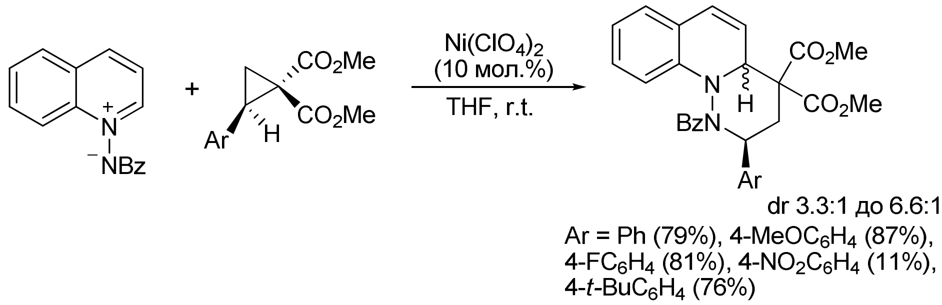



**Схема 42**

Танг с сотр. [119] провел похожую реакцию с использованием хирального триоксазолинового лиганда, что позволило значительно повысить дио- и энантиоселективность продуктов реакции (схема 43).

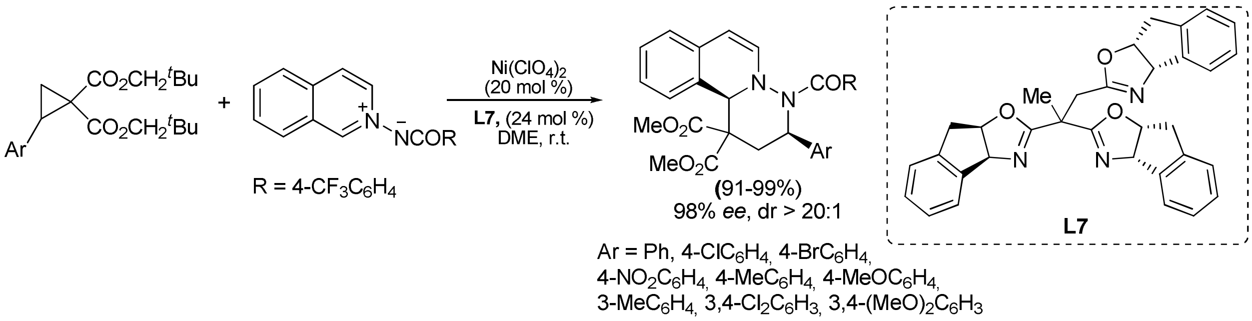
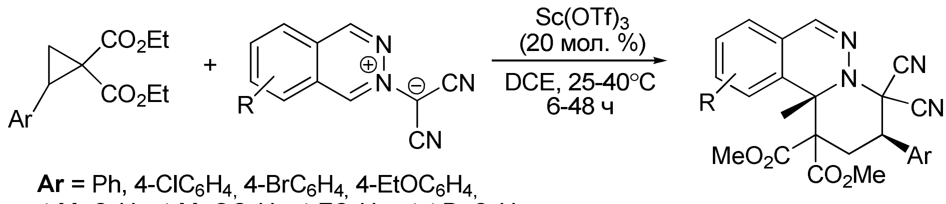



**Схема 43**

Гуо с сотр. [120] разработал диастереоселективную реакцию [3+3]-циклоприсоединения АЦДК к фталазиндицианометанидам в присутствии трифлата скандия (схема 44). Продукты реакции **21** получаются с хорошими выходами и высокой диастереоселективностью. Для *мета*- и *орто*-галагензамещенных арилциклопропанов из-за низкой реакционной способности наблюдается резкое снижение выходов (31-71%). В реакцию хорошо вступают как широкий ряд АЦДК, так и фталазиндицианометанидов.

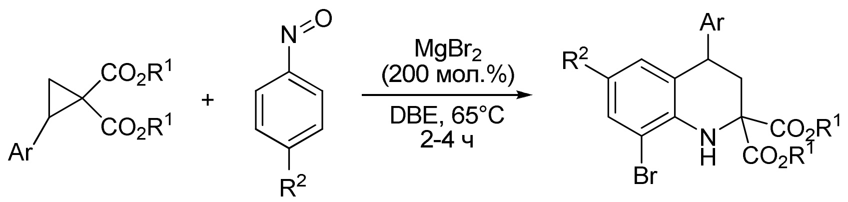


**Ar** = Ph, 4-ClC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 4-EtOC$_6$H$_4$, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-MeOC$_6$H$_4$, 4-FC$_6$H$_4$, 4-*t*-BuC$_6$H$_4$, 3-MeC$_6$H$_4$, 3-ClC$_6$H$_4$, 3-BrC$_6$H$_4$, 3-FC$_6$H$_4$, 2-ClC$_6$H$_4$, 2-FC$_6$H$_4$, 2-MeC$_6$H$_4$, 2,4-Me$_2$C$_6$H$_3$, 2-naphthyl
**R** = MeO, MeS, Cl, CF$_3$, Ph

**21**, (31-99%)

**Схема 44**

Выше говорилось, что при использовании каталитических количеств $MgBr_2$ АЦДК реагируют с нитрозоаренами по пути [3+2]-циклоприсоединения. Увеличение количества бромида магния до 2 эквивалентов приводит к изменению направления реакции в сторону [3+3]-циклоприсоединения с образованием бромированных тетрагидрохинолинов [121] (схема 45). В данном случае также наблюдается образование связей C – C, C – N, C – Br.

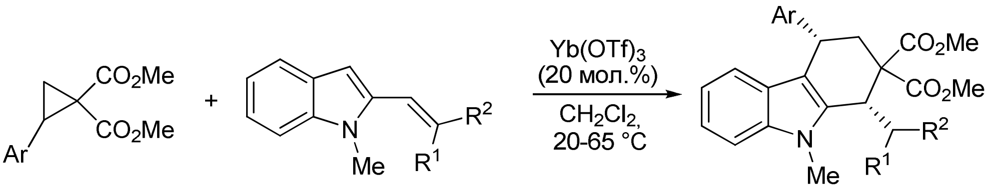


(42-63%)

**Ar** = Ph, 4-MeC$_6$H$_4$, 3,5-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 4-C(CH$_3$)$_3$C$_6$H$_4$, 4-PhC$_6$H$_4$, 4-FC$_6$H$_4$, 4-ClC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 2-MeC$_6$H$_4$, 3-MeC$_6$H$_4$, 2-naphthyl
**R$^1$** = Me, Et, Bn
**R$^2$** = MeO, O(CH$_2$)$_3$Me, PhO, BnO, OCCH$_2$CF$_3$

**Схема 45**

В реакции формального [3+3]-циклоприсоединения с АЦДК вступают 2-индолнитроэтилены и индол-замещенные алкилиденмалонаты [122], а также $\beta$-(индол-2-ил)-$\alpha$,$\beta$-ненасыщенные кетоны [123] с образованием тетрагидрокарбазолов (схема 46) с высокой 1,4-*цис*-селективностью. В случае с кетонами реакция протекает в присутствии трифлата скандия в каталитических количествах.



Ar = Ph, 4-MeOC$_6$H$_4$, 4-MeC$_6$H$_4$, 4-FC$_6$H$_4$, 4-ClC$_6$H$_4$, 4-BrC$_6$H$_4$, 4-*t*-BuC$_6$H$_4$, 2,3-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$, 1-naphthyl, 2-naphthyl

R$^1$ = H, R$^2$ = NO$_2$, (64-69%)
R$^1$ = R$^2$ = CO$_2$Me, (78-90%)
de до 99%

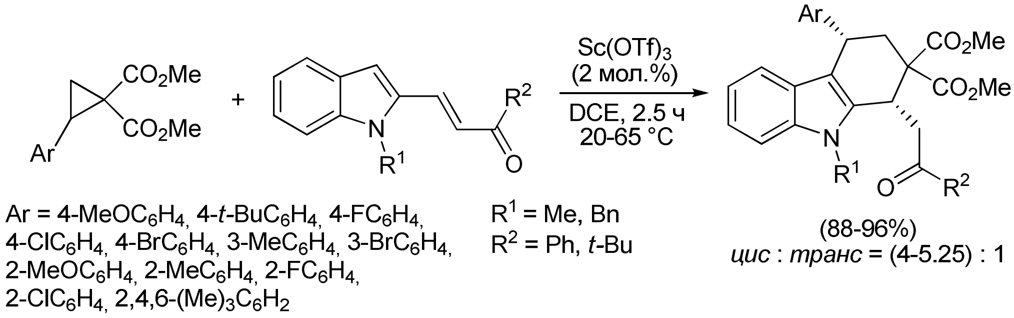



**Схема 46**

Танг с сотр. [124] разработал ассимитрический вариант реакции [3+3]-циклоприсоединения 2-алкинилиндолов с ДА циклопропанами (схема 47). Реакция протекает энантиоселективно с образованием 1,2,3,4-тетрагидрокарбазолов. На первой стадии в присутствии трифла меди и оксазолиновыго лиганда происходит нуклеофильное присоединение 2-алкинилиндолина к АЦДК и образование линейного продукта. Последующее прибавление хлорида индия и DBU способствует протеканию Кони-ен циклизации и образованию конечного продукта. DBU в данном случае способствует увеличению выходов и энантиоселективности процесса.

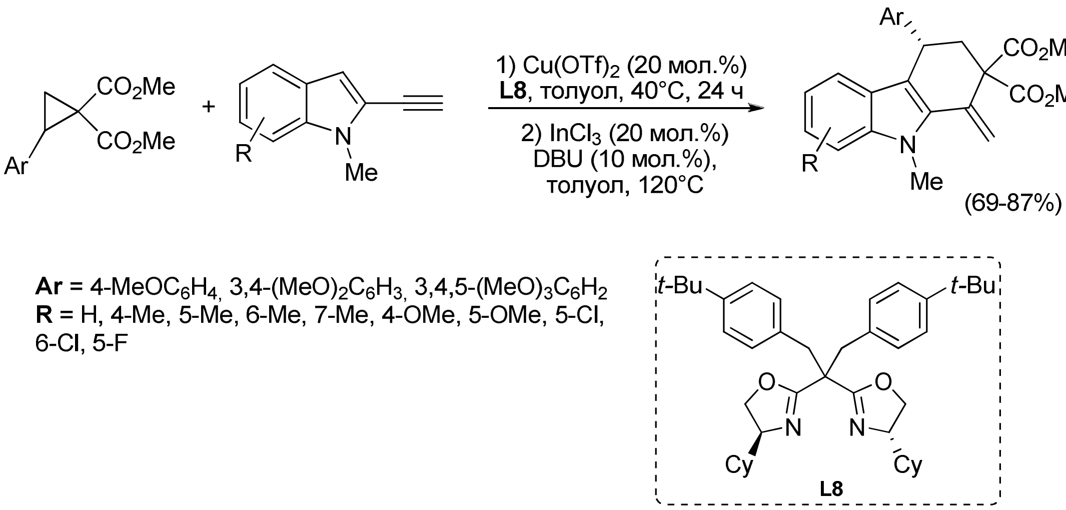



**Схема 47**

Группа Чарретеро [125] изучила процесс формального [8+3]-циклоприсоединения АЦДК с тропонием в присутствии никелиевого катализатора (схема 48). В ходе реакции образуются циклогептапираны с выходами 61-92%.

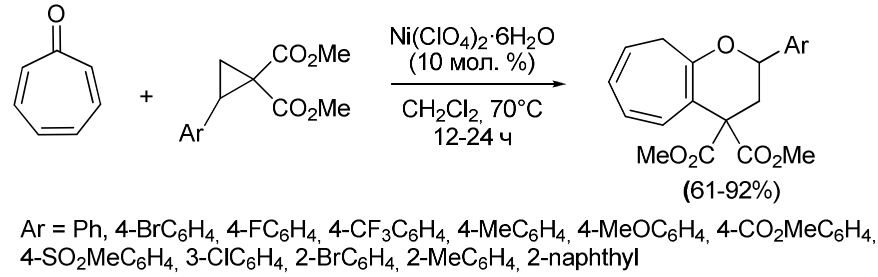



**Схема 48**

В 2014 г появилась работа, посвященная реакции [3+3]-циклоприсоединения циклопропан-1,1-дикарбоксилатов с азидами [126] в присутствии $TiCl_4$. В ходе реакции образуются замещенные триазинины, последующее нагревание которых приводит к образованию медицински ценных азетидинов с умеренными выходами (схема 49).

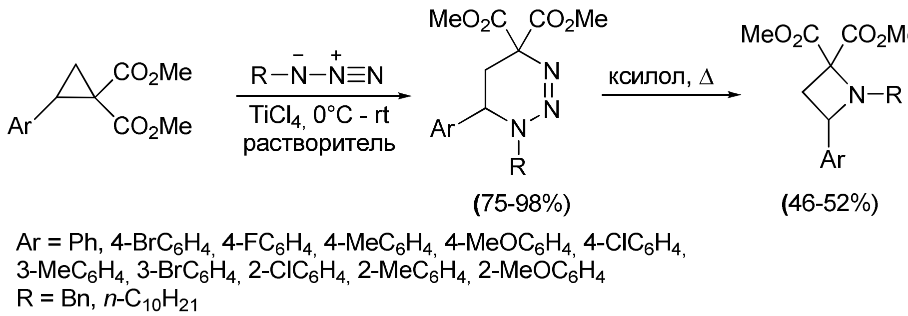



**Схема 49**

Группа Вертса [127] показала реакцию АЦДК с гидразонил хлоридом в присутствии хлорида титана и имидазола (схема 50). Под действием основания из гидразонил хлорида генерируется *in situ* нитрилимин, который и реагирует с циклопропаном по пути [3+3]-циклоприсоединения. Реакция проведена для широкого ряда АЦДК и гидразонил хлоридом.

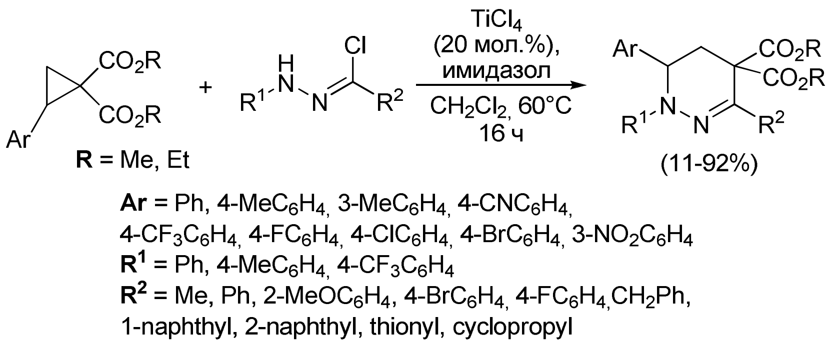



**Схема 50**

Дойл с сотр. [128] провел формальное [3+3]-циклоприсоединение АЦДК к енолдиазоацетатам в присутствии трифлата иттербия и $Rh_2(cap)_4$ с получением полизамещенных циклогексенов (схема 51). Реакция протекает через диастереоселективное [3+2]-циклоприсоединение енолдиазоацетата к ДА циклопропану и последующее хемоселективное расширение цикла.

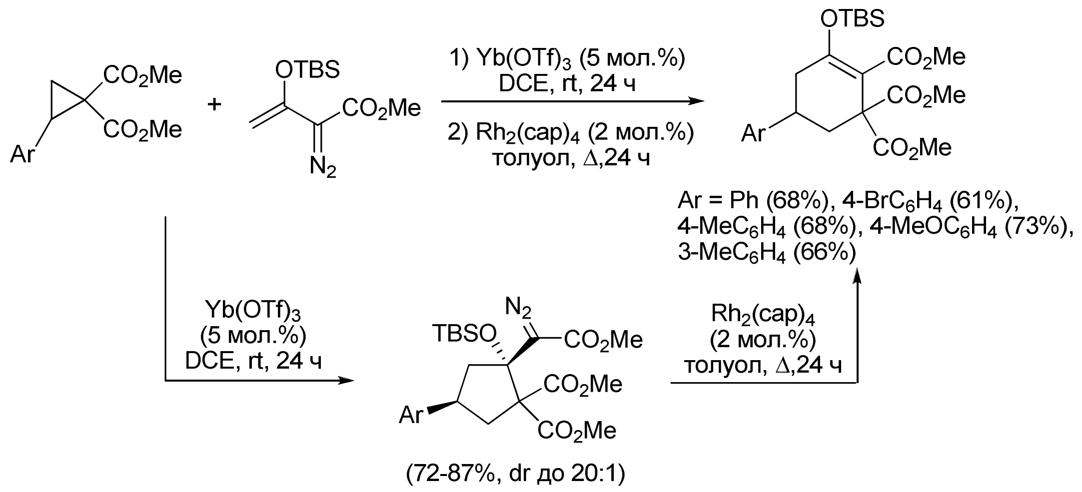



**Схема 51**

В 2009 г Керр с коллегами [129] провел реакцию между АЦДК с 2-хлорметил-3-триметилсилил-1-пропаном в присутствии $TiCl_4$, который является синтетическим эквивалентом триметиленметана в синтезе *экзо*-метиленциклогексанов (схема 52). На первой стадии образуется продукт аллилирования **22**, последующая обработка основанием которого приводит к полизамещенным циклогексанам.

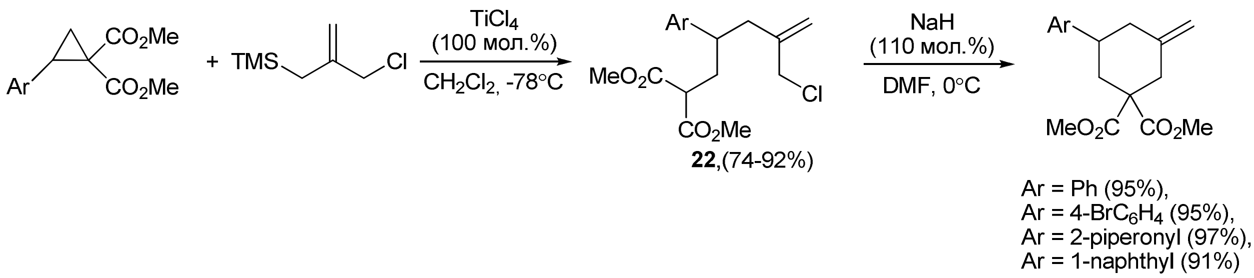



**Схема 52**

Этой же группой также был проведены похожие трансформации с пропаргил амином в присутствии солей Zn(II) как катализаторов [130] (схема 53). В этом случае не удалось выделить промежуточный интермедиат, так как сразу протекает Кони-ен реакция с образованием производных пиперидина.

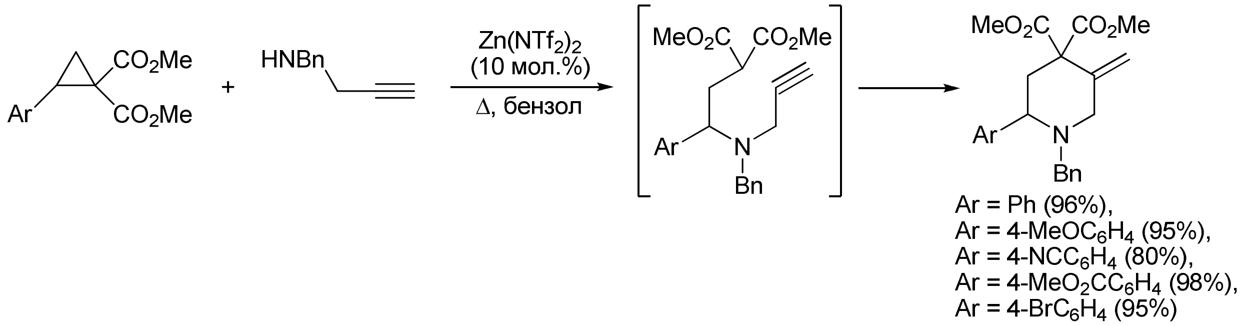



**Схема 53**

Аналогично протекает реакция с пропаргиловым спиртом с образованием производных тетрагидропиранов [131] (схема 54).

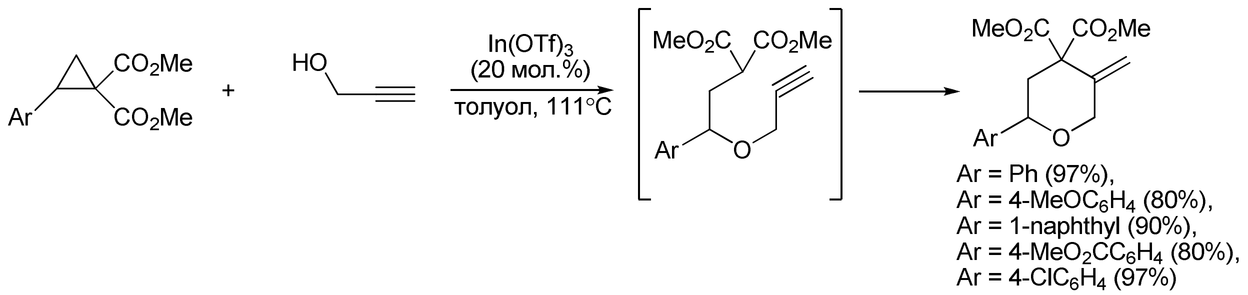



**Схема 54**

Керр с сотр. [132, 133] показал, что в присутствии трифлата иттербия АЦДК вступает в реакцию с нитронами с образованием тетрагидро-1,2-оксазинов с *цис*-селективностью (схема 55).

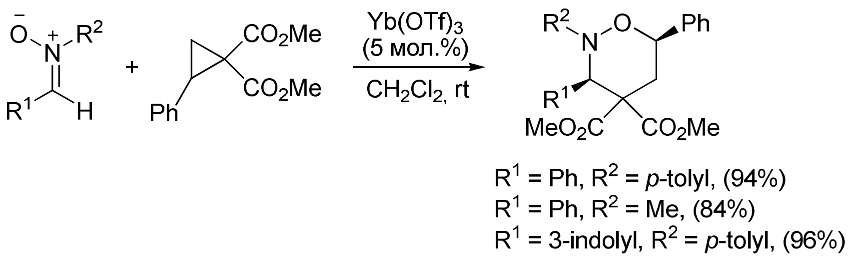
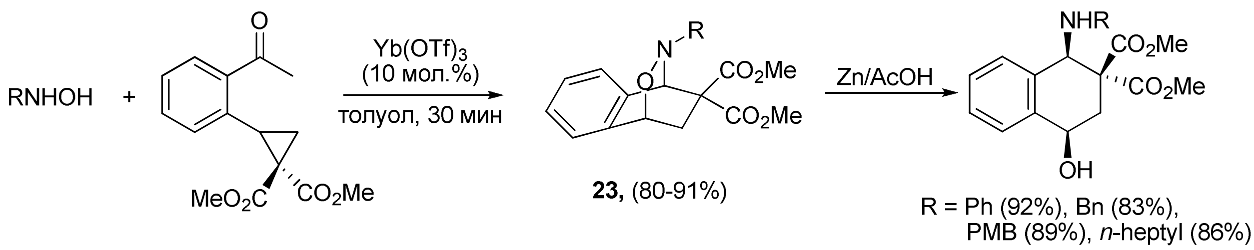



**Схема 55**

Безводный $MgI_2$ и $Ca(OTf)_2$ также подходят для проведения этой реакции, но в отличии от трифлата иттербия приводят к образованию *транс*-изомера (*цис* : *транс* от 3:1 до 15:1) [134, 135].

Реакцию можно проводить путем предварительного генерирования нитрона *in sity* из альдегида и гидроксиламина с последующим добавлением АЦДК [134, 136]. Данный подход был успешно применен для синтеза четырехциклического каркаса природного алколоида накадорина А [137, 138], а также для получения мостиковых бициклических тетрагидро-1,2-оксазинов **23**, последующее восстановление которых приводит к образованию *цис*-1,4-аминоциклогексанолам с высокими выходами [139] (схема 56).



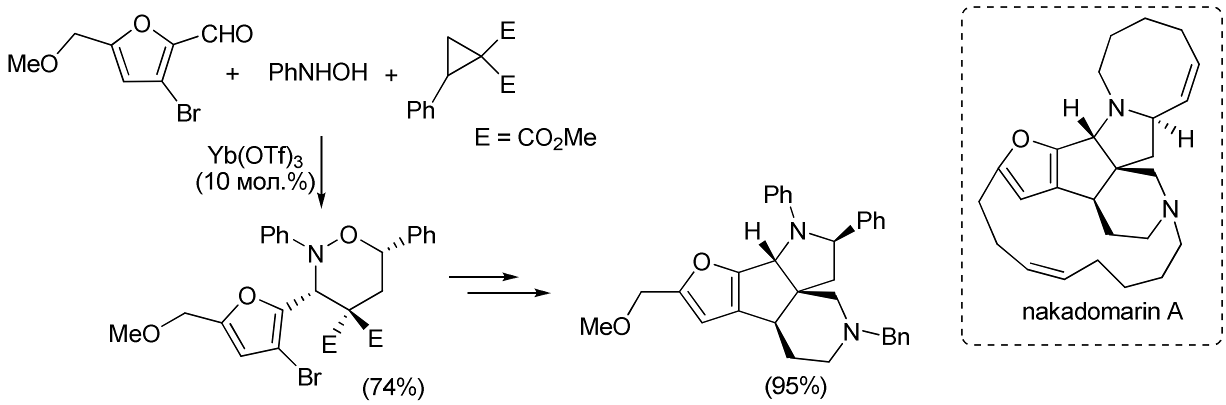



**Схема 56**

Разработаны энантиоселективные методы получения тетрагидро-1,2-оксазинов с использованием $Ni(ClO_4)_2$ в присутствии *бис*-оксазолиновых [140] и *трис*-оксазолиновых [141] лигандов. Использование *бис*-оксазолинового лиганда приводит к увеличению энантиоселективности реакции (95-96% *ee*), но диастереоселективность остается по-прежнему низкой (*цис*/*транс* 1/1.4). Тогда как использование второго лиганда позволяет повысить и энантиоселективность (90-97% *ee*), и диастереоселективность реакции (*цис*/*транс* 10-13/1).

Также в формальном [3+3]-циклоприсоединении используются нитронаты, приводящие к бициклическим нитрозоацеталям с хорошими выходами и прекрасной стереоселективностью. Однако введение объемных заместителей в 4 и 6 положения нитроната приводит к значительному снижению выхода (Схема 57) [142-144].

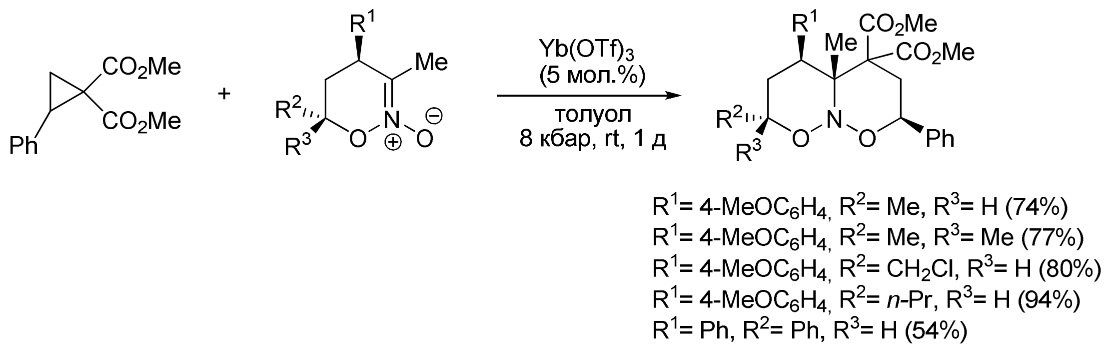



**Схема 57**

Группа Пагенкопфа [103] получила тетрагидро-1,2-оксазины при введение в реакцию с АЦДК нитрозоаренов в присутствии трифлата иттербия (схема 58). Продукты реакции образуются с высокими выходами в виде единственного *цис*-диастереомера.

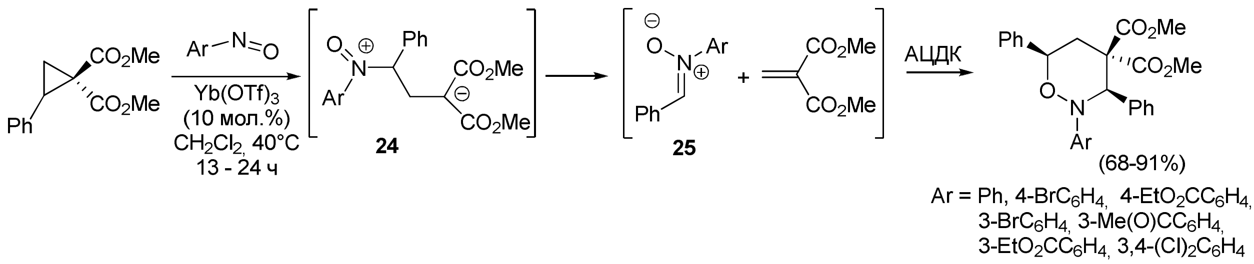


**Схема 58**

Авторы предполагают, что реакция протекает через интермедиат **24**, последующее отщепление от которого диметил 2-метиленмалоната приводит к генерированию *in sity* нитрона **25**, который и реагирует по известной схеме формального [3+3]-циклоприсоединения.

### 1.1.4. Реакции формального [4+3]-циклоприсоединения 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов

На ряду с реакциями формального [3+2]- и [3+3]-циклоприсоединения АЦДК могут реагировать и по пути [4+3]-циклоприсоединения. Первый пример этой реакции описан в 2008 г. Ивановой. Присоединение активированных циклопропанов к 1,3-дифенилизобензофурану в присутствии $Yb(OTf)_3$ дает бициклические продукты 23a и 23b с хорошими выходами, хотя и невысокой *экзо*-селективностью (схема 59) [145, 146]. Предполагается, что это превращение протекает по синхронному механизму и является гомо-версией реакции Дильса-Альдера.

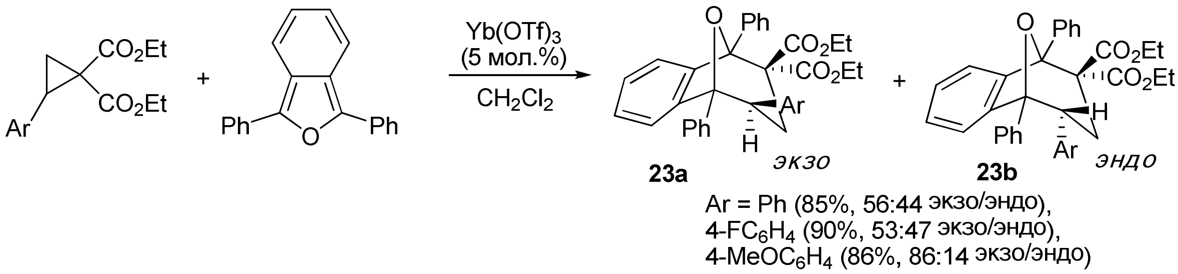


**Схема 59**

Антрацен и бензантрацен также используются в реакции формального [3+4]-циклоприсоединения АЦДК [75]. В зависимости от заместителя в арильном фрагменте циклопропана получаются два типа соединений (схема 60). При наличии в молекуле исходного циклопропандикарбоксилата донорных ароматических заместителей реакция протекает в основном с образованием полициклических соединений, которые получаются в результате электрофильной атаки по ароматическому кольцу и соответствуют протеканию реакций [3+4]-аннелирования антрацена молекулой ДАЦ.

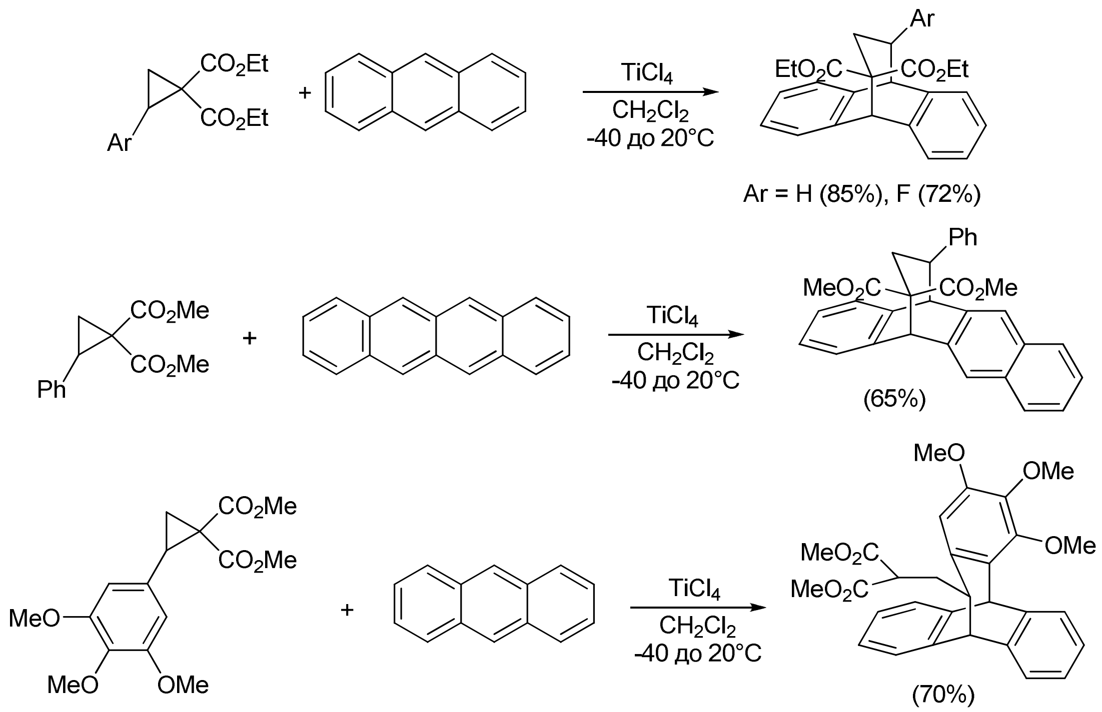



**Схема 60**

Группа Танга [147] показала, что АЦДК могут реагировать и с амфифильными бензодитиолиминами (схема 61). Формально эту реакцию можно представить как [4+3]-циклоприсоединение циклопропана к *орто*-бистиохинону **26**.

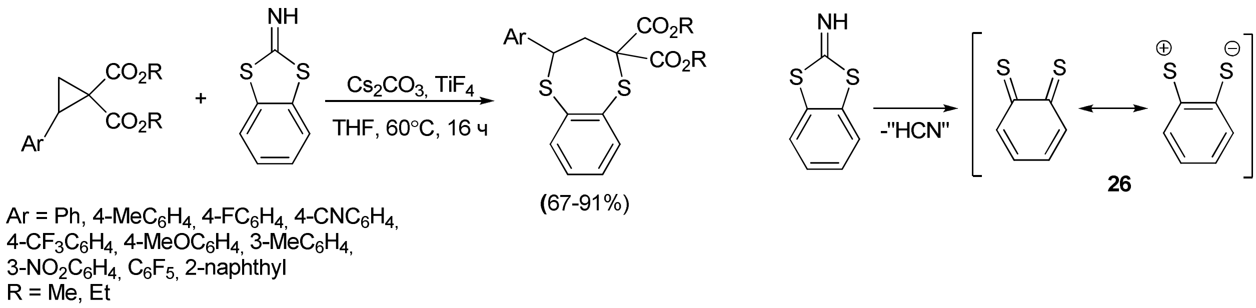
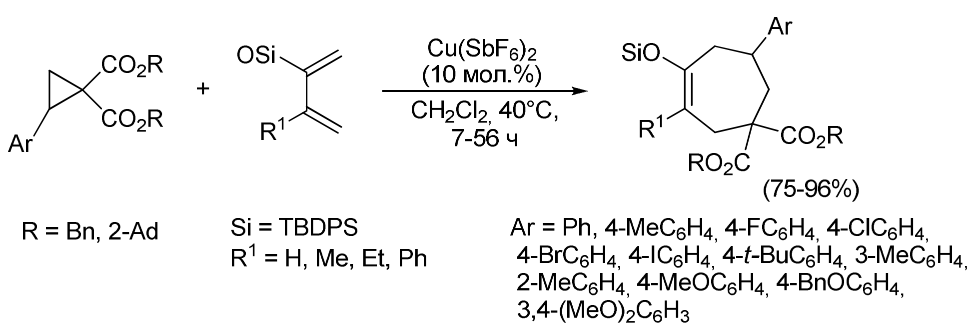



**Схема 61**

Диенолсилиловые эфиры также вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с АЦДК с образованием замещенных циклогептенов и [*n*,5,0]-карбобициклов [148] (схема 62). Введение лиганда Cy-TOX в реакцию позволяет значительно увеличить энантиоселективность.



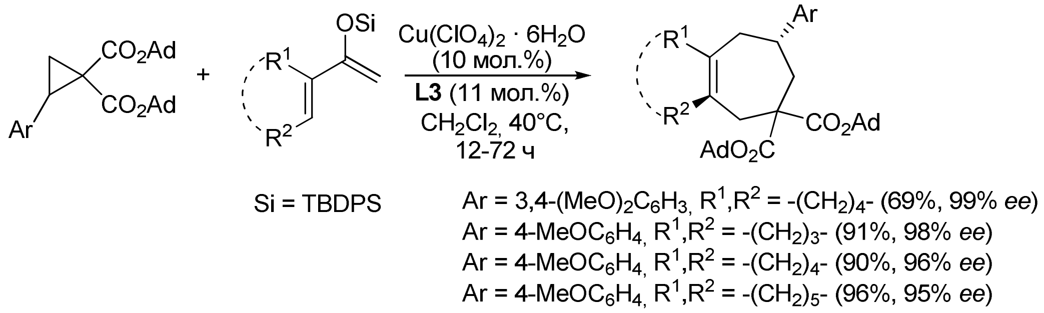



**Схема 62**

## 1.2. Другие типы реакционной способности АЦДК

С 2011 г появилась целая плеяда работ, посвященная новому классу процессов – реакциям димеризации ДАЦ [6, 63, 149-155]. Как правило, именно в этих процессах арилциклопропандикарбоксилаты выступают в роли источников новых цвиттер-ионных интермедиатов. Исследования в этой области ведутся лишь двумя научно-исследовательскими группами: группой Томилова Ю.В. в ИОХ РАН и группой Трушкова И.В. на Химическом факультете МГУ. В данном разделе рассматриваются основные результаты, полученные за этот период.

В 2010 г Трушков с сотр. показал, что в присутствии кислот Льюиса АЦДК способны изомеризоваться в 2-стирилмалонаты [156] (схема 63). Реакция хорошо протекает в присутствии TMSOTf при кипячении в хлорбензоле и распространяется на широкий круг АЦДК. В случае циклопропанов с электроннообагащенными заместителями в фенильном кольце реакцию проводят в присутствии каталитических количеств трифлата олова. Во всех случаях изомеризация протекает хемо-, регио- и стереоселективно с образованием *E*-стирилмалонатов и хорошими выходами [156].

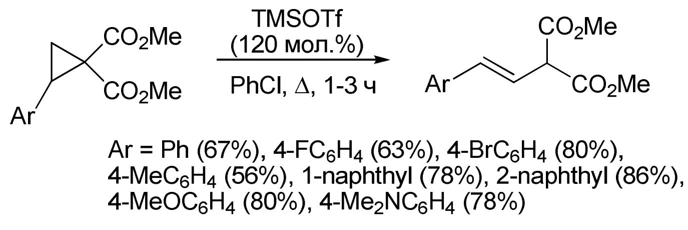



**Схема 63**

В одной из первых работ, посвященной процессам димеризации АЦДК, реакция протекает по пути [3+2]-циклодимеризации с образованием полизамещенных циклопентанов [157] (схема 64). Данная реакция идет в присутствии трифлата иттербия при кипячении в хлорбензоле в течение нескольких часов. При этих условиях в реакцию вступают только циклопропаны с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце. Полизамещенные циклопентаны получаются с хорошими выходами, а также хемо- и региоселективностями.

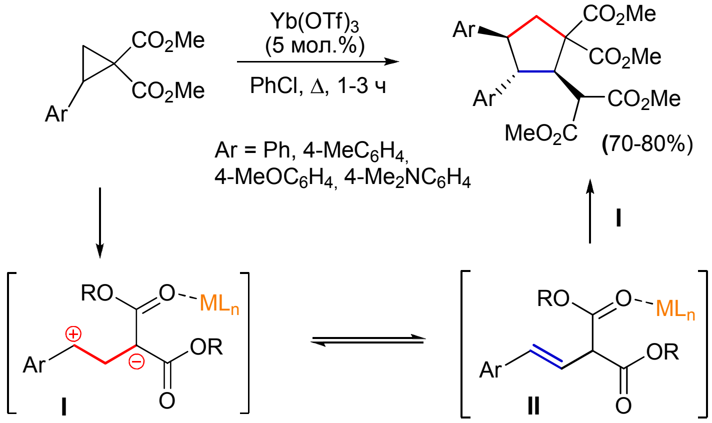



**Схема 64**

В этой реакции АЦДК демонстрируют два вида реакционной способности: одна молекула АЦДК выступает в качестве 1,3-цвитериона (I), а вторая молекула как изомеризованная форма в виде стирилмалоната (II), сочетание которых между собой и приводит к циклопентану.

Одновременно и независимо от группы Мельникова в нашей лаборатории было показано, что в присутствии безводного $GaCl_3$ в эту реакцию удается вовлечь и АЦДК с электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце [158]. Таким образом, полученные данные только дополнили друг друга и подтвердили механизм протекания процесса.

Следующие работы [151, 158, 159] показали, что ДАЦ наряду с процессом [3+2]-циклодимеризации могут вступать и в реакции [3+3]-циклодимеризации. В зависимости от условий реакций и кислоты Льюиса могут образовываться замещенные циклогексаны, тетрагидронафталины и дигидроантрацены (схема 65). В димеризации участвуют только арилциклопропандикарбоксилаты с метоксильными заместителями в фенильном фрагменте.

В данном случае АЦДК, помимо классического 1,3-диполя, выступает в качестве синтетического эквивалента диполярного синтона **III** включающий нуклеофильный центр на ароматическом кольце, который, чаще всего, локализуется в *орто-* положении. Взаимодействие 1,3-диполярных интермедиатов между собой приводит к образованию циклогексанов, а электрофильная атака по активированному *орто*-положению ароматического кольца приводит к образованию дигидроантрацена.

Циклопропаны с электроноакцепторными группами в арильном кольце димеризуются с образованием тетралинов в присутствии комплекса $GaCl_3$ THF [60, 151].

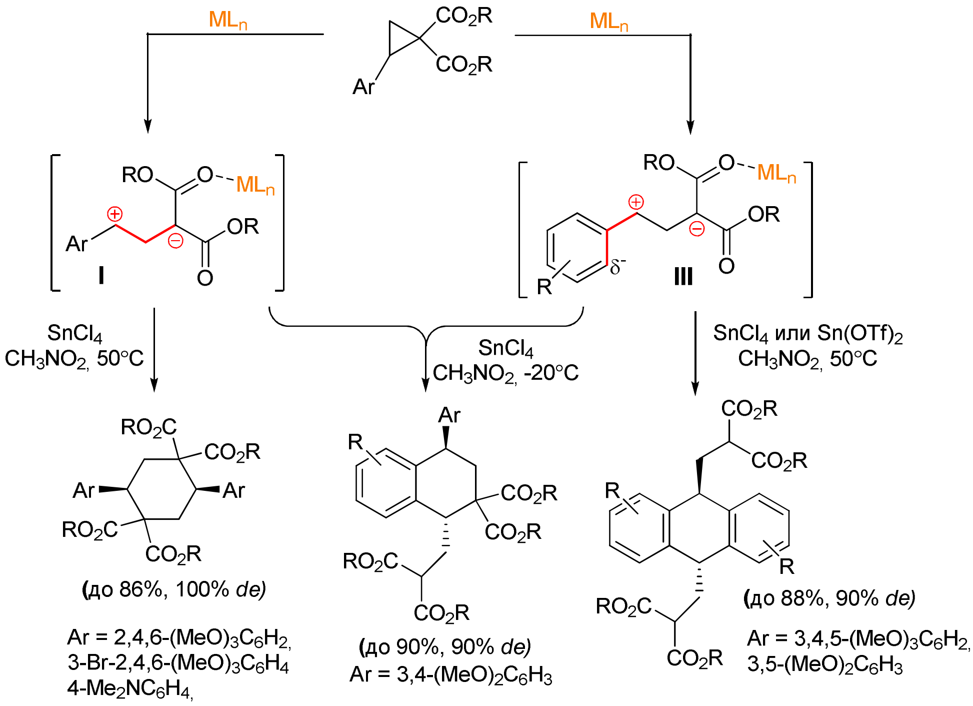



**Схема 65**

В работе [160] показан процесс димеризации протекающий по пути [3+2]-аннелирования с образованием замещенных инданов (схема 66). Реакция протекает хемо-, регио- и диастереоселективно. В реакцию вступают только ди- и триалкоксифенил замещенные циклопропаны. В этом случае диполярный интермедиат **III** взаимодействует со стирилмалонатом **II** и приводит к образованию интермедиата **IV**, последующая циклизация которого приводит к индану.

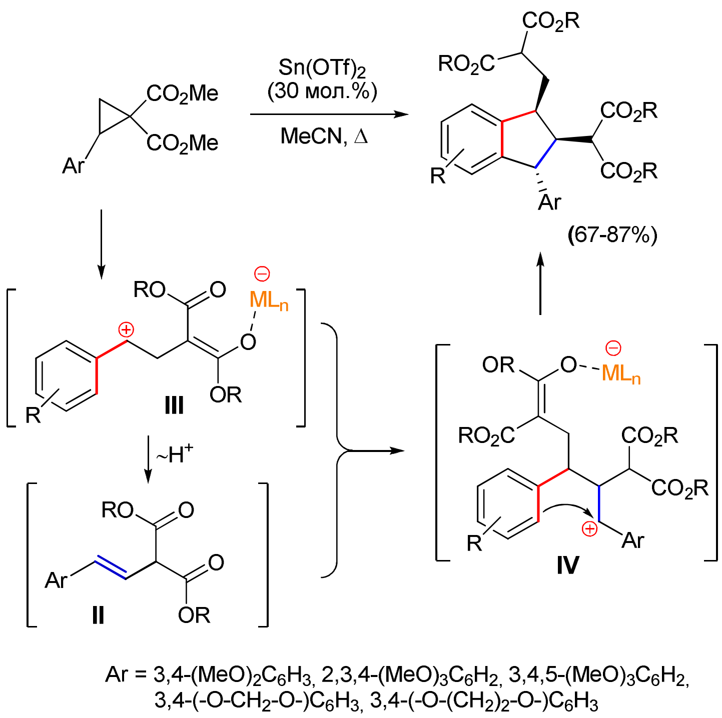



**Схема 66**

На основе полученных результатов группа Трушкова предложила новый метод получения индановых структур путем введения в реакцию с АЦДК непредельные соединения, такие как алкены [161] и алкины [162] (схема 67).

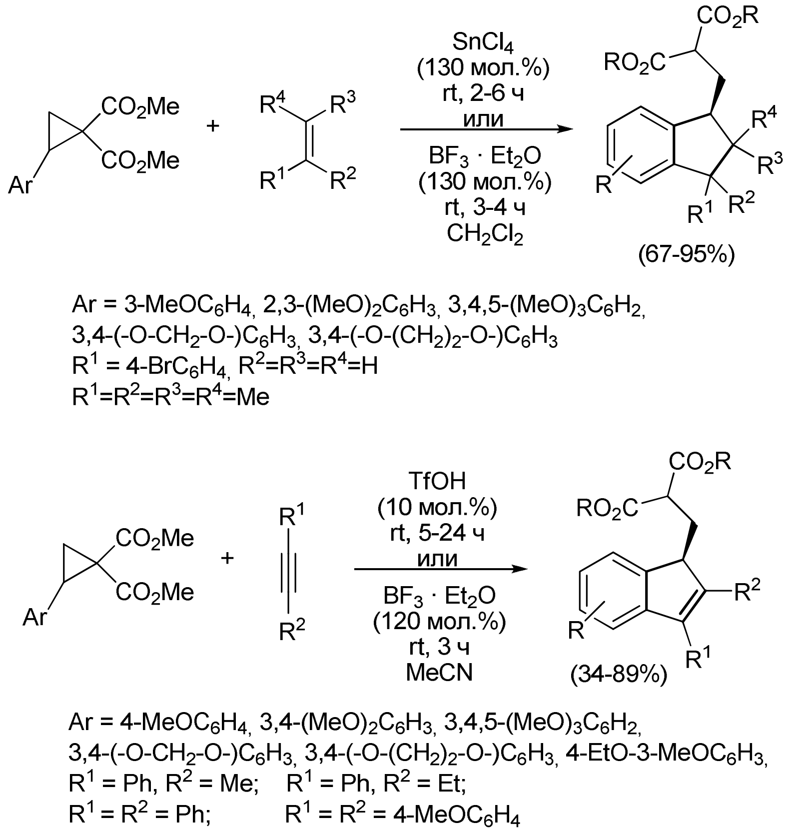



**Схема 67**

Реакция протекает в присутствии кислот Льюиса таких как $SnCl_4$, TfOH и $BF_3 \cdot Et_2O$ в мягких условиях. Однако, как и в процессах димеризации, в реакцию вовлекаются только циклопропаны содержащие электронодонорные заместители в арильном фрагменте. Для циклопропанов с фенильным и *p*-толильным заместителем протекает процесс [3+2]-циклоприсоединения с образованием функцианолизированных циклопентановых структур.

В 2014 г. Ванг с сотр. [163] показал взаимодействие АЦДК с N-бензилсульфонамидами в присутствии $AlCl_3$ при нагревании в 1,2-дихлорметане (схема 68). Реакция протекает как [2+3]-циклоприсоединение с образованием полизамещенных инданов с выходами до 96%. В этой реакции АЦДК после раскрытия цикла изомеризуется в 2-стирилмалонат. В сульфонамиде под действием трихлорида алюминия происходит разрыв C – N связи и образуется бензильный катион, электрофильная атака которого по двойной связи стирилмалоната с последующей циклизацией по Фриделю-Крафтсу и приводит к замещенному индану, а в качестве побочного продукта образуется $NH_2Ts$.

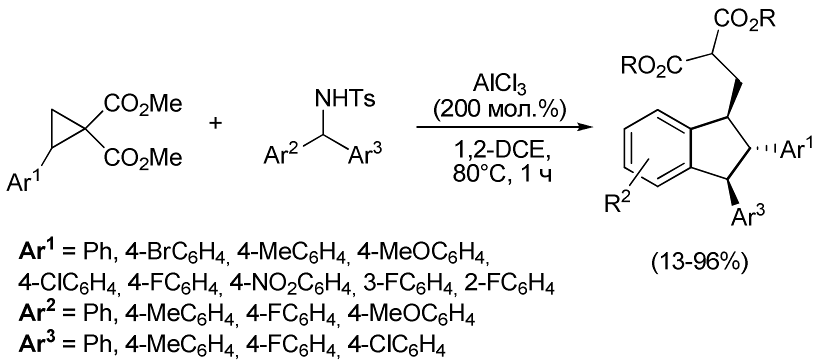



**Схема 68**

В 2012 г. в нашей лаборатории были впервые выделены и охарактеризованы комплексы диметил циклопропан-1,1-дикарбоксилата с хлоридами олова, титана и галлия [164]. Проведенные исследования подтвердили их ранее теоретически предполагаемое строение и экспериментально показали активирующее действие кислот Льюиса на циклопропановое кольцо. Помимо этого, в ходе работы был впервые получен и охарактеризован новый комплекс диметил фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с безводным трихлоридом галлия, который имеет структуру 1,2-диполя (илидную структуру) (схема 69).

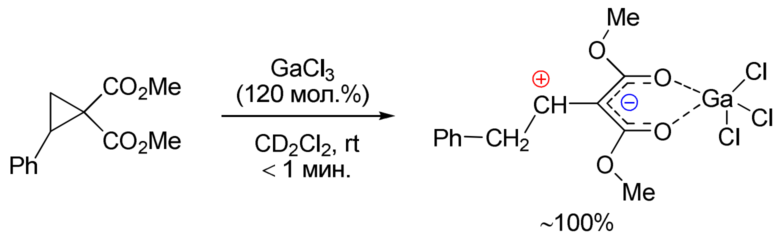
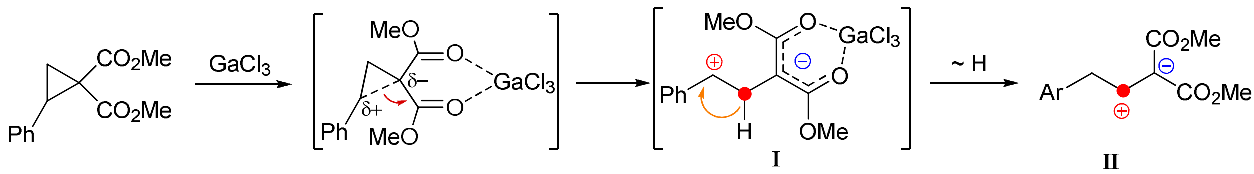



**Схема 69**

Структура комплекса была однозначно доказана с помощью 1D и 2D ЯМР спектроскопии на ядрах $^{1}$H, $^{13}$C, $^{35}$Cl, $^{69}$Ga, $^{71}$Ga с применением двумерных корреляционных методов COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Полученный галлиевый комплекс представляет собой совершенно новый тип комплекса и ранее не упоминался в литературе. Согласно полученным данным можно представить следующий механизм образования Ga-комплекса (схема 70). Сначала при взаимодействии циклопропандикарбоксилата с $GaCl_3$ происходит координация последнего по сложноэфирным группам с образованием первичного комплекса. Наличие фенильного заместителя активирует циклопропановое кольцо, в результате чего данный комплекс быстро превращается в 1,3-диполярный комплекс **I**, который, в свою очередь, также быстро претерпевает миграцию гидрид-аниона, приводя к образованию фиксируемого илидного комплекса **II**.




I II

**Схема 70**

Это открытие позволяет реализовать новые химические трансформации с участием АЦДК, тем самым расширяя горизонты возможностей для химиков-синтетиков. Так, в 2016 г. на основе полученных данных Будынина с сотр. [165] разработала новую методологию синтеза γ-нитроэфиров путем взаимодействия АЦДК с нитроалканами под действием бинарной системы кислота Льюиса – основание Льюиса (схема 71).

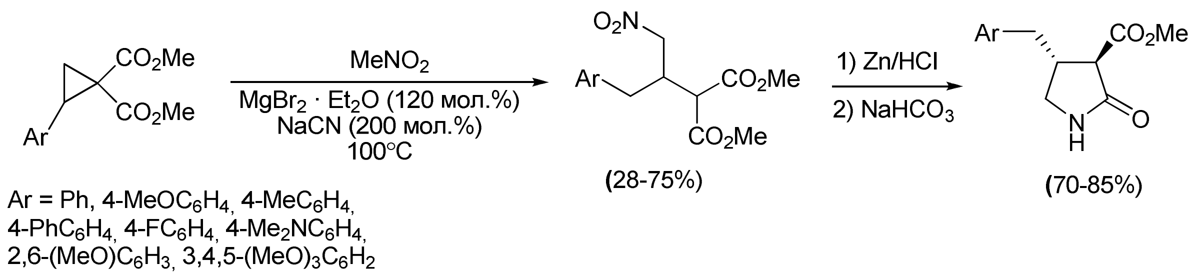



**Схема 71**

Полученные линейные структуры легко трансформируются в оксопиролидинкарбоксилаты, которые в свою очередь можно легко перевести в γ-лактамы.

Таким образом, 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты благодаря своей разносторонней реакционной способности позволяют получать самые разнообразные полизамещенные структуры. Современные каталитические методы позволяют контролировать их реакционную способность и направлять процессы в нужном направлении, тем самым реализуя их огромный синтетический потенциал. Но, несмотря на огромное число проведенных исследований, все еще остаются области, не затронутые химиками и требующие детального и всестороннего изучения.

# 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Новый тип реакционной способности донорно-акцепторных циклопропанов (2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов) с непредельными субстратами в присутствии трихлорида галлия

Как видно из обзора литературы, 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты (АЦДК) являются мультифункциональными субстратами, которые выступают в качестве источников различных синтетических эквивалентов и играют важную роль в конструировании различных классов органических соединений, многие из которых протекают стерео- и региоселективно. Преимущественно АЦДК используют в качестве источников «классических» 1,3-цвиттер-ионов, которые затем вводят в различные типы превращений с широким кругом субстратов. В отсутствие непредельных субстратов и других соединений, являющихся перехватчиками генерируемых 1,3- цвиттер-ионов, АЦДК способны вступать в реакции димеризации под действием кислот Льюиса и органокатализаторов, причем в зависимости от условий реакции и природы арильного заместителя приводить к образованию различных классов димеров — арилиденмалонатов, циклопентанов, циклогексанов, дигидронафталинов. Реакции димеризации АЦДК были обнаружены относительно недавно, и являются для донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) новым типом процессов, которые активно исследуются в настоящее время, расширяя тем самым их синтетический потенциал в органическом синтезе.

В нашей лаборатории было обнаружено, что уникальной кислотой Льюиса в процессах циклодимеризации АЦДК является безводный $GaCl_3$ [6, 63,164], который позволяет вовлекать в эти реакции малоактивные циклопропаны и реализовать уникальные направления их димеризации, недоступные в его отсутствии. Помимо этого, впервые был получен и охарактеризован новый комплекс диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с безводным трихлоридом галлия, который имеет структуру 1,2-диполярного интермедиата [164]. Это открытие может позволить реализовать новые химические трансформации с участием АЦДК, тем самым открывая новые пути к более простым и эффективным методам синтеза сложных молекул с использованием небольшого числа экспериментальных стадий.

В связи с этим, в рамках диссертационной работы были изучены химические превращения с участием нового 1,2-диполярного интермедиата, генерируемого из диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов под действием безводного трихлорида галлия, и предложены механизмы протекания этих процессов.

## 2.1. Синтез исходных диметил 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов

В данной работе объектами исследований выступают диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты (**1a–n**). Синтез этих циклопропанов осуществляли по известной двухстадийной методике [113, 165] (схема 1). На первой стадии синтеза ароматические альдегиды вводили в конденсацию Кневенагеля с малоновым эфиром. Затем, получившиеся арилиденмалонаты **2a–n** циклопропанировали илидом сульфоксония по реакции Кори-Чайковского. Генерация илида происходит *in situ* из триметилсульфоксоний иодида под действием NaH. В результате были получены чистые продукты с хорошими выходами.

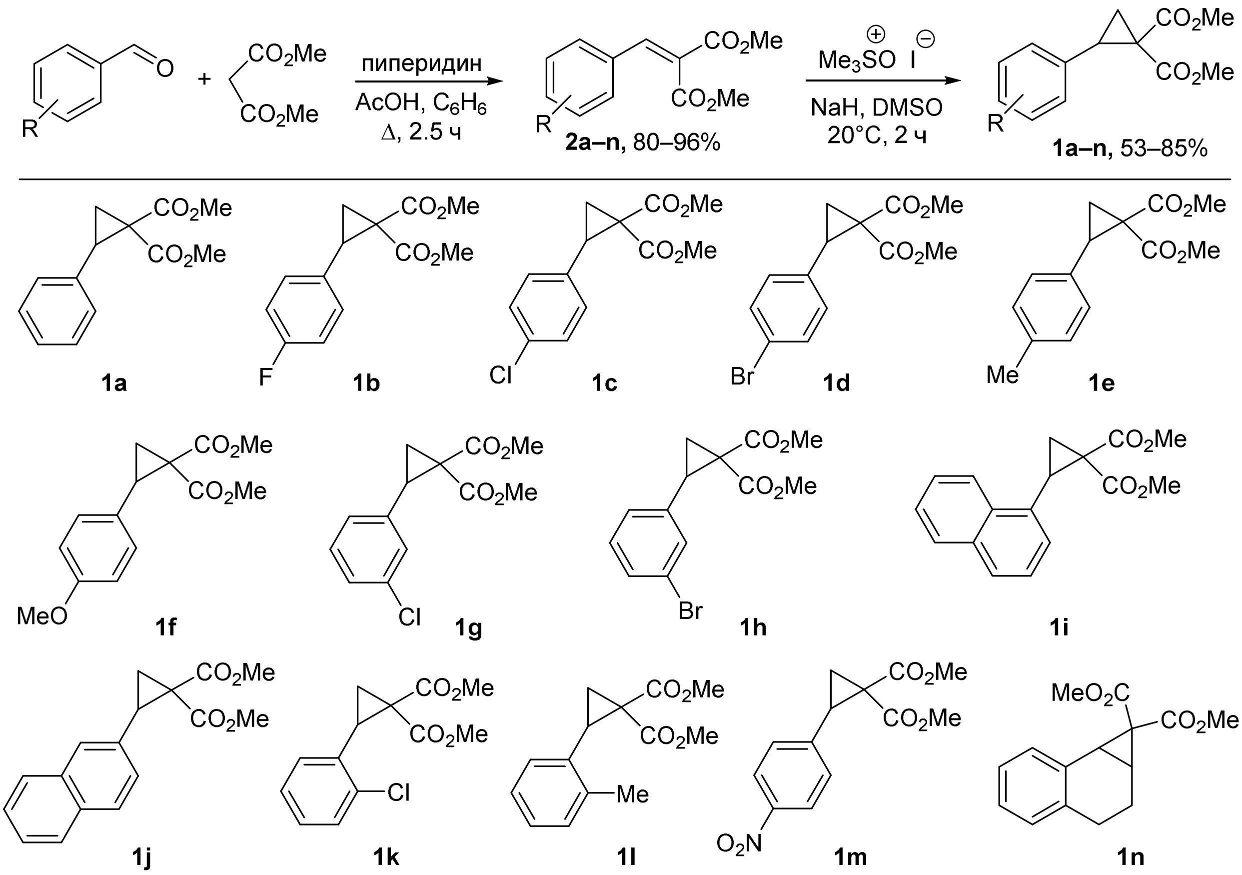



**Схема 1**

Выбор данной методики основывается на ее эффективности, простоте исполнения и использовании доступных реагентов.

## 2.2. Химические трансформации диметил 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатотов в присутствии безводного трихлорида галлия

### *2.2.1. Димеризация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием замещенных циклических структур*

После открытия в нашей лаборатории новой реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) под действием $GaCl_3$, заключающейся в возможности генерирования относительно стабильных 1,2-цвиттер-ионных галлиевых комплексов, было предпринято систематическое исследование их химических трансформаций. Впервые процессы димеризации АЦДК под действием безводного трихлорида галлия были изучены в диссертационной работе Р.А. Новикова (ИОХ РАН, 2014 г.) [63]. Было показано, что в определенных условиях 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (**1a**) способен димеризоваться по четырем различным направлениям с образованием полизамещенных циклопентана **3a**, тетралина **4a**, индана **5a** и циклобутана **6a**. При этом образование соединений с тетралиновым фрагментом в молекуле было распространено на *пара*- и нафтилзамещенные АЦДК **1c–e,i,j**.

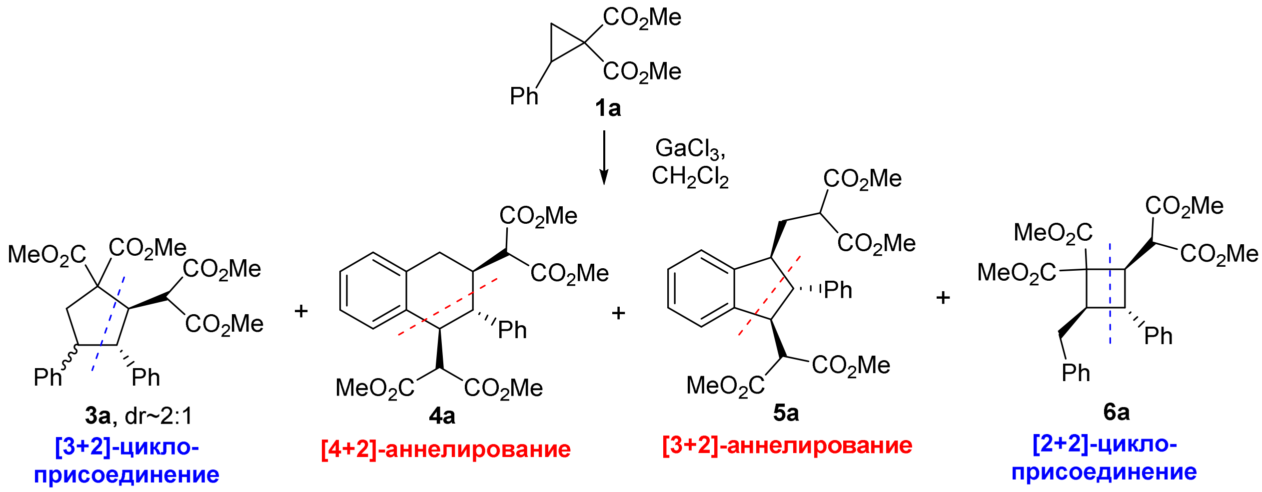



**Схема 2**

В данной диссертационной работе проведена подборка оптимальных условий для синтеза замещенных тетралинов **4** и распространения данного метода на другие АЦДК. В связи с тем, что диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (**1a**) является наиболее популярным и простым представителем АЦДК, он был выбран нами для проведения модельных реакций.

Процесс димеризации **1a** оказался весьма чувствительным к условиям реакции и доля каждого продукта зависела от количества $GaCl_3$ и температуры (табл. 1). Так, при температуре около 0°C циклопропан **1a** в присутствии 20 мол.% $GaCl_3$ селективно димеризовался в циклопентан **3a** при отсутствии других димеров. При повышении температуры до 40°C и увеличении количества $GaCl_3$ региоселективность процесса резко менялась, в результате чего с высоким выходом получался уже тетралин **4a**, причем оптимальным оказалось использование 75 мол.% трихлорида галлия. В промежуточных условиях реакции доминирующей являлась смесь димеров **3a** и **4a**, наряду с которыми получались индан **5a** и циклобутан **6a**.

**Таблица 1.** Димеризация 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата **1a** под действием $GaCl_3$ (растворитель – $CH_2Cl_2$)

| № п/п | $GaCl_3$, мол.% | T, °C | t, мин | Выход, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **3a** | **4a** | **5a** | **6a** |
| 1 | 20 | 0 | 30 | 85 | – | – | – |
| 2 | 20 | 20 | 30 | 73 | – | – | – |
| 3 | 50 | 0 | 30 | 75 | 13 | – | – |
| 4 | 50 | 20 | 30 | 35 | 44 | 9 | 5[a] |
| 5 | 50 | 40 | 30 | <10 | 81 | – | – |
| 6 | 100 | 0 | 30 | 70 | 16 | <3[a] | <3[a] |
| 7 | 100 | 20 | 30 | 35 | 39 | 11 | 9 |
| 8 | 100 | 40 | 30 | 10 | 79 | <2[a] | <2[a] |
| 9 | 100 | 40 | 90 | – | 34 | – | – |
| 10 | 75 | 40 | 30 | <5[a] | 86 | – | – |
| 11 | 75 | 80 | 30 | – | 10 | – | – |

[a] Выходы по данным ЯМР

Образование соединений **4a** и **6a**, как отмечалось ранее, представляет собой новый тип циклодимеризации АЦДК, отвечающий реакциям формального [4+2]-аннелирования и [2+2]-циклоприсоединения. Если провести ретросинтетический анализ димеров **4** и **6**, то станет очевидным, что в процессах их образования АЦДК выступают в качестве синтетических эквивалентов 1,2- и 1,4-цвиттер-ионов, в которых положительный заряд сдвинут по углеродной цепочки от C(3), содержащего арильный заместитель, к атому C(2) (схема 3).

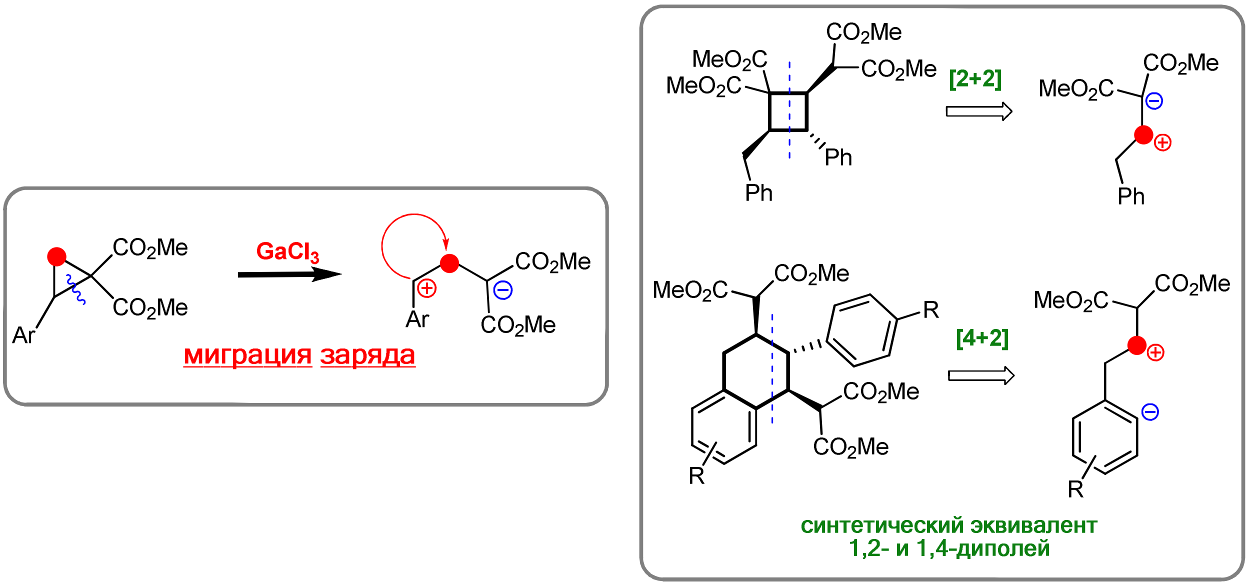



**Схема 3**

К сожалению, оптимизировать процесс [2+2]-циклоприсоединения ни ранее, ни в этой работе нам не удалось. Полизамещенный циклобутан **6a** получался лишь в малых количествах (2–9%). По-видимому, протеканию этого процесса мешает образование напряженного четырехчленного цикла. Напротив, 2-фенил-1,3-бисмалонилтетралин **4a** получался с высокими выходами, причем в виде единственного регио- и диастереомера. Получение подобных полизамещенных тетралиновых структур в одну стадию может представлять интерес для современного органического синтеза. В связи с этим дальнейшие исследования были посвящены изучению процесса формального [4+2]-аннелирования АЦДК.

После нахождения оптимальных условий превращения циклопропана **1a** в тетралин **4a** мы изучили в этом процессе и другие 2-арилциклопропандикарбоксилаты **1** (схема 4).

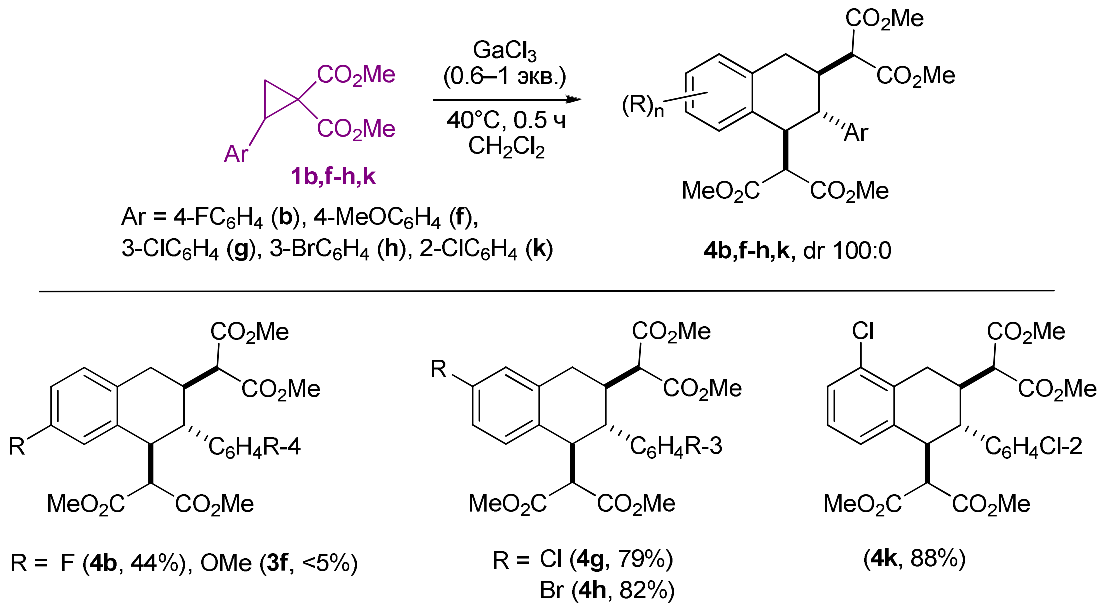



**Схема 4**

Оказалось, что реакция [4+2]-циклодимеризации успешно реализуется и для замещенных циклопропанов **1b,f-h,k** при этом во всех случаях в качестве основных продуктов с хорошими выходами и исключительно высокой диастереоселективностью получались 2-арил-1,3-бисмалонилтетралины **4b,f-h,k (**табл. 2). В случае мета-замещенных фенил- (**1g,h**) реакция [4+2]-циклодимеризации протекала еще и региоспецифично, и из двух возможных направлений электрофильного замещения по ароматическому кольцу атака происходила исключительно по одному стерически более доступному положению, приводя к образованию соединений **4g,h**.

**Таблица 2.** Процесс [4+2]-циклодимеризации различных АЦДК с образованием 2-арил-1,3-бисмалонилтетралинов **4b,f-h,k**.

| № п/п | Ar | $GaCl_3$, мол.% | ТГФ, мол.% | T, °C | t, ч | Продукт | Выход (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4-$FC_6H_4$ **1b** | 60 | — | 40 | 0.5 | **4b** | 44 |
| 2 | 4-$MeOC_6H_4$ **1f** | 75 | — | 20 | 0.5 | **4f** | <5 |
| 3 | 3-$ClC_6H_4$ **1g** | 100 | — | 40 | 4 | **4g** | 79 |
| 4 | 3-$BrC_6H_4$ **1h** | 100 | — | 40 | 4 | **4h** | 82 |
| 5 | 2-$ClC_6H_4$ **1k** | 100 | — | 40 | 6 | **4k** | 88 |

Структура соединений **4b,f-h,k** и их стереохимия устанавливались на основании спектров ЯМР $^1$H и $^{13}$C с применением двумерных корреляционных методик COSY, TOCSY, HSQC и HMBC. Пространственное расположение заместителей сделано на основании двумерных корреляционных спектров ЯМР $^1$H NOESY (рис. 1).

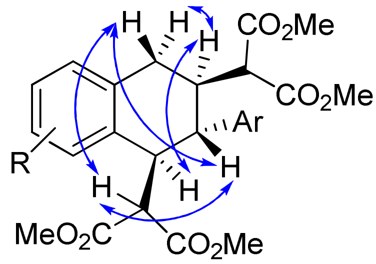
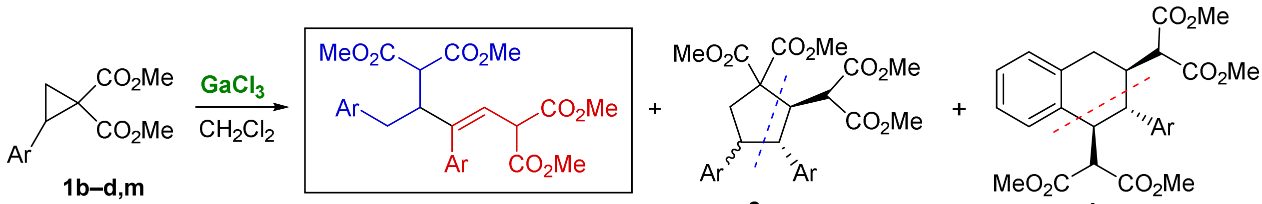



**Рис. 1.** Основные кросс-пики в 2D $^1$H NOESY спектрах тетралинов **4**

### *2.2.2. Димеризация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием ациклических продуктов*

В более мягких условиях нами обнаружен новый тип димеризации ДАЦ **1**, приводящий к образованию ациклических димеров **7** (схема 5). Как оказалось, данный тип димеров присутствовал и в некоторых реакционных смесях, полученных при 40°C, однако эти соединения содержались в минорных или даже следовых количествах и идентификация их не проводилась. Мы нашли, что прибавление безводного $GaCl_3$ (~60 мол.%) к раствору циклопропандикарбоксилатов **1** при 20°C и выдерживание реакционной смеси в течение 2 ч приводит к существенному повышению выхода ациклических димеров **7**, хотя и в этом случае выходы их не превышали 45% и наряду с димерами **7** по-прежнему получались циклические димеры **3** и **4**.




**1b–d,m** **7b–d,m** **3** **4**

**Схема 5**

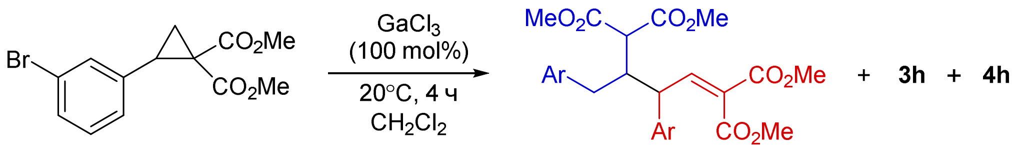
Нами было показано, что димеризация АЦДК с образованием линейных димеров происходит для достаточно узкого круга арилзамещенных циклопропанов (табл. 3).

**Таблица 3.** Димеризация различных АЦДК с образованием ациклических соединений **7**.

| № п/п | Ar | $GaCl_3$, мол.% | T, °C | t, ч | Продукт | Выход (%) | Соотношение *Z/E* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4-$FC_6H_4$ **1b** | 60 | 20 | 2 | **7b** | 32 | 25:1 |
| 2 | 4-$ClC_6H_4$ **1c** | 60 | 20 | 2 | **7c** | 37 | 20:1 |
| 3 | 4-$BrC_6H_4$ **1d** | 60 | 20 | 2 | **7d** | 45 | 30:1 |
| 4 | 4-$NO_2C_6H_4$ **1m** | 120 | 35 | 3.5 | **7m** | 38 | 8:1 |

Наиболее эффективно данный процесс протекает для *пара*-галогензамещенных арилциклопропанов **1b–d**, а также для *пара*-нитропроизводного **1m**, правда в этом случае процесс лучше проводить при 35°C в течение 3.5 ч и использовать 120 мол.% $GaCl_3$. Селективность образования ациклических димеров **7** оказалась весьма высокой; во всех случаях димеры получались с преимущественным преобладанием лишь одного регио-изомера с фиксированным положением двойной связи и практически в виде *Z*-изомера.

Удивительно, но введение брома в *мета*-положение исходного арилциклопропана **1h** приводит к образованию изомерного димера с другим положением двойной связи – пентен-1-тетракарбоксилату **8h** (схема 6). В связи с низкой реакционной активностью циклопропана **1h** реакцию проводили в течение 4 ч в присутствии эквимольного количества $GaCl_3$.




**1h** **8h**, 12%

**Схема 6**

Соединение **8h** образуется в виде единственного диастереомера. При этом, по-прежнему, основными продуктами реакции являлись циклические димеры **3h** и **4h**. Для *пара*-галагензамещенных циклопропанов образование подобных изомерных димеров наблюдалось лишь в следовых количествах (~0.2%). Структуры ациклических димеров **7** и **8** устанавливали с помощью 1D и 2D COSY, TOCSY, NOESY, HSQC и HMBC спектров ЯМР на ядрах $^{1}$H и $^{13}$C.

При использовании (4-нитрофенил)циклопропандикарбоксилата **1m** удалось выделить и идентифицировать еще несколько продуктов димеризации, образующихся в минорных количествах, в частности соединения с семи- и восьмичленными циклами (схема 7).

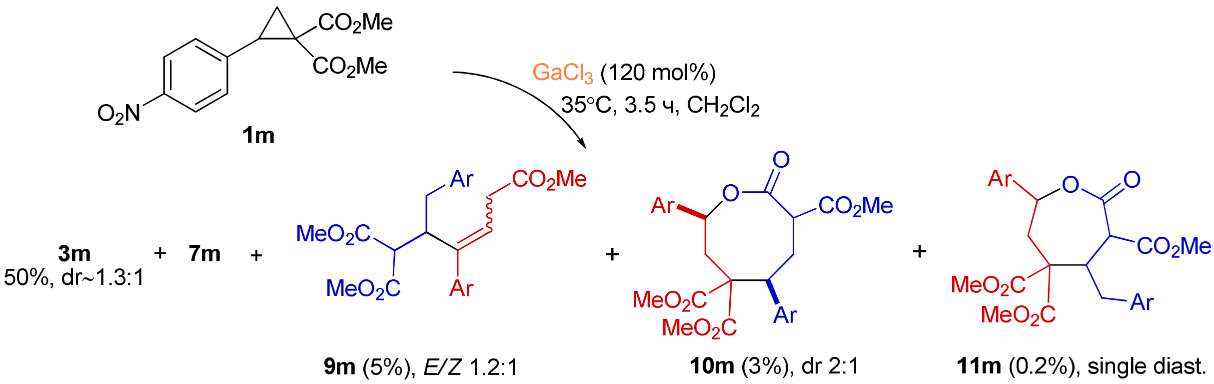



**Схема 7**

Так, помимо линейного димера **7m** был обнаружен схожий продукт **9m** (выход ~5%), отличающийся отсутствием одной сложноэфирной группы, что в общем-то не удивительно в случае частичного гидролиза и декарбоксилирования одной из геминальных сложноэфирных групп. Интересно, что в этом процессе меняется стереохимия двойной связи. Так, если *E*- и *Z*-изомеры соединения 7**e** получались в соотношении 1 : 8, то для **9m** это соотношение уже составляло ~1.2 : 1. Такой эффект может быть связан либо с различной скоростью декарбоксилирования *E*- и *Z*-**7m**, либо дополнительной миграцией двойной связи с образованием структуры типа **8m**.

Помимо этого, для нитропроизводного **7m** наблюдалось образование еще двух продуктов димеризации с участием сложноэфирной группы — восьмичленного и семичленного циклических лактонов **10m** и **11m**. Минорные продукты **9m–11m** были сконцентрированы и выделены с помощью каскада хроматографий на силикагеле, их структуру и стереохимию определяли с помощью 1D и 2D COSY, TOCSY, NOESY, HSQC и HMBC спектров ЯМР на ядрах $^{1}$H и $^{13}$C с применением длительного накопления (до 3 дней) из-за малого количества вещества.

### *2.2.3. Механизм димеризации АЦДК под действием безводного трихлорида галлия*

Описанные выше реакции димеризации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов под действием безводного $GaCl_3$ протекают по достаточно общему механизму, ключевую роль в котором играет новый 1,2-цвиттер-ионный интермедиат (схема 8).

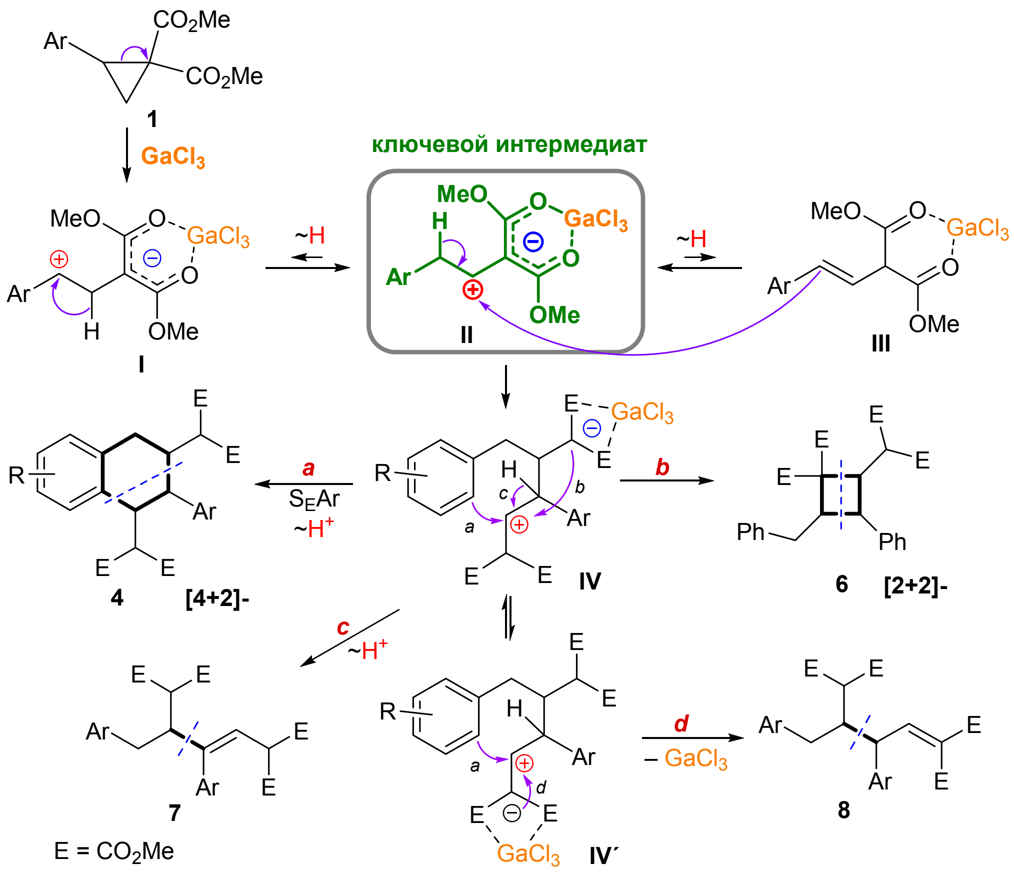



**Схема 8**

При добавлении $GaCl_3$ к циклопропану **1** происходит раскрытие цикла и образуется «классический» 1,3-цвиттер-ион **I**. Он нестабилен и очень быстро изомеризуется в более стабильный (в присутствии $GaCl_3$) 1,2-цвиттер-ион **II**, который является ключевым интермедиатом в реакциях димеризации АЦДК под действие $GaCl_3$ и существует в реакционной смеси достаточно длительное время. При миграции протона к малонильному фрагменту из него частично образуется другой интермедиат — координационно связанный стирилмалонат **III**, с которым цвиттер-ион **II** существует в равновесии. Взаимодействие этих интермедиатов приводит к интермедиату **IV**, который может далее трансформироваться по четырем различным направлениям, каждое из которых частично доминирует в зависимости от условий процесса и природы арильного заместителя. При 1,4-циклизации по малонильному аниону образуется циклобутан **6** (путь *b*), однако это минорный процесс и его протеканию сильно мешает образование напряженного четырехчленного цикла. Основной процесс — электрофильная атака по ароматическому кольцу с образованием продукта [4+2]-аннелирования **4** (путь *a*), однако для протекания этого процесса требуется некоторое нагревание. В более мягких условиях электрофильная атака протекает плохо, что и позволяет получать алифатические димеры **7** и **8**. При миграции протона из бензильного положения в интермедиате **IV** происходит образование двойной связи и в качестве продукта получается ациклический димер **7** (путь *c*). Димер **8** образуется при удалении галлия из интермедиата **IV´** (путь *d*).

Таким образом, смещение положительного заряда и генерирование 1,2-диполярного интермедиата под действием безводного трихлорида галлия позволяет АЦДК выступать в качестве источников четных 1,2- и 1,4-диполей вместо «классических» 1,3-диполей и вовлекаться в новые типы реакций димеризации с образованием полизамещенных карбоциклических и ациклических структур.

### *2.2.4. Реакции димеризации/фрагментации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием замещенных нафталинов и фенантренов*

Далее мы изучили поведение АЦДК **1** с $GaCl_3$ в условиях, отличающихся от прежних повышением температуры реакции до 80°C и увеличением количества трихлорида галлия до 2 эквивалентов. Оказалось, что в этих условиях происходит новый вариант трансформации АЦДК, результатом которого является неожиданное образование 2-арилнафталинов **12**, не содержащих сложноэфирных групп в молекуле (схема 9).

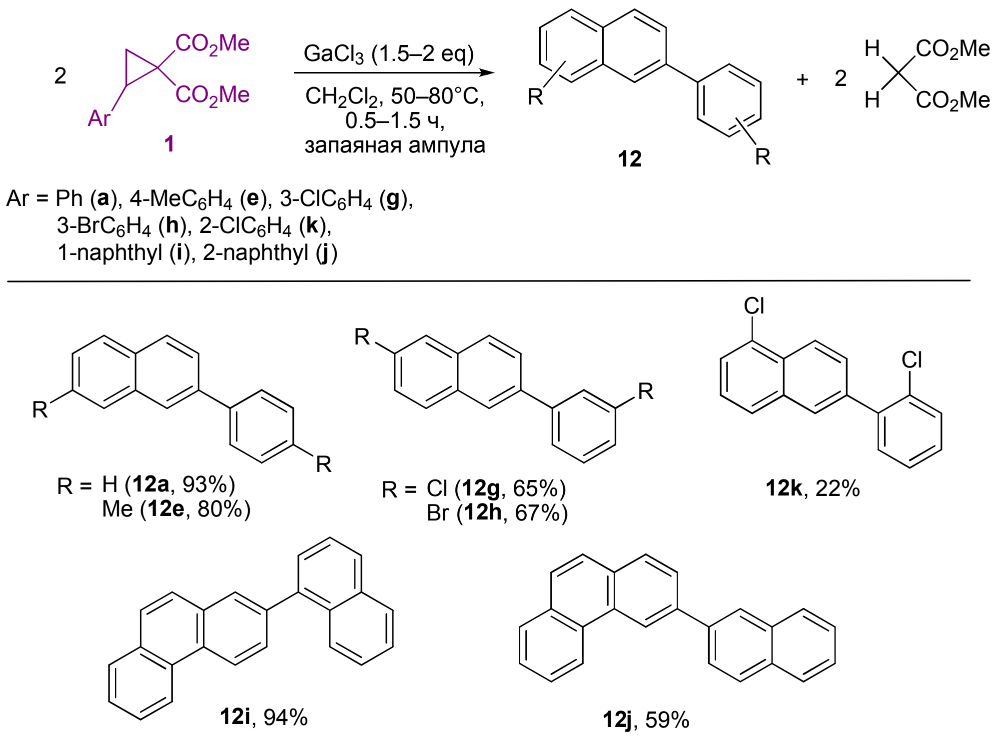



**Схема 9**

Реакции димеризации/фрагментации особенно хорошо проходили с циклопропандикарбоксилатами, содержащими фенильный, *п*-толильный и 1-нафтильный заместители, в то время как циклопропаны **1g,h,k**, содержащие атомы галогенов в *орто*- и *мета*-положениях бензольного кольца, и **1j** оказались менее эффективными. Интересно отметить, что циклопропаны с атомами галогена в *пара*-положении бензольного кольца в аналогичную реакцию не вступали вовсе.

Во всех случаях найденные нами превращения протекали исключительно региоселективно. Так, для циклопропанов 1**g,h,j**, для которых возможны оба варианта электрофильного замещения по *орто*-положениям ароматического кольца, продукты реакции получались исключительно в виде одного региоизомера. Правда, по какому принципу это электрофильное замещение происходит, пока остается не ясным.

Следует отметить, что другие кислоты Льюиса, например $EtAlCl_2$ или трифлаты скандия и иттербия, соединений типа **12** не дают вовсе. Таким образом, применение безводного $GaCl_3$ оказалось уникальным для осуществления процессов фрагментации, протекающих в условиях димеризации АЦДК.

### *2.2.5. Кросс-димеризация/фрагментация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов под действием $GaCl_3$ с образованием замещенных нафталинов*

С целью расширения метода циклодимеризации/фрагментации АЦДК мы решили ввести в реакцию при тех же условиях сразу два различных 2-арилциклопропандикарбоксилата. Оказалось, что есть определенная селективность процесса димеризации/ фрагментации ДАЦ и ею можно управлять через активность циклопропанов **1** и **1´**, которая зависит от природы арильных заместителей в трехчленном цикле (схема 10).

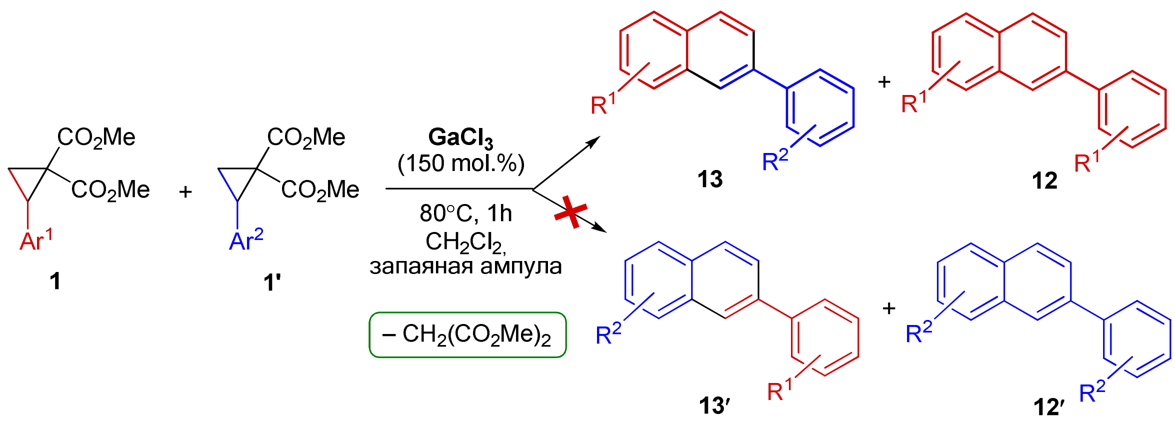
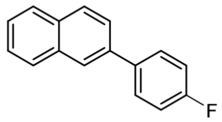
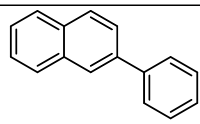
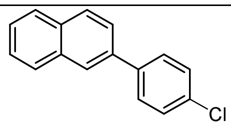
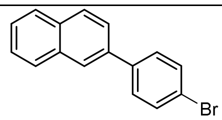
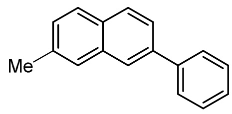
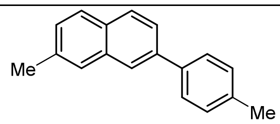
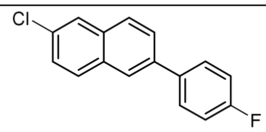
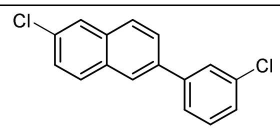
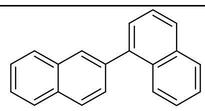
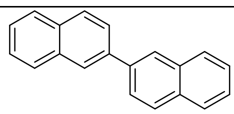



**Схема 10**

Из четырех возможных соединений, как правило, получается смесь двух продуктов, а именно продуктов кросс-сочетания **13** и гомо-сочетания **12**, которые формируются из фрагментов исходных циклопропанов строго определенным образом, причем продукт кросс-сочетания **12** иногда образуется в большем количестве, чем продукт гомо-сочетания. Интересно отметить, что в этих достаточно жестких условиях реакции вторая пара продуктов гомо- и кросс-сочетания **13´** и **12´** практически не образуется (схема 10).

Найденный метод селективного кросс-сочетания/фрагментации воспроизводится на ряде арилзамещенных циклопропандикарбоксилатов и дает замещенные нафталины **13** с умеренными выходами (табл. 4).

**Таблица 4**. Образование замещенных нафталинов **13** и 1**2** из диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1** и **1´** под действием $GaCl_3$.

| № | $Ar^1$ (**1**) | $Ar^2$ (**1´**) | $GaCl_3$ мол % | Выход **13** (%) | Выход **12** (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 150 |  **13a** (50) |  **12a** (34) |
| 2 | Ph (**1a**) | 4-$ClC_6H_4$ (**1c**) | 150 |  **13b** (48) | **12a** (36) |
| 3 | Ph (**1a**) | 4-$BrC_6H_4$ (**1d**) | 150 |  **13c** (51) | **12a** (35) |
| 4[a] | 4-$MeC_6H_4$ (**1e**) | Ph (**1a**) | 150 |  **13d** (50) |  **12e** (29) |
| 5[b] | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 230 |  **13e** (18) |  **12g** (50%) |
| 6 | Ph (**1a**) | 1-naphthyl (**1i**) | 120 |  **13f** (57) | **12a** (25) |
| 7 | Ph (**1a**) | 2-naphthyl (**1j**) | 120 |  **13g** (55) | **12a** (30) |

[a] Соединения **12a** и 2-(4-метилфенил)нафталин зафиксированы в качестве минорных продуктов (<5%) с помощью спектров ЯМР $^1$H и $^{13}$C. [b] 80 °C, 3 ч.

При этом общая закономерность оказывается таковой, что аннелирование проходит по бензольному кольцу того арилциклопропандикарбоксилата **1**, который в этих же условиях частично дает продукт гомо-сочетания. В случае, когда реакционная способность

АЦДК оказывается весьма близкой, в небольших количествах наблюдается образование и двух других нафталинов гомо- и кросс-сочетания (табл. 4, № 4).

### *2.2.6. Механизм гомо- и кросс-димеризации/фрагментации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов*

На основе ранее полученных данных и выше описанного механизма димеризации АЦДК мы предполагаем, что процесс димеризации/фрагментации протекает следующим образом (схема 11).

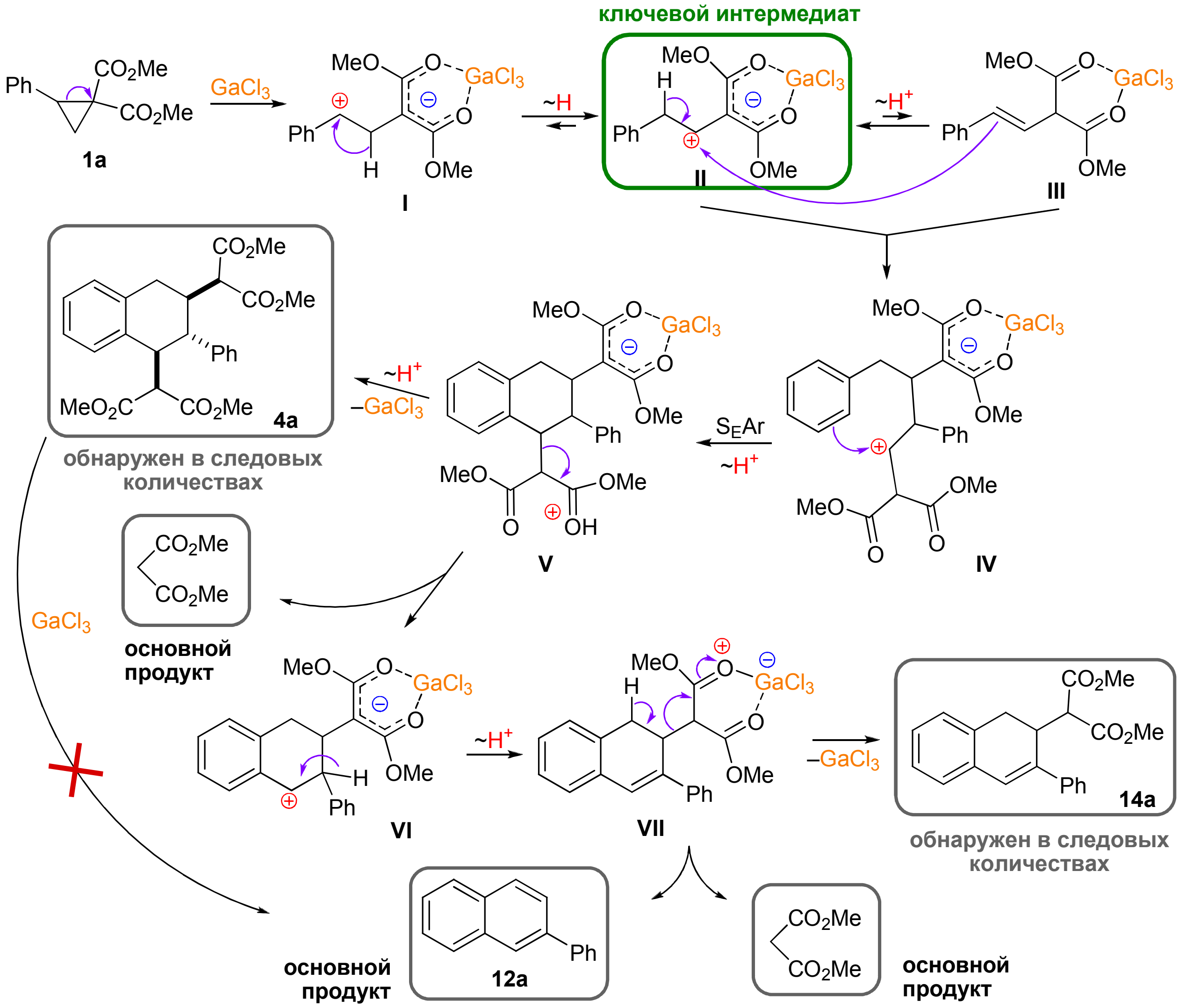



**Схема 11**

Начальная стадия механизма процесса димеризации/фрагментации схожа с механизмом реакции димеризации – под действием $GaCl_3$ происходит генерирование ключевого 1,2-цвиттер-иона **II**, который далее взаимодействует с координационно-связанным стирилмалонатом **III** с образованием интермедиата **IV**. Однако вследствие повышенной температуры и использования большего количества $GaCl_3$ эта реакция не доходит до образования тетралинов **4**. Вместо этого, димерный интермедиат **V** претерпевает индуцируемую атомом Ga, обладающим значительной Льюисовской кислотностью, отщепление малонильного фрагмента по типу кислотно-катализируемой ретро-альдольной реакции. В результате образуется интермедиат **VI**, который после миграции протона превращается в интермедиат **VII**. Последний, подобно интермедиату **V**, отщепляет второй малонильный фрагмент и в результате дает нафталин **12**.

В подтверждение ступенчатого механизма отщепления малонильных фрагментов от продуктов димеризации АЦДК следует отметить, что в качестве минорных продуктов реакции образуются тетралины **4**, а в случае циклопропана **1a** удалось также выделить с выходом ~1% продукт моноотщепления **14a**. По-видимому, движущей силой основного наблюдаемого процесса является энергетически выгодная ароматизация шестичленного цикла, однако ее осуществление требует разрыва двух связей С–С, что, в свою очередь, требует использования достаточно жестких условий реакции. Очевидно, что отщепление второго малонильного фрагмента должно протекать гораздо быстрее, чем первого, поскольку именно на этой стадии происходит ароматизация, что и наблюдается в действительности, т.е. на продуктах моноотщепления **14** реакция практически не останавливается. Интересно отметить, что димерные тетралины **4** при взаимодействии с $GaCl_3$ в условиях «фрагментации» не дают даже следов соединений **12**. По-видимому, это обусловлено тем, что для отщепления малонильного фрагмента нужно образование его комплекса с $GaCl_3$ (типа **V**), а как было показано ранее [82], замещенные малонаты при взаимодействии с $GaCl_3$ сколько-нибудь прочных комплексов не дают. Единственная возможность образования такого комплекса происходит косвенным путем — через димеризацию комплекса **II** и его последующую фрагментацию.

Использование значительного количества трихлорида галлия обусловлено тем, что в конце реакции он связывается в комплекс с образующимся диметилмалонатом. Этот комплекс в течение нескольких суток превращается в новый комплекс **15**, структуру которого удалось расшифровать с помощью рентгено-дифракционного анализа (рис. 2).

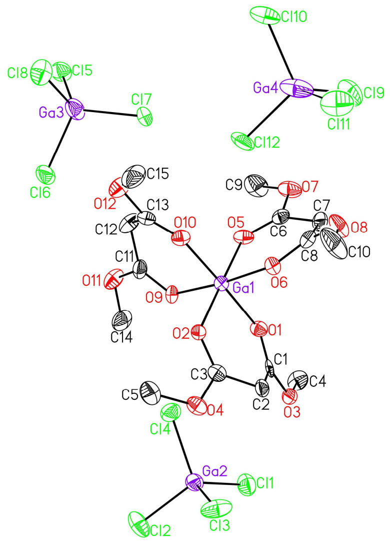


**Рис. 2.** РСА комплекса **15** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами с вероятностью 50%. Данный комплекс включает в себя три фрагмента малонового эфира и четыре атома галлия, три из которых находятся в форме анионов $GaCl_4^-$.

В целом механизм кросс-сочетания аналогичен процессу гомо-димеризации/-фрагментации АЦДК, с той лишь разницей, что в данном случае участвуют два разных 2-арилциклопропан-1,1-карбоксилата (схема 12).

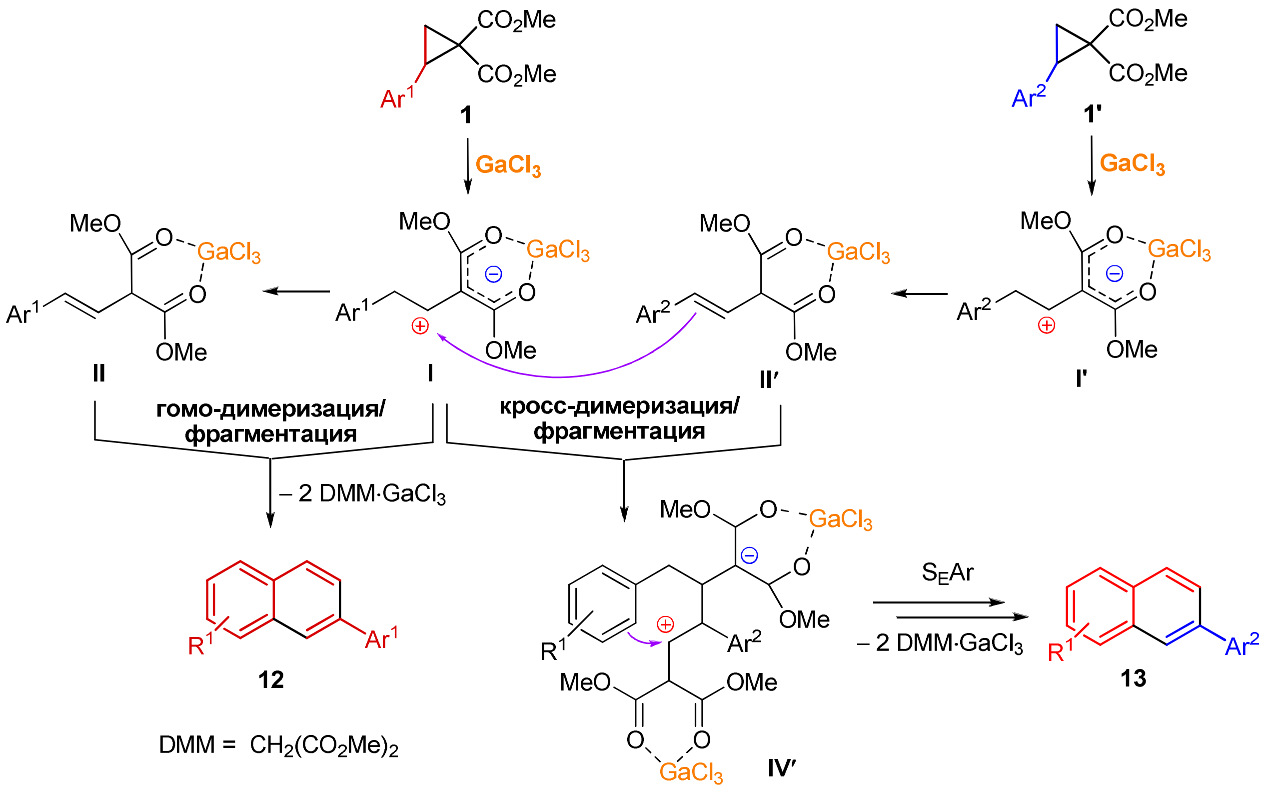


**Схема 12**

Дать полное объяснение наблюдаемой региоселективности и то, что она наблюдается вообще представляется достаточно затруднительным ввиду сложности реагирующей системы и большого числа участвующих в ней интермедиатов. Тем не менее, очевидно, что роль двух разных АЦДК в этом процессе оказывается различной, и, по-видимому, определяется стабильностью и реакционной способностью образующихся илидных интермедиатов **I** и **I´** с одной стороны и стирилмалонатов **II** и **II´** (или их комплексов с $GaCl_3$) — с другой (схема 12). При этом илидные интермедиаты типа **I** оказываются более стабильными в данных условиях реакции, в то время как илиды типа **I´** более склонны к дальнейшим превращениям, в частности к образованию стирилмалонатных интермедиатов **II´**. Последние, в силу ограниченного количества используемого $GaCl_3$ (соотношение **1** : **1´** : $GaCl_3$ = 1 : 1 : 1.5) и его связывания с образующимся диметилмалонатом, находятся как в свободном виде, так и в виде комплексов. Таким образом, наиболее предпочтительным оказывается взаимодействие интермедиатов **I** и **II´**, что в результате последующих стадий циклизации и фрагментации обусловливает преимущественное образование именно соединений **13**. При этом, более медленное превращение илида **I** в стирилмалонат **II**, позволяет этим интермедиатам реагировать и между собой, что приводит к частичному образованию продукта гомо-сочетания **12**.

Напротив, в тех случаях, когда превращение АЦДК сильно сдвинуто в сторону стирилмалоната **II´**, изомерные продукты кросс-сочетания **13´**, также как и продукты гомо-сочетания **12´**, практически не образуются. Данные рассуждения, по-видимому, наиболее применимы к 2-арилциклопропандикарбоксилатам с атомами галогена в *пара*-положении бензольного кольца (см. табл. 4), для которых процесс гомодимеризации/фрагментации практически не осуществляется.

Таким образом, в зависимости от условий протекания реакции димеризации (соотношение трихлорида галлия, температуры и времени) мы можем получить совершенно разные продукты – полизамещенные тетралины, ациклические продукты, замещенные нафталины и фенантрены, причем в одну стадию. Хотя, конечные продукты относятся к разным классам органических соединений, и на первый взгляд, они никак не взаимосвязаны между собой, все же механизм по которому они образуются довольно общий и генерирование 1,2-диполярного интермедиата под действием безводного $GaCl_3$ является ключевой стадией во всех случаях.

### 2.3. Реакции диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с непредельными соединениями, протекающие через предварительное генерирование 1,2-цвиттер-иона

Контролирование направлений протекания химических реакций посредством изменения физических показателей (температуры, времени, соотношения исходных субстратов и т.д.) является довольно удобным и часто наиболее простым методом однако, этот подход сильно ограничивает наши возможности в плане получения желаемых структур. В последние годы мы становимся свидетелями того, как современные синтетическое методы позволяют контролировать направление химических реакций на молекулярном уровне, что позволяет селективно получать сложные функционализированные структуры в довольно мягких условиях.

Возможность генерирования ключевого 1,2-диполярного интермедиата *in situ* из исходного циклопропандикарбоксилата и существование его в растворе довольно длительное время [82] позволили нам разработать новую эффективную стратегию проведения селективного процесса [4+2]-аннелирования арилциклопропандикарбоксилатов с участием различных непредельных субстратов. На первой стадии из АЦДК под действием безводного трихлорида галлия при пониженной температуре генерируется 1,2-цвиттер-ион, а затем к уже сгенерированному интермедиату при небольшом нагревании добавляется второй субстрат (схема 13).

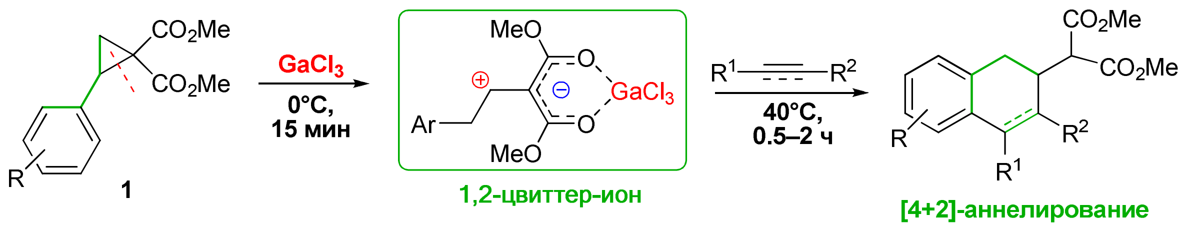



**Схема 13**

Разработанная стратегия является синтетически ценным и позволяет из простых и доступних арилциклопропандикарбоксилатов **1** и непредельных субстртов в одну стадию конструировать сложные полизамещенные тетралины или дигидронафталины с высокой регио- и диастереоселективностью. Помимо этого, применение новой стратеги позволяет осуществлить новый вариант изомеризации 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов в (2-арилалкилиден)малонаты, что расширяет синтетические возможности АЦДК.

### *2.3.1. Реакции кросс-циклодимеризации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов*

Как отмечалось выше, АЦДК под действием эквимольного количества трихлорида галлия и при небольшом нагревании димеризуются с образованием полизамещенных тетралинов с хорошими выходами и высокой регио- и диастереоселективностью. Недостатком этого процесса является введение узкого круга заместителей в арильный фрагмент конечных тетралиновых структур. В связи с этим, мы решили ввести в реакцию при тех же условиях сразу два различных 2-арилциклопропандикарбоксилата, тем самым расширяя возможности варьирования заместителей в конечном продукте. Оказалось, что из четырех возможных тетралинов, как правило, получалась смесь лишь двух продуктов —

кросс-сочетания **16** и гомо-сочетания **4**, причем продукта кросс-сочетания **16** получалось больше, чем продукта гомо-сочетания **4** (схема 14).

Как и в случае кросс-димеризации/фрагментации наблюдается определенная селективность процесса кросс-циклодимеризации АЦДК, которая зависит от активности циклопропанов **1** и **1´**. При этом общая закономерность оказывается таковой, что аннелирование проходит по бензольному кольцу того арилциклопропандикарбоксилата **1**, который в этих же условиях частично дает продукт гомо-сочетания.

Метод селективной кросс-циклодимеризации воспроизводится на ряде арилзамещенных циклопропандикарбоксилатов и дает замещенные тетралины **16** с умеренными выходами (табл. 5).

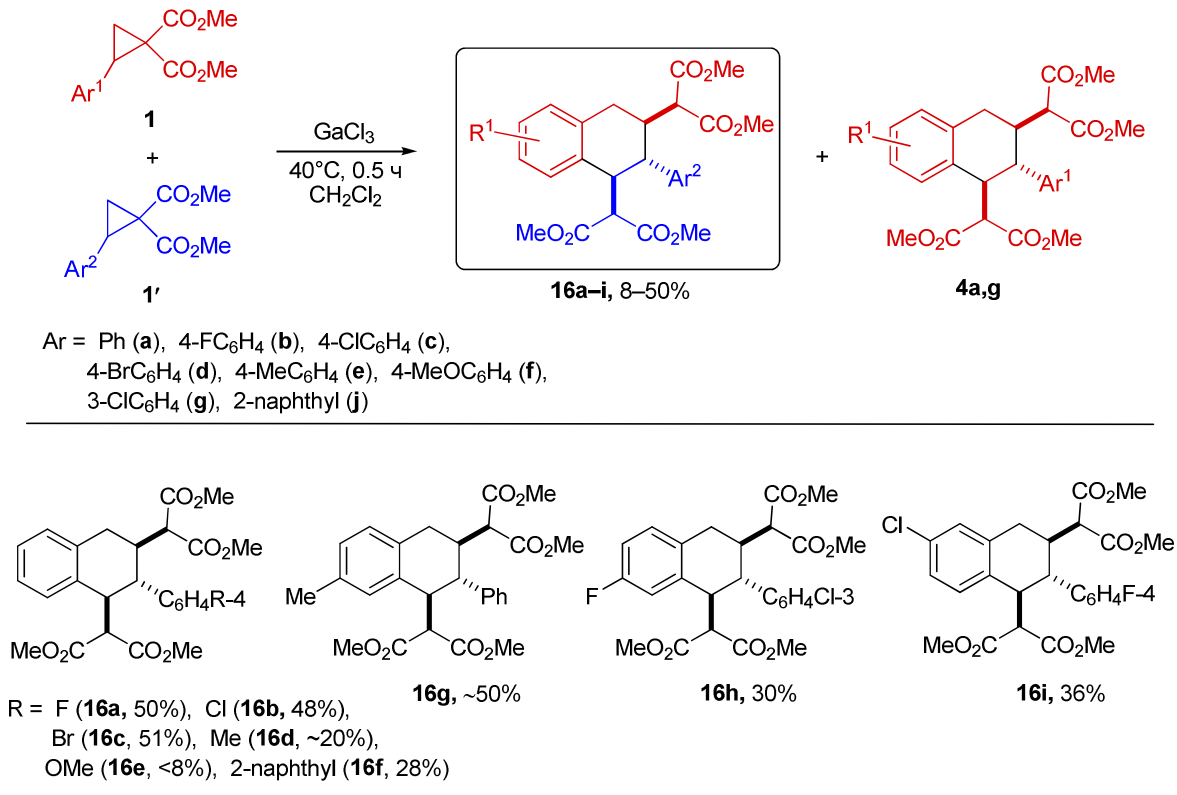



**Схема 14**

Наиболее эффективно данный процесс протекает для *пара*-галогензамещенных арилциклопропанов **1´**. М*ета*-галогензамещенные арилциклопропаны **1** из-за низкой реакционной способности плохо вступают в реакцию кросс-сочетания и выходы соответствующих тетралинов оказывается довольно низкими. Для циклопропана с метоксильной группой в арильном фрагменте наблюдается лишь незначительное образование продукта **16e**. В случае 2-нафтилзамещенного циклопропана основным конкурирующим процессом является образование бинафтила, что также приводит к снижению выхода продукта **16f**.

**Таблица 5.** [4+2]-Кросс-циклодимеризация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1** и **1´** в 2-арил-1,3-бисмалонилтетралины **16a–i**.

| № | $Ar^1$ (**1**) | $Ar^2$ (**1´**) | Мол. соотн. **1** : **1´** : $GaCl_3$ | Продукты | Выходы **16** и **4**[a] (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:1:1.5 | **16a**; **4a** | 50; 34 |
| 2 | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 3:1:4 | **16a**; **4a** | 20; 78 |
| 3 | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:3:4 | **16a**; **4a** | 92; 31 |
| 4 | Ph (**1a**) | 4-$ClC_6H_4$ (**1c**) | 1:1:1.5 | **16b**; **4a** | 48; 36 |
| 5 | Ph (**1a**) | 4-$BrC_6H_4$ (**1d**) | 1:1:1.5 | **16c**; **4a** | 51; 35 |
| 6 | 4-$MeC_6H_4$ (**1e**) | Ph (**1a**) | 1:1:1.5 | **16g**; **16d** | 50; 20 |
| 7[b] | Ph (**1a**) | 4-$OMeC_6H_4$ (**1f**) | 1:1:1.5 | **16e** | <8 |
| 8 | Ph (**1a**) | 2-naphthyl (**1j**) | 1:1:1.1 | **16f**; **4a** | 28; 31 |
| 9[c] | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:1:2.5 | **16i**; **4g** | 17; <50 |
| 10[d] | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 3:1:5 | **16i**; **4g** | 38; 65 |
| 11[c] | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:3:4 | **16h**; **16i**; **4g** | 30; 36; 34 |

[a] Выход гомо-димера **4** приведен с учетом избыточного количества второго АЦДК. [b] Выход по данным ЯМР $^1$H. [c] Время проведения реакции 3 ч. [d] Время проведения реакции 4 ч.

В связи с этим, на основе ранее полученных данных и предполагаемого механизма димеризации АЦДК нами была разработана новая эффетивная стратегия, позволяющая селективно проводить реакцию [4+2]-кросс-димеризации арилциклопропандикарбоксилатов. Так, из первой молекулы АЦДК под действием трихлорида галлия при 0°C в течение 10 мин происходит генерация 1,2-цвиттер-иона, а затем к этому интермедиату добавляют второй циклопропандикарбоксилат и реакционную смесь греют при 40°C в течение 30 мин (схема 15).

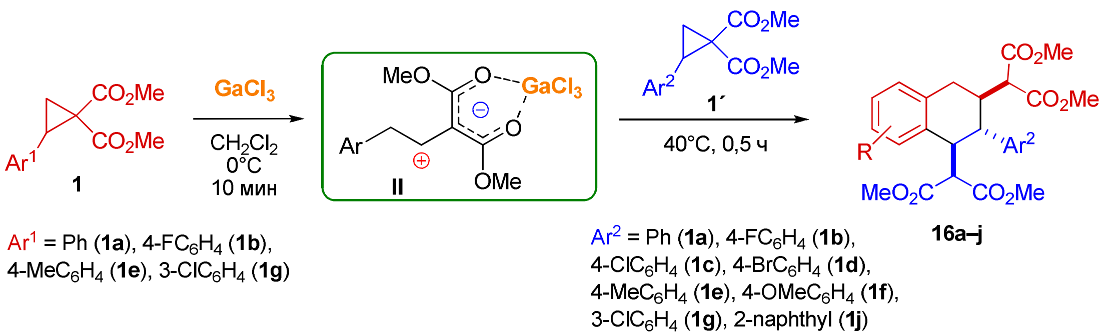



**Схема 15**

В целом, использование данной стратегии позволяет значительно увеличить выход тетралинов **16** (табл. 6), хотя в случае арилциклопропанов **1f** и **1j** выходы соединений **16e** и **16f** по-прежнему остались достаточно низкими. При использовании данной методологии нам удалось получить новый тетралин **16j**, образование которого при обычной кросс-димеризации было незначительным. Таким образом, новая стратегия позволяет не только увеличить выходы целевых продуктов, но и расширить варианты комбинации заместителей в конечных структурах.

Механизм протекания селективной [4+2]-кросс-димеризации можно представить следующим образом (схема 16). На первой стадии из первой молекулы циклопропана под действием безводного $GaCl_3$ при 0°C в течение 10 минут генерируется 1,2-диполярный интермедиат. При этом весь $GaCl_3$ прочно связывается с молекулой циклопропана с образованием комплекса **II** и отсутствует в растворе в свободном виде. Образующийся комплекс довольно стабилен; по-видимому, галлий, прочно связываясь со сложноэфирными группами, не позволяет ему превращаться в интермедиат **III**. Следующая стадия включает в себя добавление второго циклопропана при той же температуре. Так как весь хлорид галлия уже связан с первой молекулой АЦДК, вторая молекула не может образовывать цвиттер-ион **II´**. Однако эта молекула способна изомеризоваться в стирилмалонат **III´**, который далее и вступает в реакцию. Образование **III´**, вероятно, происходит из-за частичной декомплексации галлиевого комплекса. Как только прибавлен второй циклопропан, реакционную смесь тут же нагревают до 40°C для запуска реакции [4+2]-кросс-димеризации.

**Таблица 6.** Процесс селективной [4+2]-кросс-циклодимеризации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1** и **1´** в 2-арил-1,3-бисмалонилтетралины **16a–j**

| № | $Ar^1$ (**1**) | $Ar^2$ (**1´**) | Мол. соотн. **1** : **1´** : $GaCl_3$ | Продукты | Выходы **16** и **4**, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[a] | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:1:1 | **16a**; **4a** | 41; 45 |
| 2 | Ph (**1a**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:1:1 | **16a** | 76 |
| 3 | Ph (**1a**) | 4-$ClC_6H_4$ (**1c**) | 1:1:1 | **16b** | 74 |
| 4 | Ph (**1a**) | 4-$BrC_6H_4$ (**1d**) | 1:1:1 | **16c** | 77 |
| 5 | Ph (**1a**) | 4-$MeC_6H_4$ (**1e**) | 1:1:1 | **16d** | 40 |
| 6[b] | Ph (**1a**) | 4-$OMeC_6H_4$ (**1f**) | 1:1:1 | **16e** | <8 |
| 7 | Ph (**1a**) | 2-naphthyl (**1j**) | 1:1:1 | **16f**; **4a** | 20; 30 |
| 8 | 4-$MeC_6H_4$ (**1e**) | Ph (**1a**) | 1:1:1 | **16g** | 65 |
| 9[c] | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 1:1:1.2 | **16i** | 60 |
| 10 | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | 3-$ClC_6H_4$ (**1g**) | 1:1:1 | **16h**; **16i** | 51; 24 |
| 11 | 4-$FC_6H_4$ (**1b**) | Ph (**1a**) | 1:1:1 | **16j** | 51 |

[a] Второй циклопропан **1´** прибавляется сразу после $GaCl_3$. [b] Выход по данным ЯМР $^1$H. [c] Время генерирования 1,2-цвиттер-иона составляет 30 мин.

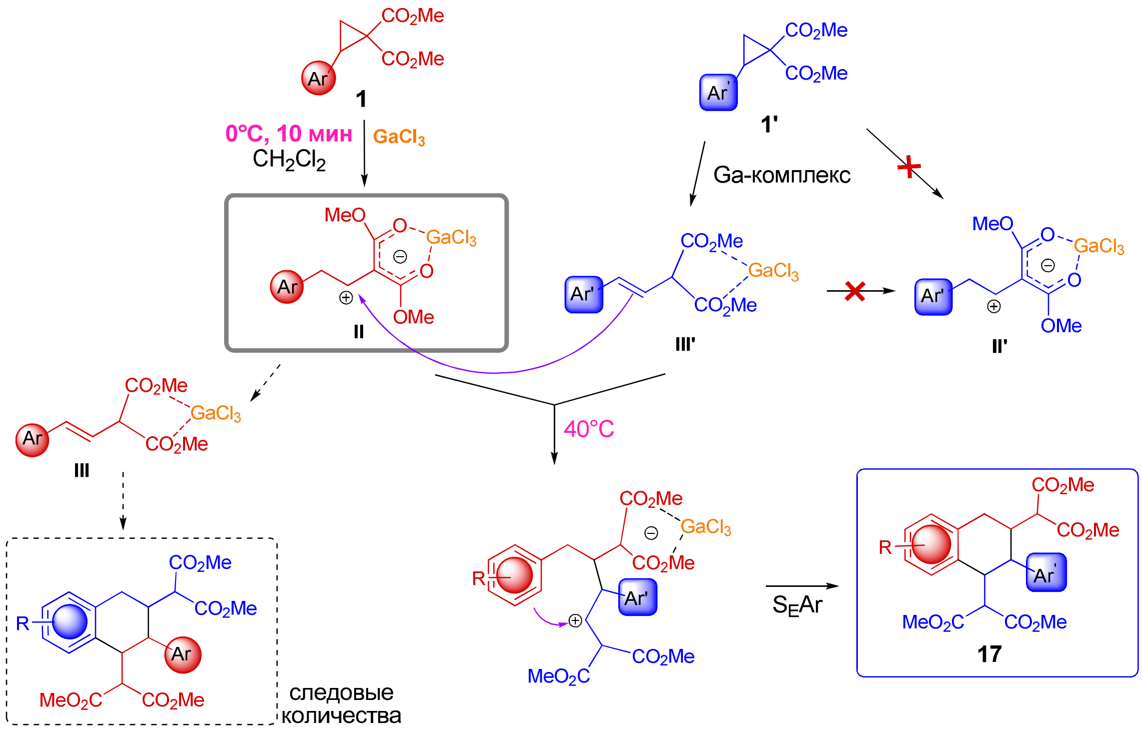



**Схема 16**

Как видно из схемы 16, для успешного протекания процесса реагирующие интермедиаты должны находиться в некотором равновесии и малейшее его смещение приводит к снижению выходов целевых продуктов. Поэтому процесс очень чувствителен к условиям реакции, чистоте реагентов и количеству используемого трихлорида галлия, что усложняет его проведение. Однако разработанная стратегия позволяет контролировать направление протекания реакции [4+2]-кросс-димеризации АЦДК и делает возможным получение замещенных тетралиновых структур.

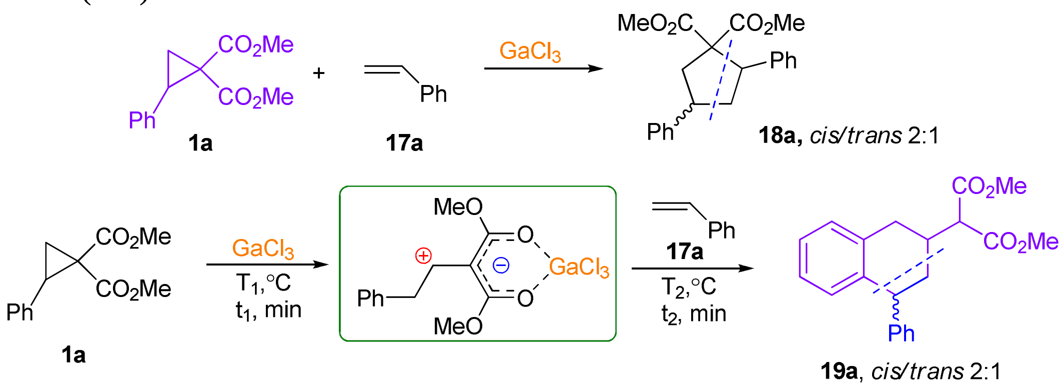
### *2.3.2. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с алкенами*

Поскольку стратегия селективной [4+2]-кросс-димеризации арилциклопропандикарбоксилатов хорошо зарекомендовала себя в получении замещенных тетралинов, мы решили опробовать ее на процессах [4+2]-аннелирования АЦДК с непредельными субстратами — алкенами и алкинами. В качестве модельной реакции для оптимизации условий нами было изучено взаимодействие АЦДК **1a** со стиролом (табл. 7).

Оказалось, что если просто смешивать циклопропан **1a** со стиролом в присутствии $GaCl_3$, то образуется исключительно продукт [3+2]-циклоприсоединения — циклопентан **18a** (табл. 7, № 1). Таким образом, важнейшим условием осуществления реакции по пути [4+2]-аннелирования является предварительное генерирование 1,2-диполярного галлиевого комплекса **II**, который способен изменить направление реакции. Выше отмечалось, что оптимальными условиями генерирования 1,2-цвиттер-иона **II** является использование эквимолярных количеств АЦДК и безводного $GaCl_3$ при температуре 0–5°C в течение 10 мин. При этом даже небольшое отклонение от оптимальных условий приводит к снижению выходов тетралина **19a**, и образованию значительных количеств циклопентана **18a** и/или димеров циклопропана **1a** (табл. 7, № 5,6).

Целевая реакция [4+2]-аннелирования хорошо протекает при небольшом нагревании (40°C) и использовании избытка стирола. При более низких температурах начинает превалировать процесс [3+2]-циклоприсоединения, поскольку 1,2-цвиттер-ион становится менее реакционноспособным, сохраняя при этом склонность к частичному равновесию с высоко реакционноспособным 1,3-цвиттер-ионом. При использовании недостаточного избытка стирола выход тетралина **19a** также падает из-за значительного образования димеров исходного циклопропана **1a** и заметной полимеризации стирола под действием трихлорида галлия. В оптимальных условиях выход тетралина **19a** достигал 85% практически без примеси циклопентана **18a**.

**Таблица 7.** Оптимизация условий процесса [4+2]-аннелирования циклопропана **1a** со стиролом (**17a**).

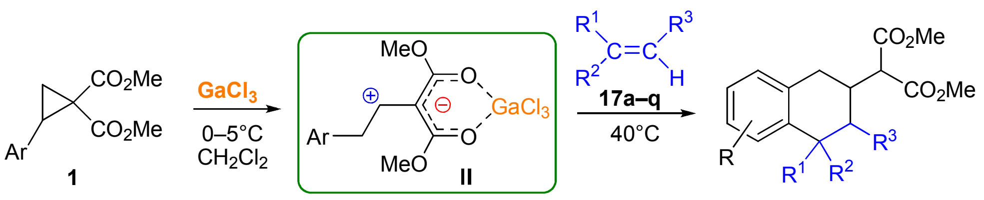



| № | Мольн. соотн. **1a** : **17a** : $GaCl_3$ | $T_1$, °C | $t_1$, мин | $T_2$, °C | $t_2$, ч | Выход, % **18a** | Выход, % **19a** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1[a] | 1 : 3 : 1.2 | 20 | – | 40 | 1 | 95 | 0 |
| 2 | 1 : 3 : 1.2 | 0 | 0.5 | 40 | 2 | 87 | 6 |
| 3 | 1 : 3 : 1.0 | 0 | 15 | 40 | 2 | 5[b] | 70[b] |
| 4 | 1 : 3 : 1.1 | 5 | 8 | 40 | 2 | 0 | 76[b] |
| 5 | 1 : 3 : 1.5 | 0 | 10 | 40 | 2 | 0 | 53[b,c] |
| 6 | 1 : 1 : 1.0 | 0 | 10 | 40 | 2 | 5[b] | 40[b,c] |
| 7 | 1 : 5 : 1.1 | 0 | 10 | 40 | 2 | 0 | 85 |
| 8 | 1 : 3 : 1.0 | 0 | 10 | 20 | 2.5 | 41[b] | 33[b] |

[a] Условия, оптимальные для образования **18a**. [b] Выход по данным ЯМР $^1$H. [c] В значительном количестве получались димеры.

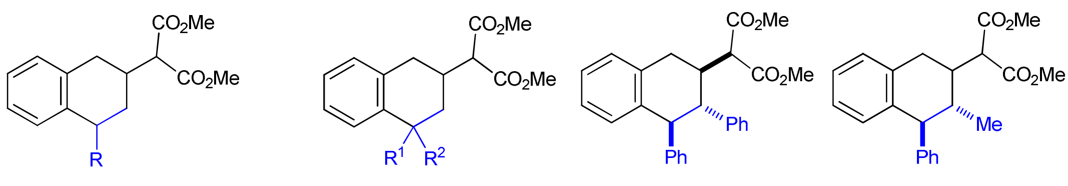
Далее, нами были изучены реакции циклопропан-1,1-дикарбоксилатов с различными непредельными соединениями, протекающие по типу [4+2]-аннелирования с образованием полизамещенных тетралинов **19** (схема 17). Оказалось, что под действием $GaCl_3$ эти реакции носят общий характер и распространяются на алкены как с арильными, так и алкильными заместителями, а также на арилциклопропандикарбоксилаты с различными заместителями в ароматическом кольце. При этом условия процесса в зависимости от типа субстрата изменялись весьма незначительно.

В реакцию неплохо вступали стиролы с заместителями в ароматическом кольце **17b–e**, однако выходы соответствующих тетралинов **19b–e** были заметно ниже, чем с самим стиролом, что обусловлено более легкой полимеризацией замещенных стиролов под действием $GaCl_3$. Все дизамещенные тетралины **19a–e** получались в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении (2–7) : 1. При этом в реакцию вступали и метокси-замещенные стиролы **17d,e**, что несмотря на умеренные выходы тетралинов **19d,e** особенно ценно, поскольку тетралины с алкоксильными заместителями в ароматическом кольце распространены в природе и обладают широким спектром биологической активности.




**19a–x**, 37–93%

| | | | |
|---|---|---|---|
| **1a**: Ar = Ph | **17a**: стирол | **17g**: 1,1-дифенилэтен | **17m**: циклогексен |
| **1b**: Ar = 4-$FC_6H_4$ | **17b**: 4-метилстирол | **17h**: $\alpha$-метилстирол | **17n**: инден |
| **1c**: Ar = 4-$ClC_6H_4$ | **17c**: 4-(*трет*-бутил)стирол | **17i**: изобутен | **17o**: дигидронафталин |
| **1g**: Ar = 3-$ClC_6H_4$ | **17d**: 4-метоксистирол | **17j**: *транс*-стильбен | **17p**: (*E*)-диметил-2-стирилмалонат |
| **1j**: Ar = 2-нафтил | **17e**: 2-метоксистирол | **17k**: $\beta$-метилстирол | **17q**: (*E*)-диметил-2-(4-фтор-стирилмалонат |
| **1k**: Ar = 2-$ClC_6H_4$ | **17f**: 1-гексен | **17l**: 1-фенилциклогексен | |

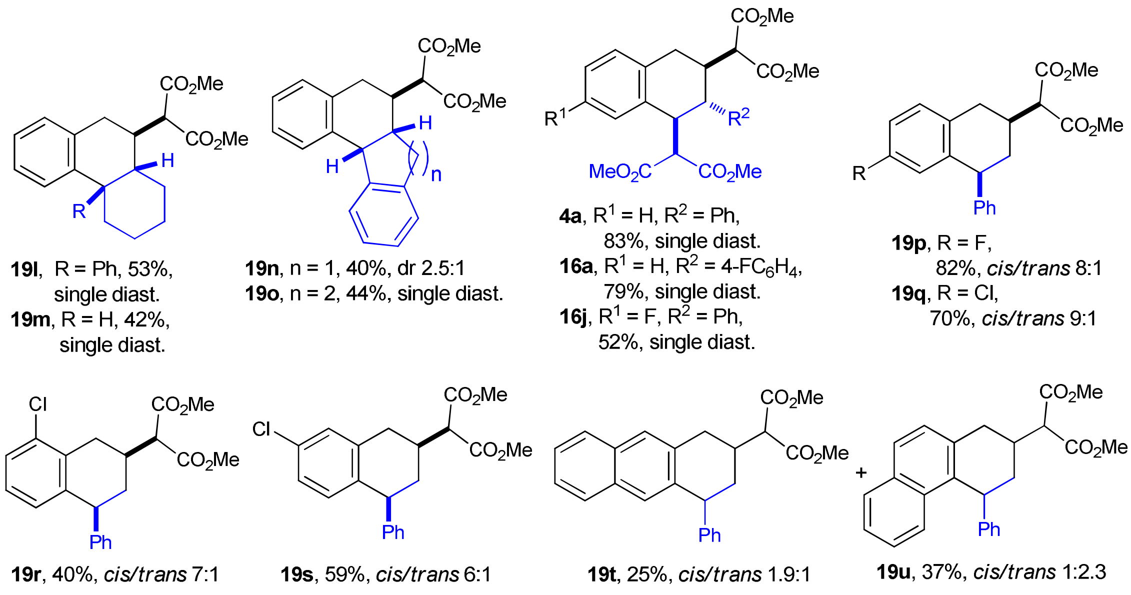



**19a**, R = Ph, 85%, *cis/trans* 2:1
**19b**, R = 4-$MeC_6H_4$, 40%, *cis/trans* 4.5:1
**19c**, R = 4-t-$BuC_6H_4$, 48%, *cis/trans* 2.5:1
**19d**, R = 4-$MeOC_6H_4$, 37%, *cis/trans* 3.5:1
**19e**, R = 2-$MeOC_6H_4$, 42%, *cis/trans* 7:1
**19f**, R = n-Bu, 93%, *cis/trans* 1:1.6

**19g**, $R^1$= $R^2$ = Ph, 61%
**19h**, $R^1$, $R^2$ = Ph, Me, 45%, *Z/E* 1.5:1
**19i**, $R^1$= $R^2$ = Me, 86%

**19j**, 81%, single diast.

**19k**, 89%, *EE/ZE* 1.2:1




**Условия реакции:** *1)* 0–5°C; $GaCl_3$: 1.0–1.1 экв. для **1a–c,g,j**, 1.2–1.5 экв. для **1k**; $t_1$: 8–15 мин для **1a–c,j**, 20–30 мин для **1g**, 30–60 мин для **1k**; *2)* 40°C, 1–3 ч. Мол. соотношение алкенов: 1–1.2 экв для тетралинов **19i,4a,16a,j**, 2 экв для тетралина **19f**, 3–5 экв для тетралинов **19a–e,g,h,j–l,o**, 5–8 экв для тетралинов **19m,n,p-u**.

**Схема 17**

В реакцию [4+2]-аннелирования с **1a** хорошо вступают *α*- и *β*-алкил- или арилзамещенные стиролы **17g,h,j,k**, а также моно- и *гем*-дизамещенные алкены (1-гексен и 2-метилпропен). В последних двух случаях выходы продуктов **19f** и **19i** достигали 93 и 86%, соответственно. При использовании циклоалкенов были получены конденсированные тетралины **19l–o** с выходами 40–53%. При этом при взаимодействии **1a** с *транс*-стильбеном, 1-фенилциклогексеном и дигидронафталином соответствующие тетралины **19j,l,o** получались в виде единственного диастереомера.

Реакцию [4+2]-аннелирования удается проводить и с более сложными непредельными субстратами. Так, стирилмалонаты **17p,q** неплохо реагируют с 1,2-цвиттер-ионами, образующимися из 2-фенил- и 2-(4-фторфенил)циклопропандикарбоксилатов **1a,b** под действием $GaCl_3$, давая полизамещенные тетралины **4a** и **16a,j** в качестве единственных диастереомеров, которые, по-сути, являются формальными гомо- и кросс-димерами исходных циклопропанов, что подтверждает механизм их димеризации.

Следует отметить, что в случае несимметричных алкенов все изученные реакции присоединения 1,2-цвиттер-иона протекают с исключительно высокой региоселективностью в соответствие с более эффективной стабилизацией карбокационного центра в промежуточном интермедиате, что делает процесс получения замещенных тетралинов достаточно препаративным.

Помимо использования различных непредельных соединений в процессе [4+2]-аннелирования можно варьировать заместители и в исходном циклопропане **1**. Так, в реакцию со стиролом хорошо вступают 4-фтор- и 4-хлорзамещенные циклопропаны **1b,c**, хотя в этих случаях приходится использовать еще бóльший избыток стирола, из-за более легкой димеризации исходного циклопропана. Циклопропаны с атомом хлором в *мета*- и *орто*-положениях фенильного заместителя (**1g,k**) также удается вводить в эту реакцию. Однако из-за их пониженной реакционной способности по сравнению с незамещенным фенилциклопропаном **1a**, особенно в случае *орто*-хлорфенильного заместителя, время генерации 1,2-цвиттер-иона **II** приходится сильно увеличивать, что приводит к снижению эффективности их генерации, протеканию за это длительное время побочных процессов и, как следствие, снижению выходов целевых тетралинов. Однако сам подход к новому способу получения замещенных тетралинов реализуется достаточно хорошо.

Особо следует отметить взаимодействие 2-нафтилциклопропандикарбоксилата (**1j**) со стиролом под действием $GaCl_3$. В этом случае преобладающим процессом также является [4+2]-аннелирование, однако из-за того, что электрофильная атака по нафтильному кольцу может протекать по двум соседним положениям, данная реакция приводит к образованию двух различных региоизомеров **19t** и **19u** (соотношение 1 : 1.5). Интересно отметить, что структурно идентичный фрагмент в случае *мета*-хлорфенил-замещенного циклопропана **1g** в той же самой реакции со стиролом дает лишь регио-изомер **19s**, т.е. аннелирование протекает по стерически менее затрудненному положению.

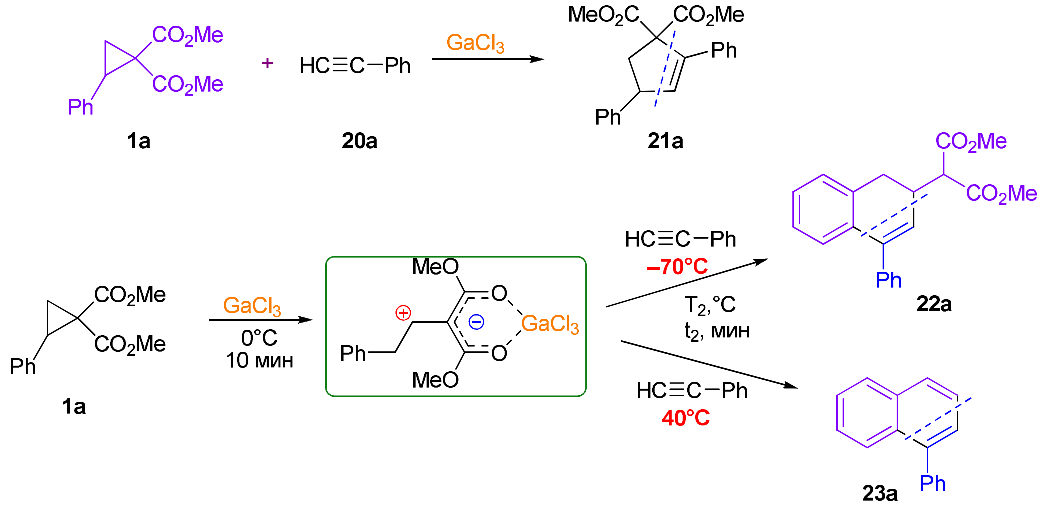
### *2.3.3. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбокси-латов с алкинами с образованием циклических структур*

Помимо вышеописанных процессов, нам удалось также разработать новые реакции АЦДК с ацетиленами, протекающие по пути [4+2]-аннелирования с формированием дигидронафталинового скелета, и установить родственные превращения.

Данный подход оказался крайне эффективным и позволил полностью изменить направление реакций с ацетиленами в требуемую сторону. Тем не менее для получения высоких выходов продуктов потребовалась детальная оптимизация условий процесса (табл. 8). Оптимизация проводилась на модельном АЦДК 1**a** и фенилацетилене **20a**.

В процессе оптимизации выявились кардинальные отличия от изученных ранее аналогичных превращений АЦДК с алкенами и реакций димеризации, которые не подходили для реакций с ацетиленами.

**Таблица 8.** Оптимизация условий реакции [4+2]-аннелирования циклопропана **1a** с фенилацетиленом **20a**




| № | Мольн. соотн. **1a** : **20a** : $GaCl_3$ | $T_2$, °C | $t_2$, мин | Выход[a], % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **22a** | **23a** |
| 1 | 1 : 3 : 1 | 40 | 30 | 0 | 70 |
| 2 | 1 : 3 : 1 | 40 | 5 | 0 | 67 |
| 3 | 1 : 6 : 1 | 40 | 30 | 0 | 85[b] |
| 4 | 1 : 3 : 1 | 0 | 30 | 0 | 71 |
| 5 | 1 : 4 : 1 | –30 | 30 | 12 | 62 |
| 6 | 1 : 2 : 1 | –70 | 30 | 40[c] | <5 |
| 7 | 1 : 4 : 1 | –70 | 30 | 67 | <5 |
| 8 | 1 : 5 : 1 | –70 | 30 | 84[b] | <5 |

[a] Выход по данным ЯМР $^1$H. [b] Выход на выделенный продукт. [c] В значительном количестве образуется димер **3a**.

В процессе оптимизации выявились кардинальные отличия от изученных ранее аналогичных превращений АЦДК с алкенами и реакций димеризации, которые не подходили для реакций с ацетиленами. Так, ацетилены оказались намного более реакционноспособные и реагировали с **1a** гораздо быстрее и при значительно более низких температурах. Более того, продукт [4+2]-аннелирования — дигидронафталин **22a** — очень легко отщеплял диметилмалонат в присутствии $GaCl_3$ даже при пониженных температурах. При этом происходит ароматизация с образованием нафталина **23a** (табл. 8). Всё это значительно затрудняло реализацию целевого процесса [4+2]-аннелирования. Однако, нам удалось превратить эти недостатки в достоинства и разработать помимо целевой еще и новую реакцию с возможностью проведения этих процессов с высокой селективностью.

Ключевым условием для легкого управления направлением протекания процесса помимо генерирования 1,2-цвиттер-иона является температура. Для селективного получения дигидронафталина **22a** необходимо проводить процесс при температурах не выше –70°С во избежание протекания последующей фрагментации продукта (схема 18). При этом следует избегать попадания следов влаги при пониженных температурах, присутствие которой сильно снижает выход целевого продукта.

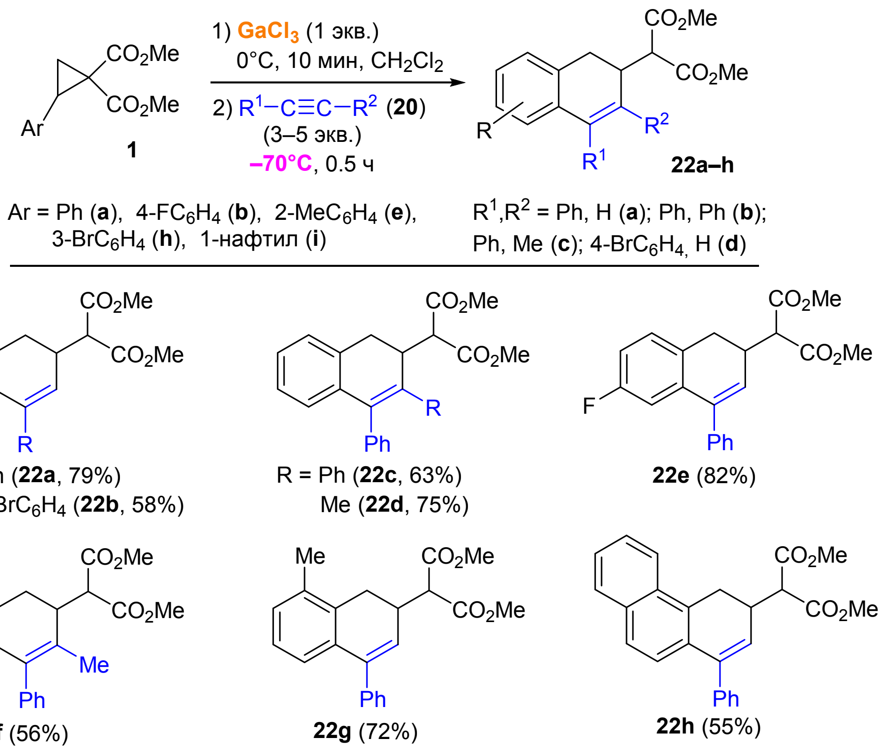



**Схема 18**

Структура тетралинов **22a–h** и их стереохимия установлена на основании спектров ЯМР $^{1}$H, $^{19}$F и $^{13}$C с применением двумерных корреляционных методов COSY, TOCSY, NOESY, HMQC/HSQC и HMBC. Кроме того, строение соединения **22c** подтверждено данными рентгено-дифракционного анализа (рис. 3).

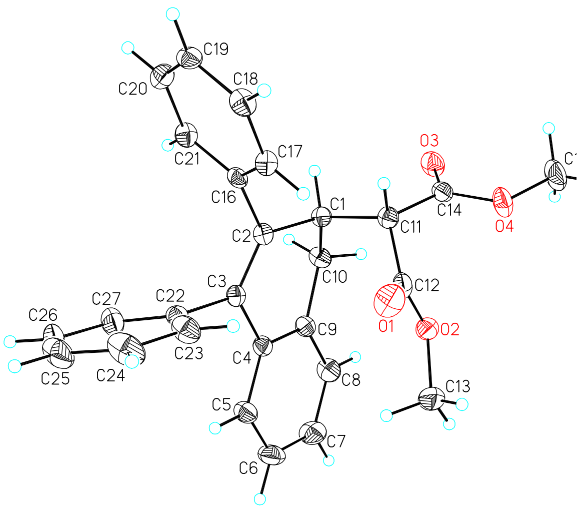


**Рис. 3**. РСА тетралина **22c** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами с вероятностью 50%.

Для селективного получения нафталина **23a** напротив желательна повышенная температура (+40°C) (схема 19).

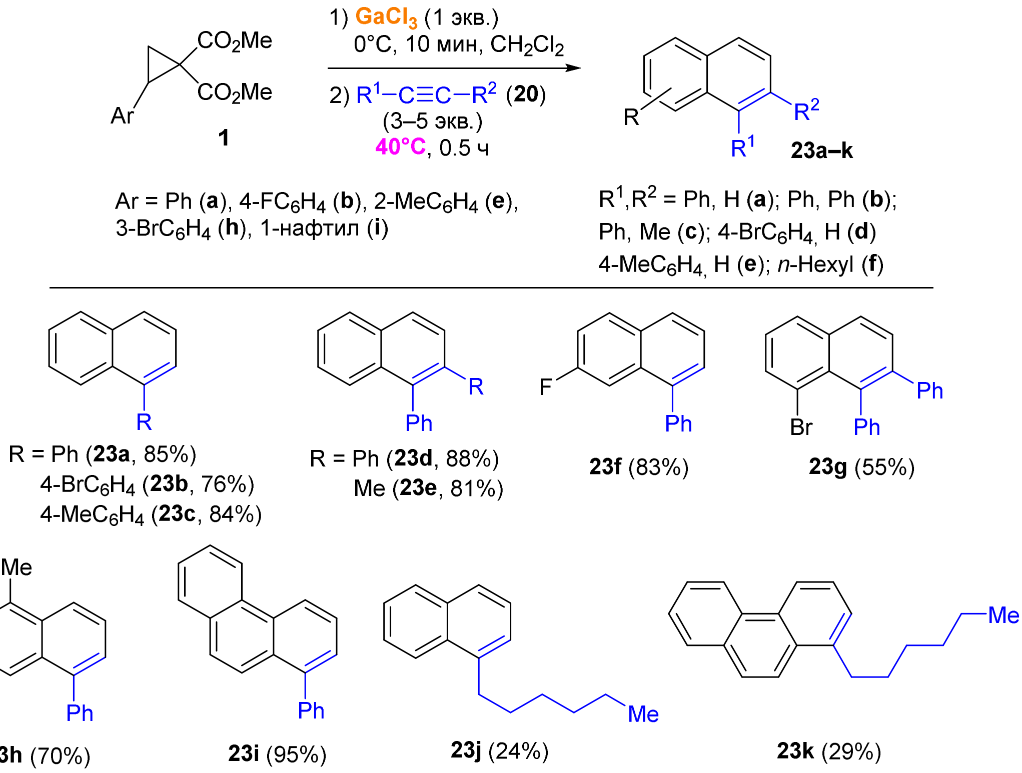



**Схема 19**

Разработанные условия для обоих процессов оказались общими и отлично работают для многих замещенных АЦДК **1** и ацетиленов **20** — как для [4+2]-аннелирования с образованием дигидронафталинов **22**, так и для реакций фрагментации с образованием нафталинов **23**. В реакцию хорошо вступают АЦДК с заместителями в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях бензольного кольца, а также арил-, диарил- и арилалкилацетилены. При этом для *мета*-арилзамещенных АЦДК и терминальных ацетиленов реакция проходит региоселективно и дает только один изомер.

Алкилацетилены также вступают в эти реакции, однако намного хуже. Так, нафталины **23j,k** получаются, однако с низкими выходами. Соответствующие дигидро-нафталины **22** выделить нам не удалось; из-за более низкой активности алкилацетиленов они фрагментируются быстрее, чем образуются. Однако, изменив условия процесса в сторону увеличения избытка АЦДК при пониженных температурах удалось перехватить один из последних дигидронафталинов, введя его в реакцию [3+2]-циклоприсоединения по двойной связи со второй молекулой циклопропана **1a**. При этом образовалось полициклическое соединение **24** в виде единственного диастереомера (схема 20).

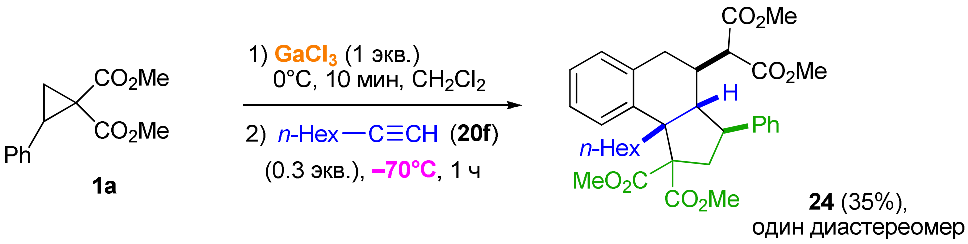



**Схема 20**

Для нафтилдикарбоксилата **1i** удалось селективно реализовать процесс сочетания двух молекул ацетилена с одной молекулой исходного циклопропана (схема 21). Основной скелет продукта **25** образуется по типу [4+2]-аннелирования с фрагментацией и последующим присоединений второй молекулы ацетилена по ароматическому кольцу.

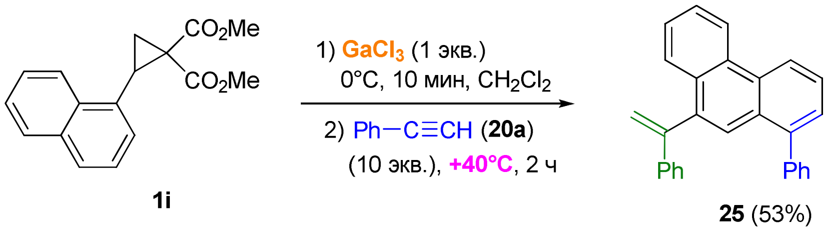



**Схема 21**

Механизм [4+2]-аннелирования арилциклопропандикарбоксилатов с непредельными соединениями аналогичен механизму кросс-циклодимеризации АЦДК и протекает через предварительное генерирование 1,2-диполярного интермедиата (схема 22).

После образования 1,2-цвиттер-иона при повышенной температуре прибавляется непредельное соединение, которое присоединяется по катионному центру 1,2-цвиттер-иона с образованием интермедиатов **III** или **III´**. При этом присоединение происходит так, что положительный заряд оказывается в бензильном положении в случае стиролов или у наиболее замещенного атома углерода в случае алкенов, что объясняет исключительную региоселективность реакции. Далее при повышенной температуре интермедиат **III** претерпевает внутримолекулярное электрофильное замещение по ароматическому кольцу с образованием конечного тетралина **19.** При пониженных температурах тетралины **19** не образуются вовсе или образуются в незначительных количествах. Вместо [4+2]-аннелирования образовавшийся 1,2-цвиттер-ион **II** постепенно генерирует 1,3-цвиттер-ион, который реагирует с алкеном, давая продукты [3+2]-циклоприсоединения и димеризации.

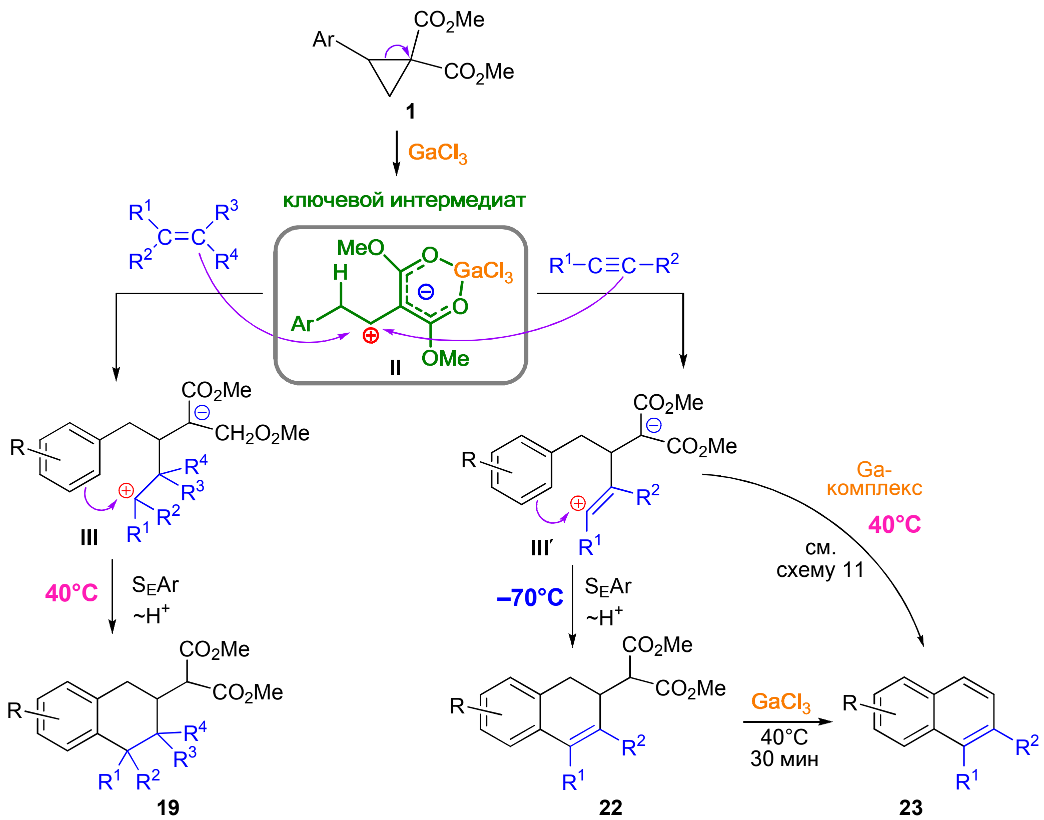



**Схема 22**

Поведение интермедиата **III´** несколько отличается от интермедиата **III**. По-видимому, наличие непредельной связи в интермедиате **III´** способствует отщеплению малонильного фрагмента по вышеописанному механизму (см. схему 11) и смещает процесс в сторону образования нафталинов **23**. Сместить реакцию в сторону внутримолекулярного электрофильного замещения по ароматическому кольцу нам удалось лишь при низких температурах.

Как отмечалось ранее (стр. 43), бис-малонилтетралины **4** при взаимодействии с $GaCl_3$ в условиях «фрагментации» не дают даже следов нафталиновых структур **12**. Однако, наличие непредельной связи в структуре **22** обеспечивает успешное протекание процесса «фрагментации» при введении дополнительного эквимольного количества трихлорида галлия и небольшом нагревании, что приводит к образованию нафталинов **23** почти с количественным выходом.

### *2.3.4. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с алкинами с образованием ациклических структур*

При использовании терминальных ацетиленов в качестве второго субстрата нами был получен совершенно неожиданный результат. Оказалось, что введение 1-алкинов в реакцию с АЦДК независимо от условий ее проведения приводит к образованию хлорсодержащих ациклических продуктов **26** (схема 23).

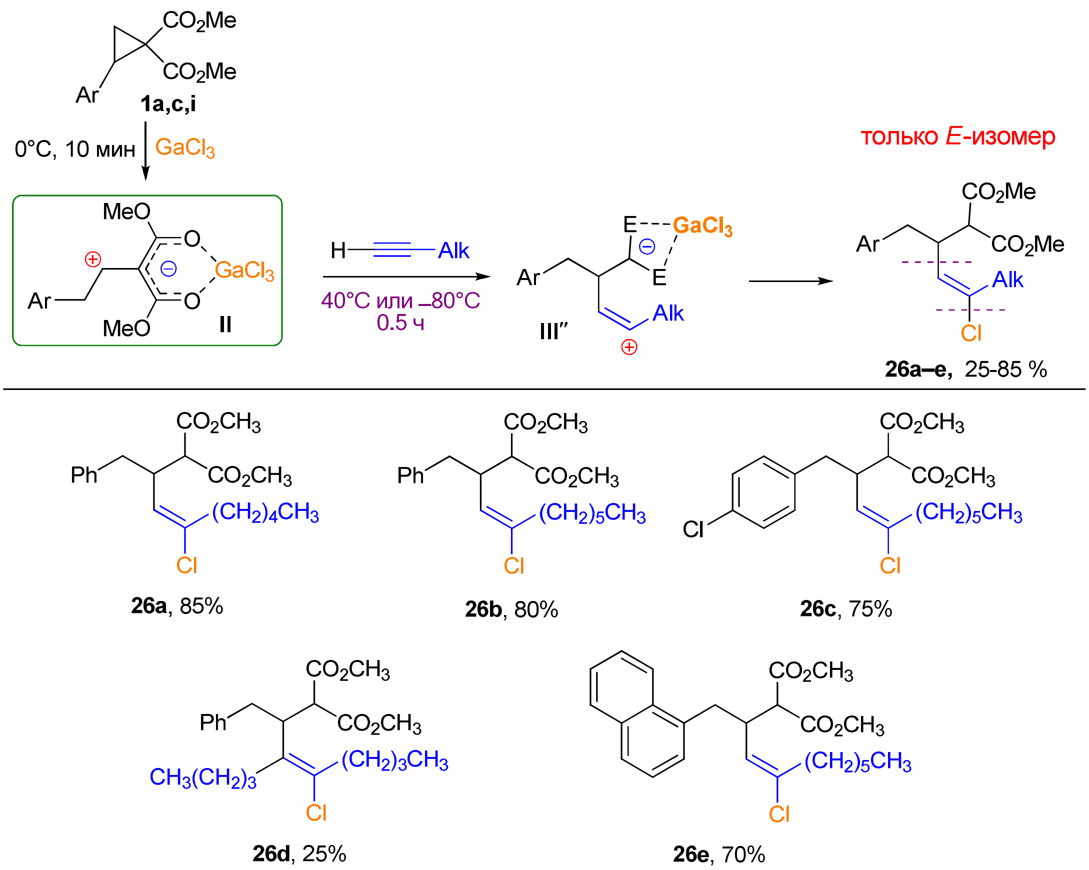
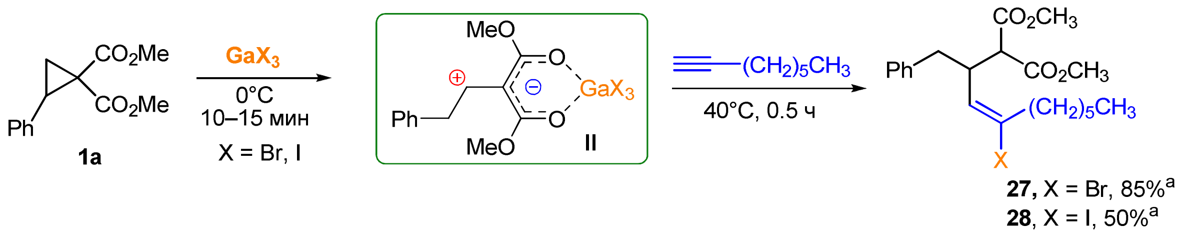



**Схема 23**

Интересно отметить, что соединения **26** образуются в виде стерически более затрудненных *E*-изомеров. По-видимому, генерируемый 1,2-цвиттер-ион **II** реагирует с алкином с образованием промежуточного винильного катиона **III´´**, который обладает довольно высокой реакционной способностью и способен моментально оторвать атом хлора из галлиевого комплекса, а образование стерически затрудненного изомера говорит, что данный процесс носит межмолекулярный характер.

Данный процесс неплохо протекает и под действием $GaBr_3$ или $GaI_3$, приводя к образованию соответствующих галогенсодержащих ациклических соединений **27** или **28** (схема 24).




[a] Выход по данным ЯМР $^1$H.

**Схема 24**

В случае терминальных арилацетиленов образование соединений **26** протекает с невысокими выходами и лишь при температуре ниже –95°C (схема 25). Видимо, наличие арильного заместителя способствует стабилизации образующего винильного катиона **III´´**, что приводит к формированию дигидронафталиновых структур **22**, образование которых резко замедляется при низкой температуре.

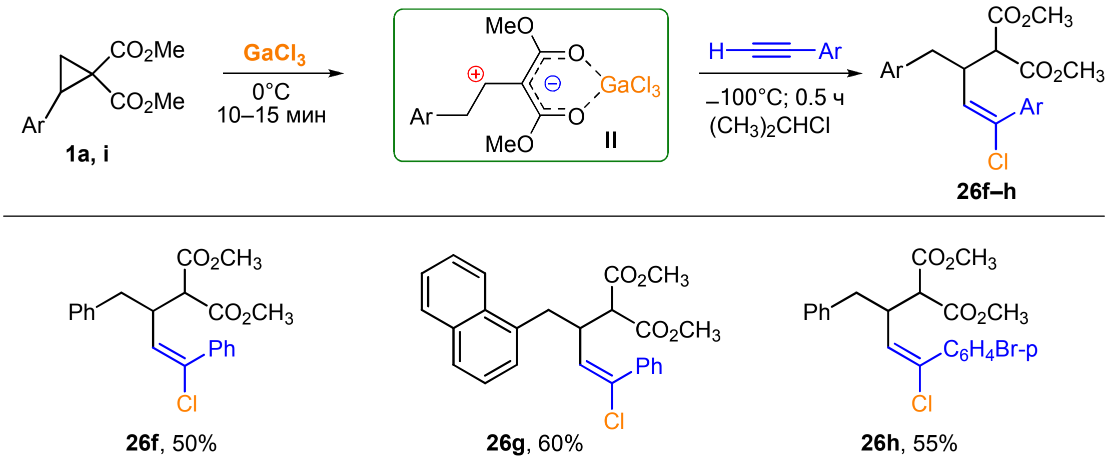



**Схема 25**

В рассматриваемых процессах на последней стадии в качестве нуклеофила выступает галоген из соответствующего галогенида галлия, а это весьма не характерно для галогенидов галлия как кислот Льюиса. Кроме того, данный способ получения галоген-содержащих структур **26–28** с хорошими выходами и в виде единственного стереоизомера безусловно является синтетически ценным, причем образующиеся продукты могут выступать в качестве удобных синтонов для получения аналогов природных соединений.

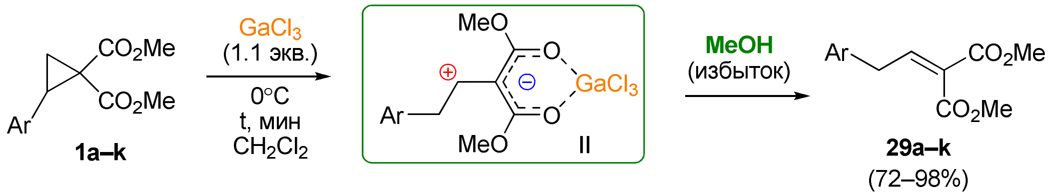
## 2.4. Изомеризация АЦДК в присутствии $GaCl_3$ в (2-арилалкилиден)малонаты

Предложенная выше стратегия позволяет не только успешно проводить реакции селективной [4+2]-кросс-циклодимеризации и [4+2]-аннелирования с непредельными субстратами, но и делает возможным осуществление под действием $GaCl_3$ нового процесса изомеризации арилциклопропандикарбоксилатов **1** в (2-арилэтилиден)малонаты **29**.

Методология изомеризации циклопропанов **1** в (2-арилэтилиден)малонаты также протекает через предварительное генерирование 1,2-диполярного галлиевого комплекса **II**, который благодаря комплексообразованию, по-существу, представляет собой резонансную форму целевого алкена **29** с разделенными зарядами. Очевидно, что простая декомплекса-ция $GaCl_3$ должна приводить к конечному продукту, однако, как оказалось, этот процесс следует проводить весьма осторожно, чтобы исключить возможность протекания различных побочных превращений. Использование различных субстратов показало, что с этой задачей успешно справляется метанол, прибавление избытка которого в реакционную смесь после генерации 1,2-цвиттер-иона гладко приводит к образованию (2-арил-этилиден)малонатов **29**.

Разработанная методология хорошо реализуется для различных АЦДК **1a–k** и позволяет получать (2-арилэтилиден)малонаты **29a–k** с высокими выходами (табл. 9). При этом наибольшие выходы достигались для фенил- (**1a**) и *орто*-замещенных арилциклопропанов **1f,i,j**. Масштабирование реакции в тех же самых условиях было успешно реализовано на примере семиграммовой загрузки циклопропана **1a**.

**Таблица 9.** Изомеризация АЦДК **1** в (2-арилэтилиден)малонаты **29a–k**.




| № | Ar | $GaCl_3$, мол.% | t, мин | Продукт | Выход (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ph **1a** | 110 | 10 | **29a** | 92 |
| 2 | 4-$FC_6H_4$ **1b** | 110 | 10 | **29b** | 76 |
| 3 | 4-$ClC_6H_4$ **1c** | 110 | 10 | **29c** | 81 |
| 4 | 4-$BrC_6H_4$ **1d** | 110 | 10 | **29d** | 77 |
| 5 | 4-$MeC_6H_4$ **1e** | 110 | 10 | **29e** | 72 |
| 6 | 2-$MeC_6H_4$ **1f** | 130 | 50 | **29f** | 86 |
| 7 | 3-$ClC_6H_4$ **1g** | 120 | 25 | **29g** | 77 |
| 8 | 3-$BrC_6H_4$ **1h** | 120 | 25 | **29h** | 80 |
| 9 | 1-нафтил **1i** | 110 | 10 | **29i** | 98 |
| 10 | 2-нафтил **1j** | 110 | 10 | **29j** | 73 |
| 11 | 2-$ClC_6H_4$ **1k** | 130 | 50 | **29k** | 94 |

Конденсированный бензонoркаран-7,7-дикарбоксилат 1n также вступает в реакцию изомеризации и дает соответствующий алкен 29n с выходом до 75% (схема 26).

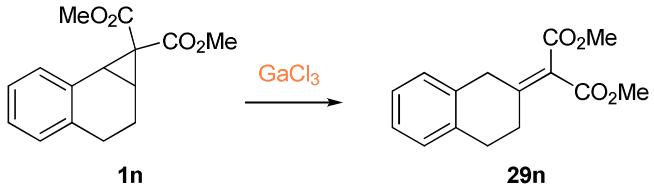



**Схема 26**

Структура (2-арилалкилиден)маланатов **29a–n** и стереохимия заместителей устанавливались на основании спектров ЯМР $^{1}$H и $^{13}$C с применением двумерных корреляционных методов COSY, TOCSY, NOESY, HMQC/HSQC и HMBC.

Хотя на первый взгляд кажется, что (2-арилэтилиден)малонаты **29** проще всего получать с помощью конденсации Кневенагеля из соответствующих замещенных фенилуксусных альдегидов, однако в действительности это не совсем так, принимая во внимание низкую доступность и дороговизну последних. В отличие от этого, циклопропандикарбоксилаты **1** в настоящее время являются достаточно доступными реагентами, синтез которых легко осуществляется из соответствующих доступных бензальдегидов по хорошо отработанной методологии путем конденсации Кневенагеля и реакции Кори-Чайковского. В свою очередь, (2-арилэтилиден)малонаты могут служить удобными источниками для синтеза других донорно-акцепторных циклопропанов, а также донорно-акцепторных циклобутанов и осуществления их последующих трансформаций, а также использоваться в полных синтезах ряда природных соединений, таких как, хинокинина и хипоксилерона, обладающих антивирусной и противогрибковой активностью.

## 2.5. Химическая модификация дигидронафтилмалонатов 22

Для демонстрации возможностей использования полученных соединений на примере дигидронафтилмалонатов была проведена модификация имеющихся в структуре функциональных групп и кратных связей.

Наличие малонильного фрагмента в соединении **22a** позволяет провести ряд простых химических трансформаций и, тем самым, легко переходить к другим классам органических соединений. Так, сложноэфирные группы при взаимодействии с алюмогидридом лития легко восстанавливаются с образованием 1,3-диола **30** с выходом 70% (схема 27). Помимо этого, малонильный фрагмент можно подвергнуть монодекарбоксилированию, а оставшуюся карбоксилатную группу в эфире **31** гидролизовать и получить кислоту **32**, выход которой близок к количественному.

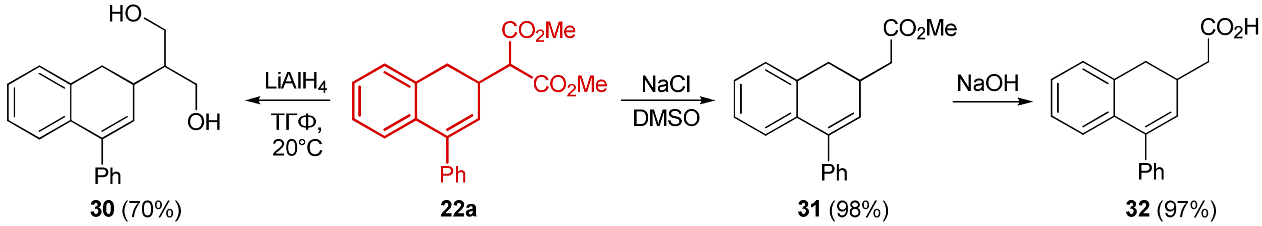



**Схема 27**

Как отмечалось выше, прибавление эквимольного количества $GaCl_3$ к дигидронафталину **22a** при небольшом нагревании приводит к отщеплению малонильного фрагмента с образованием замещенного нафталина **23a**. При использовании DDQ в качестве окислителя дигидронафталиновый фрагмент легко превращается в нафталиновый с сохранением малонильного фрагмента (схема 28).

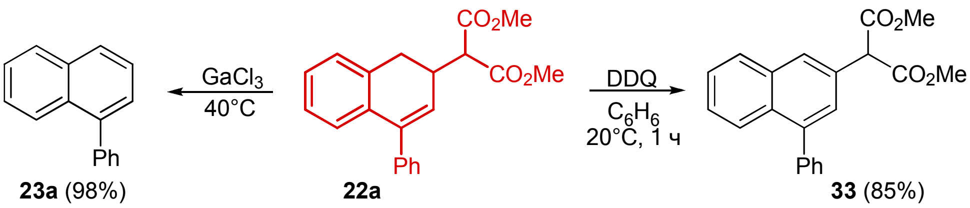



**Схема 28**

Прибавление циклопропана **1a** в качестве второго субстрата к дигидронафталину **22a** в присутствии эквимольного количества $GaCl_3$ при повышенных температурах приводит к образованию соединения **34** (схема 29). В данном случае под действием кислоты Льюиса происходит раскрытие циклопропанового кольца в **1a** с образованием 1,3-цвиттер-иона, который реагирует с дигидронафталином **22a** путем электрофильного замещения водорода при двойной связи.

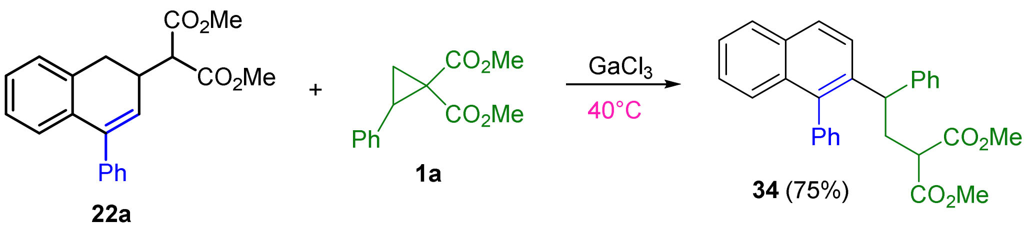



**Схема 29**

Таким образом, мы продемонстрировали возможность трансформации дигидронафталинового скелета **22a** путем простых химических трансформаций, в ходе которых были получены структуры, относящиеся к различным классам органических соединений. Последние, в свою очередь, могут служить в качестве удобных синтонов в полных синтезах природных и биологически активных соединений. Так, арилтетралиновый и дигидронафталиновый фрагменты содержатся в структурах ряда соединений, выделенных из различных природных источников, и проявляют широкий спектр биологической активности [166-170], в том числе противораковой активности [170] (рис. 4).

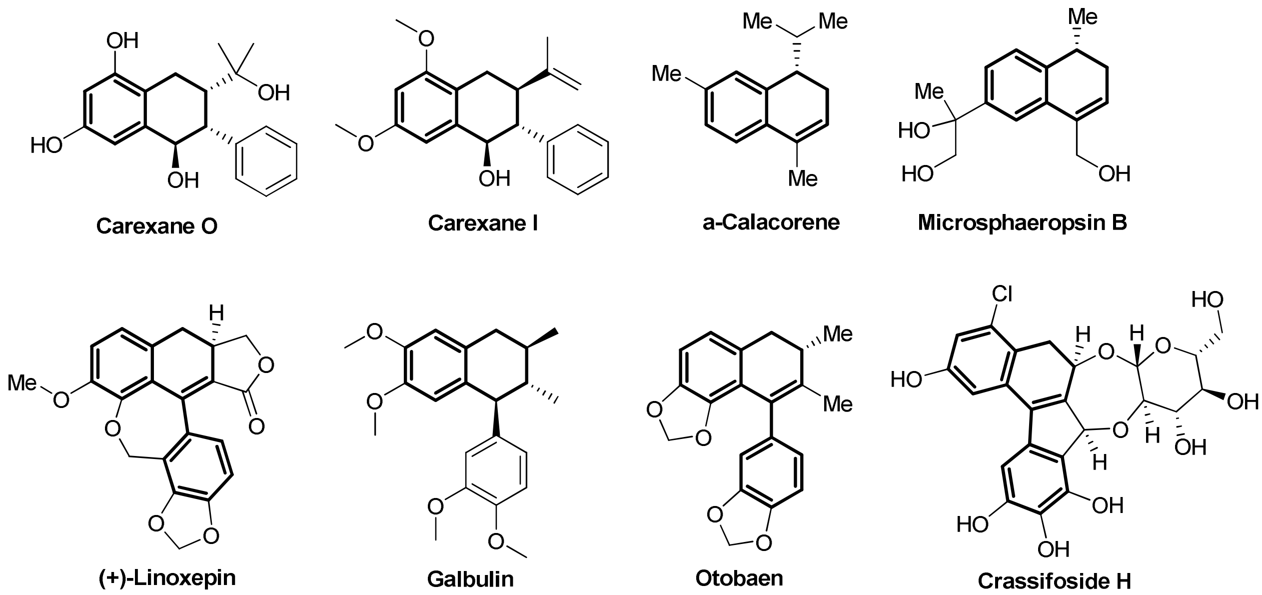



**Рис. 4.** Примеры природных соединений, содержащих арилтетралиновый или дигидронафталиновый фрагменты

## 2.6. Заключение

В результате проведенных исследований нами обнаружена и изучена новая реакционная способность диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК). Оказалось, что под действием безводного трихлорида галлия в качестве кислоты Льюиса АЦДК могут выступать в качестве источника 1,2-цвиттер-ионного интермедиата, который в отсутствии внешнего субстрата реагирует с его изомерной формой — координационно связанным стирилмалонатом, приводя к образованию продуктов формальной димеризации исходного арилциклопропандикарбоксилата. Варьируя условия реакции и количество $GaCl_3$ оказывается возможным управлять направлением димеризации и получать различные структуры. Помимо этого, для контроля направления процесса [4+2]-аннелирования АЦДК нами была разработана новая эффективная стратегия, заключающаяся в предварительном генерировании 1,2-диполярного интермедиата и последующее введение в реакцию второй молекулы циклопропана или другого непредельного субстрата. Кроме того, найдены условия, при которых оказывается возможным проводить процессы, сопровождающиеся элиминированием малонатного фрагмента. Изученные процессы являются синтетически ценными и позволяют из простых и доступных субстратов в одну стадию конструировать полизамещенные тетралины или дигидронафталины с исключительно высокой регио- и диастереоселективностью. Наличие различных функциональных групп в тетралиновом скелете позволяет вовлекать последние в различные химические превращения, тем самым выводя их на природные и биологически активные соединения. Основные результаты работы приведены на схеме 30.

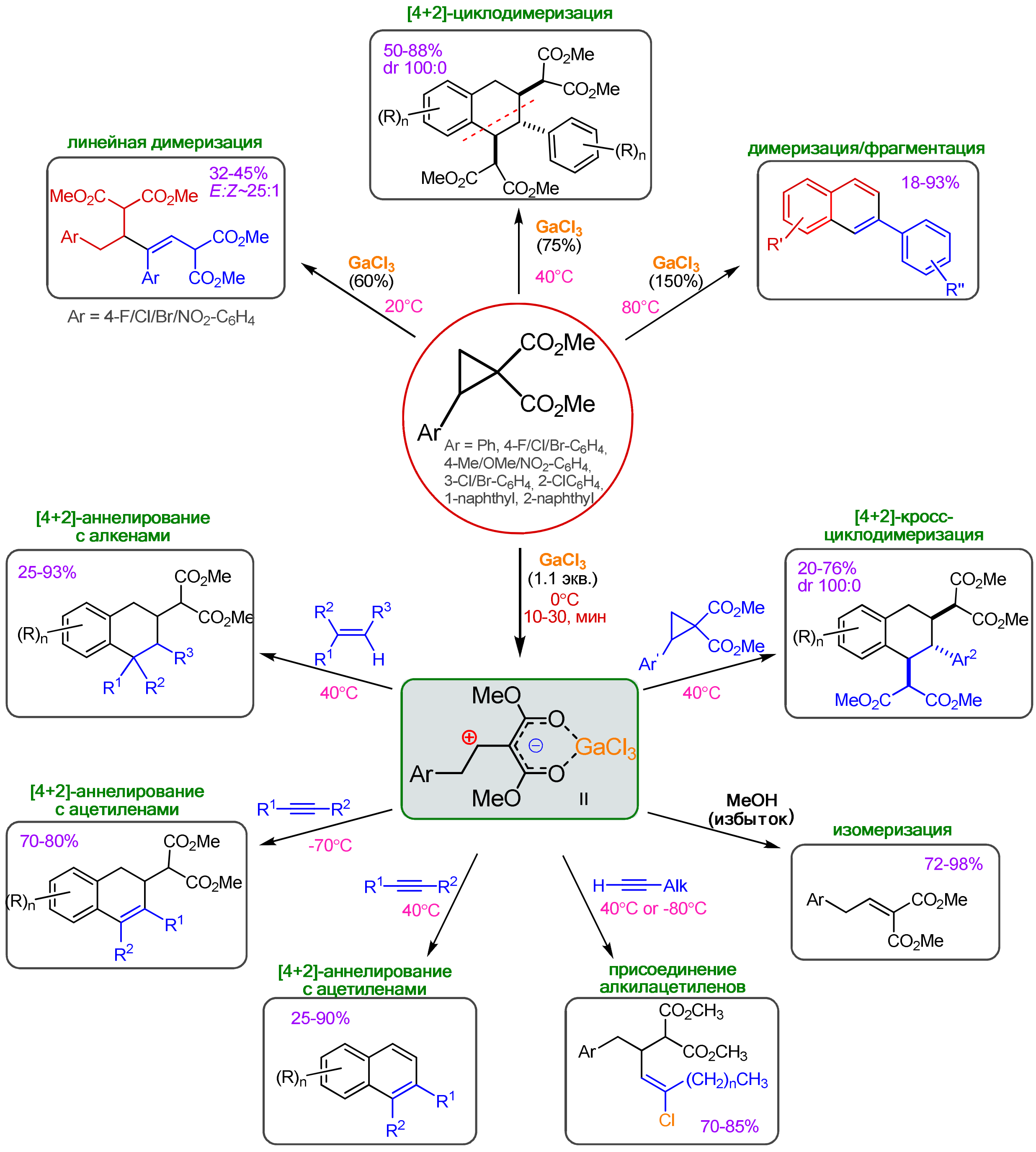



**Схема 30**

# 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker AMX-400» (400.1 МГц для $^{1}$H и 100.6 МГц для $^{13}$C) и «Bruker AVANCE II 300» (300 МГц для $^{1}$H, 75.5 МГц для $^{13}$C и 282.4 МГц для $^{19}$F) для растворов в $CDCl_3$. Химические сдвиги приведены в шкале $\delta$: в спектрах ЯМР $^{1}$H относительно сигнала $Me_4Si$ ($\delta$ = 0.0 м.д.), в спектрах ЯМР $^{13}$C относительно сигнала хлороформа ($\delta$ = 77.1 м.д.) и в спектрах ЯМР $^{19}$F относительно сигнала $CCl_3F$ ($\delta$ = 0.0 м.д.). Мультиплетность сигналов обозначается как с (синглет), уш.с (уширенный синглет), д (дублет), дд (дублет дублетов), т (триплет), кв (квартет), м (мультиплет). Значения констант спин-спинового взаимодествия *J* приведены в герцах (Гц). Отнесение сигналов $^{1}$H и $^{13}$C и установление изомерного состава образующихся соединений проводили с помощью гомо- и гетероядерных одно- и двумерных корреляционных спектров 1D DEPT-135, 2D COSY, NOESY, HSQC и HMBC.

ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker “Alpha-T” для 0.5–2%-ных растворов в $CHCl_3$. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (ЭУ, энергия ионизации 70 эВ, прямой ввод пробы). ГХ/МС анализ проводили на хроматографе Trace GC Ultra с Finnigan MAT DSQ II масс-детектором (ЭУ, 70 эВ, 200°C). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электрораспылением (ESI). Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа ИОХ РАН на приборе Perkin-Elmer Series II 2400 CHN Analyzer. Рентгеноструктурный исследования выполнены на дифрактометре «Bruker 1K SMART APEX II CCD» (MoKα-излучение) при 120 K. Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP10 и не корректировали.

Препаративная тонкослойная хроматография выполнялась на алюминиевых пластинках Silufol фирмы Merck с нанесенным силикагелем и $F_{254}$ индикатором. Визуализация ТСХ выполнялась с помощью УФ (254 нм) излучения. Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (0.040–0.063 мм) фирмы «Merck» при соотношении вещество : сорбент, равном ~ 1 : 50.

Все использованные растворители и реагенты являются коммерчески доступными. Реагенты, приобретенные из коммерческих источников Sigma Aldrich, Acros, Merck, и растворители квалификации «хч» (>99.5%) использовались без дополнительной очистки. В остальных случаях исходные реагенты и растворители очищали и высушивали в соответствии со стандартными методиками [171]. В работе использовали запаянный в ампуле безводный $GaCl_3$ фирмы «Sigma Aldrich». Все операции с $GaCl_3$ проводили в атмосфере сухого аргона. Дихлорметан для работы с $GaCl_3$ сначала выдерживали над гранулированным NaOH, а затем перегоняли над $P_2O_5$ в атмосфере сухого аргона.

### 3.1. Общая методика синтеза исходных диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов 1a–n

Диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикрбоксилаты 1a–n получали по известной двухстадийной методике, включающей последовательность реакций Кневенагеля и Кори-Чайковского из соответствующих ароматических альдегидов и малонового эфира [113, 165].

***Реакция Кневенагеля***

Раствор ароматического альдегида (0.1 моль), диметилмалоната (13.2 г, 0.1 моль), пиперидина (0.85 г, 0.01 моль) и уксусной кислоты (1.2 г, 0.02 моль) в 40 мл бензола кипятят с насадкой Дина-Старка в течение 3–6 ч до прекращения выделения воды. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, промывают HCl (5% водн., 3×20 мл) и $NaHCO_3$ (5% водн., 3×20 мл). Органический слой сушат над $MgSO_4$ и растворитель удаляют в вакууме. Получают арилиденмалонаты в виде слегка окрашенных масел с практически количественными выходами, которые не нуждаются в дополнительной очистке перед следующей стадией. Спектральные данные продуктов соответствуют описанным в литературе [118, 154, 156, 172, 173].

***Циклопропанирование по Кори-Чайковскому***

К суспензии NaH (0.39 г, 16.1 ммоль) в сухом ДМСО (15 мл) при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляют триметилсульфоксоний иодид (3.60 г, 15.4 ммоль). Смесь перемешивают 20-30 мин. до прекращения выделения водорода, а затем добавляют раствор арилиденмалоната (14 ммоль) в сухом ДМСО (6 мл). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3–4 ч. и вылилвают в смесь $H_2O$–лед (50 г), и экстрагируют диэтиловым эфиром. Органический слой промывают несколько раз насыщенным раствором NaCl, высушивают над $MgSO_4$ и растворитель удаляют в вакууме. Полученные циклопропаны дополнительно очищают с помощью перегонки в вакууме. Температуры плавления и спектральные данные соединений **1 a-n** соответствуют описанным в литературе [118, 154, 156, 172, 173].

## 3.2. Димеризация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием замещенных циклических структур в присутствии безводного $GaCl_3$

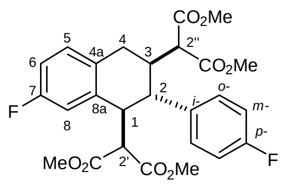
***Общая методика димеризации циклопропана 1a***

К раствору циклопропана **1a** (0.7–0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (4.5–5 мл) в атмосфере аргона в один прием прибавили твердый $GaCl_3$ (20–100 мол.%, см. табл. 1) при температуре указанной в табл. 1 и перемешивали в течение 30 мин. Затем к реакционной смеси прибавили 5%-ный водн. раствор HCl до pH 3 и экстрагировали $CH_2Cl_2$ (3×10 мл). Органический слой сушили безв. $MgSO_4$ и растворитель удаляли в вакууме. Полученную смесь соединений разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол–EtOAc, 50:1 → 10:1) и дополнительно очищали на пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 5:1). Выходы продуктов указаны в таблице 1.

***Общая методика синтеза тетралинов 4b,f-h,k***

К раствору циклопропана **1b,f-h,k** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (4.5–5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (60–100 мол.%, см. табл. 2) в один прием при 40°C и смесь перемешивают при той же температуре в течение 30 мин. После стандартной обработки из остатка выделяют тетралин **4b,f-h,k** (элюент: бензол–EtOAc, 50:1 → 10:1), и дополнительно очищают на пластинках Silufol (элюент: гексан–ацетон, 5:1). Тетралины **4a–k** получаются в виде единственного диастереомера.

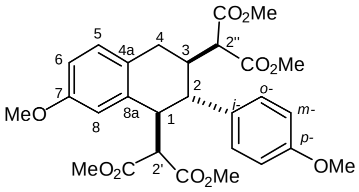
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-фтор-2-(4-фторфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (4b)**




Соединение **4b** получено из циклопропана **1b** (200 мг, 0.79 ммоль) и $GaCl_3$ (84 мг, 0.47 ммоль) с выходом 87 мг (44%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.46 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.9, 10.6, 4.4 и 4.3), 2.86 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 4.4), 2.92 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 12.9), 3.29 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 4.3), 3.33 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 10.6 и 3.6), 3.34 и 3.73 (оба с, 2×3H, 2OMe при C(2´)), 3.61 и 3.69 (оба с, 2×3H, 2OMe при C(2´´)), 3.74 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.89 (м, 2H, H(6) и H(8)), 6.96 (м, 2H, 2 *m*-CH, $^3J_{HF}$ = 8.9), 7.05 (м, 2H, 2 *o*-CH, $^4J_{HF}$ = 5.6), 7.12 (дд, 1H, H(5), $^3J$ = 8.0, $^4J_{HF}$ = 5.5). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.4 ($CH_2$(4)), 43.3 (CH(3)), 46.0 (CH(2)), 47.5 (CH(1)), 52.2 и 52.4 (2OMe при C(2´)), 52.5 и 52.7 (2OMe при C(2´´)), 53.5 (CH(2´´)), 56.7 (CH(2´)), 114.2 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.2), 115.5 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.0), 115.7 (д, 2 *m*-CH, $^2J_{CF}$ = 21.0), 129.92 (д, CH(5), $^3J_{CF}$ = 7.0), 129.99 (д, 2 *o*-CH, $^3J_{CF}$ = 7.6), 134.3 (д, C(4a), $^4J_{CF}$ = 2.8), 137.4 (д, C(8a), $^3J_{CF}$ = 7.2), 140.2 (д, *i*-C, $^4J_{CF}$ = 3.2), 161.6 (д, C(7)F, $^1J_{CF}$ = 244.3), 162.0 (д, *p*-CF, $^1J_{CF}$ = 245.8), 168.0 (COO при C(2´)), 168.6 и 168.7 (COO при C(2´), и COO при C(2´´)), 169.1 (COO при C(2´´)). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –116.8 (ддд, 1F, F(7), $^3J_{HF}$ = 8.7 и 8.7,

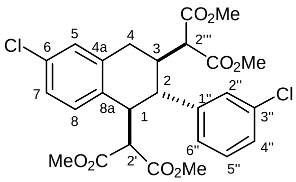
$^4J_{HF}$ = 5.5), –116.2 (дт, 1F, *p*-CF, $^3J_{HF}$ = 8.9, $^4J_{HF}$ = 5.6). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3021, 2955, 2921, уш. 1734 (C=O), 1650, 1605, 1510, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 504 (1, $[M]^+$), 473 (1, $[M–OCH_3]^+$), 441 (1), 412 (1), 372 (3), 312 (3), 281 (2), 253 (9), 240 (100), 220 (6), 133 (31), 109 (14), 100 (8), 69 (12), 59 (38). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}F_2O_8$: $[M+Na]^+$, 527.1488. Найдено: *m/z* 527.1481.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-метокси-2-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (4f)**



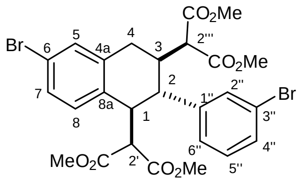
Соединение **4f** получено из циклопропана **1f** (200 мг, 0.76 ммоль) и $GaCl_3$ (100 мг, 0.57 ммоль) при 20°C и идентифицировано на основании спектра ЯМР $^1$H (выход ~5%) по характерному сигналу в спектре ЯМР $^1$H (2.48 (м, 1H, H(3))). Остальные сигналы перекрываются сигналами основных продуктов реакции.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-хлор-2-(3-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (4g)**



Соединение **4g** получено из циклопропана **1g** (200 мг, 0.74 ммоль) и $GaCl_3$ (131 мг, 0.74 ммоль) с выходом 158 мг (79%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.47 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.5, 10.6, 4.0 и 3.8), 2.85 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 3.8), 3.02 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 12.5), 3.30 (д, 1H, H(2´´´), $^3J$ = 4.0), 3.34, 3.64, 3.713 и 3.718 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.35 (м, 1H, H(2)), 3.74 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 6.8), 3.77 (м, 1H, H(1)), 6.96 (м, 1H, H(6´´)), 7.07 (уш. с, 1H, H(2´´)), 7.09 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3), 7.16 (д, 1H, H(7), $^3J$ = 8.3), 7.18 (уш. с, 1H, H(5)), 7.20 и 7.21 (все м, 2×1H, H(4´´) и H(5´´)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.7 ($CH_2$(4)), 42.8 (CH(3)), 46.5 (CH(2)), 46.7 (CH(1)), 52.2, 52.4, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.3 (CH(2´´´)), 56.8 (CH(2´)), 126.4 (CH(6´´)), 126.9 (CH(7)), 127.4 (CH(4´´) или CH(5´´)), 128.5 (CH(5)), 128.6 (CH(2´´)), 130.1 (2C; CH(8), и CH(4´´) или CH(6´´)), 132.9 (C(6)Cl), 133.8 (C(8a)), 134.5 (C(3´´)Cl), 140.5 (C(4a)), 146.5 (C(1´´)), 167.9, 168.4, 168.6 и 168.9 (4COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2955, 2925, уш. 1734 (C=O), 1644, 1596, 1574, 1516, 1478, 1436 см$^{-1}$.MS (*m/z*, %): 536 (1, $[M]^+$), 505 (1, $[M–OCH_3]^+$), 405 (2), 345 (3), 313 (3), 285 (5), 272 (100), 249 (8), 238 (12), 215 (11), 202 (11), 149 (12), 133 (37), 115 (18), 100 (17), 69 (20), 59 (59). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Cl_2O_8$: $[M+Na]^+$, 559.0897. Найдено: *m/z* 559.0893.

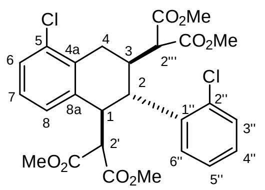
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-бром-2-(3-бромфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (4h)**



Соединение **4h** получено из циклопропана **1h** (200 мг, 0.64 ммоль) и $GaCl_3$ (113 мг, 0.64 ммоль) с выходом 164 мг (82%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.46 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.5, 10.5, 4.0 и 3.9), 2.84 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 3.9), 3.01 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 12.5), 3.29 (д, 1H, H(2´´´), $^3J$ = 4.0), 3.34 (м, 1H, H(2)), 3.34, 3.64, 3.71 и 3.72 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.75 (м, 2H, H(2´) и H(1)), 7.00 (ддд, 1H, H(6´´), $^3J$ = 7.7, $^4J$

= 1.7 и 1.0), 7.03 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3), 7.15 (дд, 1H, H(5´´), $^3J$ = 7.9 и 7.7), 7.23 (дд, 1H, H(2´´), $^4J$ = 1.8 и 1.7), 7.30 (ддд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.9 и 0.6), 7.33 (д, 1H, H(5), $^4J$ = 1.9), 7.36 (ддд, 1H, H(4´´), $^3J$ = 7.9, $^4J$ = 1.9 и 1.0). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.6 ($CH_2$(4)), 42.8 (CH(3)), 46.4 (CH(2)), 46.7 (CH(1)), 52.2, 52.4, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.3 (CH(2´´´)), 56.7 (CH(2´)), 121.1 (C(6)Br), 122.7 (C(3´´)Br), 126.8 (CH(6´´)), 129.8 (CH(7)), 130.39 (CH(4´´)), 130.41 (CH(5´´)), 130.43 (CH(8)), 131.4 (CH(5)), 131.5 (CH(2´´)), 134.3 (C(8a)), 140.8 (C(4a)), 146.7 (C(1´´)), 167.9, 168.4, 168.5 и 168.9 (4COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2955, 2921, уш. 1734 (C=O), 1649, 1594, 1569, 1519, 1477, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 495 (3), 435 (2), 362 (45), 312 (2), 295 (4), 282 (15), 215 (28), 202 (27), 169 (9), 145 (14), 133 (39), 115 (40), 101 (19), 69 (27), 59 (100). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Br_2O_8$: $[M+Na]^+$, 646.9887. Найдено: *m/z* 646.9870.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-5-хлор-2-(2-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (4k)**



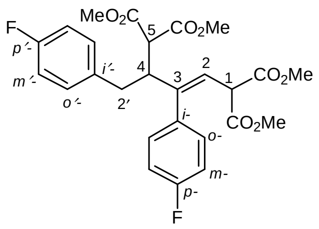

Соединение **4k** получено из циклопропана **1k** (200 мг, 0.74 ммоль) и $GaCl_3$ (131 мг, 0.74 ммоль) с выходом 175 мг (88%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.44 (м, 1H, H(3)), 3.01 (м, 1H, *анти*-H(4)), 3.26, 3.55, 3.65 и 3.69 (все уш. с, 4×3H, 4OMe), 3.33 (м, 1H, *син*-H(4)), 3.44 (м, 1H, H(2´´´)), 3.79 (м, 1H, H(2´)), 3.81 (м, 1H, H(1)), 3.85 (м, 1H, H(2)), 6.85–7.35 (м, 7H, 2Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 28.0 (уш. с, $CH_2$(4)), 44.1 (уш. с, CH(3)), 42.5 (уш. с, CH(2)), 48.2 (уш. с, CH(1)), 52.1, 52.4, 52.6 и 52.8 (4OMe), 53.3 (CH(2´´´)), 57.1 (уш. с, CH(2´)), 127.2, 127.5, 128.0, 128.3, 128.7, 129.2 и 129.6 (все уш. с, 7CH, 2Ar), 133.4, 133.9, 134.2, 136.6 и 138.0 (все уш. с, 5C, 2Ar), 167.8, 168.5, 168.6 и 169.1 (4COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3054, 2987, 2954, уш. 1734 (C=O), 1601, 1551, 1495, 1436, 1422 см$^{-1}$. HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Cl_2O_8$: $[M+Na]^+$, 559.0897. Найдено: *m/z* 559.0890.

## 3.3. Димеризация диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием замещенных ациклических структур в присутствии безводного $GaCl_3$

***Общая методика получения ациклических димеров 7b–d***

К раствору циклопропана **1b–d** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (4.5–5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (60 мол.%) в один прием при 20°C и смесь перемешивают при той же температуре в течение 2 ч. После стандартной обработки остаток делят с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол → бензол–EtOAc, 5:1) с выделением димеров **7b–d**, **3b–d** и **4b–d**. Соединения **7b–d** дополнительно очищают на хроматографических пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 5:1 или бензол–EtOAc, 10:1). Спектральные данные соединений **3b–d,h** соответствуют описанным в литературе [159].

**Тетраметил 4-(4-фторбензил)-3-(4-фторфенил)пент-2-ен-1,1,5,5-тетракарбоксилат (7b)**



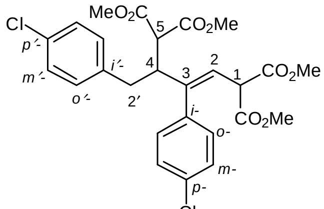
Соединение **7b** получено из циклопропана **1b** (150 мг, 0.59 ммоль) и $GaCl_3$ (62 мг, 0.35 ммоль) с выходом 48 мг (32%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~25:1. Бесцветное масло.

ИК ($CHCl_3$) *ν* 3027, 2955, 2921, 2848, 2434, 2401, уш. 1735 (C=O), 1606, 1511, 1437 см$^{-1}$. HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}F_2O_8$: $[M+H]^+$, 505.1669; $[M+Na]^+$, 527.1488. Найдено: *m/z* 505.1681, 527.1494.

***Z*-7b**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.70 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.4), 2.85 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 4.3), 3.53 (ддд, 1H, H(4), $^3J$ = 9.5, 9.4 и 4.3), 3.65 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 9.5), 3.64, 3.68, 3.69 и 3.72 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.87 (д, 1H, H(1), $^3J$ = 10.3), 5.66 (д, 1H, H(2), $^3J$ = 10.3), 6.86–7.11 (м, 8H, 2Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 36.6 ($CH_2$(5)), 47.5 (CH(4)), 52.0 (CH(1)), 52.72 (OMe), 52.76 (3OMe), 55.7 (CH(2´)), 122.0 (CH(2)), 115.0 (д, 2 *m*-CH, $^2J_{CF}$ = 21.3), 115.4 (д, 2 *m*-CH, $^2J_{CF}$ = 20.5), 130.6 (д, 2 *o*-CH, $^3J_{CF}$ = 8.0), 131.1 (д, 2 *o*-CH, $^3J_{CF}$ = 7.8), 134.1 (д, *i*-C, $^4J_{CF}$ = 3.1), 134.4 (д, *i*-C, $^4J_{CF}$ = 3.3), 144.5 (C(3)), 161.67 (д, *p*-CF, $^1J_{CF}$ = 244.7), 161.73 (д, *p*-CF, $^1J_{CF}$ = 245.0), 168.1, 168.2, 168.3 и 168.4 (4COO). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –117.6 (тт, 1F, $^3J_{HF}$ = 9.0, $^4J_{HF}$ = 5.1), –114.7 (тт, 1F, $^3J_{HF}$ = 9.1, $^4J_{HF}$ = 5.2).

***E*-7b**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 4.42 (д, 1H, H(1), $^3J$ = 10.6), 5.76 (д, 1H, H(2), $^3J$ = 10.6), остальные сигналы перекрываются сигналами основного изомера.

**Тетраметил 4-(4-хлорбензил)-3-(4-хлорфенил)пент-2-ен-1,1,5,5-тетракарбоксилат (7c)**

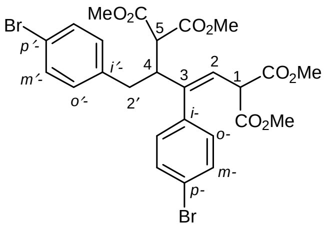


Соединение **7c** получено из циклопропана **1c** (161 мг, 0.59 ммоль) и $GaCl_3$ (62 мг, 0.35 ммоль) с выходом 59 мг (37%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~20:1. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2956, 2924, 2852, 2401, уш. 1737 (C=O), 1659, 1519, 1476, 1423 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 505 (1) $[M–OMe]^+$, 473 (1), 441 (1), 404 (26), 373 (2), 345 (8), 313 (3), 272 (62), 237 (14), 205 (17), 167 (11), 149 (76), 125 (100), 115 (31), 100 (26), 89 (30), 69 (38), 59 (98), 43 (53). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Cl_2O_8$: $[M+H]^+$, 537.1077; $[M+Na]^+$, 559.0897. Найдено: *m/z* 537.1053, 559.0886.

***Z*-7c**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.70 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 9.3), 2.85 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 4.2), 3.53 (ддд, 1H, H(4), $^3J$ = 9.5, 9.3 и 4.2), 3.64 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 9.5), 3.65, 3.69, 3.70 и 3.73 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.86 (д, 1H, H(1), $^3J$ = 10.4), 5.66 (д, 1H, H(2), $^3J$ = 10.4), 6.90–6.94 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(3)), 7.05–7.09 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(5)), 7.19–7.23 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(5)), 7.25–7.29 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(3)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 36.5 ($CH_2$(5)), 48.2 (CH(4)), 52.0 (CH(1)), 52.77 (OMe), 52.80 (3OMe), 55.6 (CH(2´)), 122.3 (CH(2)), 128.4 (2 *m*-CH, Ar апри C(5)), 128.7 (2 *m*-CH, Ar при C(3)), 130.2 (2 *o*-CH, Ar при C(3)), 131.0 (2 *o*-CH, Ar при C(5)), 132.3 (*p*-CCl, Ar при C(5)), 134.1 (*p*-CCl, Ar при C(3)), 136.76 (*i*-C, Ar при C(3)), 136.84 (*i*-C, Ar при C(5)), 144.2 (C(3)), 168.0, 168.1, 168.3 и 168.4 (4COO).

***E*-7c**: ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.54 (дд, 1H, H(5a), $^{2}J$ = 14.0, $^{3}J$ = 10.3), 2.76 (дд, 1H, H(5b), $^{2}J$ = 14.0, $^{3}J$ = 4.3), 3.63, 3.66, 3.72 и 3.75 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.87–3.97 (м, 1H, H(4)), 4.41 (д, 1H, H(1), $^{3}J$ = 10.8), 5.78 (д, 1H, H(2), $^{3}J$ = 10.8), 6.98–7.30 (м, 8H, 2Ar), сигналы H(2´) перекрываются с сигналами основного изомера. ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 35.0 ($CH_2$(5)), 51.0, 52.2, 52.5, 52.7, 52.8 и 52.9 (CH(1), CH(4) и 4OMe), 55.9 (CH(2´)), 128.4, 128.5, 128.6 (2×2 *m*-CH, 2Ar, и CH(2)), 130.6 и 130.9 (2×2 *o*-CH, 2Ar), все сигналы четвертичных углеродов невидны из-за низкой интенсивности.

**Тетраметил 4-(4-бромбензил)-3-(4-бромфенил)пент-2-ен-1,1,5,5-тетракарбоксилат (7d)**

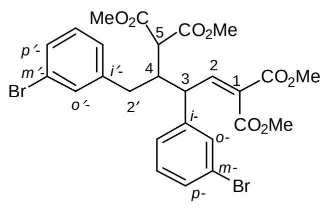



Соединение **7d** получено из циклопропана **1d** (188 мг, 0.60 ммоль) и $GaCl_3$ (62 мг, 0.35 ммоль) с выходом 84 мг (45%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~30:1. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3019, 2976, 2956, 2897, 2850, уш. 1735 (C=O), 1589, 1513, 1487, 1436, 1392, 1297 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 494 (24), 463 (1), 435 (5), 375 (6), 362 (39), 323 (10), 295 (4), 277 (4), 265 (5), 249 (4), 215 (20), 169 (66), 139 (18), 115 (19), 90 (44), 59 (100). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Br_2O_8$: $[M+Na]^+$, 646.9887. Найдено: *m/z* 646.9882.

***Z*-7d**: ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.69 (дд, 1H, H(5a), $^{2}J$ = 14.1, $^{3}J$ = 9.3), 2.84 (дд, 1H, H(5b), $^{2}J$ = 14.1, $^{3}J$ = 4.1), 3.52 (ддд, 1H, H(4), $^{3}J$ = 9.6, 9.3 и 4.1), 3.64 (д, 1H, H(2´), $^{3}J$ = 9.6), 3.65, 3.69, 3.70 и 3.73 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.85 (д, 1H, H(1), $^{3}J$ = 10.4), 5.67 (д, 1H, H(2), $^{3}J$ = 10.4), 6.82–6.88 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(3)), 6.99–7.05 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(5)), 7.34–7.39 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(5)), 7.40–7.45 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(3)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 36.6 ($CH_2$(5)), 48.0 (CH(4)), 52.0 (CH(1)), 52.78 (OMe), 52.81 (3OMe), 55.6 (CH(2´)), 120.4 (*p*-CBr, Ar при C(5)), 122.3 (*p*-CBr, Ar при C(3)), 122.4 (CH(2)), 130.5 (2 *o*-CH, Ar при C(3)), 131.3 (2 *m*-CH, Ar при C(5)), 131.4 (2 *o*-CH, Ar при C(5)), 131.7 (2 *m*-CH, Ar при C(3)), 137.2 (*i*-C, Ar при C(3)), 137.3 (*i*-C, Ar при C(5)), 144.2 (C(3)), 168.0, 168.1, 168.3 и 168.4 (4COO).

***E*-7d**: ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.52 (дд, 1H, H(5a), $^{2}J$ = 13.5, $^{3}J$ = 10.3), 2.73 (дд, 1H, H(5b), $^{2}J$ = 13.5, $^{3}J$ = 4.3), 3.60, 3.62, 3.72 и 3.75 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.84–3.96 (м, 1H, H(4)), 4.41 (д, 1H, H(1), $^{3}J$ = 10.9), 5.78 (д, 1H, H(2), $^{3}J$ = 10.9), 6.90–7.47 (м, 8H, 2Ar), сигналы H(2´) перекрываются сигналами основного изомера.

**Тетраметил 4-(3-бромбензил)-3-(3-бромфенил)пент-1-ен-1,1,5,5-тетракарбоксилат (8h)**



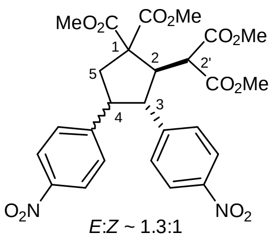

Соединение **8h** получено из циклопропана **1h** (125 мг, 0.4 ммоль) и $GaCl_3$ (70 мг, 0.4 ммоль) с выходом 15 мг (12%). Бесцветное масло. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.55 (дд, 1H, H(5a), $^{2}J$ = 14.8, $^{3}J$ = 5.9), 2.82 (дд, 1H, H(5b), $^{2}J$ = 14.8, $^{3}J$ = 7.0), 2.99 (дддд, 1H, H(4), $^{3}J$ = 9.6, 7.0, 5.9 и 4.2), 3.53 (д, 1H, H(2´), $^{3}J$ = 4.2), 3.66, 3.73, 3.75 и 3.82 (все с, 4×3H, 4OMe), 4.12 (дд, 1H, H(3), $^{3}J$ = 11.4 и 9.6), 7.05 (д, 1H, H(2), $^{3}J$ = 11.4), 6.87–7.37 (м, 8H, Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 35.9 ($CH_2$(5)), 45.3

(CH(4)), 48.4 (CH(3)), 52.39, 52.41, 52.47, 52.54 и 52.58 (CH(2´) и 4OMe), 122.2 и 122.3 (2 CBr), 126.0, 127.5, 129.5, 129.6, 131.0, 131.5, 132.0 и 132.1 (8 CH(Ar)), 130.4 (C(1)), 141.5 и 142.7 (2 *i*-C), 148.3 (CH(2)), 164.2 и 164.9 (2COO при C(1)), 167.7 и 170.8 (2COO при C(2´)). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2956, 2926, 2853, 2433, 2400, уш. 1738 (C=O), 1659, 1642, 1518, 1436, 1223 $см^{-1}$. MS (*m/z*, %): 495 (3), 435 (3), 423 (3), 391 (3), 362 (25), 312 (18), 275 (31), 243 (70), 211 (82), 193 (31), 169 (34), 145 (37), 132 (32), 115 (87), 90 (30), 71 (40), 59 (100), 43 (58), 29 (43). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}Br_2O_8$: $[M+H]^+$, 627.0047; $[M+Na]^+$, 648.9866. Найдено: *m/z* 627.0056; 648.9870.

### *Димеризация циклопропана 1m в присутствии $GaCl_3$*

К раствору циклопропана **1m** (167 мг, 0.6 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (127 мг, 0.72 ммоль) в один прием при комнатной температуре, смесь нагревают до 35°C и перемешивали в течение 3.5 ч. После стандартной обработки остаток делят с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент бензол → бензол–EtOAc, 5:1), выделенные продукты **3m**, **7m** и **9m–11m** дополнительно очищаются на хроматографических пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 5:1). Минорные димеры **9m-11m** сконцентрированы и выделены с помощью каскада тонкослойной хроматографий.

### Диметил 2-(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3,4-бис(4-нитрофенил)циклопент-ан-1,1-дикарбоксилат (3m)



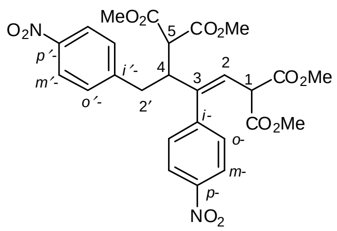

Соединение **3m** получено с выходом 84 мг (50%) в виде смеси *транс,транс-* и *транс,цис*-изомеров ~1.3:1. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2976, 2924, 2853, уш. 1739 (C=O), 1602, 1524, 1422 $см^{-1}$. MS (*m/z*, %): 527 (3, $[M–OMe]^+$), 495 (1), 427 (5), 367 (11), 307 (3), 278 (5), 215 (13), 132 (100), 115 (21), 59 (61), 43 (30). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}N_2O_{12}$: $[M+H]^+$, 559.1559; $[M+Na]^+$, 581.1378. Найдено: *m/z* 559.1533; 581.1357.

***Транс,транс*-3m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.53–2.64 (м, 1H, *анти*-H(5)), 3.06–3.19 (м, 2H, *син*-H(5) и H(4)), 3.16, 3.64, 3.76 и 3.87 (все с, 4×3H, 4OCH3), 3.94–4.07 (м, 3H, H(2), H(3) и H(2´)), 7.26–7.31 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 7.31–7.36 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 8.03–8.09 (м, 4H, 4 *m*-H, Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 41.8 ($CH_2$(5)), 49.9 (CH(2)), 50.7 (CH(2´)), 52.3, 52.4, 53.08 и 53.7 (4OMe), 53.13 (CH(4)), 55.1 (CH(3)), 61.9 (C(1)), 123.6 и 123.9 (2×2 *m*-CH), 128.5 и 129.5 (2×2 *o*-CH), 147.2, 147.3, 147.7 и 148.1 (2 *i*-C и 2 *p*-C), 168.2, 168.7, 170.1 и 172.5 (4COO).

***Транс,цис*-3m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.58–2.68 (м, 1H, *син*-H(5)), 2.90–2.98 (м, 1H, *анти*-H(5)), 3.40, 3.47, 3.77 и 3.87 (все с, 4×3H, 4OCH3), 3.96 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 7.5 и 5.7), 4.10–4.23 (м, 2H, H(3) и H(4)), 4.17 (д, 1H, H(2´), $^3J$=5.6), 6.99–7.06 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 7.06–7.12 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 7.87–7.94 (м, 4H, 4 *m*-H, Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 39.1

($CH_2$(5)), 48.1 и 50.9 (CH(3) и CH(4)), 51.2 (CH(2)), 51.7 (CH(2´)), 52.3, 52.6, 52.9 и 53.5 (4OMe), 61.8 (C(1)), 123.2 и 123.3 (2×2 *m*-CH), 128.9 и 129.9 (2×2 *o*-CH), 146.62, 146.63, 146.9 и 148.7 (2 *i*-C и 2 *p*-C), 168.6, 168.8, 170.1 и 171.4 (4COO).

**Тетраметил 4-(4-нитробензил)-3-(4-нитрофенил)пент-2-ен-1,1,5,5-тетракарбоксилат (7m)** Соединение **7m** получено с выходом 63 мг (38%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~8:1. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2975, 2956, 2923, 2851, 2401, 2256, уш. 1736 (C=O), 1601, 1524, 1495, 1436, 1348, 1318 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 527 (2, $[M–OMe]^+$), 495 (1), 426 (14), 367 (12), 307 (9), 290 (14), 278 (8), 232 (8), 215 (15), 145 (13), 132 (100), 100 (30), 59 (100), 43 (27). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}N_2O_{12}$: $[M+Na]^+$, 581.1378. Найдено: *m/z* 581.1365.

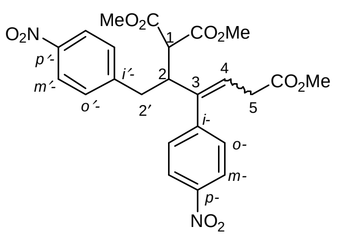



***Z*-7m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.89 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 9.5), 3.07 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 3.9), 3.61 (ддд, 1H, H(4), $^3J$ = 9.6, 9.5 и 3.9), 3.69 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 9.6), 3.68, 3.71, 3.72 и 3.78 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.79 (д, 1H, H(1), $^3J$ = 10.5), 5.84 (д, 1H, H(2), $^3J$ = 10.4), 7.13–7.18 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(3)), 7.32–7.36 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(5)), 8.10–8.14 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(5)), 8.12–8.16 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(3)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 37.4 ($CH_2$(5)), 47.7 (CH(4)), 51.8 (CH(1)), 52.97 (OMe), 53.03 (3OMe), 55.5 (CH(2´)), 123.6 (2 *m*-CH, Ar при C(5)), 123.8 (CH(2) и 2 *m*-CH, Ar при C(3)), 129.7 (2 *o*-CH, Ar при C(3)), 130.5 (2 *o*-CH, Ar при C(5)), 143.3 (C(3)), 145.0 (*i*-C, Ar при C(3)), 146.0 (*i*-C, Ar при C(5)), 147.0 (*p*-C, Ar при C(5)), 147.6 (*p*-C, Ar при C(3)), 167.5 и 167.7 (COO), 168.0 (2COO).

***E*-7m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.64 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 10.3), 2.98 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 3.8), 3.63, 3.67, 3.76 и 3.80 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.95–4.09 (м, 1H, H(4)), 4.50 (д, 1H, H(1), $^3J$ = 10.9), 5.90 (д, 1H, H(2), $^3J$ = 10.9), 7.22–7.27 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 7.29–7.34 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar), 8.07–8.12 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar), 8.16–8.21 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar), сигналы H(2´) перекрываются сигналами основного изомера.

**Триметил 2-(4-нитробензил)-3-(4-нитрофенил)пент-3-ен-1,1,5-трикарбоксилат (9m)**

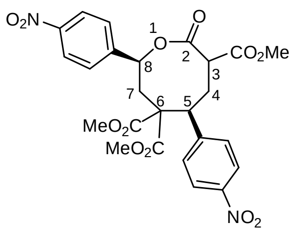
Соединение **9m** получено с выходом 8 мг (5%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~1:1.2. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3021, 2973, 2956, 2922, уш. 1736 (C=O), 1600, 1523, 1494, 1437, 1403, 1348, 1320, 1264 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 500 (2), 468 (2), 368 (10), 350 (3), 332 (3), 309 (4), 295 (5), 272 (4), 232 (8), 215 (7), 202 (7), 286 (5), 168 (4), 141 (8), 132 (97), 115 (22), 100 (29), 90 (30), 74 (32), 59 (98), 43 (47), 30 (75), 15 (100). HRMS рассчитано для $C_{24}H_{24}N_2O_{10}$: $[M+H]^+$, 501.1504; $[M+Na]^+$, 523.1323,. Найдено *m/z* 501.1502; 523.1326.




***E*-9m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.64 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 11.0), 3.98 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 13.7, $^3J$ = 3.7), 3.05 (дд, 1H, H(1a), $^2J$ = 18.1, $^3J$ = 7.2), 3.27 (дд, 1H, H(1b), $^2J$ = 18.1, $^3J$ = 7.4), 3.64, 3.66 и 3.71 (все с, 3×3H, 3OMe), 3.81 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 11.3), 3.99 (ддд, 1H, H(4), $^3J$ = 11.3, 11.0 и 3.7), 5.84 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 7.4 и 7.2), 7.22–7.25 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(5)), 7.29–7.32 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(3)), 8.08–8.13 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(5)), 8.14–8.17 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(3)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 33.7 ($CH_2$(1)), 37.4 ($CH_2$(5)), 42.1 (CH(4)), 52.1, 52.95 и 52.97 (3OMe), 55.8 (CH(2´)), 123.6 и 123.7 (2×2 *m*-CH, 2Ar), 129.4 (2 *o*-CH, Ar при C(3)), 129.88 (2 *o*-CH, Ar при C(5)), 129.89 (CH(2)), 139.1 (C(3)), 146.3, 147.0 и 147.3 (*i*-C, Ar при C(5), и 2 *p*-C, 2Ar), 148.0 (*i*-C, Ar при C(3)), 167.8, 168.1 и 171.1 (3COO).

***Z*-9m**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.79–2.87 (м, 2H, $CH_2$(1)), 2.84 (дд, 1H, H(5a), $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 9.6), 3.05 (дд, 1H, H(5b), $^2J$ = 14.1, $^3J$ = 4.2), 3.60 (ддд, 1H, H(4), $^3J$ = 9.7, 9.6 и 4.2), 3.67 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 9.7), 3.67, 3.76 и 3.79 (все с, 3×3H, 3OMe), 5.79 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 7.4 и 7.4), 7.10–7.15 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(3)), 7.33–7.37 (м, 2H, 2 *o*-H, Ar при C(5)), 8.10–8.15 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(5)), 8.11–8.16 (м, 2H, 2 *m*-H, Ar при C(3)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.4 ($CH_2$(1)), 37.7 ($CH_2$(5)), 47.7 (CH(4)), 52.1, 53.0 и 53.2 (3OMe), 55.9 (CH(2´)), 123.6 и 123.7 (2×2 *m*-CH, 2Ar), 124.5 (CH(2)), 129.8 (2 *o*-CH, Ar при C(3)), 130.4 (2 *o*-CH, Ar при C(5)), 141.1 (C(3)), 145.8 (*i*-C, Ar при C(3)), 146.2, 147.0 и 147.3 (*i*-C, Ar при C(5), и 2 *p*-C, 2Ar), 168.1, 168.2 и 171.0 (3COO).

**Триметил (5*SR*,8*SR*)-5,8-бис(4-нитрофенил)-2-оксооксокан-3,6,6-трикарбоксилат**

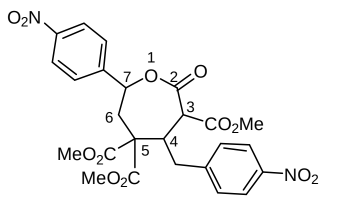



**(10m)** Соединение **10m** получено с выходом 5 мг (3%) в виде смеси диастереомеров при C(3) в соотношении ~2:1. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2976, 2920, 2851, 2401, уш. 1741 (C=O), 1658, 1602, 1525, 1477, 1422, 1331 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 468 (1), 351 (3), 336 (7), 306 (6), 276 (11), 217 (10), 204 (19), 167 (20), 149 (64 ), 115 (30), 105 (24), 83 (25), 71 (44), 57 (88), 43 (100). HRMS рассчитано для $C_{25}H_{24}N_2O_{12}$: $[M+Na]^+$, 567.1221. Найдено: *m/z* 567.1209.

О***сновной диастереомер***: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.31 (дд, 1H, H(7a), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 10.2), 2.24–2.34 (м, 1H, H(4a)), 2.50 (ддд, 1H, H(4b), $^2J$ = 14.5, $^3J$ = 12.2 и 4.8), 3.02 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 10.1 и 4.8), 3.17 (дд, 1H, H(7b), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 5.9), 3.55, 3.72 и 3.81 (все с, 3×3H, 3OMe), 3.75–3.81 (м, 1H, H(5)), 5.51 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 10.2 и 5.9), 7.35–7.39 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.46–7.51 (м, 2H, 2 *o*-H), 8.16–8.20 (м, 2H, 2 *m*-H), 8.26–8.30 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 29.8 ($CH_2$(4)), 37.5 ($CH_2$(7)), 46.2 (CH(5)), 49.9 (CH(3)), 53.0, 53.1 и 53.8 (3OMe), 61.7 (C(6)), 77.7 (CH(8)), 124.2 и 124.4 (2×2 *m*-CH), 126.2 и 130.1 (2×2 *o*-CH), 168.1, 168.8 и 170.9 (3COO), остальные сигналы четвертичных углеродов невидны из-за низкой интенсивности.

***Минорный диастереомер***: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.23 (дд, 1H, H(7a), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 10.2), 2.29–2.40 (м, 2H, $CH_2$(4)), 2.96–3.03 (м, 1H, H(3)), 3.25 (дд, 1H, H(7b), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 6.1), 3.62, 3.75 и 3.86 (все с, 3×3H, 3OMe), 3.77–3.82 (м, 1H, H(5)), 5.50 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 10.2 и 6.1), 7.19–7.25 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.50–7.56 (м, 2H, 2 *o*-H), 8.14–8.21 (м, 4H, 2×2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 29.6 ($CH_2$(4)), 37.4 ($CH_2$(7)), 45.9 (CH(5)), 49.3 (CH(3)), 52.92, 52.94 и 54.1 (3OMe), 61.7 (C(6)), 77.8 (CH(8)), 123.9 и 124.3 (2×2 *m*-CH), 126.0 и 131.4 (2×2 *о*-CH), 143.0, 143.4, 145.06 и 145.07 (2 *p*-C и 2 *i*-C), 168.1, 168.8 и 170.9 (3COO), остальные сигналы четвертичных углеродов не видны из-за низкой интенсивности.

**Триметил 4-(4-нитробензил)-7-(4-нитрофенил)-2-оксооксеран-3,5,5-трикарбоксилат (11m)** Соединение **11m** зафиксировано в смеси с продуктом **10m** в виде единственного диастереомера и не выделялось в чистом виде. Выход по данным ЯМР $^1$H составляет ~0.2%. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.42–2.51 (м, 1H, $CH_2$(a) при C(4)), 2.68–2.79 (м, 1H, H(4)), 2.72 (дд, 1H, H(6a), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 5.8), 2.90 (дд, 1H, H(6b), $^2J$ = 14.0, $^3J$ = 7.4), 2.97–3.04 (м, 1H, $CH_2$(b) при C(4)), 3.59, 3.60 и 3.77 (все с, 3×3H, 3OMe), 3.63 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.4, $^4J$ = 1.6), 4.97 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 7.4 и 5.8), 7.35–7.40 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.45–7.50 (м, 2H, 2 *o*-H), 8.18–8.23 (м, 2H, 2 *m*-H), 8.22–8.27 (м, 2H, 2 *m*-H).



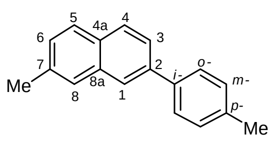

### 3.4. Реакции димеризации/фрагментации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием замещенных нафталинов и фенантренов

***Общая методика получения замещенных нафталинов и фенантренов 12***

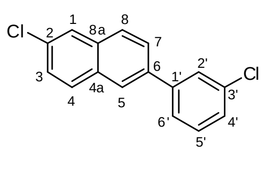
В круглодонную колбу с плотно закручивающейся крышкой помещают раствор циклопропана 1 (0.7–0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (4.5–5 мл) и в атмосфере аргона при комнатной температуре добавляют твердый $GaCl_3$ (150–200 мол.%) в один прием при интенсивном перемешивании. Колбу герметизируют, смесь нагревают до 80°C и перемешивают в течение 1 ч. После охлаждения смеси проводят стандартную обработку и остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол).

**2-Фенилнафталин (12a)** получен с выходом 93% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 97–98°C. Спектры ЯМР $^1$H, $^{13}$C и т.пл. соответствуют данным, описанным ранее [174].

**7-Метил-2-(4-метилфенил)нафталин (12e)** получен с выходом 80% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 134–136°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.41 (с, 3H, Me при *p*-C), 2.52 (с, 3H, Me при C(7)), 7.28 (м, 2H, *m*-CH), 7.30 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.6), 7.61 (м, 2H, *o*-CH), 7.64 (уш.с, 1H, H(8)), 7.66 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 8.5, $^4J$ = 1.6), 7.74 (д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.3), 7.84 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 8.3), 7.92 (уш.с, 1H, H(1)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 21.2 и 21.8 (2 $CH_3$), 124.8, 124.9, 127.2, 127.5, 128.12 и 128.16 (6 CH), 127.3 и 129.6 (*o*-CH и *m*-CH), 130.9, 134.1, 135.9, 137.1, 138.5 и 138.6 (6 C). Рассчитано для $C_{18}H_{16}$ (%): C, 93.06; H, 6.94. Найдено (%): C, 92.85; H, 6.73.

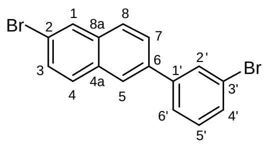



**2-Хлор-6-(3-хлорфенил)нафталин (12g)** получен с выходом 65% в виде бесцветного масла. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.36 (ддд, 1H, H(4´), $^3J$ = 8.1, $^4J$ = 1.9 и 1.2), 7.41 (дд, 1H, H(5´), $^3J$ = 8.1 и 7.5), 7.46 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 2.0), 7.57 (ддд, 1H, H(6´), $^3J$ = 7.5, $^4J$ = 1.7 и 1.2), 7.68 (дд, 1H, H(2´), $^4J$ = 1.9 и 1.7), 7.72 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.5, $^4J$ = 1.8), 7.83 (м,



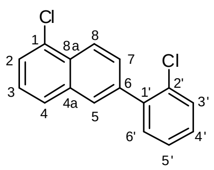
2H, H(4) и H(8)), 7.85 (д, 1H, H(1), $^4J$ = 2.0), 7.98 (уш.с, 1H, H(5)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 125.6 (HC(6´)), 126.0 (HC(5)), 126.4 (HC(7)), 126.5 (HC(1)), 127.56 (HC(3)), 127.59 (HC(2´)), 127.67 (HC(4´)), 127.9 (HC(8)), 129.9 (HC(4)), 130.2 (HC(5´)), 131.9 (C(4a)), 132.1 (C(2)), 133.5 (C(8a)), 135.0 (C(3´)), 137.6 (C(6)), 142.7 (C(1´)). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2967, 2923, 1479, 1422 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 272 (90) [M]$^+$, 232 (15), 202 (66), 149 (35), 100 (30), 83 (33), 59 (52), 57 (77), 43 (100). Рассчитано для $C_{16}H_{10}Cl_2$ (%): C, 70.35; H, 3.69. Найдено (%): C, 70.29; H, 3.88.

**2-Бром-6-(3-бромфенил)нафталин (12h)** получен с выходом 67% в виде бесцветного



масла. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.35 (дд, 1H, H(5´), $^3J$ = 8.0 и 7.8), 7.51 (ддд, 1H, H(4´), $^3J$ = 8.0, $^4J$ = 1.9 и 1.0), 7.59 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 2.0), 7.62 (ддд, 1H, H(6´), $^3J$ = 7.8, $^4J$ = 1.7 и 1.0), 7.71 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.6, $^4J$ = 1.8), 7.76 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 8.7), 7.83 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.6), 7.84 (дд, 1H, H(2´), $^4J$ = 1.9 и 1.7), 7.97 (д, 1H, H(5), $^4J$ = 1.8), 8.03 (д, 1H, H(1), $^4J$ = 2.0). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 120.3 (C(2)), 123.2 (C(3´)), 126.1 (HC(5) и HC(6´)), 126.4 (HC(7)), 127.8 (HC(8)), 129.8 (HC(1)), 129.9 (HC(4)), 130.0 (HC(3)), 130.5 (HC(2´) и HC(5´)), 130.6 (HC(4´)), 132.1 (C(4a)), 134.0 (C(8a)), 137.6 (C(6)), 142.9 (C(1´)). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2956, 2923, 1588, 1479, 1420 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 364 (50) [M]$^+$, 202 (100), 174 (9), 150 (15), 126 (9), 101 (48), 88 (20), 75 (21), 63 (17), 50 (22). Рассчитано для $C_{16}H_{10}Br_2$ (%): C, 53.08; H, 2.78. Найдено (%): C, 52.85; H, 2.75.

**1-Хлор-6-(2-хлорфенил)нафталин (12k)** получен с выходом 22% в виде бесцветных



кристаллов, т.пл. 46–48°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.34 (ддд, 1H, H(4´) или H(5´), $^3J$ = 7.4 и 7.3, $^4J$ = 2.0), 7.37 (ддд, 1H, H(4´) или H(5´), $^3J$ = 7.4 и 7.3, $^4J$ = 2.0), 7.42 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 8.3 и 7.4), 7.44 (дд, 1H, H(3´) или H(6´), $^3J$ = 7.3, $^4J$ = 2.0), 7.52 (дд, 1H, H(3´) или H(6´), $^3J$ = 7.3, $^4J$ = 2.0), 7.60 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 7.4, $^4J$ = 1.1), 7.71 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.7, $^4J$ = 1.7), 7.81 (уш.д, 1H, H(4), $^3J$ = 8.3), 7.91 (д, 1H, H(5), $^4J$ = 1.7), 8.33 (уш.д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.7). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 124.3 (HC(8)), 126.3 (HC(3)), 126.6 (HC(2)), 127.1 и 129.1 (HC(4´) и HC(4´)), 127.5 (HC(4)), 128.8 (HC(5)), 129.0 (HC(7)), 130.2 и 131.7 (HC(3´) и HC(6´)), 130.3 (C(8a)), 132.0 (C(2´)), 132.1 (C(1)), 134.5 (C(4a)), 138.1 (C(6)), 140.2 (C(1´)). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2975, 2923, 1646, 1520, 1466, 1419 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 272 (96) [M]$^+$, 232 (18), 202 (65), 149 (39), 100 (36), 83 (30), 59 (43), 57 (88), 43 (100). Рассчитано для $C_{16}H_{10}Cl_2$ (%): C, 70.35; H, 3.69. Найдено (%): C, 70.87; H, 3.80.

**3-(1-Нафтил)фенантрен (12i)** получен с выходом 94% в виде бесцветного масла. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C соответствуют данным, описанным ранее [175].

**2-(2-Нафтил)фенантрен (12j)** получен с выходом 59% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 122–123°C. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют данным, описанным ранее [175].

## 3.5. Кросс-димеризации/фрагментация АЦДК с образованием арилнафталинов

***Общая методика синтеза арилнафталинов***

В круглодонную колбу с плотно закручивающейся крышкой помещают раствор диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1** и **1´** (по 0.7–0.8 ммоль) в 5 мл сухого $CH_2Cl_2$ и при тщательном перемешивании при 40°С в один прием добавляют твердый $GaCl_3$ (150–200 мол.%, см. табл. 4). Колбу герметизируют, смесь нагревают до 80°С и перемешивают в течение 1 ч (в случае смеси циклопропанов **1g** и **1b** реакцию ведут в течение 3 ч). После охлаждения смеси проводят стандартную обработку и остаток делят с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол).

2-**(4-Фторфенил)нафталин (13a)** получен с выходом 50% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 99–101 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют данным, описанным ранее [176].

**2-(4-Хлорфенил)нафталин (13b)** получен с выходом 48% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 133–135 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют описанным данным [177].

**2-(4-Бромфенил)нафталин (13c)** получен с выходом 51% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 126–127 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют описанным данным [176].

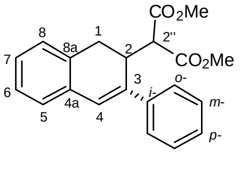
**2-Метил-7-фенилнафталин (13d)** получен с выходом 50% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 138–140 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют описанным данным [178].

**2-Хлор-6-(4-фторфенил)нафталин (13e)** получен с выходом 18% в виде бесцветного масла. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C соответствуют описанным ранее данным [176].

**1,7'-Бинафтил (13f)** получен с выходом 57% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 76–77 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т. пл. соответствуют описанным ранее данным [179].

**2,3'-Бинафтил (13g)** получен с выходом 55% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 183–185 °С. Спектры ЯМР $^1$H и $^{13}$C и т.пл. соответствуют описанным данным [180].

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3-фенил-1,2-дигидронафталин-2 (14a)**




Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.79 (м, 2H, $CH_2$(1)), 3.34 и 4.14 (оба м, 2×1H, H(2) и H(2´)), 3,69 и 3.72 (оба с, 2×3H, 2OMe), 7.04–8.00 (м, 10H, H(4)–H(8) и Ph). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.5 ($CH_2$(1)), 48.9 и 52.7 (CH(2) и CH(2´)), 50.2 (2OMe), 125.7, 126.0, 126.9, 127.5, 128.2, 128.5, 128.8 и 129.0 (CH(4)–CH(8) и 5CH (Ph)), 132.7, 132.8, 141.1 и 143.3 (C(3), C(4a), C(8a) и *i*-C), 169.9 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2956, 2926, 2853, уш. 1732 (C=O), 1659, 1519, 1468, 1423 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 336 (6, [M]$^+$), 306 (100), 291 (13), 276 (12), 215 (22), 204 (33), 115 (23), 91 (32), 59 (46).

## 3.6. Реакции кросс-циклодимеризации диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов

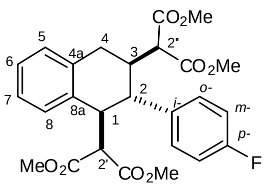
***Метод 1. Неселективная [4+2]-кросс-циклодимеризация АЦДК***

К раствору циклопропанов **1** и **1´** (по 0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (7 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (110–250 мол.%) в один прием при 40°C и смесь перемешивают при той же температуре в течение 0.5–3 ч (см. табл. 5). После стандартной обработки из остатка выделяют тетралин **16a-i** (элюент: бензол–EtOAc, 50:1 → 10:1), и дополнительно очищают на пластинках Silufol (элюент: гексан–ацетон, 5:1). Тетралины **16a-i** получаются в виде единственного диастереомера.

***Метод 2. Селективная [4+2]-кросс-циклодимеризация АЦДК***

К раствору циклопропана **1** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (105 мол.%) в один прием при 0°C и смесь перемешивают при той же температуре в течение 10 мин (в случае циклопропана **1g** – 30 мин) (см. табл. 6). После этого добавляют раствор циклопропана **1´** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (1.5 мл) и реакционную смесь тут же доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 30 мин. Обработка реакционной смеси, выделение и очищение тетралинов **16a–j** осуществляется по вышеописанной схеме.

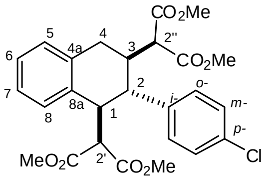
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(4-фторфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16a)**




***Метод 1.*** Соединение **16a** получено из циклопропана **1a** (50 мг, 0.21 ммоль), **1b** (162 мг, 0.64 ммоль) и $GaCl_3$ (151 мг, 0.86 ммоль) с выходом 96 мг (92%).

***Метод 2.*** Соединение **16a** получено из циклопропана **1a** (93 мг, 0.40 ммоль), **1b** (100 мг, 0.40 ммоль) и $GaCl_3$ (74 мг, 0.42 ммоль) с выходом 146 мг (76%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.49 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.8, 10.5, 4.3 и 3.9), 2.87 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 3.9), 3.00 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 12.8), 3.30–3.38 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.30, 3.61, 3.704 и 3.706 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.72–3.81 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.95 (м, 2H, 2 *m*-CH, $^3J_{HF}$ = 8.8), 7.05 (м, 2H, 2 *o*-CH, $^4J_{HF}$ = 5.3), 7.05–7.30 (м, 4H, H(5)–H(8)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 32.0 ($CH_2$(4)), 43.4 (CH(3)), 46.2 (CH(2)), 47.6 (CH(1)), 52.0, 52.3, 52.4 и 52.5 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 57.0 (CH(2´)), 115.5 (д, 2 *m*-CH, $^2J_{CF}$ = 21.2), 126.7, 127.2, 128.5 и 128.8 (CH(5)–CH(8)), 129.8 (д, 2 *o*-CH, $^3J_{CF}$ = 7.8), 135.3 (C(8a)), 138.6 (C(4a)), 140.6 (д, *i*-C, $^4J_{CF}$ = 3.1), 161.8 (д, *p*-CF, $^1J_{CF}$ = 245.5), 168.2, 168.7, 168.8 и 169.1 (4COO). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –116.6 (тт, 1F, *p*-CF, $^3J_{HF}$ = 8.8, $^4J_{HF}$ = 5.3). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2955, 2919, уш. 1733 (C=O), 1658, 1644, 1512, 1435, 1423 см$^{–1}$. MS (*m/z*, %): 486 (2, $[M]^+$), 455 (4, $[M–OCH_3]^+$), 423 (2), 394 (1), 354 (14), 323 (7), 294 (12), 263 (12), 233 (41), 223 (100), 204 (95), 175 (17), 149 (12), 133 (85), 115 (64), 100 (45), 91 (21), 69 (53), 59 (100), 32 (35). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{27}FO_8$: $[M+H]^+$, 487.1763; $[M+NH_4]^+$, 504.2028; $[M+Na]^+$, 509.1582; $[M+K]^+$, 525.1322. Найдено: *m/z* 487.1762, 504.2029, 509.1582, 525.1320.

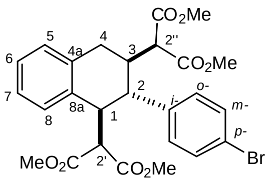
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16b)**




***Метод 1.*** Соединение **16b** получено из циклопропана **1a** (87 мг, 0.37 ммоль), **1c** (100 мг, 0.37 ммоль) и $GaCl_3$ (98 мг, 0.56 ммоль) с выходом 90 мг (48%).

***Метод 2.*** Соединение **16b** получено из циклопропана **1a** (87 мг, 0.37 ммоль), **1c** (100 мг, 0.37 ммоль) и $GaCl_3$ (69 мг, 0.39 ммоль) с выходом 138 мг (74%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.48 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.5, 10.3, 4.0 и 3.8), 2.88 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 4.0), 2.99 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 12.5), 3.27–3.37 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.30, 3.62, 3.704 и 3.710 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.70–3.82 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 7.02 (м, 2H, 2 *o*-CH), 7.05–7.22 (м, 4H, H(5)–H(8)), 7.23 (м, 2H, 2 *m*-CH). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.9 ($CH_2$(4)), 43.3 (CH(3)), 46.3 (CH(2)), 47.4 (CH(1)), 52.1, 52.3, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 57.0 (CH(2´)), 126.7 и 127.3 (CH(6) и CH(7)), 128.5 (CH(5)), 128.76 (CH(8)), 128.83 (2 *m*-CH), 129.7 (2 *o*-CH), 132.7 (*p*-CCl), 135.2 (C((8a)), 138.6 (C(4a)), 143.5 (*i*-C), 168.1, 168.6, 168.8 и169.1 (4COO). ИК ($CHCl_3$) ν 3020, 2955, уш. 1734 (C=O), 1492, 1455, 1437, 1414 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 502 (1, $[M]^+$), 471 (1, $[M–OCH_3]^+$), 370 (10), 336 (10), 310 (6), 276 (7), 251 (6), 238 (100), 215 (12), 204 (20), 149 (4), 132 (5), 115 (8), 100 (5), 59 (11). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{27}ClO_8$: $[M+Na]^+$, 525.1287; $[M+K]^+$, 541.1026. Найдено: *m/z* 525.1280, 541.1026.

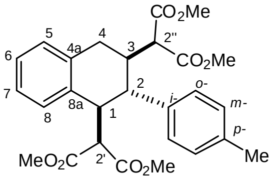
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-ди(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(4-бромфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16c)**




***Метод 1.*** Соединение **16c** получено из циклопропана **1a** (75 мг, 0.32 ммоль), **1d** (100 мг, 0.32 ммоль) и $GaCl_3$ (84 мг, 0.48 ммоль) с выходом 90 мг (51%).

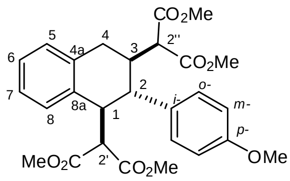
***Метод 2.*** Соединение **16b** получено из циклопропана **1a** (75 мг, 0.32 ммоль), **1d** (100 мг, 0.32 ммоль) и $GaCl_3$ (59 мг, 0.34 ммоль) с выходом 135 мг (77%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.48 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.4, 10.2, 4.1 и 4.0), 2.88 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 4.1), 2.98 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 12.4), 3.27–3.36 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.30, 3.62, 3.70 и 3.71 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.71–3.81 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.96 (м, 2H, 2 *o*-CH), 7.01–7.34 (м, 4H, H(5)–H(8)), 7.38 (м, 2H, 2 *m*-CH). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.9 ($CH_2$(4)), 43.2 (CH(3)), 46.3 (CH(2)), 47.3 (CH(1)), 52.1, 52.3, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 57.0 (CH(2´)), 120.9 (*p*-CBr), 126.7 и 127.3 (CH(6) и CH(7)), 128.5 (CH(5)), 128.8 (CH(8)), 130.1 (2 *o*-CH), 131.8 (2 *m*-CH), 135.2 (C(8a)), 138.6 (C(4a)), 144.0 (*i*-C), 168.1, 168.6, 168.8 и 169.0 (4COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2955, 2920, уш. 1734 (C=O), 1659, 1592, 1516, 1489, 1455, 1437, 1411 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 546 (1, $[M]^+$), 515 (1, [M–OCH$_3$]$^+$), 485 (1), 454 (1), 414 (13), 383 (2), 356 (6), 336 (5), 323 (4), 295 (5), 282 (98), 215 (21), 204 (35), 171 (5), 132 (11), 115 (13), 100 (11), 84 (100), 59 (22), 47 (42), 35 (59). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{27}BrO_8$: $[M+H]^+$, 549.0943; $[M+Na]^+$, 571.0763; $[M+K]^+$, 587.0502. Найдено: *m/z* 549.0958, 571.0779, 587.0516.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(4-метилфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16d)**




***Метод 2.*** Соединение **16d** получено из циклопропана **1a** (71 мг, 0.30 ммоль), **1e** (75 мг, 0.30 ммоль) и $GaCl_3$ (56 мг, 0.32 ммоль) с выходом 40%. Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.33 (уш.с, 3H, Me), 2.54 (м, 1H, H(3), $^3J$ = 12.2, 3.9), 2.88 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 3.9), 3.03 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 12.2), 3.25–3.38 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.28, 3.61, 3.70 и 3.71 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.74–3.98 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.91–7.34 (м, 8H, H(5)–H(8), 2 *o*-H и 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 21.5 (Me), 31.5 (CH$_2$(4)), 43.3 (CH(3)), 47.1 (CH(2)), 47.4 (CH(1)), 52.2, 52.4, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 57.0 (CH(2´)), 126.6 и 127.1 (CH(6) и CH(7)), 128.4 и 128.5 (CH(5) и CH(8)), 128.7 и 128.8 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 135.6 (C(8a)), 137.1 (*p*-C), 138.7 (C(4a)),141.6 (*i*-C), 168.2, 168.5, 168.8 и 168.9 (4COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2975, 2955, 2923, уш. 1733 (C=O), 1658, 1514, 1494, 1453, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 451 (1, [M–OCH$_3$]$^+$), 350 (3), 336 (6), 290 (4), 276 (7), 259 (6), 245 (5), 232 (18), 218 (100), 204 (18), 189 (6), 129 (13), 115 (20), 100 (10), 91 (11), 69 (9), 59 (23). HRMS рассчитано для $C_{27}H_{30}O_8$: $[M+Na]^+$, 505.1833; $[M+K]^+$, 521.1572. Найдено: *m/z* 505.1842, 521.1618.

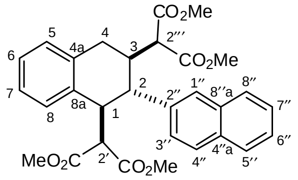
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16e)**




***Метод 1.*** Соединение **16e** получено из циклопропана **1a** (89 мг, 0.38 ммоль), **1f** (100 мг, 0.38 ммоль) и $GaCl_3$ (100 мг, 0.57 ммоль) с выходом < 8 % по спектрам ЯМР $^1$H. Попытки выделить **17e** с помощью хроматографии не увенчались успехом.

***Метод 2.*** Соединение **16e** получено из циклопропана **1a** (89 мг, 0.38 ммоль), **1f** (100 мг, 0.38 ммоль) и $GaCl_3$ (70 мг, 0.40 ммоль) с выходом < 8 % по спектрам ЯМР $^1$H. Попытки выделить **17e** с помощью хроматографии не увенчались успехом. Идентификация продукта осуществляется по характерному сигналу ЯМР $^1$H (2.47 (м, 1H, H(3))). Остальные сигналы перекрываются сигналами основных продуктов реакции.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-2-(нафталин-2-ил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16f)**



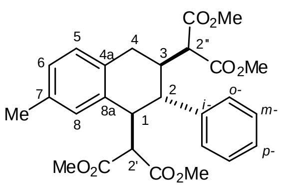

***Метод 1.*** Соединение **16f** получено из циклопропана **1a** (62 мг, 0.26 ммоль), **1j** (75 мг, 0.26 ммоль) и $GaCl_3$ (51 мг, 0.29 ммоль) с выходом 28%.

***Метод 2.*** Соединение **16f** получено из циклопропана **1a** (62 мг, 0.26 ммоль), **1j** (750 мг, 0.26 ммоль) и $GaCl_3$ (49 мг, 0.28 ммоль) с выходом 20%. Бесцветное масло. Соединение **16f** представляет смесь двух ротамеров в соотношении ~2:1; из-за вращения нафталинового кольца относительно С–С-σ-связи. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3020, 2976, 2919, уш. 1734 (C=O), 1658, 1520, 1476, 1435, 1422 см$^{-1}$. HRMS рассчитано для $C_{30}H_{30}O_8$: $[M+Na]^+$, 541.1833; $[M+K]^+$, 557.1572. Найдено: *m/z* 541.1818, 557.1569.

**Основной ротамер.** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.65 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.4, 10.6, 4.3 и 3.7), 2.92 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 3.7), 3.08 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 12.4), 3.21, 3.53, 3.68 и 3.71 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.34 (д, 1H, H(2´´´), $^3J$ = 4.3), 3.54 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 10.6 и 5.4), 3.82 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 7.2), 3.96 (дд, 1H, H(1), $^3J$ = 7.2 и 5.4), 6.75–7.85 (м, 11H, Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц) 32.0 ($CH_2$(4)), 42.9 (CH(3)), 47.2 и 47.3 (CH(2) и CH(1)), 52.0, 52.35, 52.36 и 52.6 (4OMe), 53.5 (CH(2´´)), 57.1 (CH(2´)), 125.8 (C(2)), 126.3 (C(1)), 126.7, 127.1, 127.7, 127.8, 127.9, 128.6, 128.7 и 128.8 (11CHAr), 132.7 (C(4a´´)), 133.4 (C(8a´´)), 135.6 (C(8a)), 138.7 (C(4a)), 141.7 (C(2´´)), 168.3, 168.8, 168.9 и 169.3 (4COO).

**Минорный ротамер.** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.55 (м, 1H, H(3)), 2.91 (м, 1H, *анти*-H(4)), 3.08 (м, 1H, *син*-H(4)), 3.31 (м, 1H, H(2)), 3.44 (м, 1H, H(2´´´)), 3.60, 3.71, 3.72 и 3.76 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.87–3.98 (м, 2H, H(2´) и H(1)), 6.75–7.85 (м, 11H, Ar). Часть ЯМР$^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц) 32.2 ($CH_2$(4)), 43.9 (CH(3)), 46.8 (CH(2)), 47.9 (CH(1)), 52.0, 52.3, 52.4 и 52.6 (4OMe), 53.9 (CH(2´´)), 58.2 (CH(2´)), 125.8, 126.4, 126.9, 127.3, 127.6, 127.7, 127.9, 128.6, 128.7, 128.9 и 129.3 (11CHAr), остальные сигналы перекрываются с сигналами основного ротамера, либо обладают низкой интенсивностью и их идентификация невозможна.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-метил-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16g)**

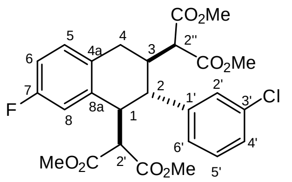



***Метод 1.*** Соединение **16g** получено из циклопропана **1a** (71 мг, 0.30 ммоль), **1e** (75 мг, 0.30 ммоль) и $GaCl_3$ (80 мг, 0.45 ммоль) с выходами 70 мг (50%).

***Метод 2.*** Соединение **16g** получено из циклопропана **1e** (75 мг, 0.30 ммоль), **1a** (71 мг, 0.30 ммоль) и $GaCl_3$ (56 мг, 0.32 ммоль) с выходом 92 мг (65%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.29 (уш.с, 3H, Me), 2.51 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.6, 10.5, 4.2 и 3.8), 2.83 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 14.7, $^3J$ = 3.8), 2.96 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 14.7, $^3J$ = 12.6), 3.27, 3.58, 3.69 и 3.71 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.30 (м, 1H, H(2), $^3J$ = 10.5), 3.32 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 4.2), 3.72–3.80 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.94 (уш.с, 1H, H(8)), 6.95–7.08 (м, 2H, H(5) и H(6)), 7.07 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.17 (м, 1H, *p*-H), 7.25 (м, 2H, 2 *o*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 21.2 (Me), 31.6 ($CH_2$(4)), 43.5 (CH(3)), 47.0 (CH(2)), 47.5 (CH(1)), 51.9, 52.2, 52.4 и 52.5 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 57.3 (CH(2´)), 127.0 (*p*-CH), 127.8 и 128.4 (CH(5) и CH(6)), 128.5 (2 *m*-CH), 128.7 (2 *o*-CH), 129.3 (CH(8)), 135.4 (C(8a)), 135.7 (C(4a)), 136.0 (C(7)), 144.9 (*i*-C), 168.3, 168.83, 168.84 и 169.3 (4COO). ИК ($CHCl_3$) ν 3020, 2976, 2956, 2919, уш. 1733 (C=O), 1658, 1518, 1477, 1436, 1423 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 482 (1, $[M]^+$), 451 (1, $[M–OCH_3]^+$), 390 (1), 350 (6), 305 (2), 290 (4), 276 (4), 259 (4), 245 (9), 232

(13), 218 (86), 204 (100), 189 (4), 133 (7), 115 (15), 100 (8), 91 (10), 69 (9), 59 (26). HRMS рассчитано для $C_{27}H_{30}O_8$: $[M+Na]^+$, 505.1833; $[M+K]^+$, 521.1572. Найдено: *m/z* 505.1818, 521.1578.

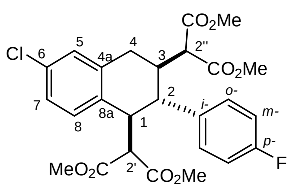
**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-фтор-2-(3-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16h)**



***Метод 1.*** Соединение **16h** получено из циклопропана **1b** (113 мг, 0.45 ммоль), **1g** (40 мг, 0.15 ммоль) и $GaCl_3$ (105 мг, 0.60 ммоль) с выходами 23 мг (30%).

***Метод 2.*** Соединение **16h** получено из циклопропана **1b** (38 мг, 0.15 ммоль), **1g** (40 мг, 0.15 ммоль) и $GaCl_3$ (28 мг, 0.16 ммоль) с выходом 39 мг (51%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.48 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.8, 10.6, 4.2 и 3.8), 2.81–2.98 (м, 2H, *анти*-H(4) и *син*-H(4)), 3.24–3.42 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.36, 3.63 и 3.72 (все с, 3H, 3H и 6H, соответственно, 4OMe), 3.70–3.91 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.81–7.25 (м, 7H, H(5), H(6), H(8), H(2´´), H(4´´)–H(6´´)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.3 ($CH_2$(4)), 43.1 (CH(3)), 46.4 (CH(2)), 47.2 (CH(1)), 52.2, 52.5, 52.6 и 52.8 (4OMe), 53.6 (CH(2´´)), 56.8 (CH(2´)), 114.3 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.2), 115.7 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.7), 126.6 (CH(6´´)), 127.5 (CH(4´´) или CH(5´´)), 128.7 (CH(2´´)), 129.9 (д, CH(5), $^3J_{CF}$ = 7.8), 130.2 (CH(4´´) или CH(5´´)), 134.2 (д, C(4a), $^4J_{CF}$ = 2.5), 134.6 (C(3´´)Cl), 137.3 (д, C(8a), $^3J_{CF}$ = 7.8), 146.6 (C(1´´)), 161.6 (д, C(7)F, $^1J_{CF}$ = 244.6), 167.9, 168.60, 168.64 и 169.1 (4COO). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –116.7 (с, 1F, CF(7)). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2976, 2919, уш. 1736 (C=O), 1658, 1642, 1515, 1477, 1435, 1422 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 489 (1, $[M–OCH_3]^+$), 388 (3), 350 (2), 256 (100), 233 (12), 218 (31), 204 (45), 149 (7), 133 (21), 115 (12), 100 (13), 69 (13), 59 (34). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}ClFO_8$: $[M+Na]^+$, 543.1192; $[M+K]^+$, 559.0932. Найдено: *m/z* 543.1186, 559.0904.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-хлор-2-(4-фторфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16i)**

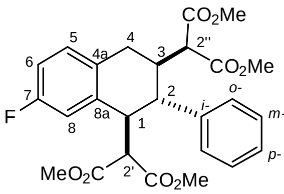


***Метод 1.*** Соединение **16i** получено из циклопропана **1g** (160 мг, 0.60 ммоль), **1b** (50 мг, 0.20 ммоль) и $GaCl_3$ (175 мг, 0.99 ммоль) с выходом 40 мг (38%).

***Метод 2***. Соединение **16i** получено из циклопропана **1g** (80 мг, 0.30 ммоль), **1b** (75 мг, 0.30 ммоль) и $GaCl_3$ (63 мг, 0.36 ммоль) с выходом 93 мг (60%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.47 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.5, 10.4, 4.1 и 3.8), 2.84 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 3.8), 3.00 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 12.5), 3.29 (д, 1H, H(2´´´), $^3J$ = 4.1), 3.31–3.40 (м, 1H, H(2)), 3.33, 3.62, 3.703 м 3.708 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.70–3.79 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.96 (м, 2H, 2 *m*-CH, $^3J_{HF}$ = 9.0), 7.05 (м, 2H, 2 *o*-CH, $^4J_{HF}$ = 5.1), 7.08 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.2), 7.14 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.2, $^4J$ = 1.9), 7.17 (д, 1H, H(5), $^4J$ = 1.9). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.8 ($CH_2$(4)), 43.0 (CH(3)), 46.2 (CH(2)), 47.0 (CH(1)), 52.2, 52.3, 52.5 и 52.6 (4OMe), 53.4 (CH(2´´)), 56.7 (CH(2´)), 115.7 (д, 2 *m*-CH, $^2J_{CF}$ = 21.3), 126.8 (CH(7)), 128.5 (CH(5)), 129.9 (д, 2 *o*-CH, $^3J_{CF}$ = 7.8), 130.2

(CH(8)), 132.9 (C(6)Cl), 133.9 (C(8a)), 140.1 (д, *i*-C, $^4J_{CF}$ = 3.2), 140.5 (C(4a)), 161.9 (д, *p*-CF, $^1J_{CF}$ = 245.9), 168.0, 168.5, 168.7 и 169.0 (4COO). ЯМР $^{19}$F (CDCl$_3$, 282.4 МГц): –116.1 (тт, 1F, *p*-CF, $^3J_{HF}$ = 9.0, $^4J_{HF}$ = 5.1). ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3020, 2955, 2920, уш. 1734 (C=O), 1658, 1605, 1575, 1510, 1487, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 520 (2, [M]$^+$), 489 (1, [M–OCH$_3$]$^+$), 388 (4), 357 (2), 328 (3), 297 (3), 269 (5), 256 (100), 233 (11), 222 (10), 149 (4), 133 (12), 100 (7), 59 (17). HRMS рассчитано для $C_{26}H_{26}ClFO_8$: [*M+Na*]$^+$, 543.1192; [*M+K*]$^+$, 559.0932. Найдено: *m/z* 543.1206, 559.0923.

**(1*SR*,2*SR*,3*RS*)-1,3-Бис(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-фтор-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (16j)**




***Метод 2.*** Соединение **16j** получено из циклопропана **1b** (80 мг, 0.32 ммоль), **1a** (74 мг, 0.32 ммоль) и GaCl$_3$ (59 мг, 0.22 ммоль) с выходом 78 мг (51%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 300.1 МГц): 2.52 (дддд, 1H, H(3), $^3J$ = 12.6, 10.6, 4.3 и 3.9), 2.87 (дд, 1H, *анти*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 4.3), 2.96 (дд, 1H, *син*-H(4), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 12.6), 3.26–3.38 (м, 2H, H(2´´) и H(2)), 3.33, 3.60, 3.706 и 3.710 (все с, 4×3H, 4OMe), 3.74–3.87 (м, 2H, H(1) и H(2´)), 6.85–6.96 (м, 2H, H(6) и H(8)), 7.03–7.33 (м, 6H, H(5) и 5×H(Ph)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 31.4 (CH$_2$(4)), 43.1 (CH(3)), 46.9 (CH(2)), 47.4 (CH(1)), 52.2, 52.3, 52.5 и 52.7 (4OMe), 53.5 (CH(2´´)), 56.8 (CH(2´)), 114.0 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.2), 115.4 (д, CH(6) или CH(8), $^2J_{CF}$ = 21.9), 127.3 (*p*-CH), 128.5 и 118.9 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 129.9 (д, CH(5), $^3J_{CF}$ = 7.9), 134.4 (д, C(4a), $^4J_{CF}$ = 2.5), 137.7 (д, C(8a), $^3J_{CF}$ = 7.0), 144.2 (*i*-C), 161.6 (д, C(7), $^1J_{CF}$ = 244.1), 168.1, 168.7, 168.8 и 169.3 (4COO). ЯМР $^{19}$F (CDCl$_3$, 282.4 МГц): –117.0 (дддт, 1F, CF(7), $^3J_{HF}$ ~ 8.9 и 8.6, $^4J_{HF}$ ~ 5.6, $^6J_{H2F}$ ~ 1). ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3020, 2974, 2955, 2920, уш. 1734 (C=O), 1642, 1616, 1511, 1501, 1454, 1437 см$^{-1}$. HRMS рассчитано для $C_{26}H_{27}FO_8$: [*M+Na*]$^+$, 509.1582; [*M+K*]$^+$, 525.1322. Найдено: *m/z* 509.1573, 525.1311.

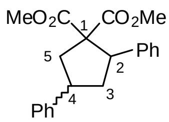
## 3.7. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с алкенами

***Образование замещенного циклопентана 18a***

К раствору циклопропана **1** (200 мг, 0.85 ммоль) и стирола **17a** (267 мг, 2.56 ммоль) в сухом CH$_2$Cl$_2$ (6 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый GaCl$_3$ (179 мг, 1.02 ммоль) в один прием при 20°C и реакционную смесь быстро доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 1 ч. После стандартной обработки из остатка выделяют циклопентан **18a** (элюент: бензол–EtOAc, 50:1 → 10:1) с выходом 275 мг (95%) в виде смеси диастереомеров (*цис*/*транс* 2:1).

***цис-* и *транс-*Диметил 2,4-дифенилциклопентан-1,1-дикарбоксилат (18a)**

Бесцветное масло. ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3023, 3017, 2975, 2954, 2919, уш. 1725 (C=O), 1658, 1603, 1518, 1496, 1453, 1435 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 338 (67, [M]$^+$), 306 (5, [M–HOCH$_3$]$^+$), 278 (100, [M–COOCH$_3$–H]$^+$), 246 (36, [M–C$_6$H$_5$–CH$_3$]$^+$), 218 (6), 202 (20), 189 (70), 170 (10), 145 (16), 121 (18), 115 (62), 104 (34), 91 (47), 78 (23), 59 (37). HRMS рассчитано для C$_{21}$H$_{22}$O$_4$: $[M+Na]^+$, 361.1410; $[M+K]^+$, 377.1150. Найдено: *m/z* 361.1409, 377.1176.



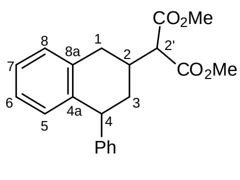

***Цис*-18a**: ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 2.31 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^3J$ = 12.3, 12.2 и 12.1), 2.41 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^3J$ = 12.2, 6.6 и 6.0, $^4J$ = 1.6), 2.56 (ддд, 1H, *анти*-H(5), $^3J$ = 13.7 и 7.5, $^4J$ = 1.6), 2.95 (дд, 1H, *син*-H(5), $^3J$ = 13.7 и 12.2), 3.11 (с, 3H, *син*-OMe), 3.18 (дддд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.3, 12.2, 7.5 и 6.0), 3.77 (с, 3H, *анти*-OMe), 4.29 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 12.1 и 6.6), 7.17–7.43 (м, 10H, 2Ph). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 40.6 (CH$_2$(3)), 42.5 (CH$_2$(5)), 43.7 (CH(4)), 50.9 (CH(2)), 52.0 (*син*-OMe), 52.9 (*анти*-OMe), 65.4 (C(1)), 126.6 и 127.0 (2 *p*-CH), 127.3, 128.1, 128.6 и 128.7 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 140.1 (*i*-C при C(2)), 143.0 (*i*-C при C(4)), 171.2 (*син*-COO), 173.2 (*анти*-COO).

***Транс*-18a:** ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 2.15 (дд, 1H, *син*-H(5), $^3J$ = 13.7 и 9.0), 2.35 (м, 1H, H(3), *анти*- по отношению к Ph(2)), 2.54 (м, 1H, H(3), *син*- по отношению к Ph(2)), 3.09 (дд, 1H, *син*-H(5), $^3J$ = 13.7 и 8.3), 3.19 (с, 3H, *син*-OMe), 3.72 (с, 3H, *анти*-OMe), 3.88 (дддд, 1H, H(4), $^3J$ = 9.0, 8.3, 8.2 и 8.0), 4.35 (дд, 1H, H(2), $^3J$ = 9.1 и 7.1), 7.17–7.43 (м, 10H, 2Ph). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 40.2 (CH$_2$(3)), 43.5 (CH$_2$(5)), 43.8 (CH(4)), 50.3 (CH(2)), 51.9 (*син*-OMe), 52.7 (*анти*-OMe), 66.5 (C(1)), 126.4 и 126.95 (2 *p*-CH), 127.04, 128.1, 128.5 и 128.6 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 141.1 (*i*-C при C(2)), 144.8 (*i*-C при C(4)), 171.1 (*син*-COO), 172.6 (*анти*-COO).

### *Общая методика синтеза замещенных тетралинов 19*

К раствору циклопропана **1** (0.7–0.8 ммоль) в сухом CH$_2$Cl$_2$ (4.5–5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый GaCl$_3$ (100–150 мол.%) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10–60 мин (подробные условия приведены на схеме 17). Добавляют раствор алкена **17** (0.7–4 ммоль.) в сухом CH$_2$Cl$_2$ (1–2 мл) и реакционную смесь быстро доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 1–3 часов. После стандартной обработки из остатка выделяют тетралин **19a–x** (элюент: бензол → бензол–EtOAc, 50:1)**,** и дополнительно очищают на пластинках Silufol (элюент: гексан–ацетон, 2:1).

### *цис-* и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-нафталин (19a)

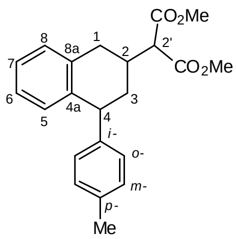



Соединение **19a** получено из циклопропана **1a** (234 мг, 1.0 ммоль), GaCl$_3$ (194 мг, 1.1 ммоль) и стирола **17a** (520 мг, 5 ммоль) с выходом 287 мг (85%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 2:1). Бесцветное масло. ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3020, 2955, 2927, уш. 1732 (C=O), 1601, 1582, 1516, 1493, 1451, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 338 (6, [M]$^+$), 307 (10, [M–OCH$_3$]$^+$), 275 (3), 206 (100), 191 (22), 178 (30), 165 (15), 128 (27), 115 (16), 91 (32), 59 (31). HRMS рассчитано для C$_{21}$H$_{22}$O$_4$: $[M+H]^+$, 339.1591, $[M+Na]^+$, 361.1410. Найдено: *m/z* 339.1590, 361.1409.

***Цис*-19a:** ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.67 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 12.3 и 12.1), 2.17 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 5.4 и 2.6, $^4J$ = 2.2), 2.68–2.76 (м, 1H, H(2)), 2.82 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.5, $^3J$ = 11.7), 2.93 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.5, $^3J$ = 4.2, $^4J$ = 2.2), 3.38 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.72 и 3.77 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.12 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.4), 6.75 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 7.00 (м, 1H, H(6)), 7.07 (м, 1H, H(7)), 7.08 (м, 1H, H(8)), 7.16 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.24 (м, 1H, *p*-H), 7.29 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 34.3 (CH$_2$(1)), 35.1 (CH(2)), 38.4 (CH$_2$(3)), 46.9 (CH(4)), 52.51 и 52.54 (2OMe), 57.4 (CH(2´´)), 126.1 (2C, CH(6) и CH(8)), 126.5 (*p*-CH), 128.6 (2 *m*-CH), 128.86 (2 *o*-CH), 128.90 (CH(7)), 129.5 (CH(5)), 135.7 (C(8a)), 139.3 (C(4a)), 146.4 (*i*-C), 168.7 и 168.8 (2COO).

***Транс*-19a:** ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.96–2.05 (м, 2H, CH$_2$(3)), 2.60–2.67 (м, 1H, H(2), $^3J$ = 9.8, 8.4, 4.6), 2.72 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.2, $^3J$ = 9.8), 3.03 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.2, $^3J$ = 4.6), 3.36 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.65 и 3.69 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.29 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 5.3 и 5.1), 6.94 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 7.00 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.11 (м, 1H, H(6)), 7.14 (м, 1H, H(8)), 7.15 (м, 1H, H(7)), 7.17 (м, 1H, *p*-H), 7.25 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 30.2 (CH(2)), 32.3 (CH$_2$(1)), 36.0 (CH$_2$(3)), 43.6 (CH(4)), 52.35 и 52.38 (2OMe), 56.3 (CH(2´´)),126.1 (CH(6)), 126.2 (*p*-CH), 126.4 (CH(8)), 128.2 (2 *m*-CH), 128.7 (2 *o*-CH), 129.2 (CH(7)), 130.4 (CH(5)), 136.0 (C(8a)), 137.6 (C(4a)), 146.6 (*i*-C), 168.7 и 168.9 (2COO).

***цис*- и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(4-метилфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19b)**



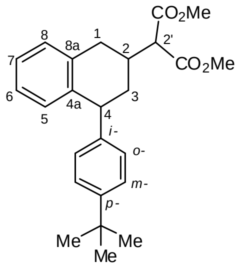

Соединение **19b** получено из циклопропана **1a** (150 мг, 0.64 ммоль), GaCl$_3$ (118 мг, 0.67 ммоль) и 4-метилстирола **17b** (378 мг, 3.20 ммоль) с выходом 88 мг (40%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 4.5:1). Бесцветное масло. ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3011, 2955, 2926, уш. 1733 (C=O), 1514, 1493, 1450, 1436 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 352 (4, [M]$^+$), 321 (2, [M–OCH$_3$]$^+$), 220 (100), 205 (30), 178 (14), 128 (23), 105 (38), 91(11), 59 (15). HRMS рассчитано для C$_{22}$H$_{24}$O$_4$: [*M+H*]$^+$, 353.1747, [*M+Na*]$^+$, 375.1567. Найдено: *m/z* 353.1749, 375.1562.

***Цис*-19b:** ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.59 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 12.3, 12.1), 2.08 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 5.4 и 2.9, $^4J$ = 2.3), 2.26 (с, 3H, Me), 2.61–2.69 (м, 1H, H(2)), 2.74 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 11.7), 2.85 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 4.3, $^4J$ = 2.3), 3.29 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.65 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.02 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.4), 6.69 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 6.90–6.95 (м, 1H, H(6)), 6.95–7.07 (м, 6H, 2 *o*-H, 2 *m*-H, H(7) и H(8)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 21.2 (CH$_3$), 33.3 (CH$_2$(1)), 35.2 (CH(2)), 38.6 (CH$_2$(3)), 46.6 (CH(4)), 52.60 и 52.63 (2OMe), 57.6 (CH), 126.15 и 126.17 (CH(6) и CH(8)), 128.8 (2 *m*-CH), 128.9 (CH(7)), 129.3 (2 *o*-CH), 129.6 (CH(5)), 135.7 (*p*-C), 136.1 (C(8a)), 139.6 (C(4a)), 143.5 (*i*-C), 168.8 и 168.9 (2COO).

***Транс*-19b**: ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.90–1.97 (м, 2H, CH$_2$(3)), 2.23 (с, 3H, Me), 2.52–2.62 (м, 1H, H(2)), 2.59–2.67 (м, 1H, *син*-H(1)), 2.96 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^3J$ = 16.0 и 4.6), 3.29 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.3), 3.59 и 3.63 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.17 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 5.3 и

5.1), 6.81 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.0), 6.84–7.07 (м, 7H, 2 *o*-H, 2 *m*-H, H(6), H(7) и H(8)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 21.1 (CH$_3$), 30.3 (CH$_2$(1)), 33.3 (CH(2)), 36.0 (CH$_2$(3)), 43.3 (CH(4)), 52.46 и 52.48 (2OMe), 56.4 (CH)), 126.3 и 126.5 (CH(6) и CH(8)), 128.6, 129.1, 129.3 и 129.6 (2 *o*-CH, 2 *m*-CH, CH(5) и CH(7)), 135.6 (*p*-C), 135.9 (C(8a)), 137.9 (C(4a)), 143.7 (*i*-C), 168.9 и 169.0 (2COO).

***цис-* и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(4-третбутилфенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19c)**

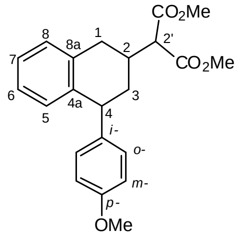



Соединение **19c** получено из циклопропана **1a** (150 мг, 0.64 ммоль), GaCl$_3$ (118 мг, 0.67 ммоль) и 4-(*трет*-бутил)стирола **17c** (512 мг, 3.20 ммоль) с выходом 120 мг (48%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 2.5:1). Бесцветное масло. ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3008, 2958, уш. 1732 (C=O), 1451, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 394 (15, [M]$^+$), 363 (4, [M–OCH$_3$]$^+$), 262 (100), 247 (28), 217 (9), 205 (100), 178 (16), 158 (40), 143 (49), 133 (63), 119 (25), 100 (19), 91(39), 69 (16), 57 (67). HRMS рассчитано для C$_{25}$H$_{30}$O$_4$: [*M+H*]$^+$, 395.2217, [*M+Na*]$^+$, 417.2036, [*M+K*]$^+$, 433.1776. Найдено: *m/z* 395.2214, 417.2033, 433.1775.

***Цис*-19c**: ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.32 (с, 9H, t-Bu), 1.65 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 12.2 и 12.2), 2.16 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.7, $^3J$ = 5.4 и 2.5, $^4J$ = 2.1), 2.68–2.77 (м, 1H, H(2)), 2.81 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^3J$ = 15.5 и 11.7), 2.92 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.5, $^3J$ = 4.2, $^4J$ = 2.1), 3.36 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.5), 3.73 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.10 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.2 и 5.4), 6.78 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.8), 6.98–7.16 (м, 3H, H(6)–H(8)), 7.05–7.10 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.28–7.33 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 31.6 (C$\underline{\mathrm{Me}}_3$), 34.4 (CH$_2$(1)), 34.6 ($\underline{\mathrm{C}}$Me$_3$), 35.3 (CH(2)), 38.6 (CH$_2$(3)), 46.5 (CH(4)), 52.61 и 52.62 (2OMe), 57.6 (CH), 125.5 (2 *m*-CH), 126.11 и 126.14 (CH(6) и CH(8)), 128.5 (2 *o*-CH), 129.0 (CH(7)), 129.7 (CH(5)), 135.8 (C(8a)), 139.7 (C(4a)), 143.3 (*i*-C), 149.4 (*p*-C), 168.87 и 168.93 (2COO).

***Транс*-19c:** ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 1.29 (с, 9H, t-Bu), 1.97–2.03 (м, 2H, CH$_2$(3)), 2.57–2.69 (м, 1H, H(2)), 2.66–2.76 (м, 1H, *син*-H(1)), 3.04 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^3J$ = 15.9 и 4.5), 3.29 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.3), 3.66 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.25 (дд, 1H, H(4), $^3J$ ~ 5.1 и 5.2), 6.90–6.94 (м, 2H, 2 *o*-H), 6.96 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 6.98–7.16 (м, 3H, H(6), H(7) и H(8)), 7.24–7.28 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 30.5 (CH(2)), 31.6 (3 Me, t-Bu), 33.3 (CH$_2$(1)), 34.5 (C, t-Bu), 36.0 (CH$_2$(3)), 43.2 (CH(4)), 52.43 и 52.45 (2OMe), 56.5 (CH), 125.2 (2 *m*-CH), 126.2 (CH(6)), 126.4 (CH(8)), 128.4 (2 *o*-CH), 129.3 (CH(7)), 130.5 (CH(5)), 136.0 (C(8a)), 138.0 (C(4a)), 143.6 (*i*-C), 148.9 (*p*-C), 169.0 и 169.1 (2COO).

***цис-* и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19d)**



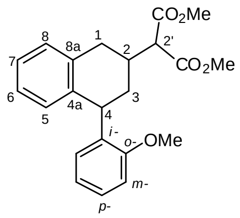

Соединение **19d** получено из циклопропана **1a** (150 мг, 0.64 ммоль), GaCl$_3$ (118 мг, 0.67 ммоль) и 4-метоксистирола **17d** (429 мг, 3.20 ммоль) с выходом 86 мг (37%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 3.5:1). Бесцветное масло. ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3007, 2956, 2839, 1751, уш. 1732 (C=O), 1610, 1512, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 368 (10, [M]$^+$), 250 (31), 236

(100), 221 (14), 209 (15), 178 (14), 165 (14), 142 (22), 128 (39), 121 (48), 69 (12). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{24}O_5$: $[M+H]^+$, 369.1697, $[M+Na]^+$, 391.1516, Найдено: *m/z* 369.1691, 391.1515.

***Цис*-19d**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.64 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 12.0 и 12.1), 2.14 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 5.3 и 2.8, $^4J$ = 2.2), 2.67–2.77 (м, 1H, H(2)), 2.76 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 11.5), 2.92 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.0, $^3J$ = 7.8, $^4J$ = 2.2), 3.37 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.73, 3.78 и 3.79 (все с, 3×3H, 3 OMe), 4.08 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.3), 6.79 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.8), 6.82–6.86 (м, 2H, 2 *m*-H), 6.98–7.10 (м, 3H, H(6)–H(8)), 7.06–7.10 (м, 2H, 2 *o*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.2 ($CH_2$(1)), 35.1 (CH(2)), 38.5 ($CH_2$(3)), 46.1 (CH(4)), 55.34, 52.55 и 52.57 (3 OMe), 57.5 (CH), 114.0 (2 *m*-CH), 126.1, 126.3 (CH(6) и CH(7)), 128.4 (CH(8)), 128.9 (2 *o*-CH), 129.4 (CH(5)), 135.6 (C(8a)), 139.6 (C(4a)), 145.1 (*i*-C), 158.2 (*p*-C), 168.7 и 168.8 (2COO).

***Транс*-19d**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.96–2.01 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.57–2.68 (м, 1H, H(2)), 2.64–2.74 (м, 1H, *син*-H(1)), 3.02 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.0, $^3J$ = 4.3), 3.36 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 8.4), 3.67, 3.71 и 3.77 (все с, 3×3H, 3 OMe), 4.24 (дд, 1H, H(4), $^3J$ ~ 5.0 и 5.1), 6.73–6.77 (м, 2H, 2 *m*-H), 6.86–6.89 (м, 2H, 2 *o*-H), 6.94 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.0), 7.06–7.20 (м, 3H, H(6)–H(8)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 30.2 (CH(2)), 33.2 ($CH_2$(1)), 36.0 ($CH_2$(3)), 43.8 (CH(4)), 55.29, 52.38 и 52.42 (3 OMe), 56.4 (CH), 113.2 (2 *m*-CH), 126.2 и 126.3 (CH(6) и CH(8)), 128.2 (2 *o*-CH), 129.2 (CH(7)), 130.3 (CH(5)), 135.6 (C(8a)), 138.8 (C(4a)), 142.5 (*i*-C), 157.5 (*p*-C), 168.8 и 168.9 (2COO).

***цис*- и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(2-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19e)**

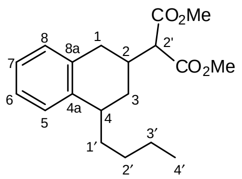



Соединение **19e** получено из циклопропана **1a** (150 мг, 0.64 ммоль), $GaCl_3$ (118 мг, 0.67 ммоль) и 2-метоксистирола **17e** (429 мг, 3.20 ммоль) с выходом 96 мг (42%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 7:1). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3007, 2956, 2839, уш. 1732 (C=O), 1610, 1583, 1512, 1494, 1451, 1375, 1337, 1301, 1245 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 368 (11, $[M]^+$), 250 (33), 236 (100), 221 (18), 209 (19), 178 (14), 165 (15), 142 (24), 128 (44), 121 (53), 108 (8), 100 (10), 91 (9), 59 (27). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{24}O_5$: $[M+NH_4]^+$, 386.1962, $[M+Na]^+$, 391.1516. Найдено: *m/z* 386.1960, 391.1512.

***Цис*-19e**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.70 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 12.1 и 11.9), 2.12 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 5.5 и 2.6, $^4J$ = 2.2), 2.67–2.77 (м, 1H, H(2)), 2.81 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 11.6), 2.91 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 4.1, $^4J$ = 2.2), 3.38 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.3), 3.73, 3.76 и 3.77 (все с, 3×3H, 3 OMe), 4.61 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 11.9 и 5.5), 6.74 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 6.85–6.92 (м, 2H), 6.95–7.02 (м, 2H), 7.04–7.09 (м, 2H) и 7.17–7.23 (м, 1H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.4 ($CH_2$(1)), 35.4 (CH(2)), 36.2 ($CH_2$(3)), 39.7 (CH(4)), 52.56 и 52.57 (2COOMe), 55.7 (OMe), 57.7 (CH), 111.2 (CH(3´)), 121.0 (CH(5´)), 125.7, 126.1, 127.6, 128.9, 129.0 и 129.8 (CH(5)–CH(8), CH(4´) и CH(6´)), 134.8 (C(1´)), 135.9 (C(8a)), 139.7 (C(4a)), 157.7 (C(2´)), 168.94 и 169.02 (2COO).

***Транс*-19e**: ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.90 (ддд, 1H, H(3a), $^{2}J$ = 13.1, $^{3}J$ = 10.8 и 5.9), 1.97–2.04 (м, 2H, H(3b)), 2.51–2.62 (м, 1H, H(2)), 2.65–2.72 (м, 1H, *син*-H(1)), 3.01 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^{2}J$ = 16.3, $^{3}J$ = 5.5), 3.35 (д, 1H, H(2´), $^{3}J$ = 8.3), 3.68, 3.70 и 3.76 (все с, 3×3H, 3 OMe), 4.66 (дд, 1H, H(4), $^{3}J$ = 5.9 и 3.6), 6.85–7.25 (м, 8H, 2 Ar).

***цис*- и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(1-бутил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19f)**

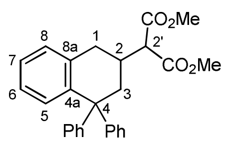


Соединение **19f** получено из циклопропана **1a** (235 мг, 1.0 ммоль), $GaCl_3$ (187 мг, 1.06 ммоль) и 1-гексена **17f** (176 мг, 2.1 ммоль) с выходом 300 мг (93%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 1:1.6). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3008, 2957, 2932, 2873, 2862, уш. 1732 (C=O), 1603, 1491, 1452, 1437, 1379, 1297, 1273 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 318 (3, $[M]^+$), 287 (7, $[M–OCH_3]^+$), 255 (2), 186 (100), 143 (25), 129 (66), 115 (13), 91 (6), 59 (19). HRMS рассчитано для $C_{19}H_{26}O_4$: $[M+Na]^+$, 341.1723, $[M+K]^+$, 357.1463. Найдено: *m/z* 341.1716, 357.1461.

***Цис*-19f:** ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.85–0.98 (м, 3H, $CH_3$(4´)), 1.20–1.36 (м, 2H, $CH_2$(2´)), 1.22–1.43 (м, 2H, $CH_2$(3´)), 1.23 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^{2}J$ = 12.6, $^{3}J$ = 12.1 и 11.7), 1.50–1.64 (м, 1H, CH(1´a)), 1.84–1.96 (м, 1H, CH(1´b)), 2.05 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^{2}J$ = 12.6, $^{3}J$ = 5.4 и 2.6, $^{4}J$ = 2.4), 2.46–2.57 (м, 1H, H(2)), 2.62 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^{2}J$ = 15.5, $^{3}J$ = 12.0), 2.77 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^{2}J$ = 15.5, $^{3}J$ = 4.2, $^{4}J$ = 2.4), 2.86–2.98 (м, 1H, H(4)), 3.35 (д, 1H, CH, $^{3}J$ = 8.4), 3.77 (с, 6H, 2 OMe), 7.05–7.22 (м, 3H, CH(6), C(7) и CH(8)), 7.25–7.29 (м, 1H, CH(5)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.2 ($CH_3$), 23.2 ($CH_2$(3´)), 28.4 ($CH_2$(2´)), 34.0 ($CH_2$(3)), 34.6 ($CH_2$(1)), 34.8 (CH(2)), 35.7 ($CH_2$(1´)), 38.0 (CH(4)), 52.45 и 52.49 (2OMe), 57.7 (CH), 125.6, 126.2 и 129.1 (CH(6), CH(7) и CH(8)), 127.0 (CH(5)), 136.0 (C(8a)), 139.9 (C(4a)), 168.93 и 169.01 (2COO).

***Транс*-19f:** ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.85–0.98 (м, 3H, $CH_3$(4´)), 1.22–1.43 (м, 2H, $CH_2$(3´)), 1.31–1.47 (м, 2H, $CH_2$(2´)), 1.55–1.67 (м, 2H, $CH_2$(1´)), 1.84–1.93 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.57 (дд, 1H, *син*-H(1), $^{2}J$ = 15.9, $^{3}J$ = 10.8), 2.64–2.77 (м, 1H, H(2)), 2.74–2.87 (м, 1H, H(4)), 2.88 (ддд, 1H, *анти*-H(1), $^{2}J$ = 15.9, $^{3}J$ = 4.7, $^{4}J$ = 1.3), 3.34 (д, 1H, CH), $^{3}J$ = 8.9), 3.77 (с, 6H, 2 OMe), 7.00–7.05 (м, 1H, CH(8)), 7.05–7.20 (м, 3H, CH(5), CH(6) и CH(7)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.2 ($CH_3$), 22.8 ($CH_2$(3´)), 30.0 (C(2´)), 30.2 (C(2)), 30.6 (C(3)), 33.7 (C(1)), 37.2 (C(1´)), 37.7 (C(4)), 52.45 и 52.48 (2OMe), 57.5 (CH), 125.8, 125.9 и 129.0 (C(5), C(6) и C(7)), 129.1 (C(8)), 134.8 (C(8a)), 141.1 (C(4a)), 168.99 и 169.04 (2COO).

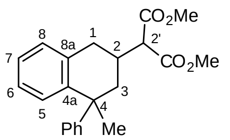
**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19g)**



Соединение **19g** получено из циклопропана **1a** (100 мг, 0.43 ммоль), $GaCl_3$ (83 мг, 0.47 ммоль) и 1,1-дифенилэтилена **17g** (310 мг, 1.72 ммоль) с выходом 107 мг (61%). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3010, 2954, уш. 1733 (C=O), 1492, 1455, 1437, 1282, 1244 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 414 (1, $[M]^+$), 383 (2, $[M–OCH_3]^+$), 282 (100), 204 (24), 191 (45), 179 (30), 115 (15), 91 (10). HRMS рассчитано для $C_{27}H_{26}O_4$: $[M+Na]^+$, 437.1723. Найдено: *m/z* 437.1732. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1

МГц): 2.35–2.46 (м, 1H, H(2)), 2.48 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 12.0), 2.65 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 1.8, $^4J$ = 1.8), 2.81 (дд, 1H, H(3a), $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 10.4), 2.94 (ддд, 1H, H(3b), $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 6.0, $^4J$ = 1.8), 3.33 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.1), 3.68 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 6.68 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 6.97–7.04 (м, 2H, 2 *o*-H´), 6.98–7.07 (м, 2H, H(6) и H(7)), 7.04–7.09 (м, 2H, 2 *o*-H´´), 7.12–7.17 (м, 1H, H(8)), 7.13–7.21 (м, 2H, *p*-H´´), 7.17–7.25 (м, 2H, 2 *m*-H´´), 7.19–7.26 (м, 2H, *p*-H´), 7.25–7.33 (м, 2H, 2 *m*-H´). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.2 (CH(2)), 34.0 ($CH_2$(1)), 42.5 ($CH_2$(3)), 52.46 и 52.51 (2 OMe), 54.4 (C(4)), 57.7 (CH), 125.7, 126.3, 126.5, 126.6, 129.4 и 131.7 (CH(5)–CH(8) и 2 *p*-CH), 127.9, 128.0, 129.3 и 129.6 (2×2 *o*-CH и 2×2 *m*-CH), 135.9, 142.1, 146.0 и 149.4 (C(4a), C(8a) и 2 *i*-C), 168.7 и 168.8 (2COO).

**(2*RS*,4*SR*)- и (2*RS*,4*RS*)-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-метил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19h)**

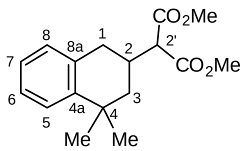


Соединение **19h** получено из циклопропана **1a** (200 мг, 0.85 ммоль), $GaCl_3$ (157 мг, 0.89 ммоль) и *α*-метилстирола **17h** (296 мг, 2.55 ммоль) с выходом 134 мг (45%) в виде смеси диастереомеров (2*RS*,4*SR*/2*RS*,4*RS* = 1.5:1). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3008, 2956, 2931, 2871, 1750, уш. 1732 (C=O), 1599, 1494, 1437, 1377, 1341, 1274 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 352 (4, $[M]^+$), 338 (19), 323 (19), 303 (3), 235 (3), 220 (93), 205 (100), 191 (12), 178 (16), 143 (49), 129 (34), 115 (33), 105 (39), 91 (77), 77 (11), 59 (13). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{24}O_4$: $[M+H]^+$, 353.1747, $[M+Na]^+$, 375.1567, $[M+K]^+$, 391.1306. Найдено: *m/z* 353.1744, 375.1562, 391.1304.

**(2*RS*,4*SR*)-19h:**. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.74 (с, 3H, Me), 1.76–1.94 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.59–2.95 (м, 3H, H(2) и $CH_2$(1)), 3.32 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.5), 3.73 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 6.75 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.7), 6.97–7.30 (м, 8H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 29.2 (Me), 32.3 (CH(2)), 34.7 ($CH_2$(1)), 44.4 (C(4)), 46.6 ($CH_2$(3)), 52.51 и 52.57 (2 OMe), 57.5 (CH), 125.85, 125.89, 126.4 и 129.0 (CH(6), CH(7), CH(8) и *p*-CH), 127.4 и 128.2 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 129.7 (CH(5)), 134.9 (C(8a)), 144.9 (C(4a)), 151.4 (*i*-C), 168.75 и 168.82 (2COO).

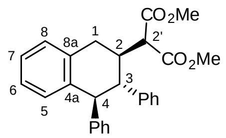
**(2*RS*,4*RS*)-19h:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.74 (с, 3H, Me), 1.77 (дд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 11.7), 2.13 (ддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 2.4, $^4J$ = 2.0), 2.26–2.37 (м, 1H, H(2)), 2.70 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 11.6), 2.90 (ддд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 5.3, $^4J$ = 2.0), 3.26 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.0), 3.63 и 3.67 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 6.94–6.99 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.10–7.16 (м, 1H, *p*-H), 7.11–7.17 (м, 1H, H(8)), 7.15–7.27 (м, 3H, H(5)–H(7)), 7.18–7.25 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 30.8 (CH(2)), 31.1 (Me), 34.2 ($CH_2$(1)), 43.7 (C(4)), 44.6 ($CH_2$(3)), 52.38 и 52.43 (2 OMe), 57.3 (CH), 125.9 (*p*-CH), 126.4, 126.5 и 128.5 (CH(5), C(6) и CH(7)), 127.3 (2 *o*-CH), 128.0 (2 *m*-CH), 129.4 (CH(8)), 136.0 (C(8a)), 142.5 (C(4a)), 150.1 (*i*-C), 168.7 и 168.9 (2COO).

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19i)**



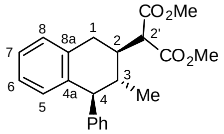
Соединение **19i** получено из циклопропана **1a** (200 мг, 0.85 ммоль), $GaCl_3$ (150 мг, 0.85 ммоль) и изобутена **17i** (57 мг, 1.02 ммоль) с выходом 213 мг (86%). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3011, 2957, 2930, 2868, уш. 1732 (C=O), 1602, 1490, 1436, 1366, 1302, 1292 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 262 (75), 247 (21), 205 (11), 158 (76), 143 (100), 128 (23), 115 (12), 91 (8), 59 (10). HRMS рассчитано для $C_{17}H_{22}O_4$: $[M+H]^+$, 291.1591, $[M+Na]^+$, 313.1410, $[M+K]^+$, 329.1150. Найдено: *m/z* 291.1604, 313.1415, 329.1152. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.29 и 1.33 (оба с, 2×3H, 2 Me), 1.47 (дд, 1H, H(3a), $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 12.0), 1.69 (ддд, 1H, H(3b), $^2J$ = 12.8, $^3J$ = 2.3, $^4J$ = 2.6), 2.63–2.74 (м, 1H, H(2)), 2.61 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 12.2), 2.82 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 3.6, $^4J$ = 2.6), 3.34 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.77 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 7.02 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 7.07 (ддд, 1H, H(6), $^3J$ = 7.5 и 7.4, $^4J$ = 1.3), 7.15 (уш. дд, 1H, H(7), $^3J$ = 7.4 и 7.6), 7.31 (уш. дд, 1H, H(8), $^3J$ = 7.6, $^4J$ = 1.3). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.71 и 31.73 (2 Me), 32.3 (CH(2)), 35.0 ($CH_2$(1)), 35.1 (C(4)), 43.7 ($CH_2$(3)), 52.55 и 52.59 (2 OMe), 57.7 (CH), 125.7 (CH(6)), 126.4 (CH(7)), 126.6 (CH(8)), 129.2 (CH(5)), 134.4 (C(8a)), 145.0 (C(4a)), 169.01 и 169.03 (2COO).

**(2*RS*, 3*SR*, 4*SR*)-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19j)**




Соединение **19j** получено из циклопропана **1a** (200 мг, 0.85 ммоль), $GaCl_3$ (158 мг, 0.90 ммоль) и *транс*-стильбена **17j** (612 мг, 3,40 ммоль) с выходом 285 мг (81%) в виде единственного диастереомера. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3020, 2955, 1746, уш. 1730 (C=O), 1493, 1453, 1437, 1224, 1208 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 414 (2, $[M]^+$), 383 (3, $[M–OCH_3]^+$), 282 (100), 215 (4), 204 (13), 191 (40), 179 (31), 165 (10), 115 (7), 91 (8). HRMS рассчитано для $C_{27}H_{26}O_4$: $[M+H]^+$, 415.1904, $[M+Na]^+$, 437.1723. Найдено: *m/z* 415.1914, 437.1733. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.97 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 11.2, 11.0, 3.8 и 3.0), 3.04 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.0, $^3J$ = 3.0), 3.19 (дд, 1H, H(3), $^3J$ = 11.2 и 10.8), 3.35 (д, 1H, CH, $^3J$ = 3.8), 3.48 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.0, $^3J$ = 11.0), 3.62 и 3.68 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.22 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 10.8), 6.72 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.7), 6.76–6.83 (м, 2H, 2 *o*-H´´), 6.90–6.96 (м, 2H, *o*-H´), 6.99–7.04 (м, 1H, H(6)), 7.03–7.11 (м, 3H, 2 *m*-H´´ и *p*-H´´), 7.10–7.15 (м, 1H, H(7)), 7.13–7.20 (м, 2H, 2 *m*-H´), 7.15–7.19 (м, 1H, H(8)), 7.19–7.16 (м, 2H, *p*-H´). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 32.3 ($CH_2$(1)), 40.0 (CH(2)), 51.9 и 52.5 (2 OMe), 52.9 (CH), 53.2 (CH(3)), 55.2 (C(4)), 126.1 (3C, CH(6), CH(7) и *p*-CH´´), 126.8 (*p*-C´), 128.0 (2 *m*-CH´´), 128.47 и 128.52 (2 *o*-CH´ и 2 *m*-CH´), 128.7 (CH(8)), 129.4 (2 *o*-CH´´), 129.9 (CH(5)), 136.1 (C(8a)), 139.5 (C(4a)), 141.7 (*i*-C´), 145.1 (*i*-C´´), 168.7 и 169.9 (2COO).

**(2*RS*,3*SR*,4*SR*)- и (2*RS*,3*RS*,4*RS*)-2-(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3-метил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19k)**



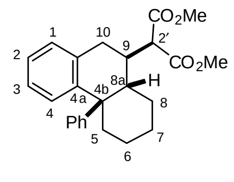

Соединение **19k** получено из циклопропана **1a** (250 мг, 1.07 ммоль), $GaCl_3$ (198 мг, 1.12 ммоль) и $\beta$-метилстирола **17k** (505 мг, 4.28 ммоль) с выходом 335 мг (89%) в виде смеси диастереомеров (2*RS*,4*SR*/2*RS*,4*RS* = 1.2:1). Оба диастереомера выделены при помощи тонкослойной хроматографии (элюент: гексан–ацетон, 5:1).

**(2*RS*,3*SR*,4*SR*)-19k:** бесцветные кристаллы, т. пл. 98–100°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1

МГц): 0.92 (д, 3H, Me, $^3J$ = 6.5), 2.04 (ддкв, 1H, H(3), $^3J$ = 10.3, 9.8 и 6.5), 2.46 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 10.8, 9.8, 5.0 и 4.5), 2.88 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 4.5), 3.23 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 10.8), 3.61 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 10.3), 3.73 и 3.76 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 3.76 (д, 1H, CH, $^3J$ = 5.0), 6.63 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.8), 6.94–7.00 (м, 1H, H(6)), 7.03–7.10 (м, 2H, H(7) и H(8)), 7.09–7.14 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.19–7.25 (м, 1H, *p*-H), 7.25–7.32 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 17.7 (Me), 32.2 ($CH_2$(1)), 39.8 (CH(2)), 41.0 (CH(3)), 52.2 и 52.5 (2 OMe), 53.5 (CH), 54.9 (CH(4)), 125.9 (CH(7)), 126.0 (CH(6)), 126.4 (*p*-CH), 128.5 (CH(8) и 2 *m*-CH), 129.66 (CH(5)), 129.68 (2 *o*-CH), 136.1 (C(8a)), 139.8 (C(4a)), 145.6 (*i*-C), 168.9 и 169.8 (2COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3007, 2956, 2931, 2875, 2852, уш. 1731 (C=O), 1600, 1493, 1452, 1437, 1380, 1316, 1285, 1251 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 352 (1, $[M]^+$), 338 (2), 321 (5), 220 (100), 205 (86), 191 (20), 179 (46), 165 (19), 142 (20), 129 (47), 105 (18), 91 (62), 93 (12), 59 (10). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{24}O_4$: $[M+Na]^+$, 375.1567. Найдено: *m/z* 375.1562.

**(2*RS*,3*RS*,4*RS*)-19k:** Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.01 (д, 3H, Me, $^3J$ = 7.0), 2.09 (ддкв, 1H, H(3), $^3J$ = 7.0, 2.6 и 2.4), 2.60 (дд, 1H, H(1a), $^2J$ = 15.8, $^3J$ = 11.4), 2.67 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 11.4, 10.5, 4.4 и 2.6), 2.91 (дд, 1H, H(1b), $^2J$ = 15.8, $^3J$ = 4.4), 3.39 (д, 1H, CH, $^3J$ = 10.5), 3.53 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.02 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 2.4), 6.87–6.94 (м, 2H, 2 *o*-H), 6.97 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 7.07–7.19 (м, 3H, H(7), H(8) и *p*-H), 7.18–7.27 (м, 1H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.2 (Me), 29.2 ($CH_2$(1)), 32.4 (CH(2)), 37.5 (CH(3)), 52.26 и 52.45 (2 OMe), 52.29 (CH), 55.4 (CH(4)), 126.0, 126.2 и 126.3 (CH(6), CH(7) и *p*-CH), 128.1 (2 *m*-CH), 128.7 (2 *o*-CH), 128.9 (CH(8)), 131.4 (CH(5)), 135.4 (C(8a)), 135.9 (C(4a)), 146.4 (*i*-C), 168.4 и 169.0 (2COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3007, 2956, 2885, 2846, уш. 1732 (C=O), 1600, 1493, 1448, 1384, 1332, 1279, 1262 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 352 (1, $[M]^+$), 321 (1), 220 (100), 205 (39), 191 (9), 179 (13), 165 (7), 129 (14), 105 (10), 91 (19), 59 (4). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{24}O_4$: $[M+Na]^+$, 375.1567, $[M+K]^+$, 391.1306. Найдено: *m/z* 375.1556, 391.1298.

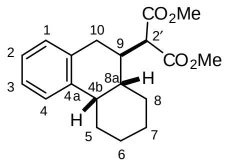
**(4b*SR*,8a*SR*,9*RS*)-9-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4b-фенил-4b,5,6,7,8,8a,9,10-октагидрофенантрен (19l)**




Соединение **19l** получено из циклопропана **1a** (100 мг, 0.43 ммоль), $GaCl_3$ (79 мг, 0.45 ммоль) и 1-фенилциклогексена **17l** (344 мг, 2.15 ммоль) с выходом 90 мг (53%) в виде единственного диастереомера. Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.06 (дддд, 1H, CH(8a), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 10.7, 10.1 и 3.2), 1.32–1.45 и 1.52–1.66 (оба м, 2×1H, $CH_2$(7)), 1.50 (уш. дддд, 1H, CH(8b), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 4.7, 3.9 и 3.5), 1.56–1.70 (м, 2H, $CH_2$(6)), 1.87 (ддд, 1H, H(5a), $^2J$ = 14.7, $^3J$ = 9.8 и 5.1), 2.15 (уш. дд, 1H, H(10a), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 10.3), 2.31 (уш. ддд, 1H, H(5b), $^2J$ = 14.7, $^3J$ = 4.3 и 4.1), 2.39 (дддд, 1H, H(9), $^3J$ = 10.3, 9.8, 6.6 и 3.9), 2.46 (ддд, 1H, H(8a), $^3J$ = 10.1, 3.9 и 3.9), 2.67 (дд, 1H, H(10b), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 6.6), 3.24 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 9.8), 3.67 и 3.81 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 7.02–7.28 (м, 9H, 2 Ar). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 22.9 ($CH_2$(6)), 25.5 (уш., $CH_2$(7)), 31.8 (уш., $CH_2$(8)), 32.2 ($CH_2$(10)), 38.7 (уш., $CH_2$(5)), 39.5 (уш., CH(9)), 43.2 (CH(8a)), 48.6 (C(4b)), 52.5 и 52.6 (2 OMe), 57.2 (уш., CH(2´)), 126.1 (CH, Ar), 126.3 (2CH, Ar), 127.3 (2CH, Ar), 128.5 (3CH, Ar), 128.9 (CH, Ar), 136.9 (C(10a)), 142.2 (уш) и 148.7 (C(4a) и *i*-C), 169.0 и 169.6 (2COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3011, 2936, 2857, уш. 1731

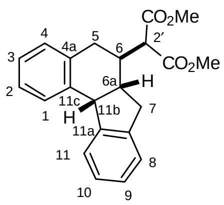
(O=CO), 1605, 1493, 1478, 1450, 1436, 1311, 1266 см$^{–1}$. MS (*m/z*, %): 392 (2, [M]$^+$), 361 (1, [M–OMe]$^+$), 332 (3, [M–HCO$_2$Me]$^+$), 302 (1), 274 (4), 260 (100), 217 (28), 203 (21), 169 (19), 141 (30), 115 (34), 100 (25), 91 (67), 59 (78). HRMS рассчитано для $C_{25}H_{28}O_4$: [M+H]$^+$, 393.2060, [*M+Na*]$^+$, 415.1880, [*M+K*]$^+$, 431.1619. Найдено: *m/z* 393.2056, 415.1873, 431.1621.

**(4b*SR*,8a*SR*,9*RS*)-9-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4b,5,6,7,8,8a,9,10-октагидро-фенантрен (19m)**




Соединение **19m** получено из циклопропана **1a** (100 мг, 0.43 ммоль), $GaCl_3$ (79 мг, 0.45 ммоль) и циклогексена **17m** (212 мг, 2.58 ммоль) с выходом 57 мг (42%) в виде единственного диастереомера. Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.07 (дт, 1H, *J* ~ 12.7 и 3.6), 1.14 (тт, 1H, *J* ~ 12.8 и 3.2), 1.21–1.29 (м, 1H), 1.40–1.54 (м, 2H), 1.61–1.71 (м, 1H), 1.62–1.69 (м, 1H), 1.82–1.91 (м, 1H), 2.43–2.52 (м, 1H), 2.61 (дд, 1H, H(10a), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 12.4), 2.69 (дддд, 1H, H(9), $^3J$ = 12.4, 10.6, 4.2 и 2.4), 2.78 (дд, 1H, H(10b), $^2J$ = 14.9, $^3J$ = 4.2), 3.05–3.12 (м, 1H, H(4b)), 3.48 (д, 1H, H(2´), $^3J$ = 10.6), 3.77 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 7.04 (уш. д, 1H, H(1) или H(4), $^3J$ ~ 7.5), 7.11 (ддт, 1H, H(2) или H(3), $^3J$ ~ 7.3, $^{4,5}J$ ~ 1.3 и 1.0), 7.17 (дт, 1H, H(2) или H(3), $^3J$ ~ 7.5, $^{4,5}J$ ~ 1.3), 7.33 (уш. д, 1H, H(1) или H(4), $^3J$ ~ 7.8). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 20.9, 21.1, 26.2, 29.3 и 30.5 ($CH_2$(5)–$CH_2$(8) и $CH_2$(10)), 37.9, 38.9 и 39.2 (CH(4b), CH(8a) и CH(9)), 52.58 и 52.62 (2 OMe), 55.4 (CH), 125.6, 126.4, 126.5 и 129.2 (CH(1)–CH(4)), 135.6 и 137.5 (C(4a) и C(10a)), 169.0 и 169.1 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3011, 2953, 2934, 2858, уш. 1734 (C=O), 1602, 1494, 1450, 1436, 1372, 1305, 1289, 1255 см$^{–1}$. MS (*m/z*, %): 316 (1, [M]$^+$), 285 (1, [M–OCH$_3$]$^+$), 235 (2), 224 (2), 184 (100), 169 (6), 155 (8), 141 (47), 133 (22), 115 (19), 91 (13), 59 (11). HRMS рассчитано для $C_{19}H_{24}O_4$: [*M+Na*]$^+$, 339.1567. Найдено: *m/z* 339.1565.

**(6*RS*,6a*SR*,11b*RS*)- и (6*SR*,6a*SR*,11b*RS*)-6-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6,6a,7,11b-тетрагидро-5*H*-бензо[*c*]флуорен (19n)**

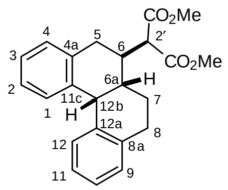



Соединение **19n** получено из циклопропана **1a** (100 мг, 0.43 ммоль), $GaCl_3$ (79 мг, 0.45 ммоль) и индена **17n** (299 мг, 2.58 ммоль) с выходом 80 мг с 70–80% чистотой (~40%) в виде смеси диастереомеров (6*RS*,6a*SR*,11b*RS*/6*RS*,6a*SR*,11b*SR* ~ 2.5:1). Индивидуальные диастереомеры удалось разделись лишь с 90–95% чистотой. Соединение **19n** нестабильное и легко окисляется на воздухе.

**(6*RS*,6a*SR*,11b*RS*)-19n:** Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 2956, 2929, 2853, уш. 1734 (C=O), 1602, 1519, 1457, 1437, 1284 см$^{–1}$. MS (*m/z*, %): 350 (2, [M]$^+$), 319 (4, [M–OCH$_3$]$^+$), 287 (1), 259 (2), 231 (5), 218 (100), 202 (20), 189 (5), 178 (5), 133 (5), 115 (6), 91 (2), 59 (4). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{22}O_4$: [*M+H*]$^+$, 351.1591, [*M+Na*]$^+$, 373.1410. Найдено: *m/z* 351.1592, 373.1416. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.55–2.62 (м, 1H, H(6)), 2.71 (дд, 1H, $H_a$(5), $^3J$ = 15.8, $^3J$ = 7.3), 2.78–2.93 (м, 3H, (H(6a) и $CH_2$(7)) и 3.14 (дд, 1H, $H_b$(5), $^3J$ = 15.6, $^3J$ = 7.6), 3.51 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.3), 3.72 и 3.74 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.35 (д, 1H, H(11b), $^3J$ = 7.7), 7.03–7.08 (м, 1H), 7.10–7.23 (м, 5H) и 7.29–7.36 (м, 2H) (2Ar).

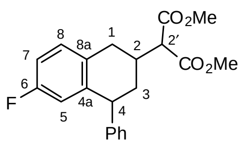
**(6*RS*,6a*SR*,11b*SR*)-19n**: Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3008, 2958, 2925, уш. 1734 (C=O), 1601, 1520, 1457, 1437, 1289 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 319 (2, $[M–OCH_3]^+$), 286 (3), 271 (3), 260 (16), 218 (100), 203 (22), 178 (9), 165 (7), 141 (7), 133 (14), 115 (24), 91 (22), 59 (35). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{22}O_4$: $[M+H]^+$, 351.1591, $[M+Na]^+$, 373.1410. Найдено: *m/z* 351.1586, 373.1410. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.67–3.05 (м, 6H, H(6), H(6a), $CH_2$(5) и $CH_2$(7)), 3.50 (д, 1H, CH, $^3J$ = 10.8), 3.76 и 3.81 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.46 (д, 1H, H(11b), $^3J$ = 7.6), 7.01 (уш. д, 1H, $^3J$ = 6.8), 7.06 (уш. дд, 1H, $^3J$ ~ 6.7 и 6.9), 7.09–7.21 (м, 4H), 7.48 (уш. д, 1H, $^3J$ = 7.8), 7.54 (уш. д, 1H, $^3J$ = 6.9) (2Ar).

**(6*RS*,6a*SR*,12b*RS*)-6-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-5,6,6a,7,8,12b-гексагидро-бензо[c]фенантрен (19o)**




Соединение **19o** получено из циклопропана **1a** (150 мг, 0.64 ммоль), $GaCl_3$ (118 мг, 0.67 ммоль) и дигидронафталина **17o** (250 мг, 1.92 ммоль) с выходом 102 мг (44%) в виде единственного диастереомера. Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3032, 3011, 2955, 2929, уш. 1732 (C=O), 1492, 1451, 1436, 1243, 1159 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 364 (1, $[M]^+$), 333 (2, $[M–OCH_3]^+$), 232 (100), 217 (22), 204 (12), 191 (6), 178 (8), 141 (9), 133 (20), 117 (25), 91(9), 69 (18), 59 (15). HRMS рассчитано для $C_{23}H_{24}O_4$: $[M+Na]^+$, 387.1567. Найдено: *m/z* 387.1569. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.26–1.39 (м, 1H, *анти*-H(7)), 1.65–1.74 (м, 1H, *син*-H(7)), 2.17–2.28 (м, 2H, H(6) и H(6a)), 2.69–2.88 (м, 4H, $CH_2$(5) и $CH_2$(8)), 3.62 (д, 1H, CH, $^3J$ = 7.6), 3.74 и 3.77 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.03 (д 1H, H(12b), $^3J$ = 4.9), 6.71 (уш. д, 1H, H(1), $^3J$ = 7.4), 7.05–7.12 (м, 1H, H(2)), 7.11–7.16 (м, 2H, H(3) и H(4)), 7.10–7.23 (м, 4H, H(9)–H(12)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 27.7 ($CH_2$(7)), 29.1 ($CH_2$(8)), 31.7 ($CH_2$(5)), 37.1 (CH(6a)), 40.1 (CH(6)), 42.0 (CH(12b)), 52.5 (2 OMe), 56.1 (CH), 125.4 (CH(10)), 126.1 (CH(3)), 126.2 (CH(2)), 126.5 (CH(11)), 127.5 (CH(4)), 127.8 (CH(1)), 129.2 (CH(9)), 131.1 (CH(12)), 136.56 и 136.58 (C(4a) и C(8a)), 137.2 (C(12a)), 140.7 (C(12c)), 169.13 и 169.16 (2 COO).

***цис*- и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-фтор-4-фенил-1,2,3,4-тетра-гидронафталин (19p)**



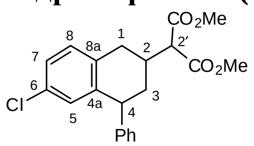

Соединение **19p** получено из циклопропана **1b** (252 мг, 1.0 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1.0 ммоль) и стирола **17a** (624 мг, 6 ммоль) с выходом 347 мг (82%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 8:1). *Цис*-изомер выделен при помощи тонкослойной хроматографии (элюент: гексан–ацетон 10:1).

***Цис*-19p:**Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3010, 2955, 2928, уш. 1733 (C=O), 1602, 1590, 1496, 1454, 1437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 356 (1, $[M]^+$), 325 (1, $[M–OCH_3]^+$), 224 (100), 209 (12), 196 (15), 183 (8), 159 (8), 146 (35), 133 (32), 115 (7), 91 (100), 59 (15). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{21}FO_4$: $[M+Na]^+$, 379.1316, $[M+K]^+$, 395.1055. Найдено: *m/z* 379.1309, 395.1054. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.65 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.0, $^3J$ = 12.1, 12.0), 2.16 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.0, $^3J$ = 5.4, 2.3, $^4J$ = 2.6), 2.63–2.72 (м, 1H, H(2)), 2.71–2.79 (м, 1H, *анти*-H(1)), 2.89 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 14.7, $^3J$ = 4.3, $^4J$ = 2.6), 3.37 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.3), 3.72 и 3.77

(оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.07 (уш. дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.4), 6.44 (ддд, 1H, H(5), $^4J$ = 2.7 и 0.9, $^3J_{HF}$ = 10.2), 6.79 (дддд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.5, $^4J$ = 2.7, $^5J$ = 0.6, $^3J_{HF}$ = 8.4), 7.03 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 8.5, $^4J_{HF}$ = 5.9), 7.12–7.16 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.21–7.27 (м, 1H, *p*-H), 7.28–7.34 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 33.5 ($CH_2$(1)), 35.1 (CH(2)), 37.9 ($CH_2$(3)), 47.0 (CH(4)), 52.59 и 52.61 (2OMe), 57.3 (CH), 113.4 (д, CH(7), $^2J_{CF}$ =21.5), 115.7 (д, CH(5), $^2J_{CF}$ =21.4), 126.8 (*p*-CH), 128.78 и 128.81 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 130.2 (д, CH(8), $^3J_{CF}$ = 7.8), 131.2 (д, C(8a), $^4J_{CF}$ = 2.8), 141.4 (д, C(4a), $^3J_{CF}$ = 6.7), 145.5 (*i*-C), 161.2 (д, C(6)F, $^1J_{CF}$ = 243.6), 168.7 и 168.8 (2COO). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –117.6 (ддд, 1F, CF(6), $^3J_{HF}$ = 10.2 и 8.4, $^4J_{HF}$ = 5.9).

***Транс*-19p:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.97–2.02 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.58–2.74 (м, 2H, H(2) и *син*-H(1)), 2.94–3.04 (м, 1H, *анти*-H(1)), 3.35 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.2), 3.66 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.24 (дд, 1H, H(4), $^3J$ ~ 5.3 и 5.3), 6.64 (дд, 1H, H(5), $^4J$ = 2.7, $^3J_{HF}$ = 9.7), 6.86 (ддд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 2.7, $^3J_{HF}$ = 8.4), 7.09 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3, $^4J_{HF}$ = 6.2), 7.21–7.34 (м, 5H, Ph).

**_цис_- и _транс_-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-хлор-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19q)**

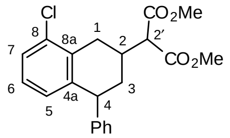



Соединение **19q** получено из циклопропана **1c** (200 мг, 0.75 ммоль), $GaCl_3$ (132 мг, 0.75 ммоль) и стирола **17a** (624 мг, 6 ммоль) с выходом 195 мг (70%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 9:1). *Цис*-изомер выделен при помощи тонкослойной хроматографии (элюент: гексан–ацетон 5:1).

***Цис*-19q**: Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) *ν* 3012, 2955, 2929, уш. 1733 (C=O), 1596, 1485, 1454, 1436 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 372 (6, [M]$^+$), 341 (6, [M–$OCH_3$]$^+$), 240 (100), 205 (29), 178 (15), 162 (5), 91 (2). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{21}ClO_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 395.1021, [*M*+*K*]$^+$, 411.0760. Найдено: *m/z* 395.1015, 411.0754. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.65 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 12.1, 12.1), 2.17 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 7.9, 5.4, $^4J$ = 2.2), 2.62–2.69 (м, 1H, H(2)), 2.77 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 11.5), 2.91 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 5.7, $^4J$ = 2.2), 3.37 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.1), 3.73 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.07 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.4), 6.74 (дд, 1H, H(5), $^4J$ = 2.0 и 1.0), 7.02 (уш. д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3), 7.07 (ддд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 2.0, $^5J$ = 0.9), 7.12–7.16 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.21–7.27 (м, 1H, *p*-H), 7.28–7.34 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 33.7 ($CH_2$(1)), 34.9 (CH(2)), 38.1 ($CH_2$(3)), 46.9 (CH(4)), 52.59 и 52.61 (2OMe), 57.2 (CH), 126.4 (CH(7)), 126.8 (*p*-CH), 128.78 и 128.82 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 128.8 (CH(5)), 130.2 (CH(8)), 131.7 (C(6)Cl), 134.1 (C(8a)), 141.2 (C(4a)), 145.4 (*i*-C), 168.6 и 168.7 (2COO).

***Транс*-19q:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.95–2.01 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.55–2.72 (м, 2H, H(2) и *син*-H(1)), 2.99 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.7, $^3J$ = 3.8), 3.34 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.4), 3.64 и 3.68 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.23 (дд, 1H, H(4), $^3J$ ~ 5.2 и 5.2), 6.93 (д, 1H, H(5), $^4J$ = 2.0), 6.95–7.35 (м, 7H).

***цис-* и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-8-хлор-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19r)**

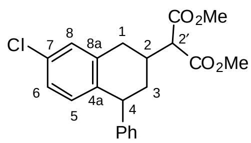


Соединение **19r** получено из циклопропана **1k** (150 мг, 0.56 ммоль), $GaCl_3$ (133 мг, 0.75 ммоль) и стирола **17a** (349 мг, 3.36 ммоль) с выходом 83 мг (40%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 7:1). Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3014, 2955, 2873, 2857, уш. 1734 (C=O), 1602, 1567, 1494, 1454, 1438, 1375, 1337, 1257 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 372 (3, $[M]^+$), 341 (3, $[M–OCH_3]^+$), 309 (2), 240 (100), 205 (74), 178 (56), 162 (43), 133 (96), 115 (31), 100 (24), 91 (100), 69 (25), 59 (50). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{21}ClO_4$: $[M+Na]^+$, 395.1021. Найдено *m/z* 395.1019.

***Цис*-19r**: ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.67 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 12.3 и 12.2), 2.15 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.4, $^3J$ = 5.3 и 2.3, $^4J$ = 2.4), 2.61 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 11.8), 2.66–2.75 (м, 1H, H(2)), 3.16 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 4.2, $^4J$ = 2.4), 3.43 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.3), 3.74 и 3.80 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.12 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.3 и 5.3), 6.66 (ддд, 1H, H(5), $^3J$ = 7.9, $^4J$ = 1.2 и 1.2), 6.94 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 7.9 и 7.8), 7.10–7.16 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.19 (ддд, 1H, H(7), $^3J$ = 7.8, $^4J$ = 1.2, $^5J$ = 1.1), 7.21–7.27 (м, 1H, *p*-H), 7.27–7.33 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 32.0 ($CH_2$(1)), 34.9 (CH(2)), 37.5 ($CH_2$(3)), 47.3 (CH(4)), 52.61 и 52.67 (2 OMe), 57.3 (CH), 126.69, 126.72, 127.0 и 128.1 (CH(5), CH(6), CH(7) и *p*-CH), 128.7 и 128.8 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 133.8, 134.2, 142.0 и 145.9 (C(4a), C(8a), C(8) и *i*-C), 168.71 и 168.76 (2 COO).

***Транс*-19r:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.96–2.06 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.55–2.77 (м, 2H, H(2) и *син*-H(1)), 3.09–3.17 (м, 1H, *анти*-H(1)), 3.38 (д, 1H, CH, $^3J$ = 7.9), 3.67 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.31 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 4.8 и 4.8), 6.90 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.6), 6.95–7.00 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.05 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 7.8 и 7.6), 7.16–7.34 (м, 4H, H(7), *p*-H и 2 *m*-H).

***цис-* и *транс*-2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-хлор-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (19s)**

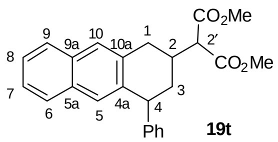


Соединение **19s** получено из циклопропана **1g** (200 мг, 0.75 ммоль), $GaCl_3$ (145 мг, 0.83 ммоль) и стирола **17a** (468 мг, 4.5 ммоль) с выходом 165 мг (59%) в виде смеси диастереомеров (*цис/транс* 6:1). *Цис*-изомер выделен при помощи тонкослойной хроматографии (элюент: гексан–ацетон 3:1).

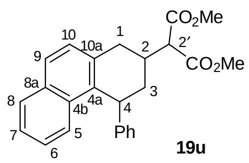
***Цис*-19s**:Бесцветное масло. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3015, 2955, уш. 1733 (C=O), 1597, 1485, 1454, 1436 см$^{-1}$. MS (*m/z,* %): 372 (7, $[M]^+$), 341 (8, $[M–OCH_3]^+$), 240 (100), 215 (5), 205 (51), 178 (29), 162 (13), 133 (22), 115 (6), 91 (22), 59 (13). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{21}ClO_4$: $[M+H]^+$, 373.1201, $[M+Na]^+$, 395.1021. Найдено: *m/z* 373.1193, 395.1016. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.65 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 12.1, 12.1), 2.18 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.3, $^3J$ = 5.4, 2.4, $^4J$ = 2.0), 2.63–2.73 (м, 1H, H(2)), 2.74–2.85 (м, 1H, *анти*-H(1)), 2.91 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 13.3, $^3J$ = 4.3, $^4J$ = 2.0), 3.37 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.2), 3.74 и 3.78 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.07 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.1 и 5.4), 6.69 (дд, 1H, H(5), $^3J$ = 8.4, $^4J$ = 0.7), 6.97 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.4, $^4J$ = 2.2), 7.09 (д, 1H, H(8), $^4J$ = 2.2), 7.11–7.14 (м, 1H, *p*-H), 7.20–7.27 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.27–7.35 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.0 ($CH_2$(1)), 34.8 (CH(2)), 38.2 ($CH_2$(3)), 46.5 (CH(4)), 52.59 и 52.61 (2OMe), 57.2 (CH), 126.3 (CH(6)), 126.7 (*p*-CH), 128.6 (CH(8)), 128.73 и 128.76 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 130.9 (CH(5)), 131.7 (C(7)Cl), 137.6 (C(8a)), 137.9 (C(4a)), 145.6 (*i*-C), 168.61 и 168.69 (2COO).

***Транс*-19s:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.97–2.03 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.55–2.67 (м, 1H, H(2)), 2.65–2.75 (м, 1H, *син*-H(1)), 3.01 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^3J$ = 16.6 и 4.9), 3.35 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.5), 3.66 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.24 (дд, 1H, H(4), $^3J$ ~ 5.1 и 5.1), 6.85–7.30 (м, 8H, 2Ar).

***цис-/транс*-2-(1,3-Диоксометил-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-антрацен (19t) и *цис-/транс*-2-(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (19u)**




**19t**




**19u**

Соединения **19t** и **19u** получены из циклопропана **1j** (150 мг, 0.53 ммоль), $GaCl_3$ (93 мг, 0.53 ммоль) и стирола **17a** (386 мг, 3,71 ммоль) с выходом 125 мг (62%). Бесцветное масло. HRMS рассчитано для $C_{25}H_{24}O_4$: $[M+H]^+$, 389.1747, $[M+Na]^+$, 411.1567, $[M+K]^+$, 427.1306. Найдено: *m/z* 389.1738, 411.1571, 427.1305. В чистом виде удалось выделить лишь *транс*-**19u** (элюент: гексан–ацетон 3:1). Остальные диастереомеры выделялись в виде смеси *цис*-**19t** – *цис*-**19u** и *транс*-**19t** – *транс*-**19u.** Выходы по данным спектрам ЯМР $^1$H 25% для **19t** (*цис/транс* 1.9:1) и 37% для **19u** (*цис/транс* 1:2.3).

***Цис*-19t:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.76 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 12.5 и 12.2), 2.24 (дддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 12.6, $^3J$ = 5.3 и 2.7, $^4J$ = 2.4), 2.76–2.85 (м, 1H, H(2)), 2.98 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 12.4), 3.17 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 4.3, $^4J$ = 2.4), 3.41 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.7), 3.74 и 3.80 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.28 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 12.5 и 5.3), 7.21 (с, 1H, H(10)), 7.21–7.26 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.22–7.30 (м, 1H, *p*-H), 7.29 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 7.5 и 7.1), 7.30–7.37 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.35 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.2 и 7.1), 7.53 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 7.5), 7.58 (с, 1H, H(9)), 7.70 (д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.2). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.7 ($CH_2$(1)), 35.3 (CH(2)), 38.5 ($CH_2$(3)), 47.3 (CH(4)), 52.6 (2 OMe), 57.5 (CH), 125.2 (CH(7)), 125.6 (CH(6)), 126.6 (*p*-CH), 127.0 (CH(5)), 127.1 (CH(9)), 127.5 (CH(8)), 128.1 (CH(10)), 128.7 (2 *m*-CH), 129.0 (2 *o*-CH), 132.2, 132.3, 134.4, 138.3 и 146.4 (C(4a), C(8a), C(9a), C(10a) и *i*-C), 168.8 (2 COO).

***Транс*-19t:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.05–2.18 (м, 2H, $CH_2$(3)), 2.68–2.78 (м, 1H, H(2)), 2.91 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 9.6), 3.23 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.3, $^3J$ = 5.1), 3.41 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.8), 3.68 и 3.71 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.48 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 5.7 и 5.7), 7.02–7.07 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.16–7.24 (м, 1H, *p*-H), 7.23–7.29 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.31–7.37 и 7.35–7.41 (все м, 2×1H, H(6) и H(7)), 7.42 и 7.63 (оба с, 2×1H, H(9) и H(10)), 7.60–7.64 и 7.72–7.76 (оба м, 2×1H, H(5) и H(8)). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 30.8 (CH(2)), 33.7 и 36.0 ($CH_2$(1) и $CH_2$(3)), 43.7 (CH(4)), 52.44 и 52.46 (2 OMe), 56.3 (CH), 125.3, 125.6, 126.2, 127.1, 127.2, 127.5 и 128.5 (7CH(Ar)), 128.4 и 128.8 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 132.43, 132.47, 134.6, 137.0

и 146.6 (C(4a), C(8a), C(9a), C(10a) и *i*-C), 168.8 (2 COO).

***Цис*-19u:** ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.59 (ддд, 1H, *син*-H(3), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 12.4 и 10.2), 2.51 (ддд, 1H, *анти*-H(3), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 7.7 и 2.7), 2.61–2.69 (м, 1H, H(2)), 2.86–3.01 (м, 2H, $CH_2$(1)), 3.37 (д, 1H, CH, $^3J$ = 8.9), 3.73 и 3.77 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.78 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 10.2 и 7.4), 6.96–7.02 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.07–7.13 (м, 1H, *p*-H), 7.14 (дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.2 и 7.3), 7.15–7.20 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.24 (д, 1H, H(10), $^3J$ = 8.4), 7.28 (дд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.0 и 7.3), 7.54 (д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.2), 7.67 (д, 1H, H(9), $^3J$ = 8.4), 7.73 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.0). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 34.7 (CH(2)), 35.9 ($CH_2$(1)), 40.9 ($CH_2$(3)), 44.0 (CH(4)), 52.5 и 52.6 (2 OMe), 57.0 (CH), 124.7 (CH(6)), 125.5 (CH(7)), 125.6 (CH(8)), 125.8 (*p*-CH), 127.2 (CH(9)), 127.4 (2 *o*-CH), 127.9 (CH(10)), 128.5 (CH(5)), 128.8 (2 *m*-CH), 132.1, 132.7, 133.2, 135.4 и 148.7 (C(4a), C(4b), C(8a), C(10a) и *i*-C), 168.78 и 168.84 (2 COO).

***Транс*-19u:** Бесцветное масло. HRMS рассчитано для $C_{25}H_{24}O_4$: $[M+H]^+$, 389.1747, $[M+Na]^+$, 411.1567, $[M+K]^+$, 427.1306. Найдено: *m/z* 389.1743, 411.1575, 427.1313. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.08 (ддд, 1H, H(3a), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 12.5 и 5.1), 2.17 (дддд, 1H, H(3b), $^2J$ = 12.5, $^3J$ = 2.5 и 1.8, $^4J$ = 1.5), 2.57–2.66 (м, 1H, H(2)), 2.90 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 11.5), 3.16 (ддд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.9, $^3J$ = 5.1, $^4J$ = 1.5), 3.35 (д, 1H, CH, $^3J$ = 7.8), 3.64 и 3.70 (оба с, 2×3H, 2 OMe), 4.87 (дд, 1H, H(4), $^3J$ = 5.1 и 1.8), 6.97–7.03 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.10–7.17 (м, 1H, *p*-H), 7.17–7.24 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.26 (уш. дд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.5 и 6.9), 7.27 (д, 1H, H(10), $^3J$ = 8.5), 7.34 (ддд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.1 и 6.9, $^4J$ = 1.2), 7.61 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.5), 7.70 (д, 1H, H(9), $^3J$ = 8.5), 7.77 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.1). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 29.2 (CH(2)), 34.1 и 36.5 ($CH_2$(1) и $CH_2$(3)), 41.4 (CH(4)), 52.36 и 52.41 (2 OMe), 57.1 (CH), 124.4 (CH(8)), 124.9 (CH(6)), 126.1 (*p*-CH), 126.2 (CH(7) или CH(10)), 127.3 (CH(9)), 127.8 (CH(7) или CH(10)), 128.3 (2 *m*-CH), 128.4 (2 *o*-CH и CH(5)), 131.8, 132.2, 132.7, 134.2 и 145.8 (C(4a), C(4b), C(8a), C(10a) и *i*-C), 168.7 и 168.9 (2 COO).

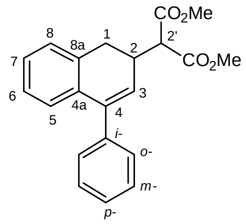
### 3.8. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с алкинами с образованием циклических структур

***Общая методика синтеза дигидронафтилмалонатов 22***

К раствору циклопропана **1** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) добавляют твердый $GaCl_3$ (0.8 ммоль) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10 мин для **1a,b,e,i** и 30 мин для **1h**. Смесь охлаждают до –70°C, добавляют раствор ацетилена **20** (3–5-кратный мольный избыток) в сухом $CH_2Cl_2$ (1–2 мл) и перемешивают в течение 30 мин. Обработку реакционной смеси, выделение и очистку продуктов проводят по стандартной методике (элюент для колоночной хроматографии: бензол → бензол–EtOAc, 10:1; для тонкослойной хроматографии: гексан–ацетон, 10:1).

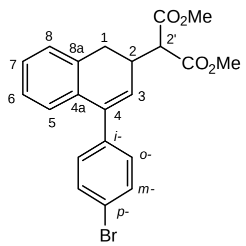
**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенил-1,2-дигидронафталин (22a)**

Соединение **22a** получено из циклопропана **1a** (164 мг, 0.7 ммоль), $GaCl_3$ (123 мг, 0.7 ммоль) и алкина **20a** (357 мг, 3.5 ммоль) с выходом 186 мг (79%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.80 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 7.7), 3.04 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 6.2), 3.31 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 9.5, 7.6, 6.3 и 4.6), 3.47 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 9.5), 3.73 и 3.74 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.97 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 4.7), 6.99 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 7.09–7.15 (м, 1H, H(6)), 7.16 (м, 1H, H(8)), 7.17 (м, 1H, H(7)), 7.28–7.32 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.33 (м, 1H, *p*-H), 7.34–7.39 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 32.3 ($CH_2$(1)), 33.9 (CH(2)), 52.54 и 52.56 (2 OMe), 54.2 (CH(2´´)), 125.9 (CH(5)), 126.7 (CH(6)), 127.4(C(3)), 127.5 (*p*-CH), 127.6 (CH(7)),128.3 (3C, CH(8) и 2 *m*-CH), 128.8 (2 *o*-CH), 134.2 (C(4a)), 134.5 (C(8a)), 140.1 (*i*-C), 141.2 (C(4)), 168.74 и 168.78 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3037, 3011, 2955, уш. 1733 (C=O), 1600, 1493, 1436, 1355, 1236, 1157 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 336 (2, [M]$^+$), 276 (2), 244 (6), 215 (15), 205 (65), 204 (100), 202 (20), 190 (6), 189 (7), 178 (5), 165 (4), 127 (5). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{20}O_4$: [*M+Na*]$^+$, 359.1254. Найдено: *m/z* 359.1242.



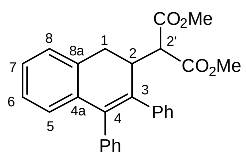

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-(4-бромфенил)-1,2-дигидронафталин (22b)**

Соединение **22b** получено из циклопропана **1a** (234 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20d** (905 мг, 5 ммоль) с выходом 240 мг (58%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.79 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.5, $^3J$ = 7.8), 3.02 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.5, $^3J$ = 6.1), 3.30 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 9.4, 7.9, 6.2 и 4.8Гц), 3.46 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 9.4), 3.73 и 3.74 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.97 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 4.7), 6.95 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 7.09–7.15 (м, 1H, H(6)), 7.16–7.22 (м, 4H, H(7)), H(8), и 2 *o*-H), 7.46–7.52 (м, 2H, 2 *m*-H,$^3J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 32.2 ($CH_2$(1)), 33.9 (CH(2)), 52.5 и 52.6 (2 OMe), 54.1 (CH(2´´)), 121.5 (*p*-C), 125.6 (CH(5)), 126.8 (CH(6)), 127.9 (C(3) и C(8)), 128.4 (CH(7)), 130.5 (2 *o*-CH), 131.5 (2 *m*-CH), 133.7 (C(4a)), 134.5 (C(8a)), 139.0 (*i*-C), 140.2 (C(4)), 168.6 и 168.7 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3031, 3015, 2955, уш. 1733 (C=O), 1487, 1436, 1334, 1291, 1235, 1196, 1157, 1012, 824, 802, 763, 669 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 416 и 414 (1, [M]$^+$), 356 и 354 (1), 284 и 282 (36), 215 (53), 204 и 202 (100), 189 (15), 178 и 176 (5), 165 (6), 115 (11), 107 (10), 100 (23), 69 (45), 59 (64). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{19}BrO_4$: [*M+Na*]$^+$, 437.0359. Найдено: *m/z* 437.0361.



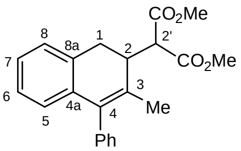

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3,4-дифенил-1,2-дигидронафталин (22c)**

Соединение **22c** получено из циклопропана **1a** (234 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20b** (891 мг, 5 ммоль) с выходом 260 мг (63%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 110–111°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.26 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.4, $^3J$ = 2.8), 3.33 и 3.40 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 3.45 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.5, $^3J$ = 7.4), 3.54 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 7.4), 3.68 (ддд, 1H, H(2), $^3J$ = 7.3 и 2.9), 6.89 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 6.99–7.05 (м, 1H, H(6)), 7.05–7.07 (м, 1H, H(8)), 7.09 (м, 5H), 7.11–7.17 (м, 3H), 7.17–7.22 (м, 3H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6



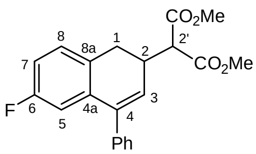
МГц): 32.2 ($CH_2$(1)), 39.1 (CH(2)), 52.10 (2 OMe), 52.16 (CH(2´´)), 126.3 (CH(5)), 126.5, 126.57, 126.6, 127.4, 127.8 и 128.2 (6 CH), 127.4 и 130.7 (2 × 3 CH), 132.9, 135.1, 136.7, 138.2, 138.7 и 140.7 (5 C), 168.6 и 168.7 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3036, 3012, 2954, уш. 1731 (C=O), 1600, 1488, 1450, 1437, 1277, 1234, 1198, 1163, 1030, 795, 715, 701, 667 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 412 (7, $[M]^+$), 352 (2), 294 (9), 291 (10), 281 (52), 280 (100), 265 (19), 252 (11), 215 (16), 203 (17), 202 (15), 149 (31), 132 (6), 112 (12), 97 (21), 85 (91), 77 (23), 69 (16), 55 (19). HRMS рассчитано для $C_{27}H_{24}O_4$: $[M{+}Na]^+$, 435.1567; $[M{+}K]^+$, 451.1306. Найдено: *m/z* 435.1547, 451.1292.

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-3-метил-4-фенил-1,2-дигидронафталин (22d)**




Соединение **22d** получено из циклопропана **1a** (234 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20c** (581 мг, 5 ммоль) с выходом 263 мг (75%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.7 (с, 3H, Me), 2.9 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.0, $^3J$ = 1.6), 3.13 (ддд, 1H, H(2), $^3J$ = 8.7, 6.3, и 1.7), 3.29 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.9, $^3J$ = 6.3), 3.50 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.7), 3.53 и 3.70 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.97 (д, 1H, H(3) $^3J$ = 4.7), 6.60 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.5), 6.99–7.09 (м, 1H, H(6)), 7.11 (дд, 2H, $^3J$ = 5.0, $^4J$ = 1.1), 7.31–7.39 (м, 1H), 7.39–7.47 (м, 2H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 20.9 ($CH_3$), 32.2 ($CH_2$(1)), 39.6 (CH(2)), 51.7 (CH(2´´)), 52.2 и 52.3 (2 OMe), 125.7 (CH(5)), 126.5 (2C, CH(6) и CH(7)), 126.6 (*p*-CH), 126.8 (2 *m*-CH), 128.0 (CH(8)), 128.4 (2 *o*-CH), 132.35 (C(3)), 132.3 (C(8a)), 135.9 (C(4a)), 136.6 (C(4)), 139.6 (*i*-C), 168.8 и 169.24 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3034, 3012, 2954, уш. 1732 (C=O), 1599, 1486, 1452, 1436, 1341, 1278, 1251, 1197 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 350 (4, $[M]^+$), 290 (1), 258 (2), 231 (3), 218 (100), 215 (20), 204 (25), 203 (27), 202 (22), 189 (4), 178 (3), 165 (2), 141 (4), 115 (6), 100 (5), 69 (5), 59 (8). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{22}O_4$: $[M{+}Na]^+$, 373.1410; $[M{+}K]^+$, 389.1150. Найдено: *m/z* 373.1395, 389.1148.

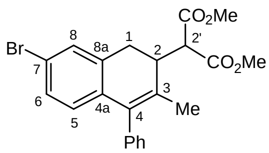
**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-6-фтор-4-фенил-1,2-дигидронафталин (22e)**




Соединение **22e** получено из циклопропана **1b** (252 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20a** (511 мг, 5 ммоль) с выходом 290 мг (82%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.76 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 7.8), 2.99 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 6.1), 3.31 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 9.5, 7.8, 6.1 и 4.7), 3.45 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 9.5), 3.74 и 3.75 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 6.04 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 4.7), 6.72 (дд, 1H, H(5), $^4J$ = 2.6, $^3J_{HF}$ = 10.2), 6.87 (дт, 1H, H(7), $^3J$ = 8.4, $^4J$ = 2.6, $^3J_{HF}$ = 8.4), 7.12 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3, $^4J_{HF}$ = 5.7), 7.27–7.30 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.33–7.41 (м, 3H, 2 *m*-H и *p*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.4 ($CH_2$(1)), 34.0 (CH(2)), 52.60 и 52.62 (2 OMe), 54.12 (CH(2´´)), 112.9 (д, CH(7), $^2J_{CF}$ =23.2), 114.0 (д, CH(5), $^2J_{CF}$ =21.4), 127.8 (CH(3)), 128.5 (2 *m*-CH), 128.6 (*p*-CH), 128.7 (2 *o*-CH), 129.4 (д, CH(8), $^3J_{CF}$ = 7.9), 129.9 (д, C(4), $^4J_{CF}$ = 3.0), 136.0 (д, C(4a), $^3J_{CF}$ = 7.6), 139.4 (*i*-C), 140.6 (д, C(8a), $^4J_{CF}$ = 2.2), 161.8 (д, C(6), $^1J_{CF}$ = 243.1), 168.63 и 168.68 (2 COO). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –116.4 (ддд, 1F, $^3J_{HF}$ = 10.2 и 8.4, $^4J_{HF}$ = 5.9). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3036, 3012, 2956, уш. 1734 (C=O), 1609, 1579, 1490, 1436, 1235, 1196, 1159, 676 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 354 (1, $[M]^+$), 294 (2), 262

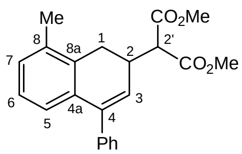
(7), 235 (16), 233 (23), 223 (58), 222 (100), 220 (23), 203 (23), 202 (19), 196 (5), 183 (5), 146 (2), 133 (6), 59 (7). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{19}FO_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 377.1160. Найдено: *m/z* 377.1148.

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-7-бром-3-метил-4-фенил-1,2-дигидронафталин (22f)**



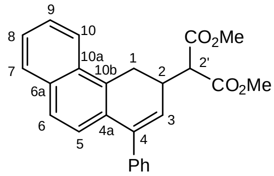

Соединение **22f** получено из циклопропана **1h** (313 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20c** (581 мг, 5 ммоль) с выходом 241 мг (56%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 1.68 (с, 3H, Me), 2.87 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 1.5), 3.13 (ддд, 1H, H(2), $^3J$ = 8.6, 6.6, и 1.6), 3.23 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.1, $^3J$ = 6.4), 3.47 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.6), 3.52 и 3.70 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 6.43 (д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.3), 7.13 (дд, 1H, $^3J$ = 8.3, $^4J$ = 1.2), 7.21–7.24 (м, 2H), 7.29–7.36 (м, 2H), 7.36–7.45 (м, 2H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 21.0 ($CH_3$), 31.9 ($CH_2$(1)), 39.4 (CH(2)), 51.7 (CH(2´´)), 52.4 и 52.5 (2 OMe), 120.3 (C(7)), 127.1, 129.6 и 130.8 (3 CH), 127.3 (2 CH), 128.6 (3 CH), 133.1, 134.7, 134.9, 135.9 и 139.1 (5 C), 168.6 и 169.0 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3036, 3012, 2954, уш. 1732 (C=O), 1589, 1478, 1436, 1340, 1280, 1248, 1235, 1196, 1165, 1027, 806, 736, 699, 679 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 430 и 428 (18, [M]$^+$), 370 и 368 (10), 298 и 296 (69), 281 (16), 218 (100), 202 и 204 (11), 189 (10), 115 (11), 83 (24), 59 (8). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{21}BrO_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 451.0515 и 453.0496. Найдено: *m/z* 451.0515 и 453.0495.

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-8-метил-4-фенил-1,2-дигидронафталин (22g)**




Соединение **22g** получено из циклопропана **1l** (199 мг, 0.8 ммоль), $GaCl_3$ (141 мг, 0.8 ммоль) и алкина **20a** (408 мг, 4 ммоль) с выходом 202 мг (72%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.30 (с, 3H, Me), 2.83 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 15.8, $^3J$ = 6.8), 2.94 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 15.9, $^3J$ = 6.3), 3.29 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 9.5, 6.8, 6.3 и 5.0), 3.45 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 9.5), 3.72 и 3.73 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.99 (д, 1H, H(3) $^3J$ = 5.0), 6.84 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.4), 7.01 (т, 1H, H(6), $^3J$ = 7.6), 7.06 (уш. д, 1H, H(7), $^3J$ = 7.5), 7.26–7.30 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.30–7.39 (м, 3H, *p*-H и 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 19.6 ($CH_3$), 27.8 ($CH_2$(1)), 33.7 (CH(2)), 52.4 и 52.5 (2 OMe), 54.1 (CH(2´´)), 124.0 (CH), 125.8 (CH), 126.9 (CH), 127.3(CH), 128.1 (2 *o*-CH), 128.9 (2 *m*-CH), 129.7 (CH), 132.6 (C(8)), 134.0 (C(4a)), 135.4 (C(8a)), 140.5 (*i*-C), 141.5 (C(4)), 168.7 и 168.9 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3034, 3013, 2955, уш. 1733 (C=O), 1493, 1436, 1335, 1275, 1235, 1197, 1159, 1088, 1027, 803, 784, 744, 669 cv$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 350 (2, [M]$^+$), 290 (2), 258 (2), 219 (55), 218 (100), 204 (23), 203 (25), 202 (19), 189 (6), 178 (5), 165 (6), 115 (11), 105 (17), 91 (9), 77 (13), 69 (15), 59 (19). HRMS рассчитано для $C_{22}H_{22}O_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 373.1410. Найдено: *m/z* 373.1405.

**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенил-1,2-дигидрофенантрен (22h)**



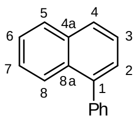

Соединение **22h** получено из циклопропана **1i** (227 мг, 0.8 ммоль), $GaCl_3$ (141 мг, 0.8 ммоль) и алкина **20a** (408 мг, 4 ммоль) с выходом 170 мг (55%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.37

(м, 2H, H(1), $^3J$ = 5.5), 3.39–3.49 (м, 1H, H(2), $^3J$ = 8.9, 5.4 и 4.4), 3.51 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.9), 3.69 и 3.73 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 6.12 (д, 1H, H(3) $^3J$ = 4.4), 7.18 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.6), 7.28–7.41 (м, 5H), 7.41–7.58 (м, 2H, H(8) и H(9), $^3J$ = 8.4, 7.9 и 1.1), 7.62 (д, 1H, H(6), $^3J$ = 8.6), 7.80 (д, 1H, H(7), $^3J$ = 7.9), 8.06 (д, 1H, H(10), $^3J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 27.1 ($CH_2$(1)), 33.7 (CH(2)), 52.50 и 52.55 (2 OMe), 53.9 (CH(2´´)), 123.7 (CH(10)), 124.4 (CH(5)), 125.6 (CH(8)), 126.31 (CH(9)), 126.38 (CH(6)), 127.2 (CH(3)), 127.5 (*p*-CH), 128.3 (2C, 2 *m*-CH), 128.6 (CH(7)), 128.8 (2 *o*-CH), 130.1 (C(10b)), 131.3 (C(4a)), 131.6 (C(10a)), 133.3 (C(6a)), 140.4 (*i*-C), 141.8 (C(4)), 168.80 и 168.87 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3035, 3011, 2956, 2256, уш. 1733 (C=O), 1600, 1511, 1436, 1338, 1235, 1196, 1159, 1028, 820, 701, 674 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 386 (5, $[M]^+$), 321 (1), 297 (3), 265 (10), 254 (100), 253 (24), 239 (18), 226 (2), 215 (1), 189 (3), 178 (4), 149 (6), 141 (12), 133 (6), 115 (3), 69 (3), 59 (8). HRMS рассчитано для $C_{25}H_{22}O_4$: $[M+Na]^+$, 409.1410. Найдено: *m/z* 409.1399.

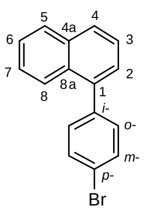
***Общая методика синтеза нафталинов 23***

К раствору циклопропана **1** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (0.8 ммоль) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10 мин для **1a,b,e,i** и 30 мин для **1h**. Добавляют раствор ацетилена **20** (300–500 мол.%) в сухом $CH_2Cl_2$ (1–2 мл), реакционную смесь быстро доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 1 ч. Обработка реакционной смеси, деление остатка и очистка продуктов проводят по стандартной методике (элюент: гексан).

**1-Фенилнафталин (23a).** Соединение **23a** получено из циклопропана **1a** (117 мг, 0.5



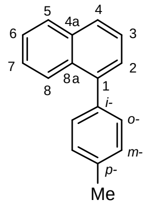

ммоль), $GaCl_3$ (88 мг, 0.5 ммоль) и алкина **20a** (255 мг, 2.5 ммоль) с выходом 87 мг (85%). Желтое масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.37–7.43 (м, 3H), 7.43–7.52 (м, 6H), 7.83 (д, 1H,$^3J$ = 8.2), 7.87 (д, 1H, $^3J$ = 4.7), 7.89 (дд, 1H, $^3J$ = 4.7, $^4J$ = 0.8,). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц) 125.4, 125.8, 126.0, 126.1, 126.9, 127.3 и 127.7 (7 CH), 128.3 и 130.1 (2 × 2 CH), 131.7, 133.9, 140.3 и 140.8 (4 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3062, 3012, 2927, 1592, 1508, 1495, 1447, 1396, 1020, 806, 769, 747, 701, 675, 570 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 204 (100, $[M]^+$), 189 (2), 176 (3), 150 (4), 101 (34), 94 (3), 89 (10), 76 (6), 69 (3), 63 (7), 57 (3), 51 (8), 39 (8).



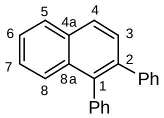

**1-(4-Бромфенил)нафталин (23b).** Соединение **23b** получено из циклопропана **1a** (117 мг, 0.5 ммоль), $GaCl_3$ (88 мг, 0.5 ммоль) и алкина **20d** (452 мг, 2.5 ммоль) с выходом 108 мг (76%). Желтое масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.31–7.38 (м, 3H), 7.38–7.52 (м, 3H), 7.63 (д, 2H, $^3J$ = 8.2 ), 7.79–7.92 (м, 3H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 125.4, 125.7, 125.9, 126.3, 126.9, 128.1 и 128.4 (7 CH), 121.5, 131.4, 133.8, 139.0 и 139.7 (5 C), 131.5 и 131.7 (2 × 2 CH). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3063, 3016, 1594, 1509, 1488, 1396, 1336, 1073, 1012, 962, 836, 824, 802, 762, 748, 734, 675, 568, 557, 498 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 284 и 282 (39, $[M]^+$), 202 и 200 (100), 176 и 174 (11), 163 (7), 152 и 150 (17), 126 (11), 101 и 99 (100), 88 (36), 75 (18), 63 (11), 50 (15), 39 (7). Рассчитано для

$C_{16}H_{11}Br$ (%): C 67.87; H 3.92. Найдено (%): C 68.01; H 3.86.

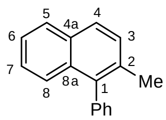
**1-(4-Метилфенил)нафталин (23c).** Соединение **23c** получено из циклопропана **1a** (234 мг, 1.0 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1.0 ммоль) и алкина **20e** (581 мг, 5.0 ммоль) с выходом 183 мг (84%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 51–52°C. ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3049, 3011, 2925, 1515, 1506, 1454, 1396, 1111, 1022, 823, 764, 670, 571 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 218 (100, $[M]^+$), 202 (73), 189 (13), 165 (7), 152 (7), 115 (11), 108 (29), 101 (33), 95 (29), 88 (9), 81 (5), 75 (9), 69 (6), 63 (18), 57 (16), 51 (16), 43 (17), 39 (29). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц) 2.43 (с, 3H, Me), 7.27 (д, 2H, $^3J$ = 7.8Гц), 7.35–7.42 (м, 4H), 7.42–7.52 (м, 2H), 7.81 (д, 1H, $^3J$ = 8.3), 7.87 (д, 1H, $^3J$ = 7.8), 7.91 (д, 1H, $^3J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц) 21.2 ($CH_3$), 125.4, 125.7, 125.9, 126.1, 126.9, 127.5 и 128.3 (7 CH), 129.0 и 130.0 (2 × 2 CH), 131.8, 133.9, 136.9, 137.9 и 140.3 (5 C).

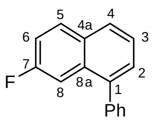



**1,2-Дифенилнафталин (23d).** Соединение **23d** получено в соответствии с общей методикой из циклопропана **1a** (200 мг, 0.85 ммоль), $GaCl_3$ (150 мг, 0.85 ммоль) и алкина **20b** (761 мг, 4.27 ммоль) с выходом 209 мг (88%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 110–111°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.08–7.20 (м, 7H), 7.21–7.30(м, 3H), 7.37 (ддд, 1H, H(7), $^3J$ = 8.2 и 6.9, $^4J$ = 1.3), 7.45 (ддд, 1H, H(6), $^3J$ = 8.0 и 6.8, $^4J$ = 1.2), 7.55 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 8.5), 7.66 (д, 1H, H(8), $^3J$ = 8.3), 7.88 (д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.1), 7.89 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц) 125.7 (CH(6)), 126.26 (*p*-CH), 126.29 (CH(7)), 126.7 (*p*-CH), 126.9 (CH(8)), 127.6 (3C, CH(4) и 2 *o*-CH), 127.8 (2 *o*-CH), 127.9 (CH(5)), 128.3 (CH(3)), 130.2 (2 *m*-CH), 131.5 (2 *m*-CH), 132.7 (C(8a)), 132.8 (C(4a)), 137.7 (C(1)), 138.4 (C(2)), 139.1 (*i*-C) и 142.1 (*i*´-C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3060, 3011, 1731, 1601, 1495, 1445, 1380, 1250, 1029, 825, 715, 699, 590 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 280 (100, $[M]^+$), 265 (13), 252 (12), 239 (7), 226 (6), 214 (6), 202 (9), 190 (2), 177 (2), 164 (2), 150 (2), 138 (3), 126 (3), 113 (3). Рассчитано для $C_{22}H_{16}$ (%): C 94.25; H 5.75. Найдено (%): C 94.14; H 5.76.




**2-Метил-1-фенилнафталин (23e).** Соединение **23e** получено из циклопропана **1a** (187 мг, 0.8 ммоль), $GaCl_3$ (141 мг, 0.8 ммоль) и алкина **20c** (465 мг, 4 ммоль) с выходом 141 мг (81%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.23–7.28 (м, 2H), 7.28–7.32 (м, 1H), 7.34–7.43 (м, 4H), 7.47 (ддд, 2H, $^3J$ = 7.5 и 4.5, $^4J$ = 1.3), 7.75 (д, 1H, $^3J$ = 8.4), 7.81 (д, 1H, $^3J$ = 8.0). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 20.8 ($CH_3$), 124.8, 125.8, 126.2, 127.0, 127.3, 127.8 и 128.6 (7 CH), 128.4 и 130.2 (2 × 2 CH), 132.0, 133.0, 133.1, 138.2 и 139.9 (5 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3058, 3016, 2924, 1600, 1509, 1494, 1442, 1381, 1231, 1200, 1086, 909, 814, 712, 672 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 218 (100, $[M]^+$), 203 (86), 189 (26), 176(7), 165 (13), 152 (9), 139 (23), 126 (7), 115 (48), 108 (48), 101 (67), 94 (40), 88 (18), 77 (17), 63 (26), 51 (25), 39 (18).

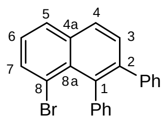


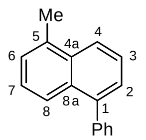

**7-Фтор-1-фенилнафталин (23f).** Соединение **23f** получено из циклопропана **1b** (164 мг, 0.65 ммоль), $GaCl_3$ (114 мг, 0.65 ммоль) и алкина **20a** (332 мг, 3.25 ммоль) с выходом 120 мг (83%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1

МГц): 7.26 (ддд, 1H, H(6), $^{3}J$ = 8.4, $^{4}J$ = 2.6, $^{3}J_{HF}$ = 8.2), 7.40–7.51 (м, 7H), 7.51 (дд, 1H, H(8), $^{4}J$ = 2.6, $^{3}J_{HF}$ = 11.3), 7.83 (уш. д, 1H, $^{3}J$ = 7.8), 7.87 (дд, 1H, H(5), $^{3}J$ = 8.4, $^{4}J_{HF}$ = 6.0). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 109.5 (д, HC(8), $^{2}J_{CF}$ = 21.9), 116.2 (д, HC(6), $^{2}J_{CF}$ = 25.2), 124.7 (д, HC(2), $^{5}J_{CF}$ = 2.3), 127.5 (HC(3) и HC(4)), 127.8 (*p*-CH), 128.5 (2 *o*-CH), 129.9 (2 *m*-CH), 130.7 (д, HC(5), $^{3}J_{CF}$ = 9.0), 130.9 (C(8a)), 132.6 (д, C(4a), $^{3}J_{CF}$ = 8.8), 139.9 (д, C(1), $^{3}J_{CF}$ = 5.5), 140.3 (*i*-C), 161.0 (CF, $^{1}J_{CF}$ = 244). ЯМР $^{19}$F ($CDCl_3$, 282.4 МГц): –114.5 (ддд, 1F, CF, $^{3}J_{HF}$= 8.2 и 11.3, $^{4}J_{HF}$= 6.0). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3060, 3012, 1738, 1631, 1596, 1514, 1496, 1457, 1367, 1246, 1198, 1162, 979, 907, 876, 832, 804, 766, 677, 616, 567, 437 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 222 (100), 207 (2), 202 (10), 110 (8), 18 (7). Рассчитано для $C_{16}H_{11}F$ (%): C 86.46; H 4.99. Найдено (%): C 86.41; H 4.98.

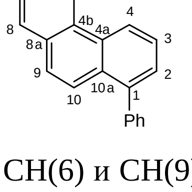
**8-Бром-1,2-дифенилнафталин (23g).** Соединение **23g** получено из циклопропана **1h** (203 мг, 0.65 ммоль), $GaCl_3$ (114 мг, 0.65 ммоль) и алкина **20b** (579 мг, 3.25 ммоль) с выходом 128 мг (55%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 146–148°C. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 6.98–7.03 (м, 2H), 7.06–7.09 (м, 2H), 7.1–7.19 (м, 6H), 7.28 (т, 1H, $^{3}J$ = 7.7), 7.51 (д, 1H, $^{3}J$ = 8.4), 7.81 (дд, 1H, $^{3}J$ = 7.5, $^{4}J$ = 1.2), 7.89 (д, 1H, $^{3}J$ = 7.5, $^{4}J$ = 1.2), 7.9 (д, 1H, $^{3}J$ = 8.3). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 126.0, 126.1, 126.7, 128.4, 128.7, 128.9 и 134.7 (7 CH), 126.9, 127.3, 139.9 и 132.4 (4 × 2 CH), 120.6, 135.3, 137.5, 139.7, 141.9 и 142.3 (6 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3059, 3011, 2929, 1735, 1600, 1491, 1444, 1351, 1185, 1128, 1074, 832, 763, 700, 638, 593 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 358 и 360 (14, $[M]^+$), 278 и 280 (100), 252 (6), 202 (14), 138 (19), 125 (6), 77 (10), 70 (17), 51 (6), 39 (5).



**5-Метил-1-фенилнафталин (23h).** Соединение **23h** получено из циклопропана **1l** (174 мг, 0.7 ммоль), $GaCl_3$ (123 мг, 0.7 ммоль) и алкина **20a** (357 мг, 3.5 ммоль) с выходом 106 мг (70%). Бесцветное масло. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.73 (с, 3H, Me), 7.27–7.36 (м, 2H), 7.37–7.44 (м, 2H), 7.44–7.49 (м, 4H), 7.55 (дд, 1H, $^{3}J$ = 8.5 и 7.0), 7.74 (дд, 1H, $^{3}J$ = 7.1, $^{4}J$ = 1.6,), 8.01 (дт, 1H, $^{3}J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 19.9 ($CH_3$), 123.7, 124.6, 125.2, 125.6, 126.6, 126.7 и 127.2 (7 CH), 128.2 и 130.2 (2 × 2 CH), 131.8, 133.0, 134.5, 140.9 и 141.3 (5 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3063, 3036, 3011, 2949, 1594, 1511, 1493, 1444, 1411, 1073, 1024, 770, 733, 699, 581 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 218 (100, $[M]^+$), 203 (88), 189 (19), 165 (12), 152 (9), 139 (14), 115 (19), 108 (56), 101 (84), 95 (55), 88 (23), 81 (13), 75 (18), 63 (36), 51 (39), 39 (40), 32 (17), 27 (30), 18 (19).

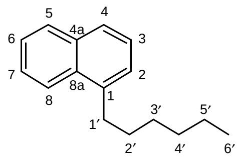


**1-Фенилфенантрен (23i).** Соединение **23i** из циклопропана **1i** (284 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20a** (511 мг, 5 ммоль) с выходом 241 мг (95%). Бесцветное масло. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 7.39–7.45 (м, 1H, *p*-CH), 7.46–7.5 (м, 4H, 2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 7.52 (дд, 1H, CH(2), $^{3}J$ = 7.2, $^{4}J$ = 1.1), 7.54–7.6 (ддд, 1H, CH(7), $^{3}J$ = 7.8 и 7.0, $^{4}J$ = 1.2), 7.6–7.69 (м, 3H, CH(3), CH(6) и CH(9)), 7.79 (д, 1H, CH(10), $^{3}J$ = 9.2), 7.85 (дд, 1H, CH(8), $^{3}J$ = 7.8, $^{4}J$ = 1.3), 8.71 (д, 1H, CH(4), $^{3}J$ = 8.4), 8.72 (д, 1H, CH(5), $^{3}J$ = 8.2 ). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 122.1 (HC(4)), 123.0 (HC(5)), 124.6 (HC(10)), 126.0 (HC(3)), 126.69 (HC(6)), 126.73 (HC(7)), 126.9 (HC(9)), 127.2 (*p*-CH), 127.9 (HC(2)), 128.3 (2 *m*-CH), 128.5 (HC(8)), 130.2 (2 *o*-CH), 129.9,

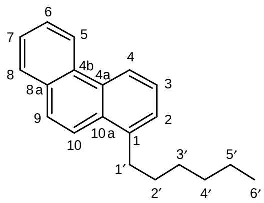


130.4, 130.7, 131.7, 141.0 и 141.1 (6 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3061, 3011, 2929, 1593, 1503, 1456, 1230, 1198, 1031, 868, 897 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 254 (100, $[M]^+$), 126 (31), 112 (14), 39 (3).

**1-Гексилнафталин (23j).** Соединение **23j** получено из циклопропана **1a** (213 мг, 0.75 ммоль), $GaCl_3$ (132 мг, 0.75 ммоль) и алкина **20f** (413 мг, 3.75 ммоль) с выходом 36 мг (24%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.84–0.94 (м, 3H, $CH_3$(6´), $^3J$ = 7.5), 1.24–1.32 (м, 2H, $CH_2$(5´)), 1.32–1.38 (м, 2H, $CH_2$(4´)), 1.39–1.53 (м, 2H, $CH_2$(3´)), 1.69–1.79 (м, 2H, $CH_2$(2´), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 7.8, 6.9 и 6.0, $^4J$ = 1.8), 3.06 (м, 2H, $CH_2$(1´), $^3J$ = 7.8), 7.31 (уш. д, 1H, CH(2), $^3J$ = 6.9), 7.38 (дд, 1H, CH(3), $^3J$ = 8.0 и 7.0), 7.42–7.52 (м, 2H, CH(6) и CH(7), $^3J$ = 8.3, 7.5 и 6.8, $^4J$ = 1.6), 7.69 (д, 1H, CH(4), $^3J$ = 8.1), 7.83 (дд, 1H, CH(5), $^3J$ = 7.7, $^4J$ = 1.7), 8.04 (д, 1H, CH(8), $^3J$ = 8.2). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.1 ($CH_3$(6´)), 22.7 ($CH_2$(5´)), 29.6 ($CH_2$(3´)), 30.9 ($CH_2$(2´)), 31.8 ($CH_2$(4´)), 33.2 ($CH_2$(1´)), 123.9 (CH(8)), 125.4 (CH(3)), 125.61 и 125.68 (CH(6) и CH(7)), 125.9 (CH(2)), 126.4 (CH(4)), 128.8 (CH(5)), 132.0, 134.0 и 139.1 (C(1), C(4a) и C(8a)). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3065, 3010, 2958, 2930, 2858, 1596, 1510, 1467, 1395, 1379, 795, 757, 668 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 212 (21, $[M]^+$), 141 (100), 128 (6), 115 (26), 43 (5).

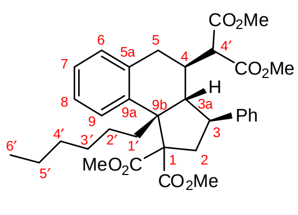



**1-Гексилфенантрен (23k).** Соединение **23k** получено из циклопропана **1i** (284 мг, 1 ммоль), $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) и алкина **20f** (551 мг, 5 ммоль) с выходом 73 мг (29%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 41–42°C. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.85–0.94 (м, 3H, $CH_3$(6´), $^3J$ = 7.1), 1.25–1.40 (м, 6H, $CH_2$(3´), $CH_2$(4´) и $CH_2$(5´)), 1.69–1.83 (м, 2H, $CH_2$(2´), $^2J$ = 15.2, $^3J$ = 7.7, 6.8 и 6.0, $^4J$ = 1.7), 3.1 (м, 2H, $CH_2$(1´), $^3J$ = 7.8), 7.43 (д, 1H, CH(2), $^3J$ = 6.9), 7.52–7.56 (м, 1H, CH(3), $^3J$ = 8.4 и 7.0), 7.57–7.59 (м, 1H, CH(7), $^3J$ = 7.8 и 7.0), 7.59–7.64 (м, 1H, CH(6), $^3J$ = 8.2 и 7.0, $^4J$ = 1.5), 7.75 (д, 1H, CH(9), $^3J$ = 9.2), 7.87 (дд, 1H, CH(8), $^3J$ = 7.8, $^4J$ = 1.5), 7.98 (д, 1H, CH(10), $^3J$ = 9.2), 8.57 (д, 1H, CH(4), $^3J$ = 8.4), 8.68 (д, 1H, CH(5), $^3J$ = 8.1). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.1 ($CH_3$(6´)), 22.7 ($CH_2$(5´)), 29.5 ($CH_2$(3´)), 31.3 ($CH_2$(2´)), 31.8 ($CH_2$(4´)), 33.6 ($CH_2$(1´)), 120.9 (CH(4)), 122.7 (CH(10)), 123.0 (CH(5)), 126.2 (CH(3)), 126.4 (CH(7)), 126.5 (CH(6)), 126.6 (CH(9)), 127.1 (CH(2)), 128.4 (CH(8)), 130.2, 130.7, 130.9, 131.6 и 139.8 (5 C). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3061, 3049, 3012, 2958, 2931, 2872, 2858, 1599, 1458, 1135, 1114, 1086, 866, 807, 775, 666 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 262 (38, $[M]^+$), 214 (5), 203 (14), 191 (100), 178 (10), 165 (24), 152 (8), 41 (5).



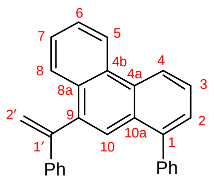

**Диметил 4-(1,3-диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-9b-гексил-3-фенил-3,3a,4,5-тетрагидро-1*H*-циклопента[a]нафталин-1,1(2*H*,9b*H*)-дикарбоксилат (24)**

К раствору циклопропана **1a** (234 мг, 1 ммоль.) в сухом $CH_2Cl_2$ (4 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (176 мг, 1 ммоль) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10 мин. Смесь охлаждают до –70°C, добавляют раствор ацетилена **20f** (36 мг, 0.33 ммоль.) в сухом $CH_2Cl_2$ (1 мл) и перемешивают в течение 1 ч. После стандартной обработки остаток делят с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан) с выделением соединения **24**, с последующей его очисткой на



хроматографических пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 10:1). Выход 100 мг (35%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 0.81–0.88 (м, 3H, CH$_3$(6´)), 0.89–0.96 (м, 1H, CH$_2$(2´)), 1.17–1.29 (м, 6H, CH$_2$(3´), CH$_2$(4´) и CH$_2$(5´)), 1.29–1.39 (м, 1H, CH$_2$(2´)), 1.90–2.08 (м, 2H, CH$_2$(1´), $^2J$ = 12.2, $^3J$ = 8.2 и 4.4), 2.54–2.61 (м, 3H, CH$_2$(2) и CH(4), $^2J$ = 15.7, $^3J$ = 11.3), 2.72–2.81 (м, 2H, CH$_2$(5) и CH(3a)), 2.86–2.95 (дд, 1H, CH$_2$(5), $^2J$ = 15.4, $^3J$ = 9.7), 3.43 (д, 1H, CH(3), $^3J$ = 11.5), 3.47 (д, 1H, CH(2´´), $^3J$ = 6.3), 3.34, 3.38, 3.58 и 3.80 (все с, 4 × 3H, 4 OMe), 6.98 (уш. д, 1H, H(8), $^3J$ = 7.9), 7.08 (т, 1H, H(7), $^3J$ = 7.2), 7.16–7.18 (м, 1H, H(8)), 7.19–7.27 (м, 1H, *p*-CH), 7.27–7.37 (м, 4H, 2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 8.01 (д, 1H, $^3J$ = 8.0). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 14.1 (CH$_3$(6´)), 22.6 (CH$_2$(5´)), 24.4 (CH$_2$(2´)), 29.8 (CH$_2$(3´)), 31.5 (CH$_2$(5)), 31.7 (CH$_2$(4´)), 39.3 (CH(4)), 43.0 (CH$_2$(1´)), 44.8 (CH$_2$(2)), 49.4 (CH(3)), 51.8, 52.2, 52.4 и 52.5 (4 OMe), 53.1 (CH(2´´)), 56.1 (C(9b)), 70.2 (C(1)), 125.9 (CH(7)), 126.4 (CH(8)), 126.7 (*p*-CH), 127.8 (CH(9)), 128.0 (2 *o*-CH), 128.1 (CH(6)), 128.8 (2 *m*-CH), 137.0 (C(5a)), 140.6 (C(9a)), 144.2 (*i*-C), 168.4, 169.5, 171.1 и 171.8 (4 COO). ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3038, 3011, 2954, 2931, 2858, уш. 1729 (C=O), 1602, 1494, 1455, 1436, 1235, 1197, 1161, 1030, 789, 749, 706, 666 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 578 (7, [M]$^+$), 547 (12), 446 (100, [M–C$_5$H$_8$O$_4$]$^+$), 301 (26), 283 (19), 235 (40), 212 (81), 171 (21), 145 (14), 132 (9), 115 (14), 91 (7). HRMS рассчитано для C$_{34}$H$_{42}$O$_8$: [*M+Na*]$^+$, 601.2772; [*M+K*]$^+$, 617.2511. Найдено: *m/z* 601.2774, 617.2518.

**1-Фенил-9-(1-фенилвинил)фенантрен (25)**



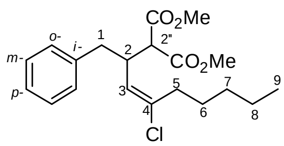

К раствору циклопропана **1i** (234 мг, 1 ммоль) в сухом CH$_2$Cl$_2$ (4 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый GaCl$_3$ (176 мг, 1 ммоль) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10 мин. Добавляют раствор ацетилена **20a** (817 мг, 8 ммоль) в сухом CH$_2$Cl$_2$ (2 мл) и реакционную смесь быстро доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 2 ч. После стандартной обработки остаток делят с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан, гексан – ацетон, 50:1 → 10:1) с выделением продукта **25**, с последующей его очисткой на хроматографических пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 10:1). Выход 188 мг (53%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 5.40 (д, 1H, H(2´), $^2J$ = 1.4), 5.92 (д, 1H, H(2´), $^2J$ = 1.4), 7.20–7.24 (м, 3H, 2 *m´*-CH и *p´*-CH), 7.30–7.34 (м, 2H, 2 *o´*-CH), 7.39–7.41 (м, 1H, *p*-CH), 7.41–7.43 (м, 1H, CH(7)), 7.43–7.49 (м, 2H, 2 *m*-CH), 7.50–7.54 (м, 2H, 2 *o*-CH), 7.57 (дд, 1H, CH(2), $^3J$ = 7.2, $^4J$ = 1.1), 7.61 (ддд, 1H, CH(6), $^3J$ = 8.4 и 7.3, $^4J$ = 1.3), 7.71 (дд, 1H, CH(3), $^3J$ = 8.4 и 7.3), 7.75 (дд, 1H, CH(8), $^3J$ = 8.2, $^4J$ = 1.1), 7.83 (с, 1H, CH(10)), 8.74 (д, 1H, CH(4), $^3J$ = 7.5), 8.75 (д, 1H, CH(5), $^3J$ = 7.6). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 116.2 (CH$_2$(2´), 122.1 (CH(4)), 123.1 (CH(5)), 125.5 (CH(10)), 126.1 (CH(3)), 126.54 (CH(6)), 126.56 ( 2 *o´*-CH), 126.67 (CH(7)), 127.3 (*p*-CH), 127.4 (CH(8)), 127.8 (*p´*-CH), 128.3 (CH(2)), 128.42 (2 *m*-CH), 128.48 (2 *m´*-CH), 130.2 (2 *o*-CH), 129.5, 130.7, 130.80 и 130.82 (4C), 138.4 (C(9)), 140.5 (*i´*-C), 141.0 (C(1)), 141.1 (*i*-C), 148.7 (C(1´)). ИК (CHCl$_3$) $\nu$ 3035, 3012, 2941, 2293, 2256, 1601, 1442, 1411, 1373, 1230, 1036, 920, 803, 754 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 356 (100, [M]$^+$), 276 (33), 252 (14), 178 (8), 138 (8), 77 (17), 51 (6), 39 (3). HRMS рассчитано для C$_{28}$H$_{20}$: [*M+H*]$^+$, 357.1683. Найдено: *m/z*

357.1632.

### 3.9. Реакции [4+2]-аннелирования диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с алкинами с образованием ациклических структур

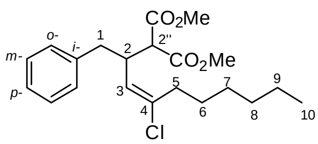
***Метод 1.*** К раствору циклопропана **1a,c,i** (0.8 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (0.8 ммоль) в один прием при 0°C и перемешивают в течение 10 мин. Добавляют раствор ацетилена **20** (500 мол.%) в сухом $CH_2Cl_2$ (1–2 мл) и реакционную смесь быстро доводят до кипения (40°C) и перемешивают в течение 30 мин. После стандартной обработки остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан – ацетон, 100:1 → 10:1) с выделением соединений **26a-e**. При необходимости дополнительно очищают на хроматографических пластинках Silufol (20×20 см, элюент: гексан–ацетон, 10:1).

**(*E*)-Диметил 2-(4-хлор-1-фенилнон-3-ен-2-ил)малонат (26a)**



Соединение **26a** получено из циклопропана **1a** (185 мг, 0.8 ммоль), гептина-1 (381 мг, 4.0 ммоль) и $GaCl_3$ (148 мг, 0.8 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 248.8 мг (85%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.78–0.95 (м, 4H, Me(9) и H(6)), 0.97–1.08 (м, 2H, H(7)), 1.12–1.22 (м, 2H, H(8)), 1.22–1.33 (м, 1H, H(6)), 1.92 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.8, $^3J$ = 9.6 и 5.7), 2.05 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 9.8 и 5.9), 2.50 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 9.5), 2.86 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 4.1), 3.26 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 11.0, 9.3, 8.6 и 4.2), 3.41 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.6), 3.71 и 3.76 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.47 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 10.9), 7.11–7.15 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.16–7.21 (м, 1H, *p*-H), 7.24–7.29 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.0 ($CH_3$(9)), 22.4 ($CH_2$(8)), 26.8 ($CH_2$(6)), 31.1 ($CH_2$(7)), 33.7 ($CH_2$(5)), 39.6 ($CH_2$(1)), 41.6 ($CH_2$(2)), 52.55 и 52.69 (2 OMe), 55.9 (CH(2´´)), 125.9 (CH(3)), 126.6 (*p*-CH), 128.4 (2 *m*-CH), 129.5 (2 *o*-CH), 138.2 (C(4)), 138.6 (*i*-C), 168.35 и 168.57 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3035, 2957, 2930, 2859, 1751, уш. 1734 (C=O), 1652, 1456, 1436, 1257, 1235, 1160, 1154, 1086 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 234 (47), 181 (17), 167 (16), 141 (29), 129 (20), 115 (23), 101 (11), 91 (100), 79 (11), 69 (20), 59 (25), 43 (20). HRMS рассчитано для $C_{20}H_{27}ClO_4$: $[M+H]^+$, 367.1671; $[M+NH_4]^+$, 384.1936; $[M+Na]^+$, 389.1490; $[M+K]^+$, 405.1229. Найдено: *m/z* 367.1671, 384.1934, 389.1487, 405.1256.

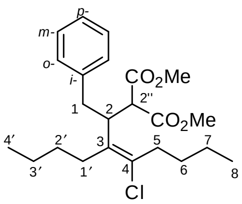
**(*E*)-Диметил 2-(4-хлор-1-фенилдец-3-ен-2-ил)малонат (26b)**



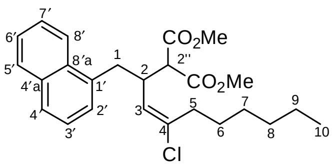
Соединение **26b** получено из циклопропана **1a** (212 мг, 0.9 ммоль), октина-1 (515 мг, 4.5 ммоль) и $GaCl_3$ (168 мг, 1.0 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 273.6 мг (80%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.81–0.91 (м, 4H, Me(10) и H(6), $^3J$ = 7.2), 1.00–1.09 (м, 2H, H(7)), 1.09–1.18 (м, 2H, H(8)), 1.19–1.31 (м, 3H, H(9) и H(6)), 1.92 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.6, $^3J$ = 9.7 и 5.6), 2.04 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.4, $^3J$ =

9.6 и 5.6), 2.50 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 9.4), 2.86 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.1, $^3J$ = 4.2), 3.26 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 11.0, 9.2, 8.5 и 4.2), 3.41 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.6), 3.70 и 3.76 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.47 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 10.9), 7.10–7.15 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.15–7.21 (м, 1H, *p*-H), 7.22–7.29 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.1 ($CH_3$(10)), 22.5 ($CH_2$(9)), 27.1 ($CH_2$(6)), 28.6 ($CH_2$(7)), 31.6 ($CH_2$(8)), 33.7 ($CH_2$(5)), 39.6 ($CH_2$(1)), 41.6 ($CH_2$(2)), 52.54 и 52.67 (2 OMe), 55.9 (CH(2´´)), 125.9 (CH(3)), 126.5 (*p*-CH), 128.4 (2 *m*-CH), 129.5 (2 *o*-CH), 138.2 (C(4)), 138.6 (*i*-C), 168.34 и 168.56 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3032, 3013, 2956, 2931, 2859, 1753, уш. 1734 (C=O), 1652, 1495, 1455, 1436, 1319, 1257, 1235, 1197, 1161 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 248 (100), 189 (22), 141 (21), 129 (18), 115 (21), 100 (19), 91 (100), 79 (12), 69 (15), 59 (19), 43 (22), 29 (12). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{29}ClO_4$: $[M+Na]^+$, 403.1647. Найдено: *m/z* 403.1640.

**(*E*)-Диметил 2-(3-бутил-4-хлор-1-фенилокт-3-ен-2-ил)малонат (26d)**




Соединение **26d** получено из циклопропана **1a** (236 мг, 1 ммоль), децина-5 (698 мг, 5.0 ммоль) и $GaCl_3$ (186 мг, 1.0 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 102 мг (25%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.73–0.84 (м, 3H, H(8)), 0.92–1.02 (м, 3H, H(4´)), 1.03–1.18 (м, 2H, H(7)), 1.18–1.32 (м, 2H, H(6)), 1.32–1.52 (м, 4H, H(2´) и H(3´)), 1.92–2.06 (м, 1H, H(5)), 2.06–2.19 (м, 2H, H(1´)), 2.19–2.27 (м, 1H, H(5)), 2.64 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 9.2), 2.73 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.4, $^3J$ = 3.4), 3.65 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.8), 3.69–3.74 (м, 1H, H(2)), 3.68 и 3.77 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 7.12–7.18 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.18–7.23 (м, 1H, *p*-H), 7.23–7.30 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 13.8 ($CH_3$(8) и $CH_3$(4´)),), 22.3 ($CH_2$(7)), 23.5 ($CH_2$(3´)), 29.8 ($CH_2$(6)), 30.2 ($CH_2$(1´)), 30.6 ($CH_2$(2´)), 34.9 ($CH_2$(5)), 37.1 ($CH_2$(1)), 45.1 ($CH_2$(2)), 52.67 и 52.42 (2 OMe), 55.7 (CH(2´´)), 126.3 (*p*-CH), 128.2 (2 *m*-CH), 129.1 (2 *o*-CH), 131.5 (C(3)), 136.5 (C(4)), 139.0 (*i*-C), 167.9 и 168.7 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3035, 2958, 2873, 1755, уш. 1734 (C=O), 1455, 1436, 1262, 1235, 1152, 1077, 1032, 807 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 408 (16), 276 (58), 240 (21), 149 (27), 91 (100), 59 (10), 41 (24), 28 (14), 18 (14). HRMS рассчитано для $C_{23}H_{33}ClO_4$: $[M+Na]^+$, 431.1960; $[M+K]^+$, 447.1699. Найдено: *m/z* 431.1955, 447.1704.



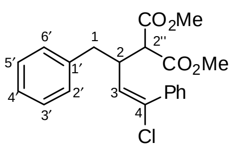

**(*E*)-Диметил 2-(4-хлор-1-(нафталин-1-ил)дец-3-ен-2-ил)малонат (26e)**

Соединение **26e** получено из циклопропана **1i** (226 мг, 0.8 ммоль), октина-1 (457 мг, 4.0 ммоль) и $GaCl_3$ (148 мг, 0.8 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 240.8 мг (70%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 0.07–0.20 (м, 1H, H(6)), 0.44–0.55 (м, 1H, H(7)), 0.57–0.67 (м, 1H, H(7)), 0.74–0.87 (м, 5H, Me(10) и H(8)), 0.9–1.01 (м, 1H, H(6)), 1.02–1.10 (м, 2H, H(9)), 1.57 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 9.8 и 5.6), 1.67 (ддд, 1H, H(5), $^2J$ = 14.2, $^3J$ = 10.0 и 5.5), 2.76 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 10.0), 3.48–3.57 (м, 3H, H(1), H(2´´) и H(2)), 3.71 и 3.86 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.47 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 10.3), 7.19 (дд, 1H, CH(2´), $^3J$ = 7.0, $^4J$ = 0.8), 7.35 (дд, 1H, CH(3´), $^3J$ = 8.2 и 7.0), 7.46 (ддд, 1H, CH(6´), $^3J$ = 8.0 и 6.8, $^4J$ = 1.2), 7.56 (ддд, 1H, CH(7´), $^3J$

= 8.4 и 6.8, $^{4}J$ = 1.4), 7.71 (д, 1H, CH(4´), $^{3}J$ = 8.2), 7.82 (д, 1H, CH(5´), $^{3}J$ = 8.1), 8.21 (д, 1H, CH(8´), $^{3}J$ = 8.5). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 14.0 ($CH_3$(10)), 22.4 ($CH_2$(9)), 26.9 ($CH_2$(6)), 28.2 ($CH_2$(7)), 31.3 ($CH_2$(8)), 33.5 ($CH_2$(5)), 37.1 ($CH_2$(1)), 40.1 ($CH_2$(2)), 52.6 и 52.7 (2 OMe), 56.5 (CH(2´´)), 123.7 (CH(8´)), 125.2 (CH(3´)), 125.6 (CH(6´)), 125.9 (CH(3)), 126.2 (CH(7´)), 127.5 (CH(4´)), 128.2 (CH(2´)), 128.8 (CH(5´)), 132.1 и 134.0 (C(4´a) и C(8´a)), 134.6 (C(1´)), 138.4 (C(4)), 168.37 и 168.71 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3034, 3012, 2956, 2931, 2860, уш. 1734 (C=O), 1652, 1456, 1436, 1267, 1254, 1235, 1197, 1156, 1031см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 430 (1), 298 (58), 262 (13), 191 (12), 179 (15), 165 (19), 141 (100), 115 (28), 101 (4), 59 (10), 43 (20), 28 (34). HRMS рассчитано для $C_{25}H_{31}ClO_4$: $[M+NH_4]^+$, 448.2249; $[M+Na]^+$, 453.1803; $[M+K]^+$, 469.1542. Найдено: *m/z* 448.2252, 453.1807, 469.1546.

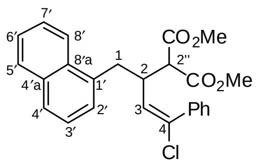
***Метод 2.*** К раствору циклопропана **1a,i** (0.8 ммоль) в сухом изопропилхлориде (5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (0.8 ммоль) в один прием при 0°С и перемешивают в течение 10 мин. Затем смесь охлаждают до –100°С, добавляют раствор ацетилена **20** (500 мол.%) в сухом изопропилхлориде (1–2 мл) и перемешивают в течение 30 мин. Обработку реакционной смеси, выделение и очистку продуктов осуществляют по обычной методике.

**(*E*)-Диметил 2-(4-хлор-1,4-дифенилбут-3-ен-2-ил)малонат (26f)**



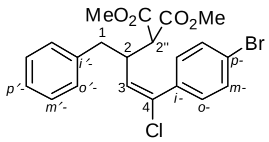

Соединение **26f** получено из циклопропана **1a** (221 мг, 0.9 ммоль), алкина **20a** (966 мг, 9.4 ммоль) и $GaCl_3$ (175 мг, 1.0 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 167.8 мг (50%). Бесцветное масло. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.62 (дд, 1H, H(1), $^{2}J$ = 13.2 Гц, $^{3}J$ = 9.1), 2.87 (дд, 1H, H(1), $^{2}J$ = 13.3, $^{3}J$ = 4.7), 3.13–3.26 (м, 1H, H(2)), 3.43 (д, 1H, H(2´´), $^{3}J$ = 7.8), 3.73 и 3.76 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.97 (д, 1H, H(3), $^{3}J$ = 11.0), 6.80–6.84 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.02–7.07 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.17–7.27 (м, 6H).

**(*E*)-Диметил 2-(4-хлор-1-(нафталин-1-ил)-4-фенилбут-3-ен-2-ил)малонат (26g)**




Соединение **26g** получено из циклопропана **1i** (319 мг, 0.9 ммоль), алкина **20a** (396.8 мг, 3.9 ммоль) и $GaCl_3$ (175 мг, 1.0 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 227.8 мг (60%). Бесцветное масло. ЯМР $^{1}$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.88 (дд, 1H, H(1), $^{2}J$ = 14.3, $^{3}J$ = 10.5), 3.39–3.51 (м, 3H, H(1), H(2´´) и H(2)), 3.74 и 3.75 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.97 (д, 1H, H(3), $^{3}J$ = 10.3), 6.40 (дд, 2H, 2 *o*-H, $^{3}J$ = 7.8), 6.85 (м, 2H, 2 *m*-H), 7.01 (м, 1H, *p*-H), 7.21 (д, 1H, CH(2´), $^{3}J$ = 6.4), 7.29–7.44 (м, 3H, CH(3´), CH(6´) и CH(7´)), 7.74 (д, 1H, CH(4´), $^{3}J$ = 8.3), 7.80 (д, 1H, CH(5´), $^{3}J$ = 8.2), 7.81 (д, 1H, CH(8´), $^{3}J$ = 8.4). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 37.1 ($CH_2$(1)), 40.2 ($CH_2$(2)), 52.62 и 52.69 (2 OMe), 55.8 (CH(2´´)), 123.7 (CH(8´)), 125.3 (CH(3´)), 125.5 (CH(6´)), 126.1 (CH(3)), 127.6, 128.1 и 128.2 (3 CH), 127.7 и 127.9 (2 × 2CH, 2 *m*-CH и 2 *o*-CH), 128.3 (CH(2´)), 128.6 (CH(5´)), 132.3 и 134.2 (C(4´a) и C(8´a)), 134.2 (*i*-C), 134.3 (C(1´)), 136.2 (C(4)), 168.39 и 168.58 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3039, 3011, 2955, 1750, уш. 1734 (C=O), 1436, 1254, 1235, 1196, 1156, 796, 702 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 421 (1), 297 (10), 187 (6), 165 (7), 149 (24), 141 (100), 128 (13), 115 (55), 102 (6), 59 (6). HRMS рассчитано для $C_{25}H_{23}ClO_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 445.1177; [*M*+*K*]$^+$, 461.0916. Найдено: *m/z* 445.1167, 461.0912.

**(*E*)-Диметил 2-(4-(4-бромфенил)-4-хлор-1-фенилбут-3-ен-2-ил)малонат (26h)**



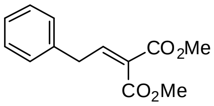
Соединение **26h** получено из циклопропана **1a** (177 мг, 0.7 ммоль), алкина **20d** (543 мг, 3.0 ммоль) и $GaCl_3$ (139 мг, 0.7 ммоль) в виде единственного диастереомера с выходом 174 мг (55%). Бесцветное масло. ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.54 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 9.7), 2.83 (дд, 1H, H(1), $^2J$ = 13.2, $^3J$ = 4.2), 3.10 (дддд, 1H, H(2), $^3J$ = 11.3, 9.7, 8.2 и 4.2), 3.42 (д, 1H, H(2´´), $^3J$ = 8.1), 3.72 и 3.74 (оба с, 2 × 3H, 2 OMe), 5.92 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 11.3), 6.53–6.63 (м, 2H), 7.02 (дд, 2H, $^3J$ = 7.5, $^4J$ = 1.8), 7.21–7.32 (м, 2H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 39.6 ($CH_2$(1)), 41.9 ($CH_2$(2)), 52.63 и 52.72 (2 OMe), 55.5 (CH(2´´)), 126.7 и 128.7 (2 CH), 128.5, 129.6, 130.0 и 131.2 (4 × 2 CH), 122.8, 132.9 и 135.5 (3C), 138.2 (C(4)), 168.26 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3036, 2955, 1752, уш. 1735 (C=O), 1587, 1486, 1455, 1436, 1258, 1235, 1161, 1072, 1013 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 247 (22), 227 и 229 (45), 202 и 204 (23), 162 (15), 149 (7), 127 (13), 115 (21), 100 (18), 91 (100), 77 (10), 69 (13), 59 (40). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{20}BrClO_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 473.0126. Найдено: *m/z* 473.0124.

### 3.10. Изомеризация АЦДК в присутствии $GaCl_3$ в (2-арилалкилиден)малонаты

***Общая методика синтеза (2-арилалкилиден)малонатов***

К раствору циклопропана **1a-n** (0.6 ммоль) в сухом $CH_2Cl_2$ (5 мл) при 0°C и интенсивном перемешивании в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (0.66 ммоль) за одну порцию. Реакционную смесь перемешивают в течение 10–15 мин и добавляют $CH_3OH$ (1.5 мл). После стандартной обработки остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол – EtOAc, 10:1). Соединения **29a–n** выделяют в виде бесцветных масел.

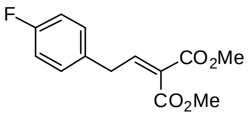
**Диметил 2-(2-фенилэтилиден)малонат (29a)**



Выход 125 мг (90%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.63 (д, 2H, $CH_2$, $^3J$ = 7.9), 3.77 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 $CO_2Me$), 7.13 (т, 1H, =CH, $^3J$ = 7.9), 7.18–7.23 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.22–7.28 (м, 1H, *p*-H), 7.28–7.34 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 36.0 ($CH_2$), 52.37 и 52.39 (2 OMe), 127.0 (*p*-CH), 128.1 (=C), 128.8 и 128.9 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 137.1 (*i*-C), 147.9 (=CH), 164.3 и 165.7 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3011, 2955, 2904, 2848, 1732 (C=O), 1647, 1602, 1497, 1454, 1438, 1366, 1335, 1264 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 234 (6, [M]$^+$), 202 (32, [M–$CH_3OH^+$]), 170 (51), 143 (13), 132 (37), 121 (33), 115 (100), 105 (20), 91 (43), 77 (38), 65 (36), 59 (89), 51 (34), 39 (41), 29 (63). HRMS рассчитано для $C_{13}H_{14}O_4$: [*M*+*H*]$^+$, 235.0965; [*M*+*Na*]$^+$, 257.0784; [*M*+*K*]$^+$, 273.0524. Найдено: *m/z* 235.0970,

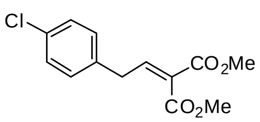
257.0784, 273.0530.

**Диметил 2-(2-(4-фторфенил)этилиден)малонат (29b)**



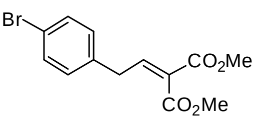
Выход 115 мг (76%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.59 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.9), 3.77 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 6.95–7.02 (м, 2H, 2 *m*-H, $^{3}J_{HF}$ = 8.7), 7.07 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.9), 7.13–7.20 (м, 2H, 2 *o*-H, $^{4}J_{HF}$ = 5.3). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 35.1 (CH$_2$), 52.41 и 52.44 (2 OMe), 128.3 (=C), 115.7 (д, 2 *m*-CH, $^{2}J_{CF}$ = 21.5), 130.3 (д, 2 *o*-CH, $^{3}J_{CF}$ = 8.1), 132.8 (д, *i*-C, $^{4}J_{CF}$ = 3.2), 162.0 (д, *p*-CF, $^{1}J_{CF}$ = 245.3), 147.4 (=CH), 164.2 и 165.6 (2COO). ЯМР $^{19}$F (CDCl$_3$, 282.4 МГц): –116.6 (тт, 1F, $^{3}J_{HF}$ = 8.7, $^{4}J_{HF}$ = 5.3). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3015, 3008, 2955, 2903, 2848, 1732 (C=O), 1648, 1605, 1511, 1438, 1366, 1264 см$^{-1}$.MS (*m/z*, %): 252 (2, [M]$^+$), 220 (16, [M–HOCH$_3$]$^+$), 188 (21), 133 (100), 109 (36), 83 (24), 59 (93), 29 (24). HRMS рассчитано для C$_{13}$H$_{13}$O$_4$F: [*M+H*]$^+$, 253.0871; [*M+Na*]$^+$, 275.0690. Найдено: *m/z* 253.0867, 275.0685.

**Диметил 2-(2-(4-хлорфенил)этилиден)малонат (29c)**



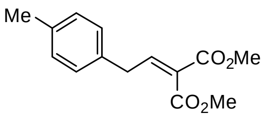
Выход 130 мг (81%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.60 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.9), 3.78 и 3.87 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 7.07 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.9), 7.12–7.18 и 7.25–7.30 (оба м, 2×2H, 2 *m*-H и 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 35.3 (CH$_2$), 52.47 и 52.51 (2 OMe), 128.5 (=C), 129.0 и 130.2 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 132.9 (*p*-CCl), 135.6 (*i*-C), 147.1 (=CH), 164.2 и 165.6 (2COO). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3034, 3016, 2955, 2904, 2848, 1733 (C=O), 1646, 1596, 1492, 1408, 1365, 1263 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 268 (13, [M]$^+$), 236 (23, [M–HOCH$_3$]$^+$), 204 (34), 165 (15), 149 (73), 125 (18), 115 (62), 101 (14), 89 (21), 75 (19), 59 (100). HRMS рассчитано для C$_{13}$H$_{13}$O$_4$Cl: [*M+H*]$^+$, 269.0575; [*M+Na*]$^+$, 291.0395; [*M+K*]$^+$, 307.0134. Найдено: *m/z* 269.0580, 291.0395, 307.0142.

**Диметил 2-(2-(4-бромфенил)этилиден)малонат (29d)**



Выход 144 мг (77%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.58 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.9), 3.77 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 7.06 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.9), 7.06–7.11 (м, 2H, 2 *o*-H), 7.40–7.45 (м, 2H, 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 35.3 (CH$_2$), 52.44 и 52.47 (2 OMe), 120.9 (*p*-CBr), 128.6 (=C), 130.5 и 131.9 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 136.1 (*i*-C), 146.9 (=CH), 164.2 и 165.5 (2COO). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3010, 2955, 2930, 2904, 2874, 1731 (C=O), 1647, 1591, 1489, 1438, 1404, 1372, 1265 см$^{-1}$. MS (*m/z,* %): 312 (10, [M]$^+$), 280 (34, [M–HOCH$_3$]$^+$), 248 (17), 201 (36), 193 (33), 170 (22), 145 (39), 132 (31), 115 (87), 102 (20), 89 (38), 59 (100). HRMS рассчитано для C$_{13}$H$_{13}$O$_4$Br: [*M+Na*]$^+$, 334.9889. Найдено: *m/z* 334.9887.

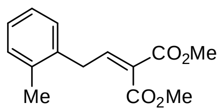
**Диметил 2-(2-(4-метилфенил)этилиден)малонат (29e)**



Выход 107 мг (72%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 2.31 (с, 3H, Me), 3.59 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.9), 3.76 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 7.11 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.9), 7.07–7.14 (м, 4H, 2 *o*-H и 2 *m*-H). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 21.0 (Me), 35.6 (CH$_2$), 52.3 (2 OMe), 127.9 (=C), 128.6 и 129.5 (2 *o*-CH и 2 *m*-

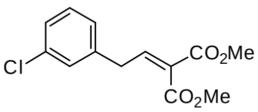
CH), 134.0 и 136.5 (*i*-C и *p*-C), 148.2 (=CH), 164.3 и 165.7 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3010, 2955, 2925, 2848, 1732 (C=O), 1645, 1611, 1574, 1514, 1437, 1365, 1302, 1261 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 248 (8, $[M]^+$), 216 (26, $[M–HOCH_3]^+$), 184 (85), 157 (16), 145 (23), 129 (99), 115 (66), 105 (37), 91 (36), 77 (50), 59 (100), 53 (34), 39 (39), 28 (52), 18 (87). HRMS рассчитано для $C_{14}H_{16}O_4$: $[M+H]^+$, 249.1121; $[M+Na]^+$, 271.0941; $[M+K]^+$, 287.0680. Найдено: *m/z* 249.1121, 271.0938, 287.0685.

**Диметил 2-(2-(2-метилфенил)этилиден)малонат (29f)**

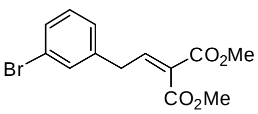



Выход 128 мг (86%). ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.30 (с, 3H, Me), 3.65 (д, 2H, $CH_2$, $^3J$ = 7.6), 3.77 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 $CO_2Me$), 7.09 (т, 1H, =CH, $^3J$ = 7.6), 7.07–7.23 (м, 4H, 4 H(Ar)). ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 19.4 (Me), 33.6 ($CH_2$), 52.31 и 52.35 (2 OMe), 126.4, 127.1, 129.3 и 130.5 (4 CH(Ar)), 128.1 (=C), 135.6 и 136.3 (2 C(Ar)), 147.9 (=CH), 164.3 и 165.7 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3011, 2955, 2849, 1730 (C=O), 1645, 1603, 1492, 1458, 1438, 1370, 1262 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 248 (6, $[M]^+$), 216 (23, $[M–HOCH_3]^+$), 184 (100), 156 (11), 145 (7), 129 (84), 115 (30), 105 (15), 91 (17), 77 (22), 59 (35), 51 (12), 39 (14). HRMS рассчитано для $C_{14}H_{16}O_4$: $[M+H]^+$, 249.1121; $[M+Na]^+$, 271.0941. Найдено: *m/z* 249.1127, 271.0937.

**Диметил 2-(2-(3-хлорфенил)этилиден)малонат (29g)**



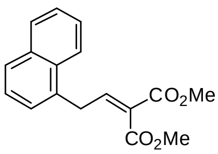

Выход 124 мг (77%). ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.61 (д, 2H, $CH_2$, $^3J$ = 7.9), 3.78 и 3.86 (оба с, 2×3H, 2 $CO_2Me$), 7.06–7.12 (м, 1H, H(Ar)), 7.07 (т, 1H, =CH, $^3J$ = 7.9), 7.16–7.26 (м, 3H, 3 H(Ar)). ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 35.5 ($CH_2$), 52.42 и 52.46 (2 OMe), 127.0, 127.2, 128.9 и 130.1 (4 CH(Ar)), 128.7 (=C), 134.6 (C(Ar)Cl), 139.1 (C(Ar)), 146.8 (=CH), 164.1 и 165.5 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3026, 3015, 3011, 2955, 2903, 2848, 1733 (C=O), 1644, 1597, 1574, 1476, 1437, 1367, 1264 см$^{-1}$.MS (*m/z*, %): 268 (1, $[M]^+$), 236 (4, $[M–HOCH_3]^+$), 204 (3), 155 (6), 149 (20), 129 (14), 115 (34), 101 (9), 87 (23), 75 (25), 59 (100), 53 (16), 39 (23). HRMS рассчитано для $C_{13}H_{13}O_4Cl$: $[M+Na]^+$, 291.0395. Найдено: *m/z* 291.0395.




**Диметил 2-(2-(3-бромфенил)этилиден)малонат (29h)**

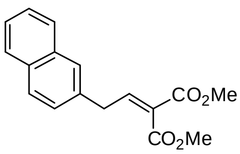
Выход 150 мг (80%). ЯМР $^1H$ ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.61 (д, 2H, $CH_2$, $^3J$ = 7.9), 3.78 и 3.87 (оба с, 2×3H, 2 $CO_2Me$), 7.07 (т, 1H, =CH, $^3J$ = 7.9), 7.10–7.40 (м, 4H, 4 H(Ar)). ЯМР $^{13}C$ ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 35.5 ($CH_2$), 52.46 и 52.50 (2 OMe), 122.9 (C(Ar)Br), 127.5, 130.2, 130.4 и 131.8 (4 CH(Ar)), 128.7 (=C), 139.4 (C(Ar)), 146.8 (=CH), 164.2 и 165.5 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3031, 3019, 3012, 2955, 2904, 2848, 1733 (C=O), 1643, 1595, 1569, 1475, 1437, 1366, 1265 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 312 (16, $[M]^+$), 280 (51, $[M–HOCH_3]^+$), 248 (11), 199 (23), 193 (39), 173 (28), 145 (41), 132 (44), 115 (85), 102 (17), 89 (41), 75 (18), 59 (100), 51 (16), 39 (24), 29 (29), 15 (37). HRMS рассчитано для $C_{13}H_{13}O_4Br$: $[M+Na]^+$, 334.9889. Найдено: *m/z* 334.9885.

**Диметил 2-(2-(1-нафтил)этилиден)малонат (29i)**



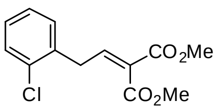

Выход 283 мг (98%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.76 и 3.92 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 4.12 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.5), 7.23 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.5), 7.36 (уш. д, 1H, H(2´) или H(4´), $^{3}J$ = 7.1), 7.42 (дд, 1H, H(3´), $^{3}J$ = 7.1 и 8.1), 7.48–7.53 (м, 1H, H(6´) или H(7´)), 7.53–7.58 (м, 1H, H(6´) или H(7´)), 7.78 (уш. д, 1H, H(2´) или H(4´), $^{3}J$ = 8.1), 7.86–7.90 (м, 1H, H(5´) или H(8´)), 7.96–8.01 (м, 1H, H(5´) или H(8´)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 33.2 (CH$_2$), 52.42 и 52.45 (2 OMe), 123.5, 125.7, 125.9, 126.5, 126.9, 127.9 и 128.9 (7 CH(Ar)), 128.2 (=C), 131.8, 133.6 и 134.0 (3 C(Ar)), 148.4 (=CH), 164.3 и 165.8 (2COO). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3027, 3011, 2955, 2904, 2848, 1731 (C=O), 1645, 1598, 1511, 1488, 1438, 1396, 1372, 1303, 1268 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 284 (11, [M]$^+$), 252 (28, [M–HOCH$_3$]$^+$), 220 (57), 209 (25), 192 (18), 165 (100), 152 (29), 141 (15), 115 (29), 84 (76), 75 (12), 59 (27), 47 (41), 35 (36). HRMS рассчитано для $C_{17}H_{16}O_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 307.0941. Найдено: *m/z* 307.0942.

**Диметил 2-(2-(2-нафтил)этилиден)малонат (29j)**



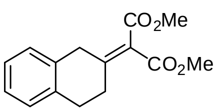

Выход 113 мг (73%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.77 и 3.88 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 3.79 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.9), 7.20 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.9), 7.32 (уш. дд, 1H, H(Ar), $^{3}J$ = 8.3, $^{4}J$ = 1.1), 7.37–7.50 (м, 2H, 2 H(Ar)), 7.64 (уш. с, 1H, H(1´)), 7.70–7.85 (м, 2H, 2 H(Ar)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 36.1 (CH$_2$), 52.4 (2 OMe), 125.8, 126.3, 127.0, 127.2, 127.6, 127.7 и 128.5 (7 CH(Ar)), 128.3 (=C), 132.4, 133.6 и 134.5 (3 C(Ar)), 147.7 (=CH), 164.3 и 165.7 (2COO). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3027, 3010, 2955, 1732 (C=O), 1634, 1600, 1509, 1437, 1362, 1265, 1236, 1153, 1088 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 284 (56, [M]$^+$), 252 (76, [M–HOCH$_3$]$^+$), 220 (100), 212 (44), 192 (23), 181 (43), 165 (98), 152 (37), 141 (19), 127 (12), 115 (26), 84 (47), 76 (5), 59 (19), 47 (9), 35 (13). HRMS рассчитано для $C_{17}H_{16}O_4$: [*M*+*Na*]$^+$, 307.0941. Найдено: *m/z* 307.0942.

**Диметил 2-(2-(2-хлорфенил)этилиден)малонат (29k)**




Выход 151 мг (94%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 3.78 и 3.87 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 3.79 (д, 2H, CH$_2$, $^{3}J$ = 7.7), 7.12 (т, 1H, =CH, $^{3}J$ = 7.7), 7.15–7.30 (м, 3H, 3 H(Ar)), 7.31–7.41 (м, 1H, H(Ar)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 33.6 (CH$_2$), 52.41 и 52.45 (2 OMe), 127.2, 128.5, 129.7 и 130.8 (4 CH(Ar)), 128.7 (=C), 134.0 и 135.1 (2 C(Ar)), 146.6 (=CH), 164.3 и 165.5 (2COO). ИК (CHCl$_3$) *ν* 3011, 2955, 2904, 2849, 1730 (C=O), 1646, 1593, 1573, 1475, 1438, 1368, 1318, 1263 см$^{-1}$.MS (*m/z*, %): 268 (6, [M]$^+$), 236 (37, [M–HOCH$_3$]$^+$), 204 (69), 178 (9), 165 (9), 149 (82), 139 (10), 125 (44), 115 (80), 101 (16), 89 (41), 75 (37), 59 (100), 53 (21), 39 (25). HRMS рассчитано для $C_{13}H_{13}O_4Cl$: [*M*+*Na*]$^+$, 291.0395. Найдено: *m/z* 291.0402.

**Диметил 2-(3,4-дигидронафталин-2(1*H*)-илиден)малонат (29n)**

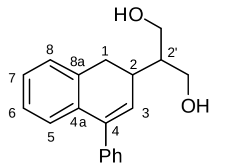



Выход 116 мг (75%). ЯМР $^{1}$H (CDCl$_3$, 400.1 МГц): 2.72–2.85 (м, 4H, CH$_2$–CH$_2$), 3.74 и 3.77 (оба с, 2×3H, 2 CO$_2$Me), 3.87 (уш. с, 2H, CH$_2$), 7.03–7.15 (м, 4H, 4 H(Ar)). ЯМР $^{13}$C (CDCl$_3$, 100.6 МГц): 28.8 и 30.2

($CH_2$–$CH_2$), 35.2 ($CH_2$), 52.0 (2 OMe), 122.5 (=$CE_2$), 126.4, 126.6, 127.4 и 128.1 (4 CH(Ar)), 134.1 и 137.2 (2 C(Ar)), 159.2 (=C), 165.6 и 165.9 (2COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3012, 2954, 2905, 2846, 1730 (C=O), 1629, 1493, 1455, 1436, 1349, 1331, 1295, 1262, 1243 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 260 (7, $[M]^+$), 228 (45, $[M–HOCH_3]^+$), 200 (16), 168 (36), 157 (11), 141 (86), 128 (100), 115 (65), 103 (7), 91 (9), 77 (20), 65 (17), 59 (51), 51 (10), 39 (26). HRMS рассчитано для $C_{15}H_{16}O_4$: $[M+H]^+$, 261.1121; $[M+Na]^+$, 283.0941; $[M+K]^+$, 299.0680. Найдено: *m/z* 261.1120, 283.0940, 299.0682.

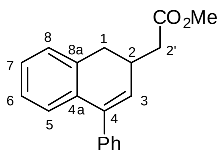
### 3.11. Химическая модификация дигидронафтилмалонатов 22

**2-(4-Фенил-1,2-дигидронафталин-2-ил)пропан-1,3-диол (30)**



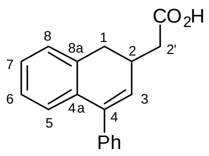
К суспензии $LiAlH_4$ (65 мг, 1.6 ммоль) в 10 мл тетрагидрофурана при перемешивании прикапывают суспензию дигидронафталина **22a** (100 мг, 0.3 ммоль) в 5.0 мл ТГФ, после этого смесь выдерживают 2 ч. К смеси при перемешивании прикапывают воду до прекращения выделения водорода. Затем прибавляют 35 мл 10%-ного раствора NaOH и промывают рассолом (2×15 мл). Органическую фазу сушат безв. $MgSO_4$, осушитель отфильтровывают и из фильтрата отгоняют растворитель в вакууме. Остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан–ацетон, 3:1). Диол **30** получают в виде бесцветного масла с выходом 59 мг (70%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 300.1 МГц): 1.82–1.95 (м, 1H, H(2´)), 2.70–2.85 (м, 1H, H(2)), 2.72 (уш. с, 2H, 2 OH), 2.84 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 14.3 Гц, $^3J$ = 9.2), 2.99 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 5.7), 3.80–4.03 (м, 4H, 2 $CH_2OH$), 6.06 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 4.3), 7.03 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.1), 7.09–7.25 (м, 3H), 7.31–7.45 (м, 5H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 75.5 МГц): 31.8 ($CH_2$(1)), 32.3 (CH(2)), 44.5 (CH(2´´)), 64.3 и 64.6 (2 $CH_2OH$), 125.6 (CH(5)), 126.4 (CH(6)), 127.32 и 127.35 (*p*-CH и CH(7)), 128.0 (CH(8)), 128.3 и 128.7 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 130.1 (CH(3)), 134.6 (C(4a)), 135.7 (C(8a)), 140.3 (C(4)), 140.4 (*i*-C). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3626, 3033, 3012, 2930, 2888, 1723, 1600, 1491, 1447 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 278 (13), 244 (60), 215 (15), 205 (100), 189 (21), 178 (17), 165 (17), 128 (15), 115 (16), 105 (17), 91 (18), 83 (35), 28 (21). HRMS рассчитано для $C_{19}H_{20}O_2$: $[M+H]^+$, 281.1536, $[M+Na]^+$, 303.1356. Найдено: *m/z* 281.1533, 303.1351.

**Метил 2-(4-фенил-1,2-дигидронафталин-2-ил)ацетат (31)**



Раствор дигидронафталина **22a** (300 мг, 0.89 ммоль), NaCl (26 мг, 0.44 ммоль) и воды (0.2 мл) в 10 мл ДМСО кипятят в течение 4 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, промывают 10 мл рассолом и экстрагируют $CH_2Cl_2$ (3×10 мл). Органическую фазу промывают рассолом и сушат безв. $MgSO_4$, растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол). Соединение **31** получают в виде бесцветного масла с выходом 238 мг (95%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.46 и 2.50 (оба дд, 2H, $CH_2$, $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 7.6 и 7.0), 2.71 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 14.4, $^3J$ = 9.4), 2.99 (дд, 1H, *анти*-H(1), $^2J$ = 14.3, $^3J$ = 6.1), 3.02–3.09 (м, 1H, H(2)), 3.7 (с, 3H, OMe), 5.94 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 4.0), 7.0 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.4), 7.07–7.21 (м, 3H), 7.28–7.42 (м, 5H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 31.3 (CH(2)), 34.3 ($CH_2$(1)), 38.4 ($CH_2$), 51.6 (OMe), 125.7 (CH(5)), 126.5 (CH(6)), 127.4 (*p*-CH и CH(7)), 128.1 (CH(8)), 128.3 и 128.8 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 130.4 (CH(3)), 134.5 (C(4a)), 135.3 (C(8a)), 140.2 (C(4)), 140.3 (*i*-C), 172.8 (COO). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3035, 3012, 2954, уш. 1732 (C=O), 1600, 1493, 1438, 1363, 1235, 1163 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 278 (17, [M]$^+$), 217 (18), 204 (100), 189 (11), 178 (7), 165 (7), 141 (7), 127 (8), 115 (8), 101 (6), 91 (10), 74 (10), 59 (8), 42 (18), 28 (12), 18 (31). HRMS рассчитано для $C_{19}H_{18}O_2$: $[M+H]^+$, 279.1380. Найдено: *m/z* 279.1390.

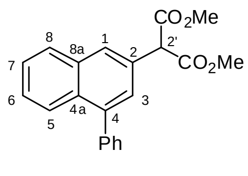
**2-(4-Фенил-1,2-дигидронафталин-2-ил)уксусная кислота (32)**



К раствору дигидро-нафталина **22a** (100 мг, 0.36 ммоль) в 2 мл EtOH добавляют раствор NaOH (72 мг, 1.8 ммоль) в 1 мл $H_2O$ и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем прибавляют 10 мл 10%-ый раствор HCl и экстрагируют $CH_2Cl_2$ (3×10 мл). Органическую фазу сушат безв. $MgSO_4$ и растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают с помощью ТСХ на пластинках 20×20 см (элюент: гексан–ацетон, 3:1). Соединение **32** получают в виде бесцветного масла с выходом 92 мг (97%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 300.1 МГц): 2.54 и 2.60 (оба дд, 2H, $CH_2$, $^2J$ = 15.3, $^3J$ = 7.4 и 6.7), 2.79 (дд, 1H, *син*-H(1), $^2J$ = 16.7, $^3J$ = 11.4), 3.00–3.16 (м, 2H, *анти*-H(1) и H(2)), 6.01 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 3.8), 7.05 (уш.д, 1H, H(5), $^3J$ = 7.1), 7.11–7.31 (м, 3H), 7.31–7.46 (м, 5H), 10.6 (уш. д, 1H, COOH). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 75.5 МГц): 31.0 (CH(2)), 34.2 ($CH_2$(1)), 38.2 ($CH_2$), 125.7 (CH(5)), 126.5 (CH(6)), 127.36 и 127.40 (*p*-CH и CH(7)), 128.1 (CH(8)), 128.2 и 128.8 (2 *o*-CH и 2 *m*-CH), 130.0 (CH(3)), 134.4 (C(4a)), 135.1 (C(8a)), 140.2 (C(4)), 140.3 (*i*-C), 178.3 (COO). MS (*m/z*, %): 264 (40, [M]$^+$), 215 (18), 205 (100), 189 (20), 178 (19), 165 (20), 149 (20), 115 (9), 105 (8), 91 (20), 59 (5). ИК ($CHCl_3$) $\nu$ 3063 уш. (OH), 3030, 3014, 2930, уш. 1711 (C=O), 1493, 1447, 1289 см$^{-1}$. HRMS рассчитано для $C_{18}H_{16}O_2$: $[M+H]^+$, 265.1223. Найдено: *m/z* 265.1221.

**1-Фенилнафталин (23a).** Все операции проводятся в атмосфере аргона. К раствору дигидронафталина **22a** (299 мг, 0.89 ммоль) в 4 мл сухого $CH_2Cl_2$ добавляют твердый $GaCl_3$ (206 мг, 1.17 ммоль) за одну порцию и смесь быстро доводят до кипения и выдерживают в течение 30 минут. Затем добавляют 5 %-ный водный раствор HCl до pH 3 и реакционную смесь экстрагируют $CH_2Cl_2$ (3×10 мл). Органический слой сушат над $MgSO_4$ и растворитель удаляют в вакууме. Соединение **23a** получают в виде масла с выходом 178 мг (98%).

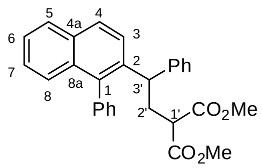
**2-(1,3-Диметокси-1,3-диоксопропан-2-ил)-4-фенилнафталин (33)**



Смесь дигидронафталина **22a** (100 мг, 0.3 ммоль) и DDQ (67.4 мг, 0.3 ммоль) в 6 мл бензола перемешивают при 20°C в течение 1 ч. Смесь промывают водным раствором $NH_4Cl$, затем рассолом (3×10 мл). Органическую фазу высушивают над $MgSO_4$, растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол). Соединение **33** получают в виде бесцветного масла с выходом 84 мг (85%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 3.77 (с, 2×3H, 2 OMe), 4.85 (с, 1H, H(2´´)), 7.39–7.45 (м, 2H), 7.45–

7.52 (м, 6H), 7.86–7.91 (м, 3H). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 52.9 (2 OMe), 57.7 (CH(2´)), 125.9, 126.3, 126.6, 127.5, 127.8, 128.2 и 128.5 (7 CH), 128.3 и 130.1 (2×2 CH, 2 *m*-CH и 2 *o*-CH), 129.6, 131.4, 133.8, 140.2 и 140.9 (5 C), 168.6 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3037, 3011, 2956, 1737 уш. (C=O), 1600, 1494, 1436, 1394, 1315, 1291, 1235, 1196, 1152, 1032, 909 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 334 (100, $[M]^+$), 275 (17), 247 (24), 231 (15), 215 (100), 202 (28), 189 (13), 108 (14), 94 (13), 59 (28). HRMS рассчитано для $C_{21}H_{18}O_4$: $[M+H]^+$, 335.1278; $[M+Na]^+$, 357.1097; $[M+K]^+$, 373.0837. Найдено: *m/z* 335.1281, 357.1093, 373.0833.

**Диметил 2-(2-фенил-2-(1-фенилнафталин-2-ил)этил)малонат (34)**




К раствору дигидронафталина **22a** (101 мг, 0.29 ммоль) и циклопропана **1a** (102 мг, 0.43 ммоль) в $CH_2Cl_2$ (4.5 мл) в атмосфере аргона добавляют твердый $GaCl_3$ (53 мг, 0.29 ммоль) в один прием и смесь быстро доводят до кипения и выдерживают в течение 30 мин. Затем добавляют 5 %-ный водный раствор HCl до pH 3 и реакционную смесь экстрагируют $CH_2Cl_2$ (3×10 мл). Органический слой сушат над $MgSO_4$ и растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: бензол–EtOAc, 50:1 → 10:1). Соединение **35** получают в виде бесцветного масла с выходом 95 мг (75%). ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, 400.1 МГц): 2.62 и 2.73 (оба д.т., 2 × 1H, $CH_2$), $^2J$ = 15.1, $^3J$ = 8.1 и 7.5), 3.26 (т, 1H, H(3´), $^3J$ = 7.5), 3.54 и 3.63 (оба с 2 × 3H, 2 OMe), 4.02 (т, 1H, H(1´), $^3J$ = 8.0), 7.02 (дд, 1H, H(8), $^3J$ = 7.5, $^4J$ = 1.9), 7.07–7.12 (м, 2H, 2 *o*-C´H), 7.13–7.19 (м, 1H, *p*-C´H), 7.20–7.27 (м, 2H, 2 *m*-C´H), 7.29–7.36 (м, 3H, H(7), 2 *m*-H), 7.40–7.51 (м, 3H, H(6), 2 *o*-H), 7.52–7.58 (м, 1H, *p*-H), 7.67 (д, 1H, H(3), $^3J$ = 8.7), 7.86 (уш. д, 1H, H(5), $^3J$ = 8.1), 7.91 (д, 1H, H(4), $^3J$ = 8.7). ЯМР $^{13}$C ($CDCl_3$, 100.6 МГц): 35.0 ($CH_2$), 44.9 (HC(1´)), 50.0 (HC(3´)), 52.40 и 52.44 (2 OMe), 124.6 (HC(3)), 126.3 (*p*´-C), 127.95 (2 *o*´-C), 128.39 (2 *m*´-C), 125.5, 125.9, 126.9, 127.3, 128.17 и 128.3 (6 CH), 127.6 (C(5)), 128.1 (C(4)), 130.3 (C(7)), 130.7 (C(8)), 132.18 (C(4a)), 133.22 (C(8a)), 137.5 (C(2)), 138.7 (*i*-C), 138.9 (C(1)), 143.4 (*i*´-C), 169.4 и 169.6 (2 COO). ИК ($CHCl_3$) *ν* 3036, 3012, 2953, 1732 уш. (C=O), 1600, 1437, 1365, 1272,1233, 1198, 1154 см$^{-1}$. MS (*m/z*, %): 407 (6), 306 (100), 291 (20), 229 (19), 215 (100), 202 (6), 59 (4).HRMS рассчитано для $C_{29}H_{26}O_4$: $[M+H]^+$, 439.1904, $[M+NH_4]^+$, 456.2169, $[M+Na]^+$, 461.1723, $[M+K]^+$, 477.1463. Найдено: *m/z* 439.1896, 456.2159, 461.1711, 477.1451.

## 4. ВЫВОДЫ

**1.** Реализован новый тип реакционной способности диметил-2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК), выступающих под действием безводного трихлорида галлия в качестве четных 1,2- (1,4)-диполярных интермедиатов за счет «миграции положительного заряда» от первично образующихся 1,3-цвиттер-ионов. Исследованы новые процессы изомеризации, димеризации и [4+2]-аннелирования АЦДК с непредельными субстратами, протекающие с предварительным генерированием 1,2-цвиттер-ионов; для всех направлений предложены возможные механизмы реакций.

**2.** Разработана общая концепция димеризации АЦДК в присутствии безводного $GaCl_3$, которая в зависимости от условий позволяет менять направление протекающих процессов. Показано, что при комнатной температуре и использовании 60 мол. % $GaCl_3$ процесс протекает по пути линейной димеризации с образованием ациклических продуктов, тогда как небольшое нагревание (40°C) и увеличение $GaCl_3$ до 80 мол. % смещает процесс в сторону [4+2]-циклодимеризации с образованием полизамещенных тетралинов. Нагревание АЦДК с безводным $GaCl_3$ до 80°C приводит к образованию замещенных нафталинов и фенантренов за счет фрагментации димерного интермедиата с отщеплением двух молекул диметилмалоната.

**3.** Предложен новый эффективный метод селективного [4+2]-аннелирования арилциклопропандикарбоксилатов с широким кругом алкенов, который реализуется исключительно под действием безводного $GaCl_3$. Процесс предполагает предварительное генерирование 1,2-диполярного галлиевого комплекса с последующим введением алкена при небольшом нагревании. Образование полизамещенных тетралинов носит общий характер и распространяется на различные непредельные соединения как с арильными, так и с алкильными заместителями при двойной связи, а также на АЦДК с заместителями в различных положениях ароматического кольца. Использование данной стратегии позволяет успешно проводить и процесс [4+2]-кросс-циклодимеризации двух различных циклопропандикарбоксилатов.

**4.** Исследован новый тип процессов АЦДК с ацетиленами в присутствии $GaCl_3$, базирующийся на предложенной выше стратегии. Установлено, что направление реакции зависит от температуры проведения процесса и природы ацетилена. Так, [4+2]-аннелирование с формированием дигидронафталинового скелета происходит лишь при температуре ниже –70°C; при этом введение в реакцию 1-алкинов приводит не к циклизации, а к образованию хлорсодержащих ациклических соединений. При комнатной температуре и выше основным процессом становится элиминирование диметилмалоната с образованием замещенных нафталинов.

**5.** Разработан новый эффективный процесс изомеризации 2-арилциклопропан-дикарбоксилатов в (2-арилэтилиден)малонаты под действием безводного $GaCl_3$ с последующим разложением галлиевого комплекса метанолом.

**6.** Предложены препаративные способы химической модификации диметил-2-(4-фенил-1,2-дигидро-2-нафтил)малоната с изменением функциональности заместителей, что позволяет использовать их в качестве синтонов в полных синтезах природных и биологически активных соединений.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Rappoport, Z. The chemistry of the cyclopropyl group, Volume 2 / Z. Rappoport, S. Patai // John Wiley & Sons, Ltd – 1995.
2. Wong, H. N. C. Use of cyclopropanes and their derivatives in organic synthesis / H. N. C. Wong, M. Y. Hon, C. W. Tse, Y. C. Yip, J. Tanko, T. Hudlicky // Chem. Rev. – 1989. – V. 89. – № 1. – P. 165-198.
3. Doyle, M. P. Rearrangements of oxocyclopropanecarboxylate esters to vinyl ethers. disparate behavior of transition-metal catalysts / M. P. Doyle, D. Van Leusen // J. Org. Chem. – 1982. – V. 47. – № 27. – P. 5326-5339.
4. Brackmann, F. Natural occurrence, syntheses, and applications of cyclopropyl-group-containing α-amino acids. 1. 1-aminocyclopropanecarboxylic acid and other 2,3-methanoamino acids / F. Brackmann, A. de Meijere // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – № 11. – P. 4493-4537.
5. Reissig, H.-U. Chemistry of donor-acceptor cyclopropanes and cyclobutanes / H.-U. Reissig, D. B. Werz // Isr. J. Chem. – 2016. – V. 56. – I. 6-7. – P.367-368.
6. Менчиков, Л. Г. Донорно-акцепторные циклопропаны: синтез и реакции димеризации / Л. Г. Менчиков, Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов // Институт Органической Химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, 2016. – 160 с.
7. Harvey, D. F. Carbene–alkyne–alkene cyclization reactions / D. F. Harvey, D. M. Sigano // Chem. Rev. – 1996. – V. 96. – I. 1. – P. 271-288.
8. Lebel, H. Stereoselective cyclopropanation reactions / H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – I. 4. – P. 977-1050.
9. Reissig, H.-U. Donor–acceptor-substituted cyclopropane derivatives and their application in organic synthesis / H.-U. Reissig, R. Zimmer // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – I. 4. – P. 1151-1196.
10. Yu, M. Recent advances in donor-acceptor (DA) cyclopropanes / M. Yu, B. L. Pagenkopf // Tetrahedron. – 2005. – V. 61. – I. 2. – P. 321-347.
11. Wang, L. Asymmetric ring-opening reactions of donor-acceptor cyclopropanes and cyclobutanes / L. Wang, Y. Tang // Isr. J. Chem. – 2016. –V. 56. – I. 6-7. – P. 463-475.
12. Nishikata, T. A facile formal [2+1] cycloaddition of styrenes with alpha-bromocarbonyls catalyzed by copper: efficient synthesis of donor-acceptor cyclopropanes / T. Nishikata, Y. Noda, R. Fujimoto, S. Ishikawa // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – I. 64. – P. 12843-12846.

13. Stokes, S. Rhodium-catalyzed cyclopropanations of 2-aryl-2H-chromenes with dialkyl malonate esters. A comparison of α-diazo derivatives and phenyliodonium ylides / S. Stokes, R. Mustain, L. Pickle, K. T. Mead // Tetrahedron Lett. – 2012. – T. 53. – I. 30. – P. 3890-3893.
14. Flisar, M. E. Catalyst-free tandem ring-opening/click reaction of acetylene-bearing donor–acceptor cyclopropanes / M. E. Flisar, M. R. Emmett, M. A. Kerr // Synlett. – 2014. – V. 25. – I. 16. – P. 2297-2300.
15. Serrano, E. Diester-substituted aminocyclopropanes: synthesis and use in [3+2]-annulation reactions / E. Serrano, F. de Nanteuil, J. Waser // Synlett. – 2014. – P. 25. – I. 16. – P. 2285-2288.
16. Armstrong, E. L. Synthesis and reactivity of bis(2,2,2-trifluoroethyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylates / E. L. Armstrong, M. A. Kerr // Org. Chem. Front. – 2015. – V. 2. – I. 9. – P. 1045-1047.
17. Cavitt, M. A. Intramolecular donor-acceptor cyclopropane ring-opening cyclizations / M. A. Cavitt, L. H. Phun, S. France // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – I. 3. – P. 804-818.
18. de Nanteuil, F. Cyclization and annulation reactions of nitrogen-substituted cyclopropanes and cyclobutanes / F. de Nanteuil, F. de Simone, R. Frei, F. Benfatti, E. Serrano, J. Waser // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – I. 75. – P. 10912-10928.
19. Schneider, T. F. A New golden age for donor–acceptor cyclopropanes / T. F. Schneider, J. Kaschel, D. B. Werz // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – I. 22. – P. 5504-5523.
20. Grover, H. K. Carbocycles from donor-acceptor cyclopropanes / H. K. Grover, M. R. Emmett, M. A. Kerr // Org.Biomol. Chem. – 2015. – V. 13. – I. 3. – P. 655-671.
21. Kerr, M. A. The annulation of nitrones and donor-acceptor cyclopropanes: a personal account of our adventures to date / M. A. Kerr // Isr. J. Chem. – 2016. – V. 56. – I. 6-7. – P. 476-487.
22. Pandey, A. K. Reactivity of donor-acceptor cyclopropanes with saturated and unsaturated heterocyclic compounds / A. K. Pandey, A. Ghosh, P. Banerjee // Isr. J. Chem. – 2016. – V. 56. – I. 6-7. – P. 512-521.
23. Agrawal, D. Silylmethyl-substituted cyclopropyl and other strained ring systems: cycloaddition with dipolarophiles / D. Agrawal, V. K. Yadav // Chem. Commun. – 2008. – № 48. – P. 6471-6488.
24. Liao, S. Side arm strategy for catalyst design: modifying bisoxazolines for remote control of enantioselection and related / S. Liao, X.-L. Sun, Y. Tang // Acc. Chem. Res. – 2014. – V. 47. – I. 8. – P. 2260-2272.

25. Wenz, D. R. Aza-piancatelli rearrangement initiated by ring opening of donor–acceptor cyclopropanes / D. R. Wenz, J. Read de Alaniz // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 13. – P. 3250-3253.

26. Ivanova, O. A. Lewis acid-catalyzed [3+4] annulation of 2-(heteroaryl)- cyclopropane-1,1-dicarboxylates with cyclopentadiene / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, A. E. Kaplun, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Adv. Synth.Catal. – 2011. – V. 353. – I. 7. – P. 1125-1134.

27. Yang, G. $AlCl_3$-promoted highly regio- and diastereoselective [3+2] cycloadditions of activated cyclopropanes and aromatic aldehydes: construction of 2,5-diaryl-3,3,4-trisubstituted tetrahydrofurans / G. Yang, Y. Shen, K. Li, Y. Sun, Y. Hua // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76. – I. 1. – P. 229-233.

28. Yang, G. *cis*-2,3-Disubstituted cyclopropane 1,1-diesters in [3+2]-annulations with aldehydes: highly diastereoselective construction of densely substituted tetrahydrofurans / G. Yang, Y. Sun, Y. Shen, Z. Chai, S. Zhou, J. Chu, J. Chai // J. Org. Chem. – 2013. – V. 78. – I. 11. – P. 5393-5400.

29. Moran, J. Polarity Inversion of donor–acceptor cyclopropanes: disubstituted δ-lactones via enantioselective iridium catalysis / J. Moran, A. G. Smith, R. M. Carris, J. S. Johnson, M. J. Krische // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – I. 46. – P. 18618-18621.

30. Trost, B. M. Palladium-catalyzed diastereo- and enantioselective formal [3+2]-cycloadditions of substituted vinylcyclopropanes / B. M. Trost, P. J. Morris, S. J. Sprague // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – I. 42. – P. 17823-17831.

31. Racine, S. Synthesis of (Carbo)nucleoside analogues by [3+2]-annulation of aminocyclopropanes / S. Racine, F. de Nanteuil, E. Serrano, J. Waser // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Т. 53, № 32. – С. 8484-8487.

32. Sathishkannan, G. [3+3] Annulation of donor-acceptor cyclopropanes with mercaptoacetaldehyde: application to the synthesis of tetrasubstituted thiophenes / G. Sathishkannan, K. Srinivasan // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – I. 31. – P. 4062-4064.

33. Chen, H. Gold-catalyzed rearrangement of alkynyl donor–acceptor cyclopropanes to construct highly functionalized alkylidenecyclopentenes / H. Chen, J. Zhang, D. Z. Wang // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – I. 9. – P. 2098-2101.

34. Wang, Z. Cooperative photo-/Lewis acid catalyzed tandem intramolecular [3+2]-cross-cycloadditions of cyclopropane 1,1-diesters with α,β-unsaturated carbonyls for medium-sized carbocycles / Z. Wang, S. Chen, J. Ren, Z. Wang // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – I. 17. – P. 4184-4187.

35. Martin, M. C. Functionalized 4-carboxy- and 4-keto-2,3-dihydropyrroles via Ni(II)-catalyzed nucleophilic amine ring-opening cyclizations of cyclopropanes / M. C. Martin, D. V. Patil, S. France // J. Org. Chem. – 2014. – V. 79. – I. 7. – P. 3030-3039.

36. Garve, L. K. B. Ring-opening 1,3-dichlorination of donor–acceptor cyclopropanes by iodobenzene dichloride / L. K. B. Garve, P. Barkawitz, P. G. Jones, D. B. Werz // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 21. – P. 5804-5807.

37. De Simone, F. Cyclization and cycloaddition reactions of cyclopropyl carbonyls and imines / F. De Simone, J. Waser // Synthesis. – 2009. – I. 20. – P. 3353-3374.

38. Venkatesh, C. Highly diastereoselective [3+2]-cyclopenta[*b*]annulation of indoles with 2-arylcyclopropyl ketones and diesters / C. Venkatesh, P. P. Singh, H. Ila, H. Junjappa // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – V. 2006. – I. 23. – P. 5378-5386.

39. Yang, C. Divergent reactivity of nitrocyclopropanes with huisgen zwitterions and facile syntheses of 3-alkoxy pyrazolines and pyrazoles / C. Yang, W. Liu, Z. He, Z. He // Org Lett. – 2016. – V. 18. – I. 19. – P. 4936-4939.

40. Emmett, M. R. Tandem ring-opening decarboxylation of cyclopropane hemimalonates with sodium azide: a short route to γ-aminobutyric acid esters / M. R. Emmett, H. K. Grover, M. A. Kerr // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – I. 15. – P. 6634-6637.

41. de Nanteuil, F. Catalytic Friedel–Crafts reaction of aminocyclopropanes / F. de Nanteuil, J. Loup, J. Waser // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 14. – P. 3738-3741.

42. Sathishkannan, G. Highly diastereoselective synthesis of 1-pyrrolines via $SnCl_4$-promoted [3+2]-cycloaddition between activated donor–acceptor cyclopropanes and nitriles / G. Sathishkannan, K. Srinivasan // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 22. – P. 6002-6005.

43. Xing, S. Lewis acid catalyzed intramolecular [3+2]-cross-cycloaddition of donor–acceptor cyclopropanes with carbonyls: a general strategy for the construction of acetal[*n*.2.1] skeletons / S. Xing, Y. Li, Z. Li, C. Liu, J. Ren, Z. Wang // Angew. Chem. – 2011. – V. 123. – I. 52. – P. 12813-12817.

44. Carson, C. A. Heterocycles from cyclopropanes: applications in natural product synthesis / C. A. Carson, M. A. Kerr // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38. – I. 11. – P. 3051-3060.

45. Davies, H. M. L. Application of donor/acceptor-carbenoids to the synthesis of natural products / H. M. L. Davies, J. R. Denton // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38. – I. 11. – P. 3061-3071.

46. Wang, Z. Polar intramolecular cross-cycloadditions of cyclopropanes toward natural product synthesis / Z. Wang // Synlett. – 2012. – V. 23. – I. 16. – P. 2311-2327.

47. O'Connor, N. R. Synthetic applications and methodological developments of donor–acceptor cyclopropanes and related compounds / N. R. O'Connor, J. L. Wood, B. M. Stoltz // Isr. J. Chem. – 2016. – V. 56. – I. 6-7. – P. 431-444.
48. Carson, C. A. Total synthesis of (+)-phyllantidine / C. A. Carson, M. A. Kerr // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – I. 39. – P. 6560-6563.
49. Jung, M. E. Enantiospecific formal total synthesis of (+)-fawcettimine / M. E. Jung, J. J. Chang // Org. Lett. – 2010. – V. 12. – I. 13. – P. 2962-2965.
50. Campbell, M. J. Enantioselective synthesis of (+)-polyanthellin A via cyclopropane-aldehyde (3+2)-annulation / M. J. Campbell, J. S. Johnson // Synthesis. – 2010. – I. 16. – P. 2841-2852.
51. Carson, C. A. Total synthesis of FR901483 / C. A. Carson, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – I. 3. – P. 777-779.
52. Goldberg, A. F. G. Highly functionalized donor–acceptor cyclopropanes applied toward the synthesis of the Melodinus alkaloids / A. F. G. Goldberg, R. A. Craig Ii, N. R. O'Connor, B. M. Stoltz // Tetrahedron Lett. – 2015. – V. 56. – I. 23. – P. 2983-2990.
53. Lebold, T. P. Intramolecular annulations of donor-acceptor cyclopropanes / T. P. Lebold, M. A. Kerr // Pure Appl. Chem. – 2010. – V. 82. – I. 9. – P. 1797-1812.
54. Leduc, A. B. Total synthesis of (−)-allosecurinine / A. B. Leduc, M. A. Kerr // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – I. 41. – P. 7945-7948.
55. Goldberg, A. F. G. A palladium-catalyzed vinylcyclopropane (3+2)-cycloaddition approach to the Melodinus alkaloids / A. F. G. Goldberg, B. M. Stoltz // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 16. – P. 4474-4476.
56. Magolan, J. Expanding the scope of $Mn(OAc)_3$-mediated cyclizations: synthesis of the tetracyclic core of tronocarpine / J. Magolan, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2006. – V. 8. – I. 20. – P. 4561-4564.
57. Sanders, S. D. Total synthesis of (+)-virgatusin via $AlCl_3$-catalyzed [3+2]-cycloaddition / S. D. Sanders, A. Ruiz-Olalla, J. S. Johnson // Chem. Commun. – 2009. – I. 34. – P. 5135-5137.
58. Reißig, H.-U. Donor-acceptor-substituted cyclopropanes: versatile building blocks in organic synthesis / H.-U. Reißig // Small ring compounds in organic synthesis III. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. – P. 73-135.
59. Uddin, M. I. Microwave-assisted and $Ln(OTf)_3$-catalyzed homo-conjugate addition of N-heteroaromatics to activated cyclopropane derivatives / M. I. Uddin, A. Mimoto, K. Nakano, Y. Ichikawa, H. Kotsuki // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – I. 41. – P. 5867-5870.

60. Tomilov, Y. V. Lewis acid catalyzed reactions of donor–acceptor cyclopropanes with 1- and 2-pyrazolines: formation of substituted 2-pyrazolines and 1,2-diazabicyclo[3.3.0]octanes / Y. V. Tomilov, R. A. Novikov, O. M. Nefedov // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – I. 47. – P. 9151-9158.

61. Novikov, R. A. Unusual C-alkylation of pyrazolines with 2-(het)arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates in the presence of $GaCl_3$ / R. A. Novikov, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov // Mendeleev Commun. – 2012. – V. 22. – I. 2. – P. 87-89.

62. Novikov, R. A. Formation of the double addition products of donor-acceptor cyclopropanes with 2-pyrazolines in the presence of Lewis acids / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov, O. M. Nefedov // Russ. Chem. B+. – 2012. – V. 61. – I. 10. – P. 1917-1924.

63. Новиков, Р. А. Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса: димеризация 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов и их реакции с пиразолинами: дис. на соискание степени канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия / Институт Органической Химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, 2014, 164 с.

64. Qu, J.-P. Switchable reactions of cyclopropanes with enol silyl ethers. Controllable synthesis of cyclopentanes and 1,6-dicarbonyl compounds / J.-P. Qu, C. Deng, J. Zhou, X.-L. Sun, Y. Tang // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – I. 20. – P. 7684-7689.

65. Braun, C. M. The homologous conjugate addition of thiols to electron-deficient cyclopropanes catalyzed by a calcium(II) complex / C. M. Braun, A. M. Shema, C. C. Dulin, K. A. Nolin // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54. – I. 44. – P. 5889-5891.

66. Kim, A. Lewis acid-catalysed Friedel–Crafts alkylation of donor–acceptor cyclopropanes with electron-rich benzenes to generate 1,1-diarylalkanes / A. Kim, S.-G. Kim // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – I. 29. – P. 6419-6422.

67. Kaicharla, T. Lewis acid catalyzed selective reactions of donor–acceptor cyclopropanes with 2-naphthols / T. Kaicharla, T. Roy, M. Thangaraj, R. G. Gonnade, A. T. Biju // Angew. Chem. – 2016. – V. 128. – I. 34. – P. 10215-10218.

68. Harrington, P. The high pressure reaction of cyclopropanes with indoles catalyzed by ytterbium triflate / P. Harrington, M. A. Kerr // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38. – I. 34. – P. 5949-5952.

69. Kerr, M. A. The annulation of 3-alkylindoles with 1,1-cyclopropanediesters / M. A. Kerr, R. G. Keddy // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40. – I. 31. – P. 5671-5675.

70. Emmett, M. R. Nucleophilic ring opening of cyclopropane hemimalonates using internal Brønsted acid activation / M. R. Emmett, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 16. – P. 4180-4183.

71. Dulin, C. C. Calcium-catalyzed Friedel–Crafts addition of 1-methylindole to activated cyclopropanes / C. C. Dulin, K. L. Murphy, K. A. Nolin // Tetrahedron Lett. – 2014. – V. 55. – I. 38. – P. 5280-5282.

72. Karmakar, R. Ag(I)-catalyzed indolization/C3-functionalization cascade of 2-ethynylanilines via ring opening of donor-acceptor cyclopropanes / R. Karmakar, A. Suneja, V. K. Singh // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 11. – P. 2636-2639.

73. Wales, S. M. Asymmetric synthesis of indole homo-Michael adducts via dynamic kinetic Friedel–Crafts alkylation with cyclopropanes / S. M. Wales, M. M. Walker, J. S. Johnson // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 10. – P. 2558-2561.

74. Tejeda, J. E. C. Radical cyclizations for the synthesis of pyrroloindoles: progress toward the flinderoles / J. E. C. Tejeda, B. K. Landschoot, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 9. – P. 2142-2145.

75. Ivanova, O. A. Lewis acid catalyzed reactions of donor–acceptor cyclopropanes with anthracenes / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, Y. K. Grishin, I. V. Trushkov, P. V. Verteletskii // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – V. 2008. – I. 31. – P. 5329-5335.

76. Chagarovskiy, A. O. Lewis acid-catalyzed reactions of donor–acceptor cyclopropanes with furan derivatives / A. O. Chagarovskiy, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, Y. K. Grishin, I. V. Trushkov, P. V. Verteletskii // Tetrahedron. – 2009. – V. 65. – I. 27. – P. 5385-5392.

77. Blanchard, Diethylaluminum chloride-amine complex mediated aminolysis of activated cyclopropanes / L. A. Blanchard, J. A. Schneider // J. Org. Chem. – 1986. – V. 51. – I. 8. – P. 1372-1374.

78. Zhou, Y.-Y. Side-arm-promoted highly enantioselective ring-opening reactions and kinetic resolution of donor–acceptor cyclopropanes with amines / Y.-Y. Zhou, L.-J. Wang, J. Li, X.-L. Sun, Y. Tang // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – I. 22. – P. 9066-9069.

79. Kang, Q. Sidearm as a control in the asymmetric ring opening reaction of donor-acceptor cyclopropane / Q. Kang, L. Wang, Z. Zheng, J. Li, Y. Tang // Chinese J. Chem. – 2014. – V. 32. – I. 8. – P. 669-672.

80. Kang, Q.-K. Asymmetric $H_2O$-nucleophilic ring opening of D–A cyclopropanes: catalyst serves as a source of water / Q.-K. Kang, L. Wang, Q.-J. Liu, J.-F. Li, Y. Tang // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – I. 46. – P. 14594-14597.

81. Das, S. Multicomponent 1,3-bifunctionalization of donor-acceptor cyclopropanes with arenes and nitrosoarenes / S. Das, C. G. Daniliuc, A. Studer // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 21. – P. 5576-5579.

82. Ivanov, K. L. Ring opening of donor–acceptor cyclopropanes with the azide ion: a tool for construction of N-heterocycles / K. L. Ivanov, E. V. Villemson, E. M. Budynina, O. A.

Ivanova, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Chem.Eur. J. – 2015. – V. 21. – I. 13. – P. 4975-4987.

83. Pavlova, A. S. Domino staudinger/aza-Wittig/Mannich reaction: an approach to diversity of di- and tetrahydropyrrole scaffolds / A. S. Pavlova, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, N. S. Stebunov, N. V. Orlov, A. N. Shumsky, E. M. Budynina, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov // Chem.Eur. J. – 2016. – V. 22. – I. 50. – P. 17967-17971.
84. Ortega, V. Ring-opening of donor–acceptor cyclopropanes by boronic acids and potassium organotrifluoroborates under transition-metal-free conditions / V. Ortega, A. G. Csákÿ // J. Org. Chem. – 2016. – V. 81. – I. 9. – P. 3917-3923.
85. Takada, S. Copper-catalyzed 1,5-addition of grignard reagents to enantioenriched donor–acceptor cyclopropanes with inversion / S. Takada, T. Saito, K. Iwata, Y. Nishii // Asian J. Org. Chem. – 2016. – V. 5. – I. 10. – P. 1225-1229.
86. Stork, G. Olefin participation in the acid-catalyzed opening of acylcyclopropanes. III. Formation of the bicyclo[2.2.1]heptane system / G. Stork, P. A. Grieco // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. – I. 9. – P. 2407-2408.
87. Beal, R. B. Dichloroethylaluminum-catalyzed reactions of alkenes with electrophilic cyclopropanes. A new cyclopentane annelation reaction / R. B. Beal, M. A. Dombroski, B. B. Snider // J.Org.Chem. – 1986. – V. 51. – I. 23. – P. 4391-4399.
88. Xu, H. Highly enantioselective [3+2]-annulation of cyclic enol silyl ethers with donor–acceptor cyclopropanes: accessing 3*a*-hydroxy [*n*.3.0]carbobicycles / H. Xu, J.-P. Qu, S. Liao, H. Xiong, Y. Tang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 52. – I. 14. – P. 4004-4007.
89. Fang, J. $Sc(OTf)_3$-catalyzed smooth tandem [3+2]-cycloaddition/ring opening of donor–acceptor cyclopropane 1,1-diesters with enol silyl ethers / J. Fang, J. Ren, Z. Wang // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – I. 47. – P. 6659-6662.
90. Xiong, H. Copper-catalyzed highly enantioselective cyclopentannulation of indoles with donor–acceptor cyclopropanes / H. Xiong, H. Xu, S. Liao, Z. Xie, Y. Tang // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – I. 21. – P. 7851-7854.
91. Verma, K. Lewis acid-catalyzed [3+2]-cycloaddition of donor-acceptor cyclopropanes and enamines: enantioselective synthesis of nitrogen-functionalized cyclopentane derivatives / K. Verma, P. Banerjee // Adv. Synth. Catal. – 2016. – V. 358. – I. 13. – P. 2053-2058.
92. Mackay, Lewis acid catalyzed (3+2)-annulations of donor–acceptor cyclopropanes and ynamides / W. D. Mackay, M. Fistikci, R. M. Carris, J. S. Johnson // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 6. – P. 1626-1629.

93. Xia, X.-F. Lewis acid-catalyzed intramolecular [3+2]-cycloaddition of cyclopropane 1,1-diesters with alkynes for the synthesis of cyclopenta[*c*]chromene skeletons / X.-F. Xia, X.-R. Song, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang // Chem. Asian J. – 2012. – V. 7. – I. 7. – P. 1538-1541.

94. Chagarovskiy, A. O. Reaction of dimethyl (S)-2-(p-tolyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate with acetonitrile / A. O. Chagarovskiy, K. L. Ivanov, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov // Chem. Heterocycl Comp. – 2012. – V. 48. – I. 5. – P. 825-827.

95. Chagarovskiy, A. O. First synthesis of 2-alkyl-5-aryl-3,3-bis(methoxycarbonyl)-4,5-dihydropyrroles / A. O. Chagarovskiy, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov // Chem. Heterocycl Comp. – 2010. – V. 46. – I. 1. – P. 120-122.

96. Cui, B. TfOH-Catalyzed formal [3+2]-cycloaddition of cyclopropane 1,1-diesters with nitriles / B. Cui, J. Ren, Z. Wang // J. Org. Chem. – 2014. – V. 79. – I. 2. – P. 790-796.

97. Chakrabarty, S. Stereospecific formal [3+2]-dipolar cycloaddition of cyclopropanes with nitrosoarenes: an approach to isoxazolidines / S. Chakrabarty, I. Chatterjee, B. Wibbeling, C. G. Daniliuc, A. Studer // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – I. 23. – P. 5964-5968.

98. Varshnaya, R. K. Construction of isoxazolidines through formal [3+2]-cycloaddition reactions of *in situ* generated nitrosocarbonyls with donor–acceptor cyclopropanes: synthesis of α-amino γ-butyrolactones / R. K. Varshnaya, P. Banerjee // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – V. 2016. – I. 23. – P. 4059-4066.

99. Ghorai, M. K. An efficient synthetic route to carbocyclic enaminonitriles via Lewis acid catalysed domino-ring-opening-cyclisation (DROC) of donor-acceptor cyclopropanes with malononitrile / M. K. Ghorai, R. Talukdar, D. P. Tiwari // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – I. 74. – P. 8205-8207.

100. Ghorai, M. K. A route to highly functionalized β-enaminoesters via a domino ring-opening cyclization/decarboxylative tautomerization sequence of donor–acceptor cyclopropanes with substituted malononitriles / M. K. Ghorai, R. Talukdar, D. P. Tiwari // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 8. – P. 2204-2207.

101. Korotkov, V. S. $Ln(OTf)_3$-Catalyzed insertion of aryl isocyanides into the cyclopropane ring / V. S. Korotkov, O. V. Larionov, A. de Meijere // Synthesis. – 2006. – V. 2006. – I. 21. – P. 3542-3546.

102. Korotkov, V. S. $GaCl_3$-catalyzed insertion of diazene derivatives into the cyclopropane ring / V. S. Korotkov, O. V. Larionov, A. Hofmeister, J. Magull, A. de Meijere // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – I. 20. – P. 7504-7510.

103. Chidley, T. Cascade reaction of donor-acceptor cyclopropanes: mechanistic studies on cycloadditions with nitrosoarenes and *cis*-diazenes / T. Chidley, N. Vemula, C. A. Carson, M. A. Kerr, B. L. Pagenkopf // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 12. – P. 2922-2925.

104. Goldberg, A. F. G. Lewis acid mediated (3+2)-cycloadditions of donor–acceptor cyclopropanes with heterocumulenes / A. F. G. Goldberg, N. R. O'Connor, R. A. Craig, B. M. Stoltz // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – I. 20. – P. 5314-5317.

105. Wang, H. $FeCl_3$ promoted highly regioselective [3+2]-cycloaddition of dimethyl 2-vinyl and aryl cyclopropane-1,1-dicarboxylates with aryl isothiocyanates / H. Wang, W. Yang, H. Liu, W. Wang, H. Li // Org. Biomol. Chem. – 2012. – V. 10. – I. 26. – P. 5032-5035.

106. Pohlhaus, P. D. Highly diastereoselective synthesis of tetrahydrofurans via Lewis acid-catalyzed cyclopropane/aldehyde cycloadditions / P. D. Pohlhaus, J. S. Johnson // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – I. 3. – P. 1057-1059.

107. Pohlhaus, P. D. Enantiospecific Sn(II)- and Sn(IV)-catalyzed cycloadditions of aldehydes and donor−acceptor cyclopropanes / P. D. Pohlhaus, J. S. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – I. 46. – P. 16014-16015.

108. Zhang, J. DFT study on the SnII-catalyzed diastereoselective synthesis of tetrahydrofuran from D–A cyclopropane and benzaldehyde / J. Zhang, W. Shen, M. Li // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – V. 2007. – I. 29. – P. 4855-4866.

109. Pohlhaus, P. D. Scope and mechanism for Lewis acid-catalyzed cycloadditions of aldehydes and donor−acceptor cyclopropanes: evidence for a stereospecific intimate ion pair pathway / P. D. Pohlhaus, S. D. Sanders, A. T. Parsons, W. Li, J. S. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – I. 27. – P. 8642-8650.

110. Campbell, M. J. Complexity-building annulations of strained cycloalkanes and C=O $\pi$ bonds / M. J. Campbell, J. S. Johnson, A. T. Parsons, P. D. Pohlhaus, S. D. Sanders // J. Org. Chem. – 2010. – V. 75. – I. 19. – P. 6317-6325.

111. Xing, S. Efficient construction of oxa- and aza-[*n*.2.1] skeletons: Lewis acid catalyzed intramolecular [3+2]-cycloaddition of cyclopropane 1,1-diesters with carbonyls and imines / S. Xing, W. Pan, C. Liu, J. Ren, Z. Wang // Angew. Chem. – 2010. – V. 122. – I. 18. – P. 3283-3286.

112. Smith, A. G. Cyclopropane−aldehyde annulations at quaternary donor sites: stereoselective access to highly substituted tetrahydrofurans / A. G. Smith, M. C. Slade, J. S. Johnson // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 8. – P. 1996-1999.

113. Parsons, A. T. Catalytic enantioselective synthesis of tetrahydrofurans: a dynamic kinetic asymmetric [3+2]-cycloaddition of racemic cyclopropanes and aldehydes / A. T. Parsons, J. S. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – I. 9. – P. 3122-3123.

114. Pandey, A. K. Lewis-acid-catalysed tandem Meinwald rearrangement/intermolecular [3+2]-cycloaddition of epoxides with donor–acceptor cyclopropanes: synthesis of functionalized tetrahydrofurans / A. K. Pandey, A. Ghosh, P. Banerjee // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – I. 11. – P. 2517-2523.

115. Rivero, A. R. Synthesis of oxaspiranic compounds through [3+2]-annulation of cyclopropenones and donor–acceptor cyclopropanes / A. R. Rivero, I. Fernández, C. Ramírez de Arellano, M. A. Sierra // J. Org. Chem. – 2015. – V. 80. – I. 2. – P. 1207-1213.

116. Parsons, A. T. Dynamic kinetic asymmetric synthesis of substituted pyrrolidines from racemic cyclopropanes and aldimines: reaction development and mechanistic insights / A. T. Parsons, A. G. Smith, A. J. Neel, J. S. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – I. 28. – P. 9688-9692.

117. Buev, E. M. Spiroanthraceneoxazolidine as a synthetic equivalent of methanimine in the reaction with donor–acceptor cyclopropanes. Synthesis of diethyl 5-arylpyrrolidine-3,3-dicarboxylates / E. M. Buev, V. S. Moshkin, V. Y. Sosnovskikh // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – I. 33. – P. 3731-3734.

118. Perreault, C. Cycloadditions of aromatic azomethine imines with 1,1-cyclopropane diesters / C. Perreault, S. R. Goudreau, L. E. Zimmer, A. B. Charette // Org. Lett. – 2008. – V. 10. – I. 5. – P. 689-692.

119. Zhou, Y.-Y. Highly enantioselective [3+3]-cycloaddition of aromatic azomethine imines with cyclopropanes directed by π–π stacking interactions / Y.-Y. Zhou, J. Li, L. Ling, S.-H. Liao, X.-L. Sun, Y.-X. Li, L.-J. Wang, Y. Tang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 52. – I. 5. – P. 1452-1456.

120. Liu, H. $Sc(OTf)_3$-catalyzed [3+3]-cycloaddition of cyclopropane 1,1-diesters with phthalazinium dicyanomethanides / H. Liu, C. Yuan, Y. Wu, Y. Xiao, H. Guo // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – I. 17. – P. 4220-4223.

121. Das, S. Tetrahydroquinolines via stereospecific [3+3]-annulation of donor-acceptor cyclopropanes with nitrosoarenes / S. Das, S. Chakrabarty, C. G. Daniliuc, A. Studer // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 11. – P. 2784-2787.

122. Talukdar, R. Diastereoselective synthesis of functionalized tetrahydrocarbazoles via a domino-ring opening–cyclization of donor–acceptor cyclopropanes with substituted 2-vinylindoles / R. Talukdar, D. P. Tiwari, A. Saha, M. K. Ghorai // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 15. – P. 3954-3957.

123. Chen, W.C. $Sc(OTf)_3$-catalyzed [3+3]-annulation of cyclopropane 1,1-diesters with *β*-(indol-2-yl)-α,β-unsaturated ketones: synthesis of polysubstituted tetrahydrocarbazoles / W. Chen, H.-H. Zhang, Y.-C. Luo // Synlett. – 2015. – V. 26. – I. 12. – P. 1687-1692.

124. Liu, Q.-J. One-pot catalytic asymmetric synthesis of tetrahydrocarbazoles / Q.-J. Liu, W.-G. Yan, L. Wang, X. P. Zhang, Y. Tang // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – I. 16. – P. 4014-4017.

125. Tejero, R. Ni-catalyzed [8+3]-cycloaddition of tropones with 1,1-cyclopropanediesters / R. Tejero, A. Ponce, J. Adrio, J. C. Carretero // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – I. 88. – P. 10406-10408.

126. Zhang, H.-H. $TiCl_4$ promoted formal [3+3]-cycloaddition of cyclopropane 1,1-diesters with azides: synthesis of highly functionalized triazinines and azetidines / H.-H. Zhang, Y.-C. Luo, H.-P. Wang, W. Chen, P.-F. Xu // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 18. – P. 4896-4899.

127. Garve, L. K. B. [3+3]-Cycloaddition of donor–acceptor cyclopropanes with nitrile imines generated *in situ*: access to tetrahydropyridazines / L. K. B. Garve, M. Petzold, P. G. Jones, D. B. Werz // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – I. 3. – P. 564-567.

128. Cheng, Lewis acid/rhodium-catalyzed formal [3+3]-cycloaddition of enoldiazoacetates with donor–acceptor cyclopropanes / Q.-Q. Cheng, Y. Qian, P. Y. Zavalij, M. P. Doyle // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – I. 14. – P. 3568-3571.

129. Sapeta, K. Synthesis of cyclohexanes via [3+3]-hexannulation of cyclopropanes and 2-chloromethyl allylsilanes / K. Sapeta, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – I. 10. – P. 2081-2084.

130. Lebold, T. P.. Zn(II)-catalyzed synthesis of piperidines from propargyl amines and cyclopropanes / T. P. Lebold, A. B. Leduc, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – I. 16. – P. 3770-3772.

131. Leduc, A. B. Synthesis of tetrahydropyrans from propargyl alcohols and 1,1-cyclopropanediesters: a one-pot ring-opening/Conia-ene protocol / A. B. Leduc, T. P. Lebold, M. A. Kerr // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – I. 21. – P. 8414-8416.

132. Young, I. S. A homo [3+2]-dipolar cycloaddition: the reaction of nitrones with cyclopropanes / I. S. Young, M. A. Kerr // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42. – I. 26. – P. 3023-3026.

133. Humenny, W. J. Multicomponent synthesis of pyrroles from cyclopropanes: a one-pot palladium(0)-catalyzed dehydrocarbonylation/dehydration / W. J. Humenny, P. Kyriacou, K. Sapeta, A. Karadeolian, M. A. Kerr // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – I. 44. – P. 11088-11091.

134. Ganton, M. D. Magnesium iodide promoted reactions of nitrones with cyclopropanes: a synthesis of tetrahydro-1,2-oxazines / M. D. Ganton, M. A. Kerr // J. Org. Chem. – 2004. – V. 69. – I. 24. – P. 8554-8557.

135. Braun, C. M. Diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones to donor–acceptor cyclopropanes catalyzed by a calcium(II) complex / C. M. Braun, E. A. Congdon, K. A. Nolin // J. Org. Chem. – 2015. – V. 80. – I. 3. – P. 1979-1984.
136. Young, I. S. Three-component homo (3+2)-dipolar cycloaddition. A diversity-oriented synthesis of tetrahydro-1,2-oxazines and FR900482 skeletal congeners / I. S. Young, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2004. – V. 6. – I. 1. – P. 139-141.
137. Young, I. S. Diastereoselective synthesis of pyrrolidines using a nitrone/cyclopropane cycloaddition: synthesis of the tetracyclic core of Nakadomarin A / I. S. Young, J. L. Williams, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2005. – V. 7. – I. 5. – P. 953-955.
138. Young, I. S. Total synthesis of (+)-Nakadomarin A / I. S. Young, M. A. Kerr // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – I. 5. – P. 1465-1469.
139. Dias, D. A. Domino synthesis of bridged bicyclic tetrahydro-1,2-oxazines: access to stereodefined 4-aminocyclohexanols / D. A. Dias, M. A. Kerr // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – I. 16. – P. 3694-3697.
140. Sibi, M. P. Enantioselective addition of nitrones to activated cyclopropanes / M. P. Sibi, Z. Ma, C. P. Jasperse // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – I. 16. – P. 5764-5765.
141. Kang, Y.-B. Highly enantioselective and diastereoselective cycloaddition of cyclopropanes with nitrones and Its application in the kinetic resolution of 2-substituted cyclopropane-1,1-dicarboxylates / Y.-B. Kang, X.-L. Sun, Y. Tang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – I. 21. – P. 3918-3921.
142. Gorbacheva, E. O. Six-membered cyclic nitronates as 1,3-dipoles in formal [3+3]-cycloaddition with donor–acceptor cyclopropanes. Synthesis of new type of bicyclic nitrosoacetals / E. O. Gorbacheva, A. A. Tabolin, R. A. Novikov, Y. A. Khomutova, Y. V. Nelyubina, Y. V. Tomilov, S. L. Ioffe // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 2. – P. 350-353.
143. Tabolin, A. A. Formal [3+3]-cycloaddition of 3-methyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazine-N-oxides with cyclopropane dicarboxylates under hyperbaric conditions / A. A. Tabolin, R. A. Novikov, Y. A. Khomutova, A. A. Zharov, G. A. Stashina, Y. V. Nelyubina, Y. V. Tomilov, S. L. Ioffe // Tetrahedron Lett. – 2015. – V. 56. – I. 16. – P. 2102-2105.
144. Mikhaylov, A. A. Tandem Pd-catalyzed C–C coupling/recyclization of 2-(2-bromoaryl)cyclopropane-1,1-dicarboxylates with primary nitro alkanes / A. A. Mikhaylov, A. D. Dilman, R. A. Novikov, Y. A. Khoroshutina, M. I. Struchkova, D. E. Arkhipov, Y. V. Nelyubina, A. A. Tabolin, S. L. Ioffe // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – I. 1. – P. 11-14.
145. Ivanova, O. A. Donor–acceptor cyclopropanes as three-carbon components in a [4+3]-cycloaddition reaction with 1,3-diphenylisobenzofuran / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, Y.

K. Grishin, I. V. Trushkov, P. V. Verteletskii // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – I. 6. – P. 1107-1110.

146. Chagarovskiy, A. O. Reaction of donor-acceptor cyclopropanes with 1,3-diphenylisobenzofuran. Lewis acid effect on the reaction pathway / A. O. Chagarovskiy, O. A. Ivanova, E. M. Budynina, E. L. Kolychev, M. S. Nechaev, I. V. Trushkov, M. Y. Mel'nikov // Russ. Chem. Bull. – 2013. – V. 62. – I. 11. – P. 2407-2423.

147. Garve, L. K. B. [4+3]-Cycloaddition of donor–acceptor cyclopropanes with amphiphilic benzodithioloimine as surrogate for ortho-bisthioquinone / L. K. B. Garve, M. Pawliczek, J. Wallbaum, P. G. Jones, D. B. Werz // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – I. 2. – P. 521-525.

148. Xu, H. Asymmetric annulation of ddonor–acceptor cyclopropanes with dienes / H. Xu, J.-L. Hu, L. Wang, S. Liao, Y. Tang // J. Am.Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – I. 25. – P. 8006-8009.

149. Ivanova, O. A. Domino cyclodimerization of indole-derived donor–acceptor cyclopropanes: one-step construction of the pentaleno[1,6-*a*,*b*]indole skeleton / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, E. R. Rakhmankulov, I. V. Trushkov, A. V. Semeykin, N. L. Shimanovskii, M. Y. Melnikov // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17. – I. 42. – P. 11738-11742.

150. Mel'nikov, M. Y. Recent advances in ring-forming reactions of donor–acceptor cyclopropanes / M. Y. Mel'nikov, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21. – I. 6. – P. 293-301.

151. Novikov, R. A. Dimerization of dimethyl 2-(naphthalen-1-yl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate in the presence of $GaCl_3$ to [3+2], [3+3], [3+4], and spiroannulation products / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov // Helv. Chim. Acta. – 2013. – V. 96. – I. 11. – P. 2068-2080.

152. Novikov, R. A. Dimerization of donor–acceptor cyclopropanes / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov // Mendeleev Commun. – 2015. – V. 25. – I. 1. – P. 1-10.

153. Ivanova, O. A. A straightforward approach to tetrahydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and 1-indolyltetrahydrocarbazoles through [3+3]-cyclodimerization of indole-derived cyclopropanes / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, V. N. Khrustalev, D. A. Skvortsov, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – I. 4. – P. 1223-1227.

154. Novikov, R. A. Stereoselective double Lewis acid/organo-catalyzed dimerization of donor–acceptor cyclopropanes into substituted 2-oxabicyclo[3.3.0]octanes / R. A. Novikov, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – I. 14. – P. 5993-6006.

155. Novikov, R. A. Unexpected formation of 4-arylcyclopentane-1,1,3,3-tetracarboxylates in $GaCl_3$-catalyzed reaction of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates with tetrasubstituted 1-

pyrazolines / R. A. Novikov, Y. V. Tomilov, O. M. Nefedov // Mendeleev Commun. – 2012. – V. 22. – I. 4. – P. 181-183.

156. Chagarovskiy, A. O. Lewis acid-catalyzed isomerization of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates: a new efficient route to 2-styrylmalonates / A. O. Chagarovskiy, O. A. Ivanova, E. R. Rakhmankulov, E. M. Budynina, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Adv. Synth. Catal. – 2010. – V. 352. – I. 18. – P. 3179-3184.

157. Chagarovskiy, A. O. [3+2]-Cyclodimerization of 2-arylcyclopropane-1,1-diesters. Lewis acid induced reversion of cyclopropane umpolung / A. O. Chagarovskiy, O. A. Ivanova, E. M. Budynina, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – I. 34. – P. 4421-4425.

158. Novikov, R. A. New dimerization and cascade oligomerization reactions of dimethyl 2-phenylcyclopropan-1,1-dicarboxylate catalyzed by Lewis acids / R. A. Novikov, V. A. Korolev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – I. 39. – P. 4996-4999.

159. Ivanova, O. A. (3+3)-Cyclodimerization of donor–acceptor cyclopropanes. Three routes to six-membered rings / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76. – I. 21. – P. 8852-8868.

160. Ivanova, O. A. A bioinspired route to indanes and cyclopentannulated hetarenes via (3+2)-cyclodimerization of donor-acceptor cyclopropanes / O. A. Ivanova, E. M. Budynina, D. A. Skvortsov, M. Limoge, A. V. Bakin, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – I. 98. – P. 11482-11484.

161. Volkova, Y. A. Duality of donor–acceptor cyclopropane reactivity as a three-carbon component in five-membered ring construction: [3+2]-annulation versus [3+2]-cycloaddition / Y. A. Volkova, E. M. Budynina, A. E. Kaplun, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, D. A. Skvortsov, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – I. 21. – P. 6586-6590.

162. Rakhmankulov, E. R. Lewis and Brønsted acid induced (3+2)-annulation of donor–acceptor cyclopropanes to alkynes: indene assembly / E. R. Rakhmankulov, K. L. Ivanov, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, D. A. Skvortsov, G. V. Latyshev, I. V. Trushkov, M. Y. Melnikov // Org. Lett. – 2015. – V. 17/ – I. 4. – P. 770-773.

163. Zhu, M. $AlCl_3$-Promoted formal [2+3]-cycloaddition of 1,1-cyclopropane diesters with N-benzylic sulfonamides to construct highly stereoselective indane derivatives / M. Zhu, J. Liu, J. Yu, L. Chen, C. Zhang, L. Wang // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – I. 7. – P. 1856-1859.

164. Novikov, R. A. Complexes of donor–acceptor cyclopropanes with tin, titanium, and gallium chlorides — mechanism studies / R. A. Novikov, D. O. Balakirev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov // Organometallics. – 2012. – V. 31. – I. 24. – P. 8627-8638.

165. Corey E. J. Dimethyloxosulfonium methylide ($(CH3)_2SOCH_2$) and dimethylsulfonium methylide ($(CH3)_2SCH_2$). Formation and application to organic synthesis / E. J. Corey, M. Chaykovsky // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – I. 6. – P. 1353-1364.

166. Fiorentino A. Carexanes from Carex distachya Desf.: revised stereochemistry and characterization of four novel polyhydroxylated prenylstilbenes / A. Fiorentino, B. D'Abrosca, S. Pacifico, R. Iacovino, A. Izzo, P. Uzzo, A. Russo, B. D. Blasio, P. Monaco // Tetrahedron – 2008. – V. 64. – Issue 33. –P. 7782–7786.

167. Royer M. Secondary metabolites of Bagassa guianensis Aubl. wood: a study of the chemotaxonomy of the Moraceae family / M. Royer, V. Eparvier, B. Thibaut, D. Stien, G. Herbette, J. Beauchene // Phytochemistry – 2010. – V. 71. – Issues 14–15. – P. 1708–1713.

168. Piel J. Natural metabolic diversity encoded by the enterocin biosynthesis gene cluster / J. Piel, K. Hoang, B.S. Moore // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – Issue 22. – P. 5415–5416.

169. Xu H. A review on hemisynthesis, biosynthesis, biological activities, mode of action, and structure-activity relationship of podophyllotoxins: 2003–2007 / H. Xu, M. Lv, X. Tian // Curr. Med. Chem. – 2009. – V. 16. – Issue 3. – P. 327–349.

170. Gordaliza M. Podophyllotoxin: distribution, sources, applications and new cytotoxic derivatives / M. Gordaliza, P.A. Garcia, J.M. Miguel del Corral, M.A. Castro, M.A. Gomez-Zurita // Toxicon – 2004. – V. 44. – Issue 4. – P. 441–459.

171. Armarego, W. L. F.Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, D. D. Perrin ‐ Butterworth Heinemann, 1996. ‐ Ed. 4 ‐ 529 p.

172. Ghanem A. Rhodium(II)-catalyzed inter- and intramolecular cyclopropanations with diazo compounds and phenyliodonium ylides: synthesis and chiral analysis / A. Ghanem, F. Lacrampe, V. Schurig // Helv. Chim. Acta – 2005. – V. 88. – Issue 2. – P. 216–239.

173. Gonzalez-Bobes F. Rhodium-catalyzed cyclopropanation of alkenes with dimethyl diazomalonate / F. Gonzalez-Bobes, M.D.B. Fenster, S. Kiau, L. Kolla, S. Kolotuchin, M. Soumeillant // Adv. Synth. Catal. – 2008. – V. 350. – Issue 6. – P. 813–816.

174. Storr, T. E. Palladium-catalyzed arylation of simple arenes with iodonium salts / T. E. Storr, M.F. Greaney // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 6. – P. 1410-1413.

175. Ong, C.W. Electronic control of product formation in the rearrangement of 1,3-dithian-2-yl-arylmethanols / C.W. Ong, C.Y. Yu // Tetrahedron. – 2003. – V. 59. – I. 48. – P. 9677-9682.

176. Wagner, A. M. Platinum-catalyzed C–H arylation of simple arenes / A. M. Wagner, A. J. Hickman, M. S. Sanford // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V.135. – I. 42. – P. 15710-15713.

177. Zhou, J. Copper-catalyzed cross-coupling of boronic esters with aryl iodides and application to the carboboration of alkynes and allenes / J. Zhou, W. You, K.B. Smith, M.K. Brown // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – I. 13. – P. 3475-3479.

178. Zhu, S. Iron-catalyzed Benzannulation Reactions of 2-Alkylbenzaldehydes and Alkynes Leading to Naphthalene Derivatives / S. Zhu, Y. Xiao, Z. Guo, H. Jiang // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – I. 4. – P. 898-901.

179. Tobisu, M. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Methyl Ethers with Aryl Boronic Esters / M. Tobisu, T. Shimasaki, N. Chatani // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – I. 26. – P. 4866-4869.

180. Chen, Y. Gold-Catalyzed Cyclization of 1,6-Diyne-4-en-3-ols: Stannyl Transfer from 2-Tributylstannylfuran Through Au/Sn Transmetalation // Y. Chen, M. Chen, Y. Liu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – I. 25. – P. 6181-6186.