Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН)

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

lag

ГАЗИЗУЛЛИНА ГУЗЕЛЬ ФАРИТОВНА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛОСОДИМЕРИЗАЦИЯ 1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА С 1,2-ДИЕНАМИ И АЛКИНАМИ В БИЦИКЛОДЕКАТРИ(ТЕТРА)ЕНЫ, И ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, доцент Дьяконов Владимир Анатольевич

Уфа - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1. Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5-	
циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена под действием комплексов	
переходных металлов	11
1.1 Реакции циклоприсоединения алкенов к 1,3,5-циклогептатриену в	
присутствии комплексов переходных металлов	11
1.2 Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена с диенами с участием	
комплексов переходных металлов	18
1.3 Металл-промотируемое и металл-катализируемое циклоприсоединение	
алкинов к 1,3,5-циклогептатриену	26
1.4 Реакции циклосодимеризации 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-	
циклооктатетраена с ацетиленами, олефинами и 1,3-диенами под	
действием комплексов переходных металлов	34
1.5 Окислительные скелетные превращения циклоаддуктов 1,3,5,7-	
циклооктатетраена с алкинами	52
1.6 Заключение по литературному обзору	60
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	62
2.1 Кобальт(I)-катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 1,2-диенов к	
1,3,5,7-циклооктатетраену	63
2.2 Co(I)-Катализируемое циклоприсоединение алкинов и 1,3-диинов к	
1,3,5,7-циклооктатетраену в синтезе бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов	67
2.3 Окислительная скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-	
тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы под действием м-	
хлорнадбензойной кислоты	75
2.4 Эпоксидирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло-	

[4.2.2]дека-2,4,7-триенов с помощью <i>м</i> -хлорнадбензойной кислоты	88
2.5 Исследование противоопухолевой активности in vitro бицикло[4.2.2]-	
дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов	93
ГЛАВА З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	97
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей	97
3.2 Методика каталитического циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5,7-	
циклооктатетраену	98
3.3 Циклоприсоединение 1,3,5,7-циклооктатетраена к алкинам	105
3.4 Методика бромирования 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена	129
3.5 Окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов <i>м</i> -хлорнадбензойной	
кислотой	130
3.6 Окисление 7-(ω-гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов м-	
хлорнадбензойной кислотой	144
3.7 Методика окисления бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов	
реактивом Саретта	147
3.8 Методика окисления бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, бицикло[4.2.2]	
дека-2,4,7,9-тетраенов и трицикло[9.4.2.0 ^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена	
м-хлорнадбензойной кислотой	151
3.9 Методика изучения цитотоксичности	163
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
ВЫВОДЫ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	169

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЦОТТ 1,3,5,7-циклооктатетраен
- ЦГТ 1,3,5-циклогептатриен
- ЦОТ 1,3,5-циклооктатриен
- ТКЦЖ трикарбонил(циклооктатетраен)железо
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- m-CPBA м-хлорнадбензойная кислота
- РСА рентгеноструктурный анализ
- ИК оптическая спектроскопия в инфракрасной области

введение

Актуальность темы. Химия полициклических соединений является одним из наиболее важных и востребованных направлений исследований современной Высокие органической И медицинской химии. темпы развития химии поликарбоциклов, и в особенности их функционально-замещенных производных, обусловлены исключительной важностью ланных соединений для фармацевтической промышленности ракетно-космической И отрасли. Функционально-замещенные полициклы являются составной частью многих природных биологически активных соединений, а также используются в качестве ключевых синтонов при получении современных противовирусных, противоопухолевых, антибактериальных препаратов нейропротекторов. И Поэтому разработка высокоэффективных синтетических методов направленного конструирования функционально-замещенных би-, три и полициклических соединений является важной и актуальной задачей современного органического синтеза.

К эффективных числу И широко применяемых методов синтеза поликарбоциклов следует отнести реакции циклоприсоединения. Значительный интерес представляют И перспективность реакции каталитической циклосодимеризации с участием 1,3,5,7-циклооктатетраена (ЦОТТ). Структурные особенности и наличие нескольких ненасыщенных С-С-связей в молекулах циклоаддуктов, получаемых на основе ЦОТТ, позволяют проводить химические превращения полученных циклоаддуктов с широким диапазоном возможностей, например, содимеры ЦОТТ с алкинами способны подвергаться реакциям скелетной перегруппировки под действием различных электрофильных реагентов с образованием практически важных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов. Несмотря на высокую перспективность исследований в области химии ЦОТТ, анализ мировой литературы свидетельствует, что реакции каталитического циклоприсоединения с участием данного мономера являются практически не изученными. В литературе присутствует ограниченное число разрозненных

публикаций, в которых представлены реакции циклосодимеризации с участием стехиометрических количеств труднодоступных Fe-, Cr-, Ru-содержащих комплексов ЦОТТ, а также каталитические превращения ЦОТТ в присутствии соединений Мо и Со.

В связи с вышеизложенным, исследования направленные на разработку перспективных для практического применения методов синтеза ранее труднодоступных би-, три- и полициклических соединений на основе реакций циклосодимеризации ЦОТТ с 1,2-диенами и алкинами, в том числе содержащими функциональные группы, являются важными и актуальными.

<u>Цель исследования</u>. Разработка новых эффективных комплексных катализаторов на основе соединений переходных металлов, позволяющих осуществлять $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов и алкинов к ЦОТТ, а также реакций регио- и стереоселективной окислительной функционализации полученных циклоаддуктов.

<u>Задачи исследования</u>. В рамках диссертационной работы определены следующие наиболее важные задачи:

- разработать эффективные каталитические системы на основе соединений переходных металлов для проведения реакций циклосодимеризации ЦОТТ с ациклическими и циклическими 1,2-диенами, в том числе функциональнозамещенными с получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена;

- разработать оптимальные условия и селективно действующие катализаторы на основе комплексов Со для получения ранее неописанных O-, S-, N-, Hal-, Si-содержащих бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов [6π+2π]- циклоприсоединением алкинов и 1,3-алкадиинов к ЦОТТ;

- разработать эффективный метод получения практически важных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов, основанный на окислении замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью *м*-хлорнадбензойной кислоты.

6

- осуществить синтез ранее неописанных полициклических оксирановых соединений окислением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком *м*-хлорнадбензойной кислоты.

- изучить противоопухолевую активность *in vitro* полученных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов.

Научная новизна. Впервые реализовано $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2диенов циклической и ациклической структуры к ЦОТТ, катализируемое четырехкомпонентной системой CoI₂/dppe/Zn/ZnI₂, приводящее к образованию замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена с высокими выходами (65–85%).

Впервые разработана эффективная каталитическая система Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂, позволяющая проводить [6π+2π]-циклоприсоединение алкинов и 1,3-алкадиинов, в том числе функционально-замещенных, к ЦОТТ с получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с выходами ~ 90%.

Впервые обнаружена возможность проведения скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *м*-хлорнадбензойной кислоты в практически важные замещенные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы с выходами 65-85%.

Впервые осуществлен синтез оксирановых производных окислением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16тетраена и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком *м*-хлорнадбензойной кислоты.

<u>Теоретическая и практическая значимость работы</u>. В результате проведенных исследований Co(I)-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,2-диенов, алкинов, 1,3-алкадиинов к ЦОТТ, а также реакций селективного гидроксилирования и эпоксидирования полученных циклоаддуктов разработаны эффективные препаративные способы синтеза ранее труднодоступных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]-гептадека-2,12,14,16-

бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов тетраена, И полициклических оксирановых соединений, представляющих значительный интерес в качестве исходных синтонов для получения ценных биологически активных соединений и лекарственных препаратов. В результате проведенных исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность in vitro синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов, что открывает перспективы их возможного использования в качестве ключевых прекурсоров в синтезе современных лекарственных препаратов.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы современные методы металлокомплексного катализа, классические методы исследования и установления строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (¹Н и ¹³С), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, монокристальная рентгеновская дифракция, высокоточное измерение температур плавления полученных соединений, элементный анализ). Биологические испытания проводились с использованием методов проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Синтез ранее неописанных замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена;

2. Разработка эффективного метода синтеза функционально-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с использованием модифицированной четырехкомпонентной каталитической системы Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂;

3. Скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *м*-хлорнадбензойной кислоты в замещенные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы;

4. Синтез полициклических оксиранов окислением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7триенов и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком *м*-хлорнадбензойной кислоты.

Степень достоверности и апробация результатов.

Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакций и исходных веществ одномерной (¹H и ¹³C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектроскопии, ИК-спектроскопии, РСА анализа.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (г. Москва, 2014); I Всероссийской конференции молодых ученых (г. Уфа, 2015); XX-Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016); X Международной конференции молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ - 2017» (г. Санкт-Петербург, 2017); 3-й Российской конференции по медицинской химии (г. Казань, 2017); Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2018).

<u>Личный вклад автора.</u> Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем д.х.н., проф. РАН Дьяконовым В. А. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании И непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовки статей и апробации работы. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы, посвященные синтезу бицикло[4.2.2]декабицикло[4.3.1]дека-2,4,8бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, 2,4,7-триенов, триенов и полициклических оксирановых соединений.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 научных трудов, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в Web of Science и Scopus, и тезисы 7 докладов на конференциях. Получено 2 патента РФ.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертация изложена на 182 страницах машинописного текста, включает 102 схемы, 13 рисунков и 4 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части заключения, выводов и списка цитируемой литературы (121 наименование).

Автор выражает глубокую благодарность члену-Благодарности. корреспонденту РАН У.М. Джемилеву за постановку задачи и выбор направления исследования, постоянную поддержку в ходе выполнения работы; к.х.н. за постоянную помощь при постановке Кадиковой Г.Н. экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов; д.м.н., проф. Джемилевой Л.У. за проведение испытаний синтезированных образцов на противоопухолевую активность; д.х.н., проф. Рамазанову И.Р. за проведение квантово-химических исследований; д.х.н., проф. Халилову Л.М. за помощь в анализе и интерпретации ЯМР спектров.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена под действием комплексов переходных металлов

Химия циклополиенов - 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена предметом неослабевающего является интереса исследователей. Данная область органической и металлоорганической химии начала развиваться с середины 70-х годов прошлого века и к настоящему времени в этом направлении достигнуты заметные успехи. Указанные циклополиены содержат в молекулах 1,3,5-триеновую и 1,3,5,7-тетраеновую системы, что является причиной наличия схожих черт в их химическом поведении, в особенности в реакциях каталитической циклосодимеризации. По этой причине для 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена характерны: одинаковый тип реакций циклоприсоединения, которые протекают под действием катализаторов с близкими характеристиками и схожей структурой образующихся циклоолигомеров. В связи с вышесказанным, в представленном обзоре мы провели сравнительный анализ литературных данных по реакциям циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7циклооктатетраена с участием комплексов переходных металлов.

1.1 Реакции циклоприсоединения алкенов к 1,3,5-циклогептатриену в присутствии комплексов переходных металлов

Впервые циклоприсоединение олефинов к металлкарбонильному комплексу 1,3,5-циклогептатриена было осуществлено Грином с сотрудниками [1, 2]. Авторами показано, что комплекс (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелеза вступает в

реакцию $[3\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с олефинами, содержащими электроноакцепторные группы **1а**–**с** с образованием э*кзо*-1,3-аддуктов **2а**–**с** (схема 1.1.1).



Схема 1.1.1. [$3\pi + 2\pi$]-Циклоприсоединение олефинов к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу.

В результате реакции (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелеза с тетрацианоэтиленом наряду с [3π+2π]-циклоаддуктом **3** образуется также и [6π+2π]-аддукт **4**, за счет происходящей [4,4]-сигматропной (6,π) перегруппировки [3–5] (схема 1.1.2).



Схема 1.1.2. Циклосодимеризация (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелеза с тетрацианоэтиленом.

Механизм этих превращений был подробно изучен в работах [6–8]. Показано, что реакция проходит через стадию образования биполярного интермедиата **5** [6–8] (схема 1.1.3).



Схема 1.1.3. Образование биполярного интермедиата в реакциях циклосодимеризации металлкарбонильных комплексов ЦГТ с олефинами.

Комплекс (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелеза вступает также в реакцию [2π+2π]циклоприсоединения с арилкетенами. Так, в результате реакции (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелеза с метилфенилкетеном **6a** образуется аддукт **7a** с выходом 38% в виде единственного стереоизомера. Аналогичные $[2\pi+2\pi]$ аддукты **7b,c** получены с дифенил-**6b** и фенилтолилкетеном **6c** [9–11] (схема 1.1.4).



a: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ (38%), **b:** $R^1 = R^2 = Ph$ (25%), **c:** $R^1 = Ph(p-tolyl)$, $R^2 = p-tolyl(Ph)$ (18%)

Схема 1.1.4. $[2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение арилкетенов к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу.

В свою очередь, было показано, что комплекс (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелеза в мягких условиях вступает в реакцию [$4\pi+2\pi$]-циклоприсоединения с (карбометокси)малеиновым ангидридом [12] (схема 1.1.5).



Схема 1.1.5. [4*π*+2*π*]-Циклоприсоединение (карбометокси)малеинового ангидрида к (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелезу.

Позднее этими же авторами была осуществлена циклосодимеризация (η^4 -ЦГТ)трикарбонилрутения с олефинами, содержащими электроно-акцепторные заместители **8**, **9**, **10** с получением [$3\pi+2\pi$] б, π -аллильных аддуктов **11**, **12**, **13**. Реакция проходит при комнатной температуре, в хлороформе или ацетоне [13] (схема 1.1.6).



Схема 1.1.6. Циклосодимеризация (η⁴-ЦГТ)трикарбонилрутения с олефинами.

Существенный вклад в химию (ЦГТ)трикарбонилхрома внес Ригби с сотрудниками, которые осуществили фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение электронодефицитных алкенов к циклогептатриенильным комплексам хрома. УФ-облучение смеси (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома с алкенами **14а-d** при комнатной температуре в течение 10–90 минут приводит к образованию бицикло[4.2.1]нонадиенов **15а-d** [14, 15] (схема 1.1.7).



a: X = H, Y = COMe (97%)**c:** $X = H, Y = SO_2Ph$ (49%)**b:** $X, Y = CO_2Et$ (80%)**d:** X = H, Y = n-BuO (0%)

Схема 1.1.7. Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкенов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому.

Авторы отмечают, что электроноизбыточные 2π -адденды, например, бутилвиниловый эфир **14d**, не участвуют в $[6\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединении. В то же время, согласно [16-18], прямой зависимости выходов целевых аддуктов от электронной природы реагентов в [6 π +4 π] реакции авторы не наблюдали. Данный феномен, по-видимому, связан прочностью с связи металл-алкен В интермедиатном комплексе – триен-металл-алкен. Взаимодействие алкена и атома металла(0) в комплексе осуществляется посредством переноса π-электронов алкена на свободную d-орбиталь переходного металла. С другой стороны, переход электронной пары металла на несвязывающую π -орбиталь алкена, дополнительно усиливает данное взаимодействие [19].

Позднее, этой же группой исследователей было показано, что $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение олефинов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому происходит не только при фотохимической, но и при термической активации. Так, термический вариант данной реакции (142 °C) приводит к образованию бициклического аддукта **16** с выходом 82% [20, 21] (схема 1.1.8).



Схема 1.1.8. Термическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение олефинов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому.

Авторы экспериментальным путем установили, что выходы целевых аддуктов в термическом варианте могут быть значительно увеличены за счет использования каталитических количеств «Cr(CO)₃». Так, нагревание ЦГТ и избытка этилакрилата в присутствии комплекса (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома (15 мол%) дает смесь аддуктов **17** и **18** в соотношении 10:1 с общим выходом 99 %. Следует отметить, что при термическом варианте этой реакций, в аналогичных условиях, в отсутствие катализатора наблюдается кардинальное изменение хемоселективности с преобладанием аддукта **18** (60%) над аддуктом **17** (6%) схема 1.1.9.





С целью усовершенствования [Cr]-катализируемых реакций авторами [22] были синтезированы катализаторы **19**, **20**, **21**, в которых центральный атом Cr(0) закреплен на носителе (полистирольная смола) через соответствующий фосфиновый линкер.

Нагревание смеси ЦГТ и избытка этилакрилата в присутствии катализатора 19 приводит к образованию [6π+2π]-циклоаддукта 22 с выходом 59%. При использовании катализатора 20 данный циклоаддукт образуется с выходом 92% (при фотохимическом варианте реакции выход циклоаддукта также составляет 92%). Каталитический комплекс **21**, содержащий толильный фрагмент, способствует образованию содимера с выходом 60%, низкая активность данного катализатора может быть объяснена более высокими электроно-донорными свойствами толуола по сравнению с бензолом схема 1.1.10.



Схема 1.1.10. Каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к ЦГТ.

Основным недостатком описанных выше реакций циклоприсоединения акрилатов к ЦГТ является необходимость проведения данной реакции в более жестких условиях (при 140 °C) и в течение продолжительного времени [18, 19, 23]. Этих недостатков удается избежать при осуществлении данной реакции в каталитическом варианте. Так, авторами была разработана Cr(0)-катализируемая реакция $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения, существенным достоинством которой является возможность ее осуществления в водной среде. При кипячении ЦГТ и этилакрилата в воде, в присутствии каталитического комплекса **23** (15 мол%) и магния, получен бициклический аддукт **24** с выходом ~58% [24] (схема 1.1.11).



Схема 1.1.11. Сг(0)-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к ЦГТ.

Фотохимическое циклоприсоединение ЦГТ к акрилатам с использованием каталитических количеств комплекса 25 при комнатной температуре в течение 2

часов приводит к содимерам 26а-d с высокой диастереоселективностью (схема 1.1.12):



Схема 1.1.12. Фотохимическое циклоприсоединение акрилатов к ЦГТ.

В работе [24] особо отмечается, что данный результат представляет собой первый пример фотохимически активированного циклоприсоединения при использовании каталитических количеств Cr(0).

Реакция содимеризации ЦГТ с олефинами проходит также в присутствии каталитического комплекса [(η^6 -бензол)Cr(CO)₂(η^2 -метилакрилата)] [25]. В результате содимеризации ЦГТ с [(η^6 -бензол)Cr(CO)₂(η^2 -метилакрилатом)] в течение 3ч при 25°C удается получить эндо-циклоаддукт 27 с выходом 87%, наряду с [(ЦГТ)Cr(CO)₃] 28, выход которого составляет ~18% схема 1.1.13.



Схема 1.1.13. Каталитическая циклосодимеризация ЦГТ с метилакрилатом.

Следует отметить, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных олефинов к ЦГТ может быть реализовано в присутствии каталитических систем на основе кобальта. Например, реакция ЦГТ с алкенами **29а–d** проходит в присутствии CoBr₂, активированного лигандом P(Oi-Pr)₃, порошком металлического Zn и ZnI₂ при комнатной температуре с образованием аддуктов **30а–d** с высокими выходами [26] (схема 1.1.14).



Схема 1.1.14. Кобальт-катализируемое [6*π*+2*π*]-циклоприсоединение терминальных олефинов к ЦГТ.

Показано, что в реакции ЦГТ с гексеном-1 **29а** наряду с основным циклоаддуктом **30а** наблюдается образование соединения **31**, являющегося продуктом побочной реакций 1,4-гидровинилирования.

В результате содимеризации ЦГТ с норборненом получен трициклический аддукт **32** в виде единственного стереомера, образованного путем [2*π*+2*π*]циклоприсоединения [26].(схема 1.1.15).



Схема 1.1.15. Кобальт-катализируемое [2*π*+2*π*]-циклоприсоединение норборнена к ЦГТ.

1.2 Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена с диенами с участием комплексов переходных металлов

В 1971 году в литературе появилось первое сообщение о реакции фотохимического $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения ЦГТ к (циклобутадиен)трикарбонилжелезу **33** с образованием аддукта **34** [27]. (схема 1.2.16).



Схема 1.2.16. Фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение (циклобутадиен)трикарбонилжелеза к ЦГТ.

Существенный вклад в исследование реакций фотохимического $[6\pi+4\pi]$ циклоприсоединения 1,3-диенов к ЦГТ, катализируемого Cr(0), внесли работы Крейтера с сотрудниками [28–30]. Так, авторами осуществлено фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома(0) к 1,3-диенам **35а-f** с получением бицикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триенов **36а-f** по схеме 1.2.17.



a: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ (65%); **b:** $R_1 = R_4 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$ (55%) **b:** $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$ (60%); **c:** $R_1 = R_4 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$ (65%) **c:** $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = CH_3$ (83%); **f:** $R_1 = CH = CH_2$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$ (40%)

Схема 1.2.17. Фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 1,3-диенов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0).

Аналогично, (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхром вступает в реакцию [6π+4π]циклоприсоединения с 1-ацетокси-1,3-бутадиеном [31], давая соответствующий циклоаддукт (схема 1.2.18).



Схема 1.2.18. Фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 1-ацетокси-1,3-бутадиена к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0).

Было обнаружено, ЦΓТ характерны что для также реакции циклосодимеризации с циклическими 1,3-диенами. Так, 1,3-циклогексадиен $(\eta^6 -$ [4*π*+2*π*]-циклоприсоединения вступает реакцию c В трикарбонил-η^{4:2}-ЦГТ)трикарбонилхромом(0), давая аддукт трицикло[6.3.2.0^{2,7}]тридека-3,5,9-триенхрома(0) **39**. Авторы предположили, что в ходе реакции образуются интермедиатные диастереомерные аддукты 37 и 38, в которых происходит 1,5-Н перенос атома водорода из С-5 и С-6 в положение 12 и 13 (схема 1.2.19) [32], что способствует образованию 39.



Схема 1.2.19. Циклосодимеризация (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрома(0) с 1,3циклогексадиеном.

Аналогично, фотохимическая реакция $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения трицикло $[6.3.0.0^{2,7}]$ ундека-3,5-диена **40** к (η^6 -ЦГТ)трикарбонил-хрому(0) приводит к образованию пентацикло $[7.6.2.1^{10,15}.0^{2,8}.0^{3,7}]$ октадека-11,13,16-триена **41** с выходом 66% [33] схема 1.2.20.



Схема 1.2.20. $[6\pi+4\pi]$ -Фотоциклоприсоединение трицикло $[6.3.0.0^{2,7}]$ ундека-3,5-диена к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0).

Детальное изучение циклоприсоединения (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрома(0) к 1,3-диенам было осуществлено в работах Ригби. При облучении раствора (η⁶- ЦГТ)трикарбонилхрома(0) и диена при 0–5 °С образуется циклоаддукт **42а–f** [16, 21] по схеме 1.2.21.



a: X, Y = H; Z = OMe (64%),**d:** X = H; Y, Z = OAc (65%),**b:** X, Y = H; Z = OTMS (56%),**e:** X = H; Y, Z = CO₂Me (59%),**c:** X, Y = H; Z = OAc (67%),**f:** Y, Z = H; X = OTMS (82%)

Схема 1.2.21. [6π + 4π]-Фотоциклоприсоединение 1,3-диенов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0).

Рассмотренные реакции показывают, что в отличие от термического [6π+4π]-циклоприсоединения, приводящего исключительно к экзо-изомеру, в металл-промотируемых реакциях образуются только эндо-диастереомеры.

Диены, содержащие электродонорные или электроноакцепторные заместители, реагируют одинаково хорошо, и в каждом случае наблюдается образование эндо-диастереомера. Так, смесь (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома, метилсорбата **43** и 1-((триметилсилил)окси)-1,3-бутадиена **44** была подвергнута фотохимической активации в стандартных условиях [18], что привело к получению смеси циклоаддуктов состоящей из циклосодимеров силилоксидиена **46** и сорбата **45** с общим выходом 90% (схема 1.2.22).



Схема 1.2.22. $[6\pi+4\pi]$ -Фотоциклоприсоединение метилсорбата и 1-((триметилсилил)окси)-1,3-бутадиена к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0).

Циклоприсоединение 1,3-диенов к ЦГТ может быть осуществлено и с применением каталитических систем типа Циглера-Натта. Так, в 1983 году К.

Мах с сотрудниками осуществили содимеризацию ЦГТ с алкадиенами под действием каталитических систем на основе титана – TiCl₄-Et₂AlCl, и (η^6 - C_6H_6)Ti(II)(AlCl₄)₂ [34]. Первоначально каталитическая система TiCl₄-Et₂AlCl была апробирована в гомодимеризации ЦГТ, приводящей к образованию пентациклических димеров 48 и 49. На первой стадии в результате [6 π +2 π]циклоприсоединения образуется интермедиат 47, последующее [4*π*+2*π*]-циклоприсоединение внутримолекулярное которого приводит К получению поликарбоциклов **48** и **49** [35] (схема 1.2.23).



Схема 1.2.23. Титан-катализируемая гомодимеризация ЦГТ.

В дальнейшем было показано, что гомодимеризация ЦГТ в пентациклические димеры **48** и **49** может проходить и в присутствии других солей переходных металлов (Ni, Nb, Ta, и Zr [36]).

В результате содимеризации ЦГТ и 1,3-бутадиена **50a** получен $[6\pi+2\pi]$ циклоаддукт **51a** с выходом 78%, а в случае изопрена циклоприсоединение проходит исключительно по менее замещенной двойной связи **51b** (схема 1.2.24).



Схема 1.2.24. Титан-катализируемое [6*π*+2*π*]-циклоприсоединение 1,3-диенов к ЦГТ.

Напротив, 2,3-диметилбутадиен реагирует с ЦГТ, давая $[6\pi+4\pi]$ циклоаддукт 52 с выходом 27%, при этом $[6\pi+2\pi]$ -аддукт 53 в этих опытах образуется лишь с выходом 8% [37, 34] по схеме 1.2.25.



Схема 1.2.25. Титан-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с 2,3диметилбутадиеном.

При взаимодействии ЦГТ с норборнадиенами **54а,b** получены два кроссаддукта **55а,b** и **56а,b** в мольном соотношении 1:1 (Схема 1.2.26) [34,37,38].



Схема 1.2.26. Титан-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с норборнадиенами.

В 1994 году появилось сообщение [39], в котором показана возможность применения оксокомплексов молибдена для осуществления циклосодимеризации ЦГТ с олефинами. Так, авторы провели $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение ЦГТ к (1R)- (+)-пинокарвону 57 под действием дикарбонилбис(η^4 -пинокарвон)молибдена(0) 58. Реакция проходит диастереоселективно с образованием единственного диастереомера 59 с высоким выходом (схема 1.2.27) [39].



24

Схема 1.2.27. [6π+2π]-Циклоприсоединение (1R)-(+)-пинокарвона к ЦГТ под действием оксокомплексов молибдена.

В работе [40] подробно изучено циклоприсоединение ЦГТ к метилкетонам с применением различных Мо-содержащих катализаторов.

Недавно, в литературе появились данные о реакциях циклосодимеризации ЦГТ с кумулированными диенами – алленами. Так, в 2008 году авторами [41] [6π+2π]-циклоприсоединение $(\eta^{\circ}$ впервые осуществлено фотохимическое ЦГТ)трикарбонилхрома(0) с алленами. Реакция с арилалленами 60а-с проходит региоселективно (97:3), каждый региоизомер 61, в свою очередь, представляет собой смесь Z и E изомеров. В случае содимеризации с алленом 60d, циклоприсоединение происходит исключительно по терминальной двойной связи, электроно-дефицитная двойная связь в реакции не участвует. Этот результат отличается от [6 π +2 π]-циклоприсоединения к алкенам, когда в реакцию вступают только электронодефицитные алкены [14]. Реакция с алленами 60е-д проходит с образованием смеси региоизомерных циклоаддуктов 61, 62 [41] (схема 1.2.28).



Схема

 $(\eta^6 -$

[6π+2π]-циклоприсоединения алленов к ЦГТ наиболее В реакции эффективной оказалась каталитическая система на основе Со, содержащая в CoI₂, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан своем составе лиганд (dppe). восстанавливающий агент Zn, а также кислоту Льюиса ZnI₂ [42]. В отличии от $(\eta^{\circ}-\Pi\Gamma)$ трикарбонилхромом(0) [41], с взаимодействие реакции алленов свободного ЦГТ с алленами в присутствии соединений кобальта характеризуется более высокой региоселективностью, при этом образуются исключительно циклоаддукты 63а-е, представленные исключительно в виде Е-изомера [42] (схема 1.2.29).



Схема 1.2.29. Кобальт-катализируемое $[6\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение алленов к ЦГТ.

В отличие от упомянутых выше работ в 2011 году авторами [43,44] осуществлена региоселективная циклосодимеризация ЦГТ с алленами **64а-h** в присутствии двухкомпонентной каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl, приводящая к замещенным *эндо*-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенам **65а-h** с выходами более 80% (Схема 1.2.30).



Схема 1.2.30. Титан-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с алленами.

1.3 Металл-промотируемое и металл-катализируемое циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриену

Впервые циклоприсоединение алкинов к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу осуществил Петтит в 1974 году. Так, фотохимическое [6 π +2 π]циклоприсоединение диметилового эфира ацетилен дикарбоновой кислоты или дифенилацетилена к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу в мягких условиях приводит к соответствующим циклоаддуктам **66** и **67** [45] низкими выходами (10-25%) по схеме 1.3.31.



Схема 1.3.31. Фотохимическое [6*π*+2*π*]-циклоприсоединение алкинов к (η⁴-ЦГТ)трикарбонилжелезу.

Позднее в литературе появилось сообщение о $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединении $(\eta^6$ -ЦГТ) $(\eta^4$ -норборнадиен)рутения(0) **68** к ацетилену с образованием $(\eta^6$ -бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен) $(\eta^4$ -норборнадиен)рутения(0) **69** [46] (схема 1.3.32).



Схема 1.3.32. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение ацетилена к $(\eta^6$ -ЦГТ) $(\eta^4$ -норборнадиен)рутению(0).

Эти исследования были развиты в работах К.Маха с сотрудниками. Так, в 1983 году они осуществили содимеризацию ЦГТ с ацетиленами в присутствии

каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl [37, 34]. Содимеризация ЦГТ с ацетиленами конкурирует с параллельными реакциями низкого активационного барьера, а именно, с циклотримеризацией ацетилена. Так, в реакции ЦГТ с бут-2-ином образуется исключительно гексаметилбензол. В результате содимеризациии ЦГТ с дифенилацетиленом наряду с гексафенилбензолом **72** образуются два кросс-аддукта **70**, **71** [37, 34] (схема 1.3.33).



Схема 1.3.33. Титан-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с дифенилацетиленом.

Реакция [6π+2π]-циклоприсоединения бис-(триметилсилил)ацетилена **73а** или фенилтриметилсилилацетилена **73b** к ЦГТ проходит с получением соответствующих циклоаддуктов 7,8-бис-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]-нонан-2,4,7-триен **74a** и 7-фенил-8-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]-нона-2,4,7-триена **74b** [37, 47] с достаточно высокими выходами (60-78%) (схема 1.3.34).



Схема 1.3.34. Титан-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦГТ.

В развитие этих исследований авторами [48] осуществлена циклосодимеризация ЦГТ с 1,4-бис(триметилсилил)бута-1,3-диином с образованием [6 π +2 π]-циклоаддукта **75** с высокими выходами ~ 91% (схема 1.3.35).



Схема 1.3.35. Титан-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с 1,4бис(триметилсилил)бута-1,3-диином.

В 1985 году Бонэ осуществил $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение ЦГТ к 1фенилпроп-2-ину, катализируемое комплексом $[Mo(NCMe)(\eta-C_5H_5)][BF_4]$ 76, в кипящем ацетонитриле с образованием бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена 77 [49] (схема 1.3.36).



Схема 1.3.36. Молибден-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение 1-фенилпроп-2-ина к ЦГТ.

Комплекс (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома вступает в реакцию фотохимического [$6\pi+2\pi$]-циклоприсоединения с бис(триметилсилил)этином с получением единственного аддукта 7,8-бис(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **78** [50] (схема 1.3.37).



Схема 1.3.37. Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома с бис(триметилсилил)этином.

Позднее данная каталитическая система была апробирована в реакциях с другими дизамещенными ацетиленами **79а–d**, приводящих к образованию циклоаддуктов **80а–d** с выходами 29–86% [51, 52] (схема 1.3.38).



Схема 1.3.38. Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дизамещенных алкинов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому.

Аналогично работам по Cr(0)-катализируемому циклоприсоединению олефинов к ЦГТ [20], авторами осуществлено термически индуцированное [6π+2π]-циклоприсоединие ацетиленов 81a-c ЦΓТ к под действием количеств каталитических $Cr(CO)_{6}$ формированием С замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **82а–с** [52] (схема 1.3.39).



Схема 1.3.39. Хром-катализируемое [6*π*+2*π*]-циклоприсоединие алкинов к ЦГТ.

Одновременно показано, что нагревание ЦГТ и диметилацетилендикарбоксилата в присутствии $Cr(CO)_6$, приводит к $[4\pi+2\pi]$ циклоаддукту *экзо*-диметилтрицикло $[3.2.2.0^{2,4}]$ нона-6,8-диен-6,7-дикарбоксилату **83** [51] (схема 1.3.40).



Схема
1.3.40.
Хром-катализируемое
[6π+2π]-циклоприсоединие

диметилацетилендикарбоксилата к ЦГТ.
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
5
<t

Эти результаты противоречат данным, полученным Дж. Ригби при изучении циклодимеризации ЦГТ с этилакрилатом [20], так как в этих опытах были получены только [6π + 2π]-циклоаддукты. Вероятно, это объясняется тем, что диметилцетилендикарбоксилат является лучшим диенофилом чем этилакрилат, поэтому способствует формированию аддукта с норкарадиеновой структурой ЦГТ [51].

В развитии этих исследований авторами [53] был разработан эффективный однореакторный способ фотохимического $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0), с получением тетразамещенных тетрациклоундекадиенов. Следует отметить, что ранее в работах авторов [54, 55] был описан тетрациклический комплекс **84**, аналогичный структуре, получаемой из [(η^6 -циклогептатриен)-Fe(CO)₃] и гексафторбут-2-ина.



При взаимодействии (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрома с ацетиленами **85а,b**, в условиях (~20°С, 4–8 час) образуются соответствующие тетрациклические соединения **86а,b** [53] по схеме 1.3.41.



Схема 1.3.41. Фотохимическое циклоприсоединение ацетиленов к (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрому.

В дальнейшем [6π+2π+2π]-циклоприсоединение (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрома с ацетиленами было подробно изучено и в работе [56]. Так, взаимодействие (η⁶-

ЦГТ)трикарбонилхрома(0) с ацетиленами **87а,b** приводит к тетрациклическим аддуктам в виде одного регио- и стереоизомера **88а,b** (схема 1.3.42).



Схема 1.3.42. Фотохимическое $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение ацетиленов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому.

Описанные выше последовательные реакции циклоприсоединения получили широкое распространение с участием субстратов, содержащих в своей структуре по два активных центра, например, α,ω-диацетилены. В работе [57] показано, что фотоциклоприсоединение между (η⁶-ЦГТ)трикарбонилхрома к диинам **89а-f** различной структуры проходит с селективным образованием пентациклических аддуктов **90a-f** с выходами ~ 80% (схема 1.3.43).





В 2005 году Ашаром и сотрудниками [58] осуществлено [Со]катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных алкинов к ЦГТ. Так, циклосодимеризация ЦГТ с терминальными алкинами **91а**–**k** в присутствии четырехкомпонентной каталитической системы CoI₂(dppe)/Zn/ZnI₂ проходит с получением циклоаддуктов **92а-k** (схема 1.3.44).



Схема 1.3.44. Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных алкинов к ЦГТ.

Весьма интересные результаты получены в работах [59,60] которых $[6\pi + 2\pi]$ использона возможность осуществления энантиоселективного циклоприсоединения ацетиленов к ЦГТ с участием комплексов Со. Так, авторами осуществлена циклосодимеризация ЦГТ с алкинами в присутствии [59] катализатора Col₂–Zn–Znl₂, активированного 3,3'-замещенным (R)-бинолом с 93a-c образованием циклоаддуктов с высокими выходами И энантиоселективностью (схема 1.3.45).



Схема 1.3.45. Кобальт-катализируемое $[6\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦГТ.

Полученные результаты по циклоприсоединению терминальных алкинов к ЦГТ в присутствии комплексов кобальта, с успехом удалось распространить на дизамещенные ацетилены [26]. Так, например циклосодимеризация ЦГТ с дизамещенными алкинами **94а-h** под действием каталитической системы CoBr₂/P(Oi-Pr)₃/Zn/ZnI₂ приводит к циклоаддуктам **95а-h** (схема 1.3.46).



Схема 1.3.46. Кобальт-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с дизамещенными алкинами.

В 2013 г авторами [61] показана возможность осуществления родийкатализируемого [$6\pi+2\pi$]-циклоприсоединения дизамещенных алкинов к ЦГТ. Обнаружено, что ЦГТ вступает в реакцию циклосодимеризации с алкинами **96а-ј** в присутствии каталитической системы - [Rh(COD)Cl]₂/PPh₃/CuI с получением бициклических аддуктов **97а-ј** (Схема 1.3.47). Следует отметить, что комплексные родийсодержащие катализаторы менее чувствительны к структуре исходных ацетиленов по сравнению с комплексами Тi [34,37], поэтому удается получить широкий спектр бициклических соединений.





Авторами [62] показано, что α, ω -бис(триметилсилил)диины **98а-с** вступают в реакцию [6 π +2 π]-циклоприсоединения с двукратным избытком ЦГТ в присутствии каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl с образованием полиметиленразделенных бис(8-триметилсилил-эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4,7триенов) **99а-с** с выходами 80-86% (схема 1.3.48):



α.ω-

Схема 1.3.48. Титан-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение бис(триметилсилил)диинов к ЦГТ.

В развитие данных исследований, этими же авторами, разработана эффективная каталитическая система $Ti(acac)_2Cl_2$ -Et₂AlCl, позволяющая проводить реакции [6 π +2 π]-циклоприсоединения функционально-замещенных алкинов **100а-d** к ЦГТ с формированием Si- и N-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **101а-d** (схема 1.3.49) [63,64]:



Схема 1.3.49. Титан-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение функциональнозамещенных алкинов к ЦГТ.

1.4 Реакции циклосодимеризации 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7циклооктатетраена с ацетиленами, олефинами и 1,3-диенами под действием комплексов переходных металлов

Первые сообщения о возможности проведения циклоприсоединения алкинов к железокарбонильному комплексу ЦОТТ появились в работах Крюэрке

[65]. Авторам удалось осуществить циклоприсоединение алкинов к комплексу трикарбонил(циклооктатетраен)железу, в котором атом металла связан с двумя двойными связями молекулы ЦОТТ в виде π-связи. В условиях введения 1 эквивалента толана (в течение 1 ч) к трикарбонил(циклооктатетраен)железу в образуется 102, кипящем мезитилене циклоаддукт a также продукт циклотримеризации толана – гексафенилбензол (схема 1.4.50). Барботирование монооксида углерода через реакционную среду увеличивает выход циклоаддукта до 35%. Вероятно, монооксид углерода стабилизирует Fe(CO)₃-группу в трикарбонил(циклооктатетраен)железа комплексе И почти полностью предотвращает Fe(CO)₃-катализируемую циклотримеризацию толана. B выбранных условиях свободный ЦОТТ не реагирует с толаном даже при температуре 160°С в течение 2 часов. Между тем, циклосодимеризация трикарбонил(циклооктатетраен)железа (ТКЦЖ) с метил 3-фенилпропиолатом и триметил(фенилэтинил)силаном приводит к образованию аддуктов 102b и 102c с выходами 15 и 10%, соответственно (схема 1.4.50).



Схема 1.4.50. Циклоприсоединение алкинов к комплексу ТКЦЖ.

Весьма любопытно, что комплекс ТКЦЖ не вступает в реакцию с бут-2ином, этинилбензолом, 3-фенилпропиолонитрилом, диметил бут-2-индиоатом так как исходные ацетилены в этих условиях легко тримеризуются в соответствующие бензолы, которые образуют прочные комплексы с ТКЦЖ, мало реакционноснобные в этих реакциях. Так, в реакции ТКЦЖ с бут-2-ином образуется 2,3-диметилнафталин. Реакция ТКЦЖ с этинилбензолом, наряду с незначительным количеством 2-фенилнафталина, в качестве основному продукта образует железокарбонильный комплекс **103**, ЯМР спектр которого указывает на присутствие 9,10-дигидро-2-фенилнафталина как лиганда.



Авторами [45] показано, что комплекс ТКЦЖ реагирует с алкинами и при фотохимической активации. Так, ТКЦЖ вступает в реакцию фотохимической циклосодимеризации с диметилацетилендикарбоксилатом и дифенилацетиленом с образованием аддуктов **104** и **105** с выходами ~ 20% (схема 1.4.51).



Схема 1.4.51. Фотохимическая циклосодимеризация ТКЦЖ с алкинами.

Как отмечают авторы [66] в отличие от ТКЦЖ комплекс Ru с 1,3,5циклооктатриеном - (η^6 -циклооктатриен)(η^4 -1,5-циклооктадиен)рутений(0) **106** терминальными селективно реагирует с ацетиленами с образованием бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов 107а-с с высокими выходами (81-95%). Такие бутин-2, гексин-3 дизамещенные ацетилены как или диметилацетилендикарбоксилат, реагируют с комплексом 106, давая сложную смесь соединений (схема 1.4.52).



Схема 1.4.52. Циклосодимеризация комплекса (η⁶-циклооктатриен)(η⁴-1,5циклооктадиен)рутения(0) с терминальными ацетиленами.
В 1985 году Бонэ [49] осуществил $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дифенилацетилена и 1-фенилпроп-2-ина к ЦОТТ, катализируемое комплексом [Mo(NCMe) (η -C₅H₅ или η ⁵-C₉H₇)][BF₄] **108** в кипящем ацетонитриле с получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **109а,b** (схема 1.4.53). Аналогичная реакция проходит между [Mo(NCMe)(η ²-PhC₂Me)₂(η -C₅H₅)][BF₄] и ЦГТ (см. схему 1.3.36):



Схема 1.4.53. Молибден-катализируемое [6*π*+2*π*]-циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ.

По мнению авторов, формально «запрещенная по симметрии» реакция [6 π +2 π]-циклоприсоединения проходит у центрального атома Мо, вероятно, включая в себя, по-видимому, постадийное, чем концертное взаимодействие алкина с молекулой ЦОТТ или ЦГТ, связанных с карбонилами Мо.

бутин-2 с составе комплекса $[Mo(NCMe)(n^2-MeC_2Me)_2(n-$ Напротив, C₅H₅)][BF₄] реагирует с ЦОТТ с образованием нейтрального стабильного на воздухе желтого кристаллического соединения 110а с выходом 31%. Комплекс **110а** может быть образован в результате $[6\pi + 2\pi]$ циклоприсоединения бутина-2 к координированной молекуле ЦОТТ, однако вместо 7,8ожидаемого дизамещенного бицикло[4.2.2]декатетраена, формируется сложный комплекс, содержащий η⁴-1,3-диеновый и η³-аллильный лиганды в результате миграции аллильного атома водорода через стадию образования металл гидрида. Аналогично получен η^5 -инденильный комплекс **111** с выходом 55% (схема 1.4.54).

На следующем этапе авторы изучили некоторые превращения полученных комплексов **110a** и **111**. Так, взаимодействие комплекса **110a** с [Ph₃C][BF₄] приводит к образованию *бис*(η^4 -1,3-диен)(η -циклопентадиенилмолибден) катиона **112**, в котором 1,3-диеновые фрагменты имеют экзо- и эндо-конформацию.

Примечательно, что в результате реакции **112** с Na[BH₃CN] в тетрагидрофуране образуется комплекс **110a**, который реагируя с LiCuPh₂ дает **110b**. В обоих случаях не наблюдается образования продуктов, возникающих в результате нуклеофильной атаки на *эндо*-ориентированный 1,3-диеновый фрагмент.

Комплексы **110a** и **111** содержат в своей структуре ряд сайтов для электрофильной атаки. Протонирование комплекса **111** в результате его взаимодействия с CF₃SO₃H в хлористом метилене (-78 °C) приводит к образованию кристаллического катионного комплекса **113**. Протонированию подвергается один из терминальных аллильных атомов углерода, при этом аллильная часть комплекса **111** превращается в алкеновую функцию комплекса **113**. Рентгеноструктурный анализ катиона **113** показывает наличие обратимого 1,3-гидридного сдвига (схема 1.4.54).



Схема 1.4.54. Молибден-катализируемая циклосодимеризация ЦОТТ с алкинами и последующие трансформации полученных циклоаддуктов.

Этими было проведено детальное изучение реакций же авторами циклоприсоединения Мо-содержащих комплексов алкинов с ЦОТТ [67]. Как было циклоприсоединения бутина-2 указано выше, реакция комплекса С $[Mo(NCMe)(\eta^2 - MeC_2Me)_2(\eta - C_5H_5)][BF_4]$ К ЦОТТ В кипящем ацетонитриле способствует образованию нейтрального молибденового комплекса 110а (схема 1.4.54). Формирование нейтрального комплекса предполагает стадию

элиминирования HBF₄, и поэтому с целью повышения выхода целевого соединения в реакционную смесь был добавлен акцептор протонов Na₂CO₃. Таким образом, удалось увеличить выход соединения **110a** с 31 до 79%, который был выделен в виде ярко-желтого кристаллического вещества, устойчивого на воздухе. Аналогичные реакции проходят между ЦОТТ и комплексами $[Mo(NCMe)(\eta^2-EtC_2Et)_2(\eta-C_5H_5)][BF_4], [Mo(NCMe)(\eta^2-EtC_2Et)_2(\eta^5-C_9H_7)][BF_4], [Mo(NCMe)(\eta^2-EtC_2Et)_2(\eta^5-C_9H_7)][BF_4], с образованием соответствующих кристаллических соединений [Mo(C₁₄H₁₇)(η-C₅H₅)]$ **114**, [Mo-(C₁₂H₁₃)(η⁵-C₉H₇)]**115**и [Mo(C₁₄H₁₇)(η⁵-C₉H₇)]**116**(схема 1.4.55).



(i) + C_8H_8 , Na_2CO_3 ; (ii) + C_8H_8 ; (iii) + C_8H_8 , $AgBF_4$, CH_2Cl_2



Нейтральный аддукт [Mo-(C₁₂H₁₃)(η^5 -C₉H₇)] **115** также формируется в результате реакции [MoBr(η^2 -MeC₂Me)₂(η^5 -C₉H₇)] или [MoI(η^2 -MeC₂Me)₂(η^5 -C₉H₇)] с ЦОТТ в кипящем тетрагидрофуране. При этом более высокий выход циклоаддукта **115** (48% в сравнении с 28%) получен циколосодимеризацией ЦОТТ с иод-содержащим комплексом. Данный результат указывает на то, что молибден-иод связь более лабильна, чем молибден-бром. Примечательно, что при

обработке раствора [MoBr(η^2 -MeC₂Me)₂(η^5 -C₉H₇)] в дихлорметане с помощью AgBF₄ и ЦОТТ (20-25 °C), наблюдается частичная конверсия в **115** (39%).

Таким образом, авторами [67] осуществлен синтез η^3 , η^4 -C₁₂ бициклических лигандов, циклосодимеризацией ЦОТТ с различными лабильными комплексами α,ω-алкадиинов (схема 1.4.55). Можно предположить, что соединения 110а-116 ΜΟΓΥΤ быть получены в результате реакции концертного термически запрещенного $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения между ЦОТТ и η^2 -алкинами с последующим переносом водорода. Однако авторы считают, что циклоаддукты 110а-116 образуются благодаря поэтапному процессу, в отличие от Петтит и сотрудников [45], которые считают, что поверхностная реакция С₂(CO₂Me)₂ с $[Fe(CO)_3(\eta^4 - 1, 3 - C_8H_8)]$ представляет собой концертное $[6\pi + 2\pi]$ циклоприсоединение.

В случае взаимодействия $[Mo(NCMe)(\eta^2-MeC_2Me)_2(\eta-C_5H_5)][BF_4]$ с ЦОТТ, вполне вероятно, что первоначально MeCN и бутин-2 переходят в форму катиона **A** [67] (схема 1.4.56).



Схема 1.4.56. Предполагаемый механизм молибден-катализируемой циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами.

Данное высказывания подтверждается в случае фосфитов или фосфинов, которые быстро реагируют с [Mo(NCMe)(η^2 -MeC₂Me)₂(η -C₅H₅)][BF₄] с образованием катиона [MoL₂(η^2 -MeC₂Me)(η -C₅H₅)][BF₄] [L = PR₃ или P(OR)₃]. ЦОТТ и алкины могут легко менять собственный тип связи в комплексе, и поэтому данный факт ожидаемо обосновывает процесс обратимой трансформации **A** в **B** через изменение типа связи координированного ЦОТТ из η^4 в η^6 , и алкина – из формы 4*e*-донора электронов в форму 2*e*. Окислительное сочетание алкина - 2*e* донора, представленное в комплексе **B**, с двойной связью координированного ЦОТТ приводит к образованию комплекса **C** [67]. Ярким примером подобной реакции можно считать Fe-промотируемую [4 π +2 π]-циклосодимеризацию между координированным бута-1,3-диеном и гексафторбут-2-ином (схема 1.4.57) [68].



(i) UV, CF₃C₂CF₃; (ii) ^ot

Схема 1.4.57. Fe-промотируемая [4 π +2 π]-циклосодимеризация бута-1,3-диена с гексафторбут-2-ином.

Данная реакция заканчивается С-С сочетанием, аналогичный процесс происходит на стадии перехода **D** в **E** (схема 1.4.56), где вместо формирования шестичленного кольца в результате восстановительного элиминирования, происходит 1,6сочетание, приводящее к образованию бицикло[4.2.2]декатетраенового лиганда. В подтверждение данного предположения можно привести результаты реакций, в которых избыток ЦОТТ после обработки комплексом [Mo(NCMe)(η²-PhC₂Me)₂(η- C_5H_5][BF₄] или [Mo(NCMe)(η^2 -PhC₂Me)₂L][BF₄] (L = η -C₅H₅ или η^5 -C₉H₇) дает 7метил-8-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен 117 7,8-И дифенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен 118 с более 100%. выходами Поскольку в реакции используется бис(алкиновый) комплекс, очевидно, что

высокий выход циклоаддукта является результатом захвата катионов $Mo(\eta - C_5H_5)^+$ - или $Mo(\eta^5 - C_9H_7)^+$ -фрагментов второй молекулой алкина и молекулой ЦОТТ с последующей реорганизацией интермедиата **A** [67].

Стадия перехода $E \rightarrow A$, включающая формирование соединений 117 и 118, облегчается тем, что комплекс Е является координационно ненасыщенным (схема 1.4.56). Однако, в опытах с бутином-2 или гексином-3, интермедиату Е доступен альтернативный конкурирующий путь реакции, который первоначально включает в себя агостическое C(µ-H)Мо взаимодействие, приводящее к формированию комплекса **F**. Как только это происходит, соединение **110a** может быть получено по одному из путей, показанных на схеме 2, т.е. $F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow 1$ или $F \rightarrow I \rightarrow J \rightarrow 1$. В результате отщепления атома водорода от F с помощью раствора ацетонитрила, содержащего карбонат натрия как необратимую ловушку протонов, формируется комплекс G – η^4 -1,3-диен/ η^3 -аллил. Учитывая, что G является комплексом с 18 электронами - изменение в типе связи 1,3-диена η⁴→η², очевидно, является предпосылкой для процесса миграции протона, включающим трансформацию $G \rightarrow H$. Согласно второму альтернативному пути, первоначально происходит атака атома водорода метильной группы, который полностью переходит к молибдену с формированием комплекса I и затем следует стадия J, предшествующая отщеплению протона [67].

В 1995 г. Ригби [69] с сотрудниками сообщили о реакциях хромпромотируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения ЦОТ и ЦОТТ. В результате облучения трикарбонил(η^6 -1,3,5-циклооктатриен)хрома(0) **119** в присутствии избытка этилакрилата образуеся бицикло[4.2.2]декадиен **120** в виде единственного изомера с выходом 60%. Реакция проходит через наиболее вероятное эндо-переходное состояние (схема 1.4.58).



Схема 1.4.58. Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к трикарбонил(η^6 -1,3,5-циклооктатриен)хрому(0).

Аналогично, этилакрилат и метилвинилкетон вступают в реакцию $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения с трикарбонил(η^6 -ЦОТТ)хромом(0) **121** с образованием эндо-аддуктов **122а,b** (схема 1.4.59).



Схема 1.4.59. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение алкенов к трикарбонил(η^6 -ЦОТТ)хрому(0).

Алкины также выступают в качестве активных 2π -партнеров в реакциях Crпромотируемого циклоприсоединения с участием ЦОТТ и ЦОТ. Так, $[6\pi+2\pi]$ фотоциклоприсоединение диметилацетилендикарбоксилата к комплексам ЦОТ **119** и ЦОТТ **121** проходит с образованием соответствующих циклоаддуктов **123** и **124** (схема 1.4.60).



Схема 1.4.60. $[6\pi+2\pi]$ -Фотоциклоприсоединение диметилацетилендикарбоксилата к трикарбонил(η^6 -1,3,5-циклооктатри(тетра)ен)хрому(0).

Как было показано авторами [20], металл-промотируемые реакции чувствительны к фотохимической и термической активации. Так, в результате термически активированного [6π + 2π]-циклоприсоединения комплексов **119** и **121** к этилакрилату образуются циклоаддукты **120** и **122а** [69] (схема 1.4.61).



Схема 1.4.61. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение этилакрилата к трикарбонил(η^6 -1,3,5циклооктатри(тетра)ен)хрому(0).

Авторами [69] показано, что реакция содимеризации ЦОТТ с этилакрилатом может быть осуществлена и в каталитическом варианте. Так, ЦОТТ вступает в реакцию $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения с этилакрилатом в присутствии каталитических количеств комплекса **121** при температуре 140 °C с образованием циклоаддукта **122a** с выходом 21% (схема 1.4.62).



Схема 1.4.62. Каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к ЦОТТ.

В развитие этих исследований авторами осуществлена фотохимическая циклосодимеризация комплексов **119** и **121** с 2,3-диметилбутадиеном. Однако, вместо ожидаемого $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения, в реакции участвует только одна двойная связь исходного диена с образованием $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддуктов **125** и **126** с выходами 61% и 52% соответственно. Кроме того, образующиеся циклоаддукты **125** и **126** представлены в виде единственного диастереомера с *эндо*-ориентацией непрореагировавшей двойной связи (схема 1.4.63).



Схема 1.4.63. Фотохимическая циклосодимеризация трикарбонил(η⁶-1,3,5циклооктатри(тетра)ен)хрома(0) с 2,3-диметилбутадиеном.

Аналогично, реакция между трикарбонил(η^6 -1,3,5-циклооктатриен)хромом **119** и изопреном проходит по пути [$6\pi+2\pi$]-циклоприсоединения, но в данном случае наблюдается образование двух региоизомеров **127** и **128** с *эндо*-ориентацией заместителя в боковой цепи молекулы [69]. Примечательно, что в условиях реакции фотоциклоприсоединения как 1-ацетоксибутадиен, так и метилсорбат не дают подобных [$6\pi+2\pi$]-аддуктов с аналогичным комплексом [28] (схема 1.4.64).



Схема 1.4.64. Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение изопрена к трикарбонил(η^6 -1,3,5-циклооктатриен)хрому(0).

Впервые металл-катализируемое [6+2]-циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ или ЦОТ было описано в работе М. Ашара с сотрудниками [70]. Ранее авторами была осуществлена Со(I)-катализируемая этими же ЦΓТ терминальных циклосодимеризация И алкинов с образованием соответствующих бицикло[4.2.1]триенов [58]. Реакция фенилэтина и ЦОТТ в присутствии CoI₂(dppe) и кислоты Льюиса/восстановителя, а именно, ZnI₂/Zn в дихлорэтане при 20 °C приводит к образованию 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена 130а с выходом 70% (схема 1.4.65). Аналогичный результат получен в опытах с использованием CoI₂(dppe) и Bu₄NBH₄/ZnI₂, выход циклоаддукта при этом составляет 66%. Следует отметить, что первая каталитическая система проявляет большую активность в реакциях с участием функционально-замещенных алкинов.

Этими же авторами показано, что реакция имеет общий характер и может быть с успехом распространена на алкины, содержащие карбонильную, сульфоновую, эфирную, имидную, сульфонатную, нитрильную И [6+2]триметилсилильную группы. Так, результате реакции В циклоприсоединения алкинов **129а-1** к ЦОТТ образуются бицикло[4.2.2] дека-2,4,7,9-тетраены **130а-І** с высокими выходами [70] (56-94%) (схема 1.4.65).



Схема 1.4.65. Со(I)-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ.

Следует отметить, что на реакцию [6*π*+2*π*]-циклосодимеризации с алкинолами **129g,h** существенное влияние оказывает природа растворителя. Использование трифторэтанола в качестве растворителя приводит к образованию циклоаддуктов **130g,h** с выходами 69 и 76%, соответственно.

Неожиданные результаты получены в реакции циклосодимеризации ЦОТТ с этинилциклогексеном **129m** и пропаргилтриметилсиланом **129n**. В этих опытах наряду с [6+2]-циклоаддуктом **130m,n** формируется циклосодимер **131m,n** с 9-метилен-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диеновым каркасом. Авторы полагают, что циклоаддукт **131m,n** может быть получен в результате формального [6+1]-циклоприсоединения, вследствие влияния электронных эффектов триметилсильного или винильного заместителей [70] (схема 1.4.66).



Схема 1.4.66. Кобальт-катализируемая циклосодимеризация ЦОТТ с этинилциклогексеном и пропаргилтриметилсиланом.

Примечательно, что ЦОТТ вступает в реакцию циклосодимеризации с симметричными дизамещенными алкинами **132** – бут-2-ин-1,4-диолом и 1,3диином **133** – 1,4-дифенилбута-1,3-диином с образованием аддуктов **134** и **135** с высокими выходами (схемы 1.4.67):



Схема 1.4.67. Кобальт-катализируемая циклосодимеризация ЦОТТ с дизамещенными алкинами.

Реакция ЦОТТ с дифенилэтином и гексином-3 не удается осуществить даже при повышенной температуре.

В продолжение данных исследований авторами также осуществлено Co(I)катализируемое циклоприсоединение с участием ЦОТ. В результате реакции циклосодимеризации ЦОТ с фенилэтином в присутствии каталитической системы CoI₂(dppe)/Zn/ZnI₂ наряду с ожидаемым 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триеном **136a** образуется трициклический аддукт **137a** в соотношении 1:1 с общим выходом 38% [70] (схема 1.4.68).

	+ R \longrightarrow Co 129a,c,e	$\frac{I_2(dppe)/Zn/ZnI_2}{C_2H_4Cl_2}$	136a,c,e R	+ R 137a,c,e
алкин	Температура, °С	Время (ч)	136a,c,e/137a,c,e	Выход (%)
129a	20	72	53/47	29
129a	40	20	47/53	38
129a	54	20	33/67	55
129a	58	20	30/70	53
129a	60	20	25/75	60
129a	64	20	14/86	71
129c	40	20	31/69	67
129e	40	20	40/60	46

Схема 1.4.68. Кобальт-катализируемое циклоприсоединение терминальных алкинов к ЦОТ.

Структура циклоаддукта **137а** установлена на основании NOESY эксперимента, который доказывает *анти*-ориентацию циклобутанового кольца относительно фенил-замещенной мостиковой части молекулы.

Аналогичные результаты были получены с алкинами **129с** и **129е** [70]. При исследовании реакции Co(I)-катализируемого [4+2]-циклоприсоединения ЦОТ с алкинами следует учитывать возможность скелетной изомеризации циклооктатриена в бицикло[4.2.0]окта-2,4-диен **A** (схема 1.4.69).



Схема 1.4.69. Скелетная изомеризация циклооктатриена в бицикло[4.2.0]окта-2,4-диен.

Например, при 35°С соотношение ЦОТ/А в таутомерном равновесии составляет около 80/20. Согласно экспериментальным данным соотношение циклоаддуктов **136а,с,е** и **137а,с,е** зависит от температуры и природы алкина, а не от исходного соотношения ЦОТ/А (схема 1.4.69). Согласно принципу Кертина-Гаммета, разница в количественном соотношении аддуктов **136** и **137** показывает, что скорость данной реакции зависит от относительной реакционной способности ЦОТ и бицикло[4.2.0]окта-2,4-диена А.

Авторы [70], опираясь на известные литературные данные по изучению кобальта [71-73], соединений предлагают два возможных механизма формирования циклоаддуктов в реакции Со(І)-катализируемого [6+2]циклоприсоединения ЦОТ(Т) к алкинам. Согласно Шнайдеру с соавторами [72,73], процесс восстановления Co(II) до катиона Co(I) с помощью цинка усиливается действием ZnI₂. Координация циклического полиена с комплексом $[Co(I)L_2]^+$ [74] формирует комплекс $[\eta^6-(ЦОТ или ЦОТТ)Co(I)L_2]^+$ I.

По первому пути окислительное циклометаллирование комплекса I с последующей координацией алкина приводит к образованию кобальтокарбоцикла II. Внедрение алкина по связи Co-C формирует кобальтокарбобицикл III. Последующее восстановительное элиминирование ионов кобальта приводит к формированию целевого аддукта IV и регенерации активного комплекса $[Co(I)L_2]^+$ [70] (схема 1.4.70).



Схема 1.4.70. Предполагаемый механизм кобальт-катализируемого [6+2]циклоприсоединения алкинов к ЦОТ(Т).

Второй путь реакции, как предполагают авторы [70], включает в себя окислительное циклометаллирование комплекса **IV**, инициированное переходом триена из формы $\eta^6(\mathbf{I})$ в $\eta^4(\mathbf{IV})$, которое способствует процессу координации

алкина и формированию $\eta^4 - \eta^2$ комплекса **IV**. Комплекс **V**, образованный в результате окислительного циклометаллирования **IV**, подвергается 1,5-миграции Co-C(sp³) связи через σ - π -аллильный комплекс с формированием кобальтабицикло-аддукта **III** (схема 1.4.70).

Образование циклоаддукта **137а,с,е** проходит по пути кобальткатализируемого [4+2]-циклоприосединения диенов с алкинами, хорошо представленное в работах авторов [75-77]. Последовательное окислительное циклометаллирование, внедрение алкина, и восстановительное элиминирование приводят к образованию **B**, **C**, и **137** соответственно [70] (схема 1.4.70).

В 2017 авторами [78] осуществлена $[6\pi + 2\pi]$ году реакция циклоприсоединения 1,3-бутадиинов к ЦОТ под действием четырехкомпонентной каталитической $Co(acac)_2/(dppe)/Zn/ZnI_2$. Так, системы реакция циклосодимеризации ЦОТ с алкил-, фенил-замещенными 1,3-бутадиинами 138аg, в том числе содержащими функциональные группы (спиртовые, эфирные) и $Co(acac)_2/(dppe)/Zn/ZnI_2$ триметилсилильный заместитель, В присутствии приводит селективному образованию [4π+2π]-циклоаддуктов к трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов **139а-е** с выходами 72-85%. Наряду с основным содимером наблюдается образование минорного [6+2] циклоаддукта ЦОТ в количестве не превышающим 5%. Установлено, что на реакцию с дииндиолами 138с, d существенное влияние оказывает природа растворителя. В среде дихлорэтана реакция не идет, при использовании в качестве растворителя трифторэтанола образуются циклоаддукты 139с, d с высокими выходами (75% и 81%) (схема 1.4.71).



Схема 1.4.71. Кобальт-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение 1,3-бутадиинов к ЦОТ.

С целью расширения области приложения реакции ЦОТ с 1,3-диинами, авторы [78] изучили реакцию циклосодимеризации ЦОТ с α,ω-диинами различной структуры с участием Со-содержащей каталитической системы. Установлено, что в разработанных условиях ЦОТ не вступает в реакцию с α,ω-диинами 140с-f. в которых одна Однако, с диинами 140а, b, тройная связь защищена триметилсилильной группой, реакция проходит достаточно успешно. В результате реакции циклоприсоединения ЦОТ с триметил(алкадиинил)силанами 140а, в под действием каталитической системы $Co(acac)_2/dppe/Zn/ZnI_2$ В при 60°C наблюдается образование [4 π +2 π]-20 часов дихлорэтане за циклоаддуктов **141а,b** (с участием бицикло[4.2.0]окта-2,4-диена **2**) и $[6\pi+2\pi]$ циклоаддуктов 142а, b (с участием ЦОТ 1) в соотношении 8:1 соответственно [78] (схема 1.4.72).



Схема 1.4.72. Кобальт-катализируемая циклосодимеризация ЦОТ с α,ω-диинами.

Недавно, авторами [79] осуществлено циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ под действием каталитической системы – CoBr₂(dppe)/ZnI₂/Zn с получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **143а-і**. Интересно, что в данную реакцию вступает и простейший газообразный ацетилен, давая циклоаддукт **143а** с выходом 84% (схема 1.4.73).



Схема 1.4.73. Кобальт-катализируемое циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ.

1.5 Окислительные скелетные превращения циклоаддуктов 1,3,5,7циклооктатетраена с алкинами

Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены - циклоаддукты ЦОТТ с алкинами представляют собой перспективный в синтетическом плане класс бициклических углеводородов, в виду их способности к реакциям скелетной перегруппировки в результате взаимодействия с электрофильными реагентами с образованием практически важных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов. Впервые данные реакции были исследованы в работах Г. Шредера с сотрудниками [80,81].

Так, в разное время были осуществлены реакции метоксимеркурирования [82], бромирования и гидробромирования бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **144**, которые как было показано, способствуют образованию соответствующих функционально-замещенных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов **145-147** с выходами 72-91% [81] (схема 1.5.74).



Схема 1.5.74. Скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена под действием электрофильных реагентов.

Основываясь на работе П. Алберга по исследованию структуры 1,4-бисгомотропилий-иона [83], авторы предположили [81]. что В результате бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраену электрофильного присоединения к 144 формируется интермедиат – бис-гомотропилий-ион 148. Следуя выдвинутой осуществили реакцию фторсульфоновой гипотезе, авторы кислоты с бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраеном 144 при -80 °С. В результате эксперимента с использованием ЯМР-спектроскопии был зафиксирован бицикло[4.3.1]декатриенил-катион 148. Аналогичное исследование описано также в работе С. Уинстейна [84]. Установлено, что катион 148 является термически стабильным в растворе $FSO_3H/SO_2/CD_2Cl_2$ даже при температуре 50°C в течение нескольких часов (схема 1.5.75).



Схема 1.5.75. Реакция бицикло[4.2.2] дека-2,4,7,9-тетраена с фторсульфоновой кислотой.

В результате реакции бицикло[4.3.1]декатриенил-катиона **148** с ацетатом натрия в метаноле образуется *экзо*-7-метокси-бицикло[4.3.1]декатриен **149** [85-86] (*экзо* по отношению к 1,3-диеновому мостику). Данная реакция является обратимой, так как из **149** вновь образуется катион **148**. В данной реакции для кислого раствора стабильного *бис*-гомотропилий-катион **148** выявляются два синтетических пути. Нуклеофил – метилат-анион способен атаковать катион **148** по двум направлениям – атому углерода C₇ или C₉. Образование *экзо*-эфира происходит за счет предпочтительной атаки атома углерода с низкой электронной плотностью [81].

Авторы полагают, что реакция электрофильного присоединения бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **144** проходит по следующему механизму. Электрофил X⁺ (например, H⁺ из FSO₃H или HBr, Br⁺ из Br₂) атакует

изолированную двойную связь бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **144** с эндостороны (эндо по отношению к другой двойной связи). Образовавшийся вторичный катион **150**, вероятно, стабилизируется через формирование циклопропил-карбкатиона **151**, который посредством 1,2-сдвига 1,3-диенового мостика дает *бис*-гомотропилий-ион **148** (схема 1.5.76) [81].

Атакующие ионы располагаются в катионе 148 у мостикового углеродного атома. Данное предположение находится в полном согласии с экспериментом, стерически наиболее выгодное расположение брома доказывающим V мостикового атома углерода С₁₀ в бицикло[4.3.1]декатриене **146**. Этими же авторами показано, что в бицикло[4.3.1] декатриене 148, образовавшемся в дейтерированной фторсульфоновой результате реакции кислоты с бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраеном 144, атакующий катион дейтерий. согласно ЯМР-спектру, находится у мостикового углеродного атома (схема 1.5.76) [81].



Схема 1.5.76. Вероятный механизм реакции электрофильного присоединения бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена.

Позднее авторами [88] были осуществлены реакции электрофильного присоединения тетрацианоэтилена к бульвалену **152** и бицикло[4.2.2]декатетраену **144** с образованием бицикло[4.3.1]декатриена **153** (схема 1.5.77):



Схема 1.5.77. Электрофильное присоединение тетрацианоэтилена к бульвалену и бицикло[4.2.2]декатетраену.

В развитие этих исследований авторами [89] осуществлено взаимодействие бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов монодизамещенных И С хлорсульфонилизоцианатом. Так, в результате реакции бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена 144 с хлорсульфонилизоцианатом (6 ч, 20-25 °C) и последующего дехлорсульфонилирования с помощью тиофенола и пиридина, или раствора щелочного сульфита натрия, образуется трициклический лактам 154 с выходом 67%. доказательства С целью дополнительного структуры полученного соединения, лактам 154 был обработан фторборатом триметилоксония с образованием имино-эфира 155. Структура полученного имино-эфира 155 надежно установлена на основании анализа спектров ЯМР. В этой же работе показано, что сенсибилизированное облучение имино-эфира 155 приводит к формированию тетрацикла 156, в котором 1,3-диеновый фрагмент изомеризован в циклобутеновое кольцо (схема 1.5.78).



Схема 1.5.78. Реакция бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена хлорсульфонилизоцианатом.

с

Формирование лактама 154 происходит аналогично реакции бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена 144 с тетрацианоэтиленом [88]. В обоих случаях структура цвиттер-иона - 1,4-*бис*-гомотропилиевого ионного интермедиата **148** способствует такому пространственному расположению электрофильного фрагмента, которое необходимо для конечной циклизации. В результате взаимодействия бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **144** с хлорсульфонилизоцианатом образуется производное β-лактама **157**, которое дает начало цвиттер-иону **158** и далее следует заключительная стадия раскрытия кольца и перегруппировки. Процессу перегруппировки способствует делокализация электронов, которая присутствует в 1,4-*бис*-гомотропилиевом ионном интермедиате [89] (схема 1.5.79).



Схема 1.5.79. Вероятный маршрут образования цвиттер-иона в реакции бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с хлорсульфонилизоцианатом.

Цвиттер-иону 158 характерна симметрия структуры, поэтому циклизация может равноценно проходит по двум электрофильным сайтам (а и а'). Однако, в структуре моно- или дизамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена данной наблюдается. Следовательно, в данном случае симметрии не возникает эффекта необходимость изучения влияния заместителей на направление формирования С-N-связей. Поэтому авторами [89] была предпринята попытка изучения влияния заместителей в исходных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенах на количественное соотношение образующихся продуктов. Так, в результате бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов реакции монозамещенных 159а-с С хлорсульфонилизоцианатом образуются два у-лактама 160 и 161, соотношение которых определено на основание спектров ЯМР негидролизованных N-Контрольные (хлорсульфонил) производных. эксперименты доказывают отсутствие взаимного перехода друг в друга N-(хлорсульфонил)-прекурсоров улактамов 160 и 161 в условиях реакции (схема 1.5.79).



Схема 1.5.79. Реакция замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с хлорсульфонилизоцианатом.

Авторами установлено, что в реакции бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **159с** с хлорсульфонилизоцианатом возможно выделение β-лактама при сокращенном времени проведения реакции – 4-5 мин. В данных условиях образуется β-лактам **162** с выходом 45,5%, а также смесь **160с** и **161с** с общим выходом 20% [89].



В продолжение этих исследований изучены реакции хлорсульфонилизоцианата с дизамещенными бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенами [89]. При взаимодействии 7-метокси-8-метилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена 163 с хлорсульфонилизоцианатом образуются пятичленные лактамы 164а и 164b в соотношении 31.5:68.5 с общим выходом 52,5% (схема 1.5.80).



Схема **1.5.80.** Реакция 7-метокси-8-метилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с хлорсульфонилизоцианатом.

При этом реакция 7,8-дифенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **165** с хлорсульфонилизоцианатом приводит к образованию единственного лактама **166** с выходом 53% (схема 1.5.81), а фенил-замещенная двойная связь остается незатронутой [89]. Данный факт является прогнозируемым, так как известно, что, например, стильбен не реагирует с хлорсульфонилизоцианатом [90].



Схема 1.5.81. Реакция 7,8-дифенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с хлорсульфонилизоцианатом.

Таким образом, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены реагируют с хлорсульфонилизоцианатом с первоначальным образованием интермедиата - βлактама благодаря атаке электрофилом этеновой мостиковой части молекулы, а не бутадиенового фрагмента. Высокий уровень стереоселективности реакции, вероятно, обусловлен стерическими факторами, которые прослеживаются в ряде родственных структур [91-93]. Формирование β-лактама скорее предполагает двухстадийный ионный механизм нежели концертный [$_{\pi}2_{s}+_{\pi}2_{s}$] процесс [89].

Структурная перегруппировка ұ-лактама в сочетании с образованием двух изомеров убедительно доказывают участие интермедиата – иона карбония и соответственно прохождение реакции по карбкатионному механизму. Формально происходит 1,2-сдвиг сопряженного диенового фрагмента, за которым следует циклизация в любую из двух возможных направлений (схема 1.5.82).

Наблюдаемые соотношения конечных продуктов можно объяснить влиянием заместителя R на стабильность циклопропанового кольца .

Однако полученные данные при протонировании бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **144** [80,84,94], убедительно свидетельствуют о том, что катионы **167** и **168** менее термодинамически стабильны, чем гомоароматический бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенил-катион (схема 1.5.82).



Схема 1.5.82. Перегруппировка β-лактам-производного 157 в γ-лактамы 160 и 161.

Учитывая вышеизложенное, авторы [89] считают, что в переходном состоянии отсутствует циклопропановый фрагмент и разница в соотношении образующихся у-лактамов 160 и 161 возникает из-за разных скоростей циклизации в 169.



Как было указано выше, расположение заместителя R в лактамах 160, 161 и 164, способствует связыванию изоцианата происходило в направлении образования наиболее стабильного бицикло[4.2.2]триенил-катиона. Поэтому образование β-лактама можно рассматривать как «квазиконцертный» процесс, в котором проявляется некоторое разделение заряда. Для того чтобы наступила стадия формирования 1,4-бисгомотропилиевого ионного интермедиата значительный положительный заряд должен быть локализован на атоме углерода, с заместителем. 1,2-Сдвиг диенового фрагмента приводит связанном К образованию 169, в котором заместитель связан с тетраэдрическим центром атомом углерода С₁. Вследствие этого заместитель не может оказывать ожидаемого π-электронного эффекта на два возможных способа замыкания цикла. наблюдаемые различия В соотношении образующихся Скорее лактамов обусловлены индуктивным влиянием, эффектом поля, стерическим эффектом, или комбинацией всех трех факторов [89].

1.6 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что за последние 20– 30 лет достигнуты значительные успехи в синтезе каркасных би-, три- и полициклических углеводородов на основе ЦГТ и ЦОТ(Т).

Как имеющиеся В литературе публикации видно, посвящены термической фотохимической преимущественно изучению И циклосодимеризации Fe-, Ru- и Cr-содержащих карбонильных комплексов ЦГТ, а также Ті-, Со-, Сг-, Мо-, Rh-катализируемого циклоприсоединения ЦГТ к алкенам, 1,2-, 1,3-диенам и алкинам. При этом сравнительный анализ изучению химии циклических три(тетра)енов литературных данных ПО подтверждает, что гораздо менее изученными в данной области исследований являются реакции циклоприсоединения с участием ЦОТ(Т). Сведения по циклосодимеризации с участием данных мономеров весьма ограничены и содержатся в нескольких публикациях по фотохимическому и термическому циклоприсоединению Fe-, Ru-, Cr-содержащих комплексов ЦОТ(Т). Важно отметить, что каталитические варианты данных превращений практически отсутствуют, представлены единичными работами по Со- и Мо-катализируемому циклоприсоединению алкинов к ЦОТ и ЦОТТ.

Между тем, особый интерес и практическую ценность в области изучения химии ЦОТТ представляют циклоаддукты последнего с алкинами –

60

бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены благодаря их необычной способности к реакциям скелетной перегруппировки в результате взаимодействия с электрофильными реагентами, приводящим к образованию практически важных замещенных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов. Как показывает обзор, указанные реакции представлены ограниченным числом публикаций и поэтому, несомненно, требуют дальнейшего развития.

образом, в свете современных исследований химия Таким ЦОТТ представляется малоизученной областью и поэтому осуществление реакций каталитического циклоприсоединения с участием данного мономера является особенно актуальным И своевременным. Полициклические соединения, полученные на основе реакций каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами и диенами, в том числе функционально-замещенными, открывают новые пути синтеза практически важных природных соединений, уникальных мономеров для синтеза специальных полимерных материалов, а также высших адамантаноидов и каркасных структур.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции каталитического циклоприсоединения с участием циклических 1,3,5-циклооктатриенов (ЦОТ) И 1,3,5,7-циклооктатетраенов (ЦОТТ) под действием комплексов переходных металлов находят применение в синтезе средних карбоциклов, полициклических и каркасных углеводородов [71,95]. Указанные методы позволяют получать ранее труднодоступные би-, три- и полициклические циклоаддукты, синтез которых классичискими методами является многостадийным и осуществляются с низкими выходами. В отличие от исследований в области химии ЦОТ и ЦОТТ, реакции каталитической циклосодимеризации с участием циклогептатриенов (ЦГТ) являются более распространенными в конструировании 7- и 8-членных карбоциклов [24-26,34,42,52,61].

Ранее в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа РАН была разработана эффективная каталитическая система на основе солей и соединений титана (R_2TiCl_2 , R = acac, Pr^iO , Bu^tO , Cl) в сочетании с алкилгалогеналанами, позволяющая синтезировать би- и полициклические соединения реакцией циклоприсоединения алкенов, алкинов 1,2-диенов, в том числе функционально-замещенных, к ЦГТ [36,38,62,64,96] (схема 2.1).



Схема 2.1. Каталитическая гомо- и циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриенов.

Разработанные каталитические реакции и новые каталитические системы позволяют синтезировать ранее труднодоступные би-, три- и полициклические соединения на основе ЦГТ и его производных. В развитие проводимых нами исследований конструированию ПО средних циклов основе на циклоприсоединения с участием циклополиенов, а также с целью разработки препаративных методов синтеза нового класса бициклодекатриенов И бициклодекатетраенов мы обратили свое внимание на ЦОТТ. Как следует из литературного обзора (глава 1) к началу наших исследований в литературе была опубликована работа Со-катализируемому единственная ПО $[6\pi + 2\pi]$ циклоприсоединению алкинов к ЦОТТ [70]. С целью восполнения указанного пробела, нами в рамках данной диссертационной работы запланированы исследования по изучению реакций каталитического циклоприсоединения 1,2диенов и алкинов, в том числе функционально-замещенных, к ЦОТТ, а также по разработке высокоэффективных и селективно-действующих катализаторов для проведения этих реакций.

2.1 Кобальт(I)-катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену

Реализацию запланированной программы исследований начали с изучения реакции циклоприсоединения 1,2-диенов к ЦОТТ в присутствии соединений переходных металлов. Так, на первоначальном этапе мы попытались осуществить циклоприсоединение 1,2-диенов к ЦОТТ под действием ранее разработанной нами каталитической системы $R_2TiCl_2-R'_nAlCl_{3-n}$ в условиях (1 мол.% [Ti], 20 мол.% Et_2AlCl , бензол, 8 ч, 80°С). Однако, в выбранных условиях и даже в более жестких (5 мол.% [Ti], 20 мол.% Et_2AlCl , толуол, 16 ч, 110 °С) нам не удалось провести указанную реакцию. Анализ литературных данных позволил нам предположить, что в качестве катализатора циклоприсоединения с участием ЦОТТ может быть использована многокомпонентная система Col₂/dppe/Zn/Znl₂ на основе соединений кобальта [70].

Первоначально в качестве объектов исследования выбрали терминальные 1,2-диены с различной природой заместителей (алифатические, ароматические), а также Br, O, S-содержащие. Было показано, что в результате реакции ЦОТТ с 1,2гептадиеном **1a**, взятых в мольном соотношении 1:1.5, под действием катализатора CoI₂/dppe/Zn/ZnI₂ в 1,2-дихлорэтане за 20 часов при 60°C образуется 9-[(Е)пентилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен **2a** с выходом 80%, выделенный с помощью колоночной хроматографии (схема 2.1.2).



Схема 2.1.2. Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных 1,2диенов к ЦОТТ.

В дальнейшем нами показано, что в разработанных условиях (1,2диен:ЦОТТ:CoI₂:dppe:Zn:ZnI₂ = 1.5:1:0.05:0.05:0.15:0.1, C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60 °C) в реакцию циклоприсоединения могут вовлечены как 1,2-диены, содержащие ароматические заместители (фенил- (**1b**), бензил- (**1c**), 1-метил-1-фенил- (**1d**), 1,1дифенилаллены (**1e**)), так и функционально-замещенные 1,2-диены, содержащие в своей структуре атомы Br, O и S (схема 2.1.2).

Структура соединений **2а-і** подтверждена данными одно- (¹H, ¹³C) и двумерных (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. Так, в корреляционном эксперименте COSY соединения **2а** наблюдаются все кросс-пики сигналов вицинальных протонов, начиная с $\delta(HC_1) = 3.38$ ppm до $\delta(HC_8) = 5.94$ ppm. *E*-Конфигурация *экзо*-двойной связи C₉-C₁₁ в аддуктах **2а-d,f-h** доказана наличием кросс-пиков в эксперименте NOESY между *син*-ориентированным протоном δHC_{11} и сигналом узлового протона δHC_1 .

E-конфигурация *экзо*-метиленовой двойной связи в соединении **2b** подтверждается наличием кросс-пика между сигналами протона двойной связи $\delta HC_{11} = 6.27$ ppm и метинового протона $\delta HC_1 = 3.59$ ppm. В свою очередь, *орто*расположенные протоны фенильной группы $\delta H_{opmo} = 7.29$ ppm коррелируют с *экзо*-ориентированным протоном $\delta HC_{10} = 2.69$ ppm. Аналогичные NOESY-эффекты наблюдаются для сигналов протона *син*-ориентированной метильной группы $\delta H_3C = 1.94$ ppm и сигнала узлового протона $\delta HC_1 = 3.71$ ppm в соединении **2d**.

В спектре ЯМР ¹³С для соединения **2е** наблюдается двойной набор сигналов в области ароматических углеродов, обусловленный *син-* и *анти*-расположением фенильных групп относительно C_9 - C_{11} двойной связи по отношению к узловому атому C_1 , тогда как в спектре ЯМР ¹Н сигналы ароматических протонов полностью перекрываются.

Установлено, что с использованием катализаторов на основе других переходных металлов (ZrCl₄, Cp₂ZrCl₂, ZrOCl₂, NiI₂, NiCl₂, Ni(acac)₂, Fe(acac)₃, SmI₂), а также в отсутствие CoI₂ образования продуктов реакции не наблюдалось.

В продолжение исследования каталитической содимеризации ЦОТТ с 1,2диенами установили, что ЦОТТ вступает в реакцию с 1,2-циклононадиеном **3**, в разработанных выше условиях, с образованием трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена **4** с выходом ~ 65%. Наряду с целевым содимером **4** наблюдается формирование бис-аддуктов **5** с общим выходом не более ~ 30%, образующихся в результате $[4\pi+2\pi]$ циклоприсоединения второй молекулы 1,2циклононадиена к моноаддукту **4**, выделенных в виде сложной изомерной смеси с молекулярной массой компонентов $[M]^+ = 349$, разделение которых является затруднительным (схема 2.1.3).



Схема 2.1.3. Каталитическая циклосодимеризация ЦОТТ с 1,2-циклононадиеном.

В спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С трициклического соединения **4** наблюдаются все сигналы, характерные как для диенового бициклического фрагмента молекулы, так и для аннелированного C₉-цикла. Большое значение константы спинспинового взаимодействия метинового протона $\delta H_{10} = 2.65$ ppm (³ $J_{HC6,10} = 9$ Гц) свидетельствует о его *транс*-ориентации относительно $\delta HC_6 = 3.04$ ppm. Следовательно, аннелированный цикл при C₁₀ имеет *экзо*-ориентацию относительно этенового мостика C₇-C₈ бициклического фрагмента молекулы.

Согласно литературным данным [70], реакция $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения 1,2-диенов к ЦОТТ может проходить по следующему механизму. На первом этапе при восстановлении Co(II) цинком образуется катионный комплекс $[Co(I)L_2]^+$, при этом роль ZnI₂ заключается в ускорении данного процесса. Координация ЦОТТ с $[Co(I)L_2]^+$ приводит к формированию комплекса $[\eta^6-(ЦОТТ)Co(I)L_2]^+$ I. В результате окислительного циклометаллирования I с последующей координацией 1,2-диена образуется кобальтокарбоцикл II. Внедрение 1,2-диена по связи Co-C формирует кобальтокарбобицикл III. Последующее восстановительное элиминирование кобальта приводит к образованию целевого аддукта IV и регенерации активного комплекса $[Co(I)L_2]^+$ (схема 2.1.4).



Схема 2.1.4. Предпологаемый механизм кобальт-катализируемого [6*π*+2*π*]циклоприсоединения 1,2-диенов к ЦОТТ.

Таким образом, нами впервые осуществлено Co(I)-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение 1,2-диенов различной структуры к ЦОТТ с получением ранее неописанных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов (**2a-i**) и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена (**4**) с выходом 65-87%.

2.2 Co(I)-Катализируемое циклоприсоединение алкинов и 1,3-диинов к 1,3,5,7-циклооктатетраену в синтезе бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов

Ненасыщенные ди- и полициклические каркасные углеводороды и их производные находят широкое применение в органическом синтезе в качестве ключевых мономеров для получения практически важных природных и синтетических биологически активных соединений благодаря возможности осуществления на их основе различных химических трансформаций и скелетных перегруппировок [95,97,98].

Особый интерес и практическую ценность в области химии каркасных карбоциклов представляют $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукты ЦОТТ с алкинами - бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены. Как следует из литературного обзора (глава 1) [79,80-84,87-89], бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены способны подвергаться реакциям скелетной перегруппировки под действием различных электрофильных реагентов с образованием практически важных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов, а также выступать в качестве ключевых мономеров в синтезе труднодоступных замещенных бульваленов.

Для успешного осуществления направленных указанных выше трансформаций бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и его производных с целью синтеза перспективных биологически активных соединений, а также получения ранее труднодоступных и новых классов каркасных углеводородов и их производных, необходимо развитие совершенствование И методов конструирования исходных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов.

Например, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены могут быть синтезированы путем каталитического и фотохимического $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения простейших алкинов к ЦОТТ или его комплексам с карбонилами Fe [45] или Cr [69], а также под действием стехиометрических количеств соединений Ru [66] или Mo [40]. Несмотря на то, что первые публикации по изучению $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения ЦОТТ к алкинам появились более 30 лет назад, до сих пор, эта реакция была исследована лишь на примере ограниченного числа простейших алкил- и фенилзамещенных ацетиленов.

К моменту начала наших исследований в области химии циклополиенов в мировой литературе практически отсутствовали сведения, касающиеся каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами, за исключением публикации Буоно [70]. Важно отметить, что существенным недостатком данного метода является необходимость применения дорогостоящего катализатора дииодо(бис-(дифенилфосфино)этан)кобальта(II) или крайне гигроскопичного иодида кобальта(II) (см. главу 1, схему 1.4.67). Поэтому на первоначальном этапе исследований задались целью разработки новой, эффективной ΜЫ И селективнодействующей каталитической системы, с заменой CoI₂ на более доступные и стабильные соединения Co, например, $Co(acac)_2$, $Co(acac)_3$, $CoCl_2$, CoBr₂, Со(ОАс)₂, а также применением новых лигандов-активаторов И восстановителей (схема 2.2.5, таблица 2.1).



Схема 2.2.5. Модельная реакция взаимодействия ЦОТТ с фенилэтином.

68

Влияние природы и структуры компонентов катализаторов, а также условий проведения реакции на общий выход продуктов циклоприсоединения фенилацетилена **6a** к ЦОТТ

Катализатор	Лиганд	Кислота	Восстановитель	Выход
-		Льюиса		(%)
$Co(acac)_2$	dppe	ZnI ₂	Zn	75
$Co(acac)_2$	dppe	-	Et ₂ AlCl	-
$Co(acac)_2$	dppe	InCl ₃	In	-
CoI ₂	dppe	ZnI ₂	In	71
CoI ₂	dppe	-	In	-
$Co(acac)_2$	PPh3	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	P(OPr ⁱ) ₃	ZnI ₂	Zn	-
Co(OAc) ₂	dppe	ZnI ₂	Zn	70
CoBr ₂	$P(OPr^i)_3$	ZnI ₂	Zn	-
CoCl ₂	dppe	ZnI ₂	Zn	70
$Co(acac)_3$	dppe	ZnI ₂	Zn	72
$Co(acac)_2$	dppm	ZnI_2	Zn	25
$Co(acac)_2$	dppp	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	dppb	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	dppe	ZnI ₂	Mg	69
$Co(acac)_2$	$P(Cy)_3$	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	XPhos	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	CyJohnPhos	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	t-BuXPhos	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	SPhos	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	JohnPhos	ZnI ₂	Zn	-
$Co(acac)_2$	DowePhos	ZnI_2	Zn	-
$Co(acac)_2$	P(o-Tol) ₃	ZnI_2	Zn	-

В результате обнаружили, что CoI₂ может быть с успехом заменен на Co(acac)₂, Co(acac)₃ или Co(OAc)₂. При использовании в качестве катализаторов Co(acac)₂ выход 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **7а** составил ~75%.

Использование Co(acac)₂ является предпочтительным, так как его стоимость на два порядка ниже по сравнению со стоимостью иодида кобальта (I) [99].

При этом Co(acac)₂, хранившийся в течении 1 недели на воздухе не потерял своей активности в отличие от CoI₂, который полностью обводняется за несколько часов при аналогичных условиях и делается непригодным для использования.

Замена Zn на Mg или In практически не оказывает влияния на выход целевого бицикла **7a** (таблица 2.1). Обнаружено, что дихлорэтан может быть заменен на ароматический (бензол, толуол) или алифатический растворитель (гексан, гептан, октан).

С использованием модифицированной нами каталитической системы Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂ осуществлена циклоприсоединение алкинов **6а-j** к ЦОТТ с получением целевых бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **7а-j** с выходами 68-85% (схема 2.2.6).



^сС₂Н₃F₃О как растворитель

Схема 2.2.6. Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ.

С целью оценки влияния температуры концентрации реакции И бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена катализатора на выход В реакции циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами под действием Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂ нами изучена динамика накопления целевого циклоаддукта. В качестве модельной была выбрана реакция циклоприсоединения фенилацетилена к ЦОТТ. Так, изучение динамики накопления продукта реакции при 60 °C показало, что в присутствии 10 мол.% Co(acac)₂ наибольший выход 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена 7а достигается за 20 часов и составляет 75%. Обнаружено, что проведение реакции при меньшей температуре 40 °C приводит к снижению выхода целевого циклоаддукта 7а на ~10% (рис. 2.2.1).



Рисунок 2.2.1. Динамика накопления продукта реакции циклосодимеризации ЦОТТ с фенилацетиленом в присутствии $Co(acac)_2/dppe/Zn/ZnI_2$ (условия реакции алкин:ЦОТТ: $Co(acac)_2$:dppe:Zn:ZnI_2 = 1:1:0.1:0.1:0.3:0.2, C_2H_4Cl_2, 20 ч, 60 °C)

Использование 5 мол.% катализатора Co(acac)₂ приводит к снижению выхода 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **7а**, что связано с уменьшением концентрации каталитически активных центров в реакционной массе (рис. 2.2.2).



Рисунок 2.2.2. Динамика накопления продукта реакции циклосодимеризации ЦОТТ с фенилацетиленом в присутствии $Co(acac)_2/dppe/Zn/ZnI_2$ (условия реакции алкин:ЦОТТ: $Co(acac)_2$:dppe:Zn:ZnI₂ = 1:1:0.1(0.05):0.1(0.05):0.3(0.15):0.2(0.1), C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60 °C).

Таким образом, оптимальными условиями для реакции циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами, катализируемой Co(acac)₂, является 10 мол.% катализатора, температура 60 °C, время проведения реакции 20 ч.

На следующем этапе нашего исследования приступили к изучению реакции $[6\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения ЦОТТ с функционально-замещенными ацетиленами и 1,3-диинами, содержащими такие гетероатомы как S-, N-, O-, -Si и галогены, а конденсированные ароматические действием также заместители под разработанного нами многокомпонетного комплексного катализатора $Co(acac)_2/dppe/Zn/ZnI_2$, с целью синтеза ранее неописанных и практически важных функционально-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов.

В качестве объектов исследований были выбраны терминальные алкины и 1,3-диины, содержащие циклоалкановые, ароматические, а также Hal-, S-, N-, О- содержащие заместители. Установили, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение ЦОТТ к алкинам **8а-v** под действием каталитической системы – Co(acac)₂, dppe, Zn, ZnI₂ в разработанных условиях (алкин:ЦОТТ:Co(acac)₂:dppe:Zn:ZnI₂ = 1:1:0.1:0.1:0.3:0.2, C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60 °C) проходит с образованием замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **9а-v** с выходами 72-95% (схема 2.2.7).



^аС₂Н₃F₃О как растворитель

Схема 2.2.7. Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение функциональнозамещенных ацетиленов к ЦОТТ.
Аналогично было показано, что ЦОТТ вступает в реакцию циклосодимеризации с симметричным дизамещенным диином – 1,4-бутиндиолом **10** с образованием $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукта **11** с выходом 79% (схема 2.2.8).



Схема 2.2.8. Кобальт-катализируемая циклосодимеризация ЦОТТ с 1,4-бутиндиолом.

С целью расширения границ применимости $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения ЦОТТ к алкинам, а также выяснения возможности осуществления данной реакции на примере сопряженных диацетиленов мы впервые исследовали взаимодействие ЦОТТ с симметричными функционально-замещенными 1,3-диинами различной структуры. В качестве последних выбрали симметричные сопряженные α,ω -замещенные 1,3-диины, содержащие алкильные, арильные, гидроксильные, алкилсульфидные и триметилсилильные заместители. Обнаружили, что ЦОТТ вступает в реакцию с 1,3-бутадиинами **12а-g** под действием каталитической системы Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂ в дихлорэтане в условиях (20 ч, 60°C) с образованием дизамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **13а-g** с выходами 73-82% (схема 2.2.9):



Схема 2.2.9. Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение α, ω -замещенных 1,3-диинов к ЦОТТ.

Согласно литературным данным [70] и собственным экспериментальным результатам, $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов и 1,3-диинов к ЦОТТ, вероятно, проходит по следующему механизму. На первом этапе при восстановлении Co(II) металлическим цинком образуется катионный комплекс $[Co(I)L_2]^+$, при этом роль ZnI₂ заключается в ускорении данного процесса. Координация ЦОТТ с $[Co(I)L_2]^+$ приводит к формированию комплекса $[\eta^6-(ЦОТТ)Co(I)L_2]^+$ I. В результате окислительного циклометаллирования I с последующей координацией алкина образуется кобальтокарбоцикл II. Внедрение алкина по связи Co-C формирует кобальтокарбобицикл III. Последующее восстановительное элиминирование ионов кобальта приводит к формированию целевого аддукта **IV** и регенерации активного комплекса $[Co(I)L_2]^+$ (схема 2.2.10).



Схема 2.2.10. Предпологаемый механизм кобальт-катализируемого [6*π*+2*π*]циклоприсоединения алкинов и 1,3-диинов к ЦОТТ.

В результате проведенных исследований нами разработана новая $Co(acac)_2$, позволяюшая высокой каталитическая система на основе с эффективностью И селективностью лействия проводить $[6\pi + 2\pi]$ циклоприсоединение алкинов и 1,3-алкадиинов, в том числе функциональнозамещенных, к ЦОТТ с образованием ранее неописанных О-, S-, N-, Hal-, Siсодержащих бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, представляющих значительный интерес в направленном синтезе важных мономеров для органического синтеза, лекарственных препаратов и других ценных соединений. Мы полагаем, что полученные результаты существенно обогащают арсенал методов получения функционально-замещенных каркасных карбоциклов, имеющих высокую значимость для решения актуальных задач химии и химической технологии.

2.3 Окислительная скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы под действием *м*хлорнадбензойной кислоты

 $[6\pi + 2\pi]$ -Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены, получаемые циклоприсоединением ЦОТТ к алкинам, представляют особую синтетическую биологически активных и лекарственных ценность для развития химии соединений. Структурные особенности бицикло[4.2.2] декатетраенов позволяют проводить химические превращения с широким диапазоном возможностей. Бицикло[4.2.2] декатетраены способны подвергаться скелетной перегруппировке действием электрофильных реагентов под различных с образованием бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов [79,80-84,87-89], которые могут выступать в качестве прекурсоров в синтезе ценных биологически активных соединений. Так, бицикло[4.3.1]декановый остов является основным структурным элементом большого числа природных биологически активных соединений, например, кариоланов, фомоидрида В, вибсанинов, велветиндолинонов, накафурана-9, паллесценсинов С и D, флорлидов и др. (рис. 2.3.3) [100-106], проявляющих анти-ВИЧ, противоопухолевые, антимикробные, антибактериальные И антимикотические свойства [106-108].



Рисунок 2.3.3. Некоторые природные биологически активные соединения, содержащие бицикло[4.3.1]декановый остов.

Несмотря на то, что упомянутые выше природные соединения содержат различные функциональные группы и многочисленные асимметрические центры, одной из ключевых проблем при планировании их полного синтеза является выбор стратегии формирования бицикло[4.3.1] деканового каркаса, определяющей ход последовательных трансформаций на пути к получению желаемого соединения. Очевидно, чем обширнее арсенал методов получения описанных выше бициклов будет в распоряжении химика-синтетика, тем с большей эффективностью будет достигнута конечная цель. Наиболее распространенные методы формирования бицикло[4.3.1] деканов основаны на применении реакции внутримолекулярной метатезиса, циклизации ПО Дильсу-Альдеру, Pdкатализируемого [6+3]-циклоприсоединения триметиленметана к тропонам, Си-[3+3]-циклоприсоединения катализируемого пропаргиловых эфиров к циклическим енаминам, а также электрофильного присоединения Br₂, HBr, Hg(OAc)₂ и хлорсульфонил изоцианата к бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенам [81,89,100,109-111].

По нашему мнению, реакция электрофильной активации бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов обладает большим синтетическим потенциалом, так как получение бицикло[4.3.1]деканов различной структуры

76

сопровождается одновременным введением в молекулы последних реакционноспособных функциональных групп, что открывает перспективы для дальнейших направленных трансформаций в полезные вещества с заданными свойствами.

С учетом вышеизложенного на данном этапе диссертационного исследования были определены следующие задачи:

- разработка эффективного метода синтеза бицикло[4.3.1]декатриенов на основе реакции электрофильной активации бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов.

- учитывая структурную идентичность синтезированных бицикло[4.3.1]деканов с природными биологически активными соединениями для нас представляло интерес изучение ряда образцов на противоопухолевую активность *in vitro*.

На первом этапе исследований нам предстояло осуществить скелетную изомеризацию синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов путем электрофильной активации двойных связей в последних действием молекулярного Br₂ в целевые 7,10-дибромбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены.

В качестве модельной выбрали реакцию 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраена **7а** с Br₂ в условиях (**7а**/Br₂ = 1/1, CHCl₃, - 75 °C) (схема 2.3.11).



Схема 2.3.11. Реакция 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с бромом.

В результате, вместо ожидаемых 7,10-дибромбицикло[4.3.1]дека-2,4,8триенов, селективно образуется 9,10-дибром-7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7триен **14** с выходом 70%, являющийся следствием присоединения брома к C9-C10 двойной связи циклоаддукта **7**а.

Получив отрицательные результаты ПО скелетной изомеризации замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью Br₂, являющегося слабым электрофилом, мы сделали предположение о возможности применения данной электрофильного ДЛЯ реакции классического реагента \mathcal{M} хлорнадбензойной кислоты.

В результате взаимодействия бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **7а-е** с *м*хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:1.4 в условиях (CH₂Cl₂, 0 °C (3ч), 25 °C (12 ч)), вместо ожидаемых соответствующих оксиранов, мы получили целевые бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы **15а-е**, **16b-е** с выходами более 80% в виде двух региоизомеров (схема 2.3.12). Каждый из изомеров был выделен в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии и структура доказана методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР.



бицикло[4.2.2]дека- 2,4,7,9-тетраен	R	15а-е/16а-е	Выход 15а-е и 16b-е (%)
7a	Ph	1:0	82
7b	Bu	1:1	80
7c	Hex	1:1	81
7d	Oct	1:1	79
7e	-(CH ₂) ₄ - CCSiMe ₃	1:1	78

Схема 2.3.12. Реакция бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Полученный 1-фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **15а** является кристаллическим веществом, поэтому нам удалось провести рентгеноструктурное исследование. РСА анализ **15а** однозначно доказывает, что гидроксильная группа при C(10) мостиковом углеродном атоме имеет *анти*-ориентацию относительно

бутадиенового каркаса молекулы, а гидроксильная группа при C(7) имеет *экзо*ориентацию относительно мостиковой части молекулы (рис. 2.3.4).



Рисунок 2.3.4. Структура соединения 15а в кристалле

С целью установления стереохимической ориентации гидроксильных групп синтезированных образцов были проведены двумерные эксперименты ЯМР. Так, в 1-бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола NOESY 15b спектре наблюдаются интенсивные кросс-пики сигналов протонов двух гидроксильных групп с одним из β-метиленовых протонов бутильного заместителя, которая обусловлена переносом поляризации в трехпротонной системе, что указывает на пространственную сближенность протонов при C(10)-OH, C(7)-OH, C(11)-H_в. Данная конфигурация соответствует анти-ориентации гидроксильной группы при С(10) мостиковом углеродном атоме и экзо-ориентации – при С(7) углеродном атоме. Аналогично, согласно NOESY эксперименту второй региоизомер - 6-**16b** бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол имеет анти-И ЭКЗОориентацию гидроксильных групп (рис. 2.3.5).



Рисунок 2.3.5. Спектр ЯМР NOESY соединения 15b

Для изучения механизма скелетной изомеризации бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены мы исследовали взаимодействие модельного соединения – 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраена **17**, содержащего атом дейтерия, с *м*-хлорнадбензойной кислотой, в разработанных оптимальных условиях (CH₂Cl₂, 0 °C (3ч), 25 °C (12 ч)).

В разработанных оптимальных условиях получили монодейтерированный 1фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **18** с выходом 80% (схема 2.3.13).



Схема 2.3.13. Реакция 7-фенил-8-дейтеробицикло[4.2.2] дека-2,4,7,9-тетраена с *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Сравнение ЯМР-спектров **18** и недейтерированного образца **15а** показывает, что в спектрах ЯМР ¹³С соединения **18** сигнал мостикового C(10)-углеродного атома приобретает характерное триплетное расщепление, что указывает на наличие атома дейтерия.

Таким образом, полученные результаты достаточно четко и строго указывают на то, какая часть углеродного скелета исходной молекулы в 17 формирует мостиковый фрагмент в молекуле 18.

Эти результаты позволяют нам предположить наиболее вероятную схему формирования молекулы 18 из 17 под действием *м*-хлорнадбензойной кислоты.

Согласно литературным данным, скорость эпоксидирования алкенов с помощью m-CPBA возрастает с увеличением электронной плотности двойной связи [112,113]. Наличие в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраене А алкильного или арильного заместителя в положении 7 способствует повышению нуклеофильности лвойной замещенной связи селективному прохождению И реакции эпоксидирования (схема 2.3.14). Согласно нашим экспериментальным данным, реакция проходит стереостереоселективно, давая продукт исключительно ехоприсоединения В. Последующее протонирование атома кислорода делает оксиран более электрофильным. Вычисление индексов Фукуи в базисе B3LYP/6-31G(d,p) предпочтительные сайты нуклеофильной позволило локализовать И электрофильной атаки в молекуле С (таблица 2.3.2). Анализ показывает, что внутримолекулярная электрофильная атака может проходить по атомам С(2) и C(5). Расчеты показывают также предпочтительность внутримолекулярной нуклеофильной атаки по атомам C(7), C(2) и C(5). Таким образом, при раскрытии протонированного оксиранового цикла можно ожидать внутримолекулярную перегруппировку с образованием интермедиата D или E. Расчеты показывают предпочтительность образования интермедиата **D**. Разница свободных энергий образования интермедиатов **D** и **E** составляет 14.22 ккал/моль. Интересно, что нам не удалось локализовать на поверхности потенциальной энергии карбокатион **F**, который мог бы получиться при раскрытии протонированного оксиранового цикла. Превращение интермедиата С в **D** проходит практически безбарьерно через бабочко-образное переходное состояние G и характеризуется энергией активации 0.1 ккал/моль. Интермедиат D представляет собой замещенный бисгомотропилиевый катион, имеющий гомоароматический характер [114]. Его образование постулировалось ранее В процессах перегруппировки бицикло[4.3.1]декатриена [81,89,115,116]. И его производных Согласно наиболее вычисленным индексам Фукуи, предпочтительными сайтами нуклеофильной атаки в карбокатионе **D** являются положения при C(7), C(9), C(3) и C(5). Присоединение нуклеофила по положениям при C(3) и C(5) являются термодинамически невыгодными, поскольку приводит образованию к напряженных структур, содержащих циклопропановый фрагмент. Атака молекулы воды по положениям при C(7) или C(9) дает дигидроксипроизводные Н или I, соответственно. Несмотря на большее значение f(+) атома C(9) в интермедиате **D**, наличие заместителя при С(1) уменьшает пространственную доступность электрофильного атома углерода. В случае объемного фенильного заместителя реакция проходит только по C(7) с образованием соединения **H**. Однако алкилзамещенный бис-гомотропилиевый катион образует смесь продуктов – С(7) (**H**)- и C(9) (**I**)- присоединения в соотношении ~ 1:1, что свидетельствует о сопоставимости энергетических барьеров их образования.



Схема 2.3.14. Предполагаемый механизм скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы под действием *м*-хлорнадбензойной кислоты.

Номер	Интермедиат С		Интермедиат D	
атома	f^+	f	f^+	
1	-0.022	-0.029	-0.001	
2	0.151	0.240	0.003	
3	0.055	0.070	0.134	
4	0.077	0.069	0.023	
5	0.140	0.244	0.092	
6	-0.023	-0.029	-0.007	
7	0.082	-0.009	0.135	
8	-	-	-0.004	
9	0.023	-0.009	0.178	
10	0.012	0.016	0.017	
11	0.005	0.010	-	

Индексы Фукуи для интермедиатов C и D (R = Me), вычисленные методом B3LYP/6-31G(d,p).

Весьма интересные результаты были получены при окислении аддуктов ЦОТТ с алкинолами. Обнаружено, что реакция **7h-j** с м-хлонадбензойной кислотой сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием трициклических спиртов **19** и **20** (схема 2.3.15).



Схема 2.3.15. Реакция 7-(ω -гидроксилалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Трициклическое соединение **19i** является кристаллическим веществом, для которого было проведено рентгеноструктурное исследование. РСА анализ определенно доказывает *анти*-ориентацию гидроксильной группы при мостиковом углеродном атоме относительно бутадиенового каркаса молекулы и *экзо*-ориентацию тетрагидропиранового фрагмента относительно мостиковой части молекулы (рис. 2.3.6).



Рисунок 2.3.6. Структура соединения 19і в кристалле

Реализация реакции по данному маршруту обусловлено тем, что исходная содержит в своем составе реакционноспособную молекула аддукта гидроксильную группу, являющуюся хорошим нуклеофильным агентом. Как было указано выше, в ходе реакции формируется бис-гомотропилиевый катион. Таким образом, гидроксильная группа атакует электрофильный центр бисгомотропилиевого катиона, в результате данного взаимодействия происходит формирование трех-, четырех- или пятичленного цикла. Следует отметить, что в случае содимеров 7h,i присоединение гидроксильной группы проходит исключительно по С(9). Напротив, аддукт 7j, содержащий бутанольный заместитель, реагирует не только по C(9), но и по C(7) с образованием трициклических соединений 19 и 20 в соотношении 5:1. Вероятно, в данном случае расположение гидроксильной группы по отношению к электрофильному центру С(7) является благоприятным для нуклеофильной атаки, нежели в случае этанольного и пропинольного заместителей.

Нельзя не отметить, что гидроксильные группы, присутствующие в молекуле бицикло[4.3.1]-2,4,8-триен-7,10-диола, представляют собой

самостоятельные реакционные центры и несут в себе огромный потенциал в плане их дальнейших превращений. Так, в результате реакции окисления гидроксильных групп бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **15а,b,d,e, 16b,d** реактивом Саретта - комплексом оксида хрома с пиридином, были получены ранее не описанные бициклические кетоны - бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дионы **21а,b,d,e, 22b,d** с количественными выходами (схема 2.3.16).



Схема 2.3.16. Реакция окисления бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов реактивом Саретта (CrO₃•2Pyridin).

С учетом полученных выше результатов, а также с целью расширения границ применимости открытой нами окислительной скелетной изомеризации мы осуществили реакцию окисления полученных ранее *мета- и пара-*толил-, *пара-*метоксифенил-, бром(хлор,фтор)фенил-, нафтил-, фенантренил- и циклоалкил-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью *м*-хлорнадбензойной кислоты. В плане поиска и разработки современных противоопухолевых препаратов мы одновременно изучили противоопухолевую активность синтезированных бициклических диолов.

В результате проведенных экспериментов обнаружили, что в разработанных условиях (CHCl₃, 0°C (3 ч), 40°C (3 ч), 25°C (12 ч) окисление арил-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **9а,b,d-f** с помощью *м*-хлорнадбензойной

кислоты приводит к регио- и стереоселективному образованию замещенных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **23а,b,d-f**. Напротив, окисление циклоалкилзамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **9g-i** проходит с образованием региоизомерных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **23g-i** и **24g-i** в соотношении 3:1 соответственно (схема 2.3.17).



бицикло[4.2.2]дека-	R	23a,b,d-i/24g-i	Выход 23а,b,d-i ,
2,4,7,9-тетраен			24g-i , %
9a	$4-CH_3C_6H_5$	1:0	83
9b	$3-CH_3C_6H_5$	1:0	81
9d	$4-BrC_6H_5$	1:0	79
9e	$3-ClC_6H_5$	1:0	78
9f	$4-FC_6H_5$	1:0	85
9g	$CH(CH_2)_2$	3:1	76
9h	$CH(CH_2)_4$	3:1	78
<u>9i</u>	$CH(CH_2)_5$	3:1	82

Схема 2.3.17. Окисление функционально-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенов *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Что касается нафтил- и фенантренилзамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенов 9и, то эти тетраены не подвергаются окислительной скелетной изомеризации. Вероятно, наличие у третичной двойной связи в исходных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенах объемных ароматических электроноакцепторных групп не только снижает реакционную способность последней по отношению к электрофильному реагенту – надкислоте, но и стерически препятствует подходу поэтому происходит реагента, не эпоксидирование.

Согласно выше рассмотренному механизму (схема 2.3.14), окисление замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *м*-

хлорнадбензойной кислоты сопровождается перегруппировкой углеродного каркаса молекулы и предположительно проходит через образование интермедиата **D**, представляющего собой замещенный *бис*-гомотропилиевый катион. Наличие объемного фенильного заместителя при C(1) в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенах **9а,b,d-f** уменьшает пространственную доступность электрофильного атома углерода и поэтому реакция проходит только по C(7) с образованием единственного региоизомера **23а,b,d-f**. В случае циклоалкилзамещенного *бис*-гомотропилиевого катиона стерический фактор оказывает меньшее влияние и поэтому атака нуклеофила проходит не только по C(7), но и по C(9) с образованием двух региоизомеров **23g-i** и **24g-i**.

Структура полученных соединений надежно доказана с помощью методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, а также рентгеноструктурного анализа. Из числа полученных бициклических диолов *p*-фторфенилзамещенный бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **23f** является кристаллическим веществом и нам удалось вырастить кристаллы соединения 23f и провести рентгеноструктурное исследование, которое однозначно доказывает, что гидроксильная группа при мостиковом углеродном атоме имеет антиориентацию относительно бутадиенового каркаса молекулы и экзо-ориентацию гидроксильной группы при С7 относительно мостиковой части молекулы (Рис. 2.3.7).



Рисунок 2.3.7. Структура соединения 23f в кристалле

Для бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **24i** (Рис. 2.3.8) методом РСА также доказана *анти*-ориентация гидроксильной группы при мостиковом углеродном атоме и *экзо*-ориентация гидроксильной группы при седьмом углеродном атоме. Согласно, анализу двумерных экспериментов ЯМР второй региоизомер **23i** также имеет *анти- и экзо*-ориентацию гидроксильных групп.



Рисунок 2.3.8. Структура соединения 24і в кристалле

Таким образом, нами впервые осуществлено окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью *м*-хлорнадбензойной кислотой, приводящее к образованию бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов с выходами 65-85%. Разработанный нами способ синтеза бицикло[4.3.1]деканов может стать альтернативой существующим методам получения подобных молекул и с успехом использоваться на ключевой стадии синтеза важнейших биологически активных соединений.

2.4 Эпоксидирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов с помощью *м*-хлорнадбензойной кислоты

Получив нетривиальные результаты по окислению замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов *м*-хлорнадбензойной кислотой, на следующем этапе диссертационного исследования мы приступили к изучению

окисления данных циклоаддуктов избытком м-хлорнадбензойной реакции В установлено, кислоты. результате нами что реакция окисления бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов алкил(фенил)замещенных **7a-d** \mathcal{M} хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:5, в разработанных условиях (CH₂Cl₂, 0 $^{\circ}$ C (3ч), 25 $^{\circ}$ C (12 ч)), проходит с образованием пентациклических эпоксидов 25-27a-d в соотношении 1:2:1. При этом во всех случаях одна двойная связь остается незатронутой (схема 2.4.18).



Схема 2.4.18. Окисление алкил(фенил)замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенов *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Структура полученных эпоксидов надежно подтверждена методами одномерной (¹H и ¹³C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Так, в спектре COSY эпоксидов 25,26a-d прослеживается цепочка взаимодействующих протонов $H(10) \leftrightarrow H(1) \leftrightarrow H(2) \leftrightarrow H(4) \leftrightarrow H(5) \leftrightarrow H(6) \leftrightarrow H(7) \leftrightarrow H(13) \leftrightarrow H(11) \leftrightarrow H(1),$ что свидетельствует о расположении эпоксидных групп O(3) при C(2)-C(4), O(12) при C(11)-C(13), O(9) при C(8)-C(10) углеродных атомах. При этом оксиран 25a-d характеризуется анти-ориентацией эпоксидной группы О(12) в отличие от его *син*-стереоизомера **26а-d**. Подтверждением *син*-конфигурации оксиранового цикла стереоизомера 26a-d является наличие кросс-пика в спектре COSY, отвечающее корреляции протонов H₁₁↔H₁₀ с константой спин-спинового взаимодействия ${}^{4}J_{11,10} = 2.5$ Гц. Напротив, для *анти*-стереоизомера **25а-d** подобной корреляции в спектре COSY не наблюдается (рис. 2.4.9).



Рисунок 2.4.9. Спектр ЯМР COSY соединения 26b

Эпоксиды **25а** и **27а** являются кристаллическими веществами, для которых было проведено рентгеноструктурное исследование. На рисунках 2.4.10 и 2.4.11 представлены данные рентгеноструктурного анализа эпоксидов **25а** и **27а**.



Рисунок 2.4.10. Структура эпоксида 25а в кристалле



Рисунок 2.4.11. Структура эпоксида 27а в кристалле

В развитие исследований по синтезу полициклических оксирановых соединений мы подробно изучили окисление бензилиден- и алкилидензамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, полученных циклоприсоединением ЦОТТ с 1,2-диенами, с помощью *м*-хлорнадбензойной кислоты. Обнаружили, что окисление гексил(фенил)замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов *м*-хлорнадбензойной кислотой, в разработанных условиях (бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен:m-CPBA = 1:5, CH₂Cl₂, 0 °C (3ч), 25 °C (12 ч)), приводит к получению эпоксидов **28,29а,b** в соотношении 1:1 с выходами 80-82% (схема 2.4.19).



Схема 2.4.19. Окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Эпоксид **29а** представляет собой кристаллическое вещество, для которого было проведено рентгеноструктурное исследование. На рисунке 12 представлена структура эпоксида **29а** в кристалле (рис. 2.4.12).



Рисунок 2.4.12. Структура эпоксида 29а в кристалле

Обнаружено, что реакция трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена с *м*-хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:5, в разработанных

условиях (CH₂Cl₂, 0 °C (3ч), 25 °C (12 ч)) приводит к селективному образованию 3,16,19-триоксагексацикло[10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}]икос-13-ена **30** с выходом 80% (схема 2.4.20).



Схема 2.4.20. Окисление трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена *м*-хлорнадбензойной кислотой.

Поскольку полученный оксиран является кристаллическим веществом, нами были выращены кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования. Так, на рис. 2.4.13 представлена кристаллическая структура 3,16,19-триоксагексацикло[10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}]икос-13-ена.



Рисунок 2.4.13. Структура 3,16,19-триоксагексацикло [10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}] икос-13-ена **30** в кристалле.

Таким образом, впервые осуществлено эпоксидирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16тетраена и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью избытка *м*хлорнадбензойной кислоты с получением ранее неописанных полициклических оксирановых соединений.

2.5 Исследование противоопухолевой активности *in vitro* бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов

Как известно, некоторые производные природных соединений обладают, гораздо более высокой биологической активностью, чем исходные соединения. Поэтому, учитывая идентичность структуры бицикло[4.3.1]деканов и бицикло[4.2.2]деканов с некоторыми природными соединениями (глава 2.3., рис. 2.3.3), которые, в свою очередь, демонстрируют широкий спектр биологической активности, для нас представляло интерес испытать на противоопухолевую активность *in vitro* некоторые полученные образцы для выяснения возможности синтеза потенциальных противоопухолевых препаратов с использованием разработанного нами метода.

С целью изучения влияния структуры и природы заместителей в синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенах на проявляемую ими противоопухолевую активность, мы провели исследования *in vitro* соединений **9аv**, **11** и **13а-g** на опухолевых клеточных линиях Jurkat, K562, and U937. Исследования противоопухолевой активности полученных бициклов проводились в лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии при ИНК РАН.

Было установлено, что высокую противоопухолевую активность на всех используемых клеточных линиях проявили бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены **9g-i**, содержащие циклоалкановый заместитель, при этом цитотоксическая активность убывает в ряду CH(CH₂)₂ (**9g**) < CH(CH₂)₅ (**9i**) < CH(CH₂)₄ (**9h**). Введение атома галогена (**9d-f**) в ароматический фрагмент приводит к увеличению цитотоксичности бициклических соединений в ряду *m*-Cl (**9e**)<*p*-Br (**9d**) < *p*-F (**9f**). Обнаружено, что наличие в структуре бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **11**, **13f** заместителя с гидроксильной группой приводит к заметному уменьшению цитотоксической активности: (CH₂)₄OH (**13f**) < CH₂OH (**11**) (таблица 2.5.3).

Цитотоксическая активность CC_{50} *in vitro* синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9тетраенов **9а-v**, **11**, **13а-g** в отношении опухолевых клеточных линий (Jurkat, K562, U937) (μ M)

Соединение	Jurkat	K562	U937	
9a	0.14±0.04	0.36±0.01	0.16±0.01	
9b	0.36±0.04	0.05±0.01	0.04±0.01	
9c	0.21±0.02	$0.47{\pm}0.04$	0.27±0.03	
9d	0.11±0.03	$0.07{\pm}0.02$	0.06±0.01	
9e	0.17±0.03	0.10±0.01	0.12±0.02	
9f	0.08±0.05	$0.04{\pm}0.01$	0.07±0.01	
9g	0.07±0.02	0.15±0.02	0.12±0.02	
9h	0.04±0.01	$0.05{\pm}0.01$	0.07±0.01	
9i	0.06±0.01	0.08±0.03	0.07±0.01	
9j	0.13±0.02	0.18±0.04	0.10±0.04	
9k	0.83±0.03	0.21±0.02	0.17±0.03	
91	0.91±0.04	0.09±0.02	0.77±0.03	
9m	0.41±0.01	0.51±0.03	0.05±0.01	
9n	0.13±0.01	0.25±0.02	0.16±0.02	
90	0.10±0.01	0.21±0.02	0.19±0.02	
9р	0.12±0.02	0.25 ± 0.01	0.24±0.03	
9q	0.83±0.03	0.09±0.03	0.19±0.02	
9r	1.28±0.12	0.10±0.02	0.08±0.01	
9s	0.55±0.04	1.09 ± 0.03	0.78±0.03	
9t	0.10±0.01	0.38±0.02	0.34±0.02	
9u	0.53±0.04	0.11 ± 0.05	0.13±0.04	
9v	0.25±0.02	0.19±0.02	0.15±0.02	
11	2.01±0.12	1.43 ± 0.14	1.15±0.08	
13a	0.22±0.01	$0.29{\pm}0.02$	0.27±0.03	
13b	0.08±0.02	$0.14{\pm}0.02$	0.19±0.03	
13c	0.09±0.05	0.19±0.01	0.22±0.02	
13d	$0.47{\pm}0.01$	0.10±0.02	0.08±0.01	
13e	0.02±0.01	0.11±0.03	0.12±0.02	
13f	2.71±0.09	2.11±0.04	1.45±0.09	
13g	0.67±0.01	0.07±0.03	0.17±0.04	

Результаты исследований противоопухолевой активности бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов показывают, что клеточные линии НЕК293, Jurkat, К562 и А549 проявляют различную степень чувствительности к бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов испытываемой серии 15a,b И бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дионов 21а, b. Очевидная разница значений ингибирующей концентрации (CC₅₀) для различных линий опухолевых клеток *in* vitro фактором, специфическую является ключевым указывающим на

противоопухолевую активность, а не на их неспецифическую токсичность в противном случае значения ингибирующей концентрации, полученные для различных клеточных линий, были бы схожи [117].

Значения CC₅₀ тестируемых соединений находятся в интервале 0.24±0.02 - 2.11±0.04 μ M. Фенил-замещенный бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дион **21а** оказался самым активным ингибитором роста опухолевых клеток HEK293, Jurkat, A549 и K562, так как он проявляет цитотоксичность, даже присутствуя в более низкой концентрации (CC₅₀ 0.24±0.02 - 0.58±0.05 μ M), чем камптотецин (CC₅₀ 25.17±0,9 – 82.9±1,3 μ M) или этопозид (CC₅₀ 19.45±0.8 - 74.5±1.8 μ M). Обнаружено, что диол **15а** имеет более слабую цитотоксическую активность по отношению к HEK293, Jurkat, и K562 (CC₅₀ 0.84±0.09 - 1.74±0.18 μ M). Соединения **15b** и **21b** проявили слабую противоопухолевую активность *in vitro* - CC₅₀ 1.12±0.11 - 2.1±0.2 μ M.

В развитие проводимых исследований по изучению влияния структуры и природы заместителя в синтезированных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10диолах на проявляемую ими противоопухолевую активность нами проведено *in vitro* тестирование соединений **23a,b,d-i**, и **24g-i** на опухолевых клеточных линиях Jurkat, K562, HL-60, U937.

Установлено, что бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы **23а**, **23b**, содержащие *p*- и *m*-толильные заместители, показали практически одинаковую цитотоксическую активность на всех используемых клеточных линиях (таблица 2.5.4). Введение галогена **23d-f** в ароматический фрагмент приводит к значительному увеличению цитотоксичности исследуемых бициклов в ряду *m*-Cl (**23e**) < *p*-Br (**23d**) < *p*-F (**23f**). Результаты изучения противоопухолевой активности изомерных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **23g-i** и **24g-i** показали, что в каждой паре соединений наибольшую активность проявляют изомеры **24g-i**, при этом наибольшую активность проявили бициклы с циклопентановым **23h**, **24h** и циклогексановым **23i**, **24i** заместителями.

Таблица 2.5.4

Цитотоксическая активность CC₅₀ *in vitro* синтезированных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8триен-7,10-диолов **23а,b,d-i**, **24g-i** в отношении опухолевых клеточных линий (Jurkat, K562, HL-60, U937) (µМ)

Соединение	Jurkat	K562	U937	HL-60
23a	1.27±0.05	0.76±0.03	1.26±0.03	0.52±0.05
23b	1.28±0.02	0.78±0.02	1.29±0.04	0.54±0.01
23d	0.06±0.01	0.22±0.03	0.14±0.01	0.07±0.01
23e	0.09±0.01	0.25±0.02	0.22±0.02	0.18±0.04
23f	0.03±0.01	0.16±0.04	0.10±0.01	0.04±0.01
23g	0.10±0.04	0.47±0.02	0.58±0.03	0.09±0.01
24g	0.07±0.01	0.21±0.02	0.22±0.02	0.06±0.01
23h	0.05±0.01	0.28±0.02	0.32±0.01	0.05±0.01
24h	0.04±0.01	0.16±0.03	0.13±0.02	0.04±0.01
23i	0.08±0.03	0.14±0.02	0.11±0.03	0.07±0.03
24i	0.06±0.01	$0.07{\pm}0.01$	0.08±0.01	0.05±0.01

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, U937, HL-60, HEK293 и A549.

ГЛАВА З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 x 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125-0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °C со скоростью 8 °C/мин. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С записаны в CDCl₃ на спектрометрах "Bruker Avance-400" (100 МГц для ¹³С и 400 МГц для ¹Н) и "Bruker Avance-500" (125 МГц для ¹³С и 500 МГц для ¹Н), химические сдвиги даны относительно тетраметилсилана. Хромато-массспектральный анализ соединений проводили на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (стеклянная капиллярная колонка SLB-5ms 60000*0.25мм*0.25m (Supelco, США), температура источника ионов 200°С, 70эВ). Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре XCaliburEos (графитовый монохроматор, МоКа излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, w-сканирование, 20_{max} = 62°). Сбор и обработка данных произведены с помощью программы CrysAlis^{Pro}OxfordDiffractionLtd., версия 1.171.36.20. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были локализованы на картах электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Уточнение проводили с использованием комплекса программ SHELX97 [118]. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106. ИК спектры зарегистрировали на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70V фирмы Bruker (жидкая пленка). Выходы продуктов определяли с помощью ГЖХ-анализа.

3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей

В работе использованы мономеры чистотой не менее 90%. Эфирные растворители выдерживали над КОН, затем кипятили с натриевой стружкой и

перегоняли в токе аргона над LiAlH₄. Дихлорэтан осушали над P₂O₅. Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки "чистый" (ГОСТ 10157-73). Использовали коммерчески доступные 1,3,5,7-циклооктатетраен, Col₂, Co(acac)₂, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, Zn, Znl₂, алкины **6а-d,h-j**, **8а-i,k,l,s-v**, бут-2-ин-1,4диол, *м*-хлорнадбензойную кислоту (70-75%) (Фирмы Aldrich). Исходные соединения: 1,2-диены, триметилсилилацетилены, сульфанилалкины, бромалкины, алкиноаты, 1,4-дизамещенные 1,3-бутадиины синтезированы по методикам, описанным в литературе [119-121].

3.2 Методика каталитического циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5,7циклооктатетраену

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль CoI₂, 0.1 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл C₂H₄Cl₂. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль ЦОТТ, 1.5 ммоль 1,2-диена, 1.5 мл C₂H₄Cl₂ и 0.2 ммоль ZnI₂. После нагревания при 60°C в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂, элюент (100% петролейный эфир – **2a-g,i**; петролейный эфир: бензол (1:0 \rightarrow 1:1) – **2h**).

9-[(Е)-Пентилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2а),



 $R_f = 0.64$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 89.73; H, 9.97. C₁₅H₂₀. Вычислено %: C, 89.94; H, 10.06.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.92 (т, 3H, C(15)H₃, J = 7 Гц); 1.33–1.36 (м, 4H, C(13,14)H₂); 1.94-2.02 (м, 2H, C(12)H₂); 2.34 (дд, 1H C(10)H₂, J = 17 Гц, J = 6 Гц); 2.83 (д, 1H, C(10)H₂ J = 17 Гц,); 2.84-2.86 (м, 1H C(6)H); 3.38 (дд, 1H, C(1)H, J = 9 Гц, J = 7 Гц,); 5.13 (т, 1H, C(11)H, J = 7 Гц,); 5.63 (дд, 1H, C(3)H, J = 8 Гц, J = 12

Гц,); 5.73 (дд, 1H, C(4)H, *J* = 8 Гц, *J* = 12 Гц,); 5.80 (дд, 1H, C(7)H *J* = 7 Гц, *J* = 9 Гц,); 5.94 (дд, 1H, C(8)H *J* = 7 Гц, *J* = 9 Гц,); 6.07 (дд, 1H, C(2)H *J* = 9 Гц, *J* = 12 Гц,); 6.09 (дд, 1H C(5)H *J* = 7 Гц, *J* = 12 Гц,);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 14.06 (С(15)); 22.43 (С(14)); 27.56 (С(13)); 31.63 (С(12)); 32.71 (С(6)); 33.48 (С(10)); 42.25 (С(1)); 123.61 (С(11)); 123.72 (С(3)); 124.71 (С(4)); 124.89 (С(7)); 124.99 (С(8)); 138.84 (С(2)); 139.17 (С(5)); 139.82(С(9)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 200 [M]⁺(17), 157 (19), 143 (69), 129 (21), 115 (43), 91 (9), 77 (20), 67 (13), 41 (18).

9-[(E)-Фенилметилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2b),



 $R_f = 0.59$ вязкая жидкость светло-желтого цвета (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.46; H, 7.38. C₁₇H₁₆. Вычислено %: C, 92.68; H, 7.32.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.69 (ддд, 1Н, C(10)H₂ J = 17 Гц, J = 7 Гц, J = 3 Гц); 2.86– 2.91 (м, 1Н, C(6)H), 3.19 (д, 1Н, C(10)H₂ J = 17 Гц); 3.59 (дд, 1Н, C(1)H, J = 7 Гц, J= 9 Гц); 5.72–5.76 (м, 1Н, C(3)H); 5.77–5.79 (м, 1Н, C(4)H); 5.87 (дд, 1Н, C(7)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 6.02 (дд, 1Н, C(8)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 6.08–6.12 (м, 1Н, C(5)H); 6.18–6.22 (м, 1Н, C(2)H); 6.27 (с, 1Н, C(11)H); 7.23 (т, 1Н, C(15)H, J = 8 Гц); 7.29 (д, 2H, C(14,16)H, J = 8 Гц, 2H); 7.36 (т, 2H, C(13,17)H, J = 8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 32.85 (С(6)); 35.19 (С(10)); 43.08 (С(1)); 123.78 (С(7)); 124.35 (С(3)); 124.62 (С(8)); 124.78 (С(4)); 124.86 (С(11)); 125.98 (С(15)); 128.05 (С(13,17)); 128.85 (С(14,16)); 138.17 (С(12)); 138.42 (С(5)); 138.88 (С(2)), 143.87 (С(9)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 220 [M]⁺ (15), 203 (9), 189 (6), 178 (7), 165 (10), 141 (20), 129 (100), 115 (64), 104 (22), 91 (82), 77 (40), 65 (34), 51(36), 39 (54).

9-[(Е)-2-Фенилэтилиден)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2с),



 $R_f = 0.62$ вязкая жидкость светло-желтого цвета (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.03; H, 7.69. $C_{18}H_{18}$. Вычислено %: C, 92.26; H, 7.74.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.54 (дд, 1Н, C(10)H₂, J = 7 Гц, J = 17 Гц); 2.97 (дд, 1Н, C(6)H, J = 8 Гц, J = 15 Гц); 3.06 (д, 1Н, C(10)H₂, J = 17 Гц); 3.55 (дд, 1Н, C(12)H₂, J = 9 Гц, J = 7 Гц); 5.45 (т, 2H, C(11)H, J = 7 Гц); 5.78 (дд, 1H, C(3)H, J = 12 Гц, J = 8 Гц); 5.87-5.90 (м, 1H, C(4)H); 5.93 (дд, 1H, C(7)H), J = 7 Гц, J = 9 Гц); 6.07 (дд, 1H, C(8)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 6.18–6.20 (м, 1H, C(5)H); 6.21–6.23 (м, 2H, C(2)H); 7.29–7.32 (м, 3H, C(14,16,18)H); 7.40 (т, 2H, C(15,17)H, J = 8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 32.77 (С(6)); 33.77 (С(10)); 34.16 (С(12)); 42.18 (С(1)); 123.35 (С(11)); 123.75(С(4)); 123.91(С(3)); 125.03 (С(7)); 125.04 (С(8)); 125.91 (С(16)); 128.49 (С(14,18)); 128.50 (С(15,17)); 138.86 (С(5)); 139.12 (С(2)); 141.28 (С(13)); 141.34 (С(9)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 234 [M]⁺ (45), 219 (71), 204 (32), 191 (19), 178 (18), 165 (13), 143 (82), 129 (75), 115 (54), 105 (61), 91 (100), 77 (35), 65(14), 51 (18), 41 (4).

9-[(E)-1-Фенилэтилиден)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2d),



R_f = 0.60 вязкая жидкость светложелтого цвета (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 92.03; Н, 7.69.
C₁₈H₁₈. Вычислено %: С, 92.26; Н, 7.74.

Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.94 (д, 3H, C(18)H₃, *J* = 2 Гц); 2.25 (дд, 1H, C(10)H₂, *J* = 15 Гц, *J* = 2 Гц); 2.66 (д, 1H, C(10)H₂, *J* = 15 Гц), 2.69-2.74 (м, 1H, C(6)H); 3.71 (дд, 1H, C(1)H), *J* = 6 Гц, *J* = 9 Гц); 5.62 (дд, 1H, C(3)H, *J* = 11 Гц, *J* = 8 Гц); 5.67 (дд,

1H C(7)H, J = 12 Гц, J = 8 Гц); 5.85 (дд, 1H, C(5)H, J = 8 Гц, J = 13 Гц); 5.94 (дд, 1H, C(4)H, J = 9 Гц, J = 13 Гц); 6.13 (дд, 1H, C(8)H, J = 6 Гц, J = 9 Гц); 6.27 (дд, 1H, C(2)H, J = 9 Гц, J = 11 Гц); 7.13 (д, 2H, C(13,17)H, J = 8 Гц); 7.23 (т, 1H, C(15)H, J = 8 Гц,); 7.34 (т, 2H, C(14,16)H, J = 8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 21.78 (С(18)), 34.04 (С(6)); 38.20 (С(10)); 38.35 (С(1)); 122.01 (С(7)); 123.19 (С(3)); 125.83 (С(15)); 125.89 (С(4)); 126.49 (С(8)); 128.03 (С(14,16)); 128.38 (С(13,17)); 131.34 (С(11)); 134.37 (С(9)); 137.23 (С(5)); 138.20(С(2)); 144.74 (С(12)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) *m/z* (%): 234 [M]⁺ (46), 204 (32), 191 (19), 178 (18), 143 (82), 129 (75), 115 (55), 105 (62), 91 (100), 77 (36), 51 (18), 41 (4).

9-(Дифенилметилен)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2е),



R_f = 0.49, светло-желтые кристаллы,
т.пл. 119-120 °С (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 93.04; Н,
6.82. С₂₃H₂₀. Вычислено %: С, 93.20; Н,
6.80.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.55 (дд, 1Н, C(10)H₂, J = 7 Гц, J = 12 Гц); 2.79-2.84 (м, 1H, C(6)H); 2.87 (дд, 1H, C(10)H, J = 12 Гц, J = 1 Гц); 3.53 (дд, 1H, C(1)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 5.70 (дд, 1H, C(3)H, J = 8 Гц, J = 12 Гц); 5.76 (дд, 1H, C(2)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 5.79 (м, дд, 1H, C(4)H, J = 9 Гц, J = 12 Гц); 5.85 (дд, 1H, C(8)H, J = 8 Гц, J = 12 Гц); 5.93 (дд, 1H, C(7)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 6.07 (дд, 1H, C(5)H, J = 9 Гц, J = 12 Гц), 7.20-7.27 (м, 6H, C(14,14',15,15',16,16')H); 7.28-7.35 (м, 4H, C(13,13',17,17')H);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 33.28 (С(6)); 37.16 (С(10)); 38.50 (С(1)); 122.89 (С(4)); 123.58 (С(3)); 125.26 (С(8)); 125.50 (С(7)); 126.19 (С(15)); 126.36 (С(15')), 128.06 (С(13,17)); 128.16 (С(14,16)); 129.19 (С(13',17',14',16')); 136.79 (С(11)); 138.26 (С(5)); 138.79 (С(9)); 139.45 (С(2)); 142.68 (С(12)); 143.46 (С(12')). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 296 [M]⁺ (41), 219 (24), 207 (100), 191 (36), 165 (51), 129 (31), 115 (23), 105 (21), 73 (72), 41 (37).

9-[(E)-4-Бромбутилиден)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (2f),



 $R_f = 0.61$, вязкая жидкость светло-синего цвета (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 63.35; H, 6.44. C₁₄H₁₇Br. Вычислено %: C, 63.41; H, 6.46.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.85-1.93 (м, 2Н, C(13)H₂); 2.04-2.14 (м, 2Н, C(12)H₂); 2.35 (дд, 1Н, C(10)H₂, J = 6.5 Гц, J = 17 Гц); 2.85 (д, 1Н, C(10)H₂ J = 17 Гц); 2.86 (дд, 1H, C(6)H, J = 7 Гц, J = 15 Гц); 3.19 (т, 2Н, C(14)H₂, J = 7 Гц); 3.37 (дд, 1Н, C(1)H, J = 7 Гц, J = 9 Гц); 5.06 (т, 1Н, J = 7 Гц); 5.62 (дд, 1Н, C(4)H, J = 12 Гц, J = 8 Гц); 5.73 (дд, 1Н, C(3)H, J = 12 Гц, J = 8 Гц); 5.78 (дд, 1Н, C(7)H, J = 9 Гц, J = 7 Гц); 5.92 (дд, 1H, C(8)H, J = 9 Гц, J = 7 Гц); 6.06 (дд, 2H, C(2,5)H, J = 9.5 Гц, J = 21.5 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 6.88 (С(14)); 28.47 (С(13)); 32.63 (С(12)); 33.25 (С(6)); 33.68 (С(10)); 42.03(С(1)) 139.02 (С(2)); 141.76 (С(9)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 265 [M]⁺ (1), 157 (18), 143 (84), 129 (100), 115 (33), 91 (47), 77 (18), 65 (9), 41 (7).

4-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,9-триен-7-илиден-1-пентанол (2g),



 $R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 83.02; H, 9.28. $C_{15}H_{20}O$. Вычислено %: C, 83.28; H, 9.32.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.38-1.44 (м, 2Н, С(13)Н₂); 1.53-1.64 (м, 2Н, С(14)Н₂)); 1.94-2.06 (м, 2Н, С(12)Н₂); 2.30 (дд, 1Н, С(8)Н, *J* = 6 Гц, *J* = 16 Гц); 2.81 (д, 1Н, С(1)Н, *J* = 16.5 Гц); 2.82 (дд, 1Н, С(1)Н, *J* = 15 Гц, *J* = 7.5 Гц); 3.35 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 7 Гц, *J* = 9 Гц); 3.62 (т, 2H, C(15)H, *J* = 6.5 Гц); 5.09 (т, 1H, C(11)H, *J* = 7 Гц); 5.60 (дд, 1H, C(3)H, *J* = 12 Гц, *J* = 8 Гц); 5.71 (дд, 1H, C(4)H, *J* = 12 Гц, *J* = 8 Гц); 5.77 (дд, 1H, C(9)H, *J* = 9 Гц, *J* = 7 Гц); 5.91 (дд, 1H, C(10)H, *J* = 9 Гц, *J* = 6.7 Гц); 6.03-6.08 (м, 2H, C(2,5)H);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 25.49 (С(13)); 27.49 (С(12)); 32.34 (С(14)); 32.62 (С(8)); 33.49 (С(1)); 42.14 (С(6)); 62.85 (С(15)); 123.61 (С(3)); 123.68 (С(9)); 124.45 (С(11)); 124.71 (С(4)); 124.92 (С(10)); 138.84 (С(5)); 139.12 (С(2)); 140.30 (С(7)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 216 [M]⁺ (2), 207 (10), 169 (3), 155 (9), 143 (35), 129 (100), 115 (28), 91 (37), 77 (13), 65 (8), 41 (9).

4-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,9-триен-7-илиденбутил-4-метилбензол сульфонат (2h),



 R_f = 0.65 вязкая жидкость светлосинего цвета (SiO₂, петролейный эфир:бензол (1:0→1:1)). Найдено %: C, 70.62; H, 6.77; S, 8.78. $C_{21}H_{24}O_3S$ Вычислено %: C, 70.75; H, 6.79; S, 9.00.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.65-1.71 (м, 2H, C(12)H₂); 1.96-2.02 (м, 2H, C(13)H₂); 2.25 (дд, 1H, C(8)H₂, $J = 6.5 \Gamma$ ц, $J = 17 \Gamma$ ц); 2.46 (с, 3H, C(21)H₃); 2.71 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 17 \Gamma$ ц); 2.80 (дд, 1H, C(1)H, $J = 15.5 \Gamma$ ц, $J = 7.5 \Gamma$ ц); 3.31 (дд, 1H, C(6)H, $J = 7 \Gamma$ ц, $J = 9 \Gamma$ ц); 4.01 (т, 2H, C(14)H₂, $J = 6.5 \Gamma$ ц); 4.97 (т, 1H, C(11)H, $J = 7 \Gamma$ ц); 5.59 (дд, 1H, C(3)H, $J = 12 \Gamma$ ц, $J = 8 \Gamma$ ц); 5.69 (дд, 1H, C(4)H, $J = 12 \Gamma$ ц, $J = 8 \Gamma$ ц); 5.74-5.77 (м, 1H, C(9)H); 5.88 (дд, 1H, C(10)H $J = 9 \Gamma$ ц, $J = 7 \Gamma$ ц); 5.99-6.06 (дд, 2H, C(5,2)H, $J = 10 \Gamma$ ц, $J = 21 \Gamma$ ц); 7.37 (д, 2H, C(17,19)H, $J = 11 \Gamma$ ц); 7.79 (д, 2H, C(16,20)H $J = 8 \Gamma$ ц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 21.65 (С(21)); 23.57 (С(13)); 28.58 (С(12)); 32.55 (С(1)); 33.44 (С(8)); 41.96 (С(6)); 70.19 (С(14)); 122.54 (С(11)); 123.59 (С(9)); 123.70 (С(3)); 124.75 (С(4)); 124.78 (С(10)); 127.87 (С(16,20)); 129.86 (С(17,19)); 133.26 (С(18)); 138.73 (С(2)); 138.92 (С(5)); 141.70 (С(7)); 144.68(С(15)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 356 [M]⁺ (1), 220 (6), 157 (13), 143 (78), 129 (100), 115 (34), 104 (17), 91 (48), 77 (19), 65 (11), 41 (7).

1-((Бицикло[4.2.2]дека-2,4,9-триен-7-илиден)пентил)триметилсилан (2і),



 $R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, C₁₈H₂₈Si. Вычислено %: C, 79.34; H, 10.36; Si, 10.31.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.14 (с, 9H, SiMe₃); 0.93 (т, 3H, C(15)H₃, J = 7.2 Гц); 1.13– 1.42 (м, 4H, C(13,14)H₂); 2.01 (дт, 2H, C(12)H₂, J = 10.2 Гц, J = 5.2 Гц); 2.40 (дд, 1H, C(8)H₂, J = 15.3 Гц, J = 5 Гц); 2.86–2.72 (м, 1H, C(1)H); 2.88 (дд, 1H, C(8)H₂, J = 15.3 Гц, J = 2.2 Гц); 3.66 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.9 Гц, J = 6.4 Гц); 5.51 (дд, 1H, C(4)H, J = 11.4 Гц, J = 7.9 Гц); 5.63 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.9 Гц, J = 7.5 Гц); 5.81 (дд, 1H, C(3)H, J = 12.6 Гц, J = 7.8 Гц); 5.95-6.06 (м, 2H, C(2,10)H); 6.20 (дд, 1H, C(5)H, J = 11.3 Гц, J = 9.2 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 0.7 (SiMe₃); 14.01 (C(15)); 23.36 (C(14)); 31.82 (C(13)); 33.50 (C(12)); 34.13 (C(1)); 38.34 (C(6)); 41.13 (C(8)); 121.87 (C(9)); 122.97 (C(3)); 126.01 (C(4)); 126.71 (C(10)); 133.51 (C(11)); 136.88 (C(2)); 138.72 (C(5)); 148.32 (C(7))

Трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраен (4),



R_f = 0.52 вязкая жидкость бледножелтого цвета (SiO₂, 100% петролейный эфир). Найдено %: С, 90.08; Н, 9.77.
C₁₇H₂₂ Вычислено %: С, 90.20; Н, 9.80.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.32–1.61 (м, 9Н, С(5,6,7,8)Н₂, С(9)Н); 1.89–1.95 (м, 2Н, С(4,9)Н); 2.16–2.22 (м, 1Н, С(4)Н), 2.65 (т, 1Н, С(10)Н, *J* = 9 Гц); 3.01–3.06 (м, 1Н, С(11)Н); 3.25 (дд, 1Н, С(10)Н, *J* = 8 Гц, *J* = 9 Гц); 5.17–5.19 (м, 1Н, С(3)Н); 5.65–

5.70 (м, 2H, C(13,16)H); 5.76 (дд, 1H, C(14)H, *J* = 8 Гц, *J* = 12 Гц); 5.82–5.86 (м, 1H, C(12)H); 5.96–6.00 (м, 1H, C(15)H); 6.06-6.09 (м, 1H, C(17)H);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 21.61 (С(7)); 27.68 (С(6)); 28.06 (С(5)); 28.33 (С(4)); 30.35 (С(8)); 32.92 (С(9)); 39.91 (С(11)); 42.98 (С(10)); 46.07 (С(1)); 122.36 (С(16)); 122.78 (С(3)); 124.31 (С(13)); 125.59 (С(14)); 128.65 (С(17)); 136.06 (С(15)); 136.30 (С(12)); 143.34 (С(2)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 226 [M]⁺ (7), 169 (9), 155 (23), 141 (53), 129 (100), 115 (43), 91 (68), 77 (25), 55 (16), 41 (31).

3.3 Циклоприсоединение 1,3,5,7-циклооктатетраена к алкинам

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль Co(acac)₂, 0.1 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл C₂H₄Cl₂. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем были добавлены 1.2 ммоль ЦОТТ, 1.0 ммоль алкина, 1.5 мл C₂H₄Cl₂ и 0.2 ммоль ZnI₂. После нагревания при 60°C в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂ элюент (100% петролейный эфир - 9a,b,g-i,u,v, 13a-d,g, петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 5:1 - 9k,l,s,t, 11, 13e,f). Спектральные данные соединений 7f,h, 9l идентичны известным в литературе.

7-Фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (7а),



 $R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 93.29; H, 6.64. $C_{16}H_{14}$. Вычислено %: C, 93.16; H, 6.84. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.41 (дт, 1Н, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 6.1 Гц); 3.88 (дд, 1Н, C(6)H, J = 8.5 Гц, J = 6.3 Гц); 5.77 (дд, 1Н, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.85-5.92 (м, 3H, C(10,3,4)H); 6.10 (д, 1H, C(8)H, J = 6.3 Гц); 6.32-6.38 (м, 1H, C(2)H); 6.40-6.46 (м, 1H, C(5)H); 7.27 (дд, 1H, C(14)H, J = 12.7 Гц, J = 5.3 Гц); 7.36 (т, 2H, C(13,15)H, J = 7.6 Гц); 7.45 (д, 2H, C(12,16)H, J = 7.7 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 35.5 (С(1)); 38.3 (С(6)); 119.8 (С(8)); 120.5(С(9)); 121.6 (С(10)); 124.7 (С(4)); 124.8 (С(3)); 126.5 (С(12,16)); 126.7 (С(14)); 128.4 (С(13,15)); 135.1 (С(7)); 139.8 (С(11)); 141.0 (С(2)); 141.9 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3020, 3011, 2904, 1597, 1484, 1443.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 206 [M]⁺ (66), 191 (31), 178 (13), 165 (13), 128 (66), 91 (75), 77 (28), 51 (24), 40 (100).

7-Бутилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (7b),



R_f = 0.58 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 90.12; Н, 9.91. С₁₄Н₁₈.
Вычислено %: С, 90.26; Н, 9.74.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.92 (т, 3H, C(14)H₃, J = 7.3 Гц); 1.28-1.33 (м, 1H, C(13)H₂); 1.39-1.44 (м, 3H, C(12,13)H₂); 2.12 (т, 2H, C(11)H₂, J = 7.6 Гц); 3.17 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.6 Гц, J = 6.0 Гц); 3.26 (дд, 1H, C(6)H, J = 5.9 Гц, J = 8.7 Гц); 5.43 (д, 1H, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.68 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.72-5.76 (м, 1H, C(10)H); 5.77-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.20-6.25 (м, 1H, C(5)H); 6.26-6.31 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 14.0 (С(14)); 22.4 (С(13)); 31.2 (С(12)); 34.7 (С(11)); 35.1 (С(1)); 39.2 (С(6)); 116.9 (С(8)); 121.1 (С(9)); 121.4 (С(10)); 123.9 (С(4)); 124.3 (С(3)); 136.6 (С(7)); 141.8 (С(5)); 142.0 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3015, 2960, 2923, 2865, 1487, 1390.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 186 [M]⁺ (<1), 141 (9), 129 (100), 115 (19), 91 (9), 77 (10), 51 (7), 41 (13).

7-Гексилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (7с),



 $R_f = 0.61$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 89.50; H, 10.20. C₁₆H₂₂. Вычислено %: C, 89.65; H, 10.35.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.91 (т, 3Н, С(16)Н₃, *J*= 6.7 Гц); 1.23-1.37 (м, 8Н, С(11,12, 13-15)Н₂); 1.41-1.44 (м, 1Н, С(12)Н₂); 2.10 (т, 1Н, С(11)Н₂ *J*= 7.5 Гц); 3.17 (дд, 1Н, С(1)Н, *J*= 14.5, 5.9 Гц); 3.26 (дд, 1Н, С(6)Н, *J*= 8.5, 6.0 Гц); 5.43 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.0 Гц); 5.62-5.79 (м, 4Н, С(3,4,9,10)Н); 6.18-6.31 (м, 2Н, С(2,5)Н);

Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 14.1 (С(16)); 22.6 (С(15)); 29.0 (С(13,14)); 31.8 (С(12)); 35.0 (С(11)); 35.1 (С(1)); 39.3 (С(6)); 116.9 (С(8)); 121.1 (С(9)); 121.4 (С(10)); 123.9 (С(4)); 124.3 (С(3)); 136.6 (С(7)); 141.8 (С(5)); 142.0 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3011, 2955, 2855, 1465, 1378.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 214 [M]⁺ (<1), 143 (4), 129 (100), 115 (10), 91 (5), 77 (4), 65 (3), 41 (9).

7-Октилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (7d),



 $R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено: C, 88.98; H, 10.65; $C_{18}H_{26}$ Вычислено: C, 89.19; H, 10.81

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, C(18)H₃, J = 6.9 Гц); 1.27-1.33 (м, 11H, C(12,13-17)H₂); 1.38-1.44 (м, 1H, C(12)H₂); 2.09 (т, 2H, C(11)H₂, J = 7.6 Гц); 3.16 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 3.25 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.41 (д, 1H, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.66 (дд, 1H, C(10)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.70-5.74 (м, 1H, C(9)H); 5.75-5.79 (м, 2H, C(3,4)H); 6.18-6.22 (м, 1H, C(5)H); 6.26-6.30 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(18)); 22.7 (С(17)); 29.0 (С(12)); 29.3 (С(14)); 29.3 (С(16)); 29.5 (С(15)); 31.9 (С(13)); 35.0 (С(11)); 35.1 (С(1)); 39.2 (С(6)); 116.9

(C(8)); 121.1 (C(10)); 121.4 (C(9)); 123.9 (C(4)); 124.3 (C(3)); 136.6 (C(7)); 141.8 (C(5)); 142.0 (C(2)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3014, 2952, 2857, 1461, 1380 сm⁻¹. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{отн} (%)): 242 [M]⁺ (1), 141 (5), 129 (100), 115 (8), 91 (5), 77 (3), 41 (12).

(6-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил-1-гексинил)(триметил)силан (7е),



R_f = 0.57 бесцветная вязкая жидкость
(SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено
%: C, 80.59; H, 9.11; C₁₉H₂₆Si. Вычислено
%: C, 80.78; H, 9.28; Si, 9.94

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.19 (с, 9Н, SiMe₃); 1.46-1.58 (м, 4Н, C(12,13)H₂); 2.13 (т, 2H, C(11)H₂, $J = 7.2 \Gamma$ ц); 2.23 (т, 2H, C(14)H₂, $J = 6.8 \Gamma$ ц); 3.16 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.7 \Gamma$ ц, $J = 6.0 \Gamma$ ц); 3.25 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.7 \Gamma$ ц, $J = 5.9 \Gamma$ ц); 5.44 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.1 \Gamma$ ц); 5.64-5.72 (м, 2H, C(9,10)H); 5.73-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.18-6.24 (м, 1H, C(5)H); 6.25-6.30 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 0.2 (SiMe₃); 19.7 (C(14)); 28.0 (C(12,13)); 34.4 (C(11)); 35.1 (C(1)); 39.2 (C(6)); 84.4 (C(16)); 107.5(C(15)); 117.3 (C(8)); 121.0 (C(10)); 121.3 (C(9)); 124.0 (C(4)); 124.5 (C(3)); 135.9 (C(7)); 141.6 (C(5)); 141.9 (C(2)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3020, 2956, 2861, 2165, 1460, 1250.

Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил(триметил)силан (7g),



 $R_f = 0.54$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 76.94; H, 8.77; $C_{13}H_{18}Si$. Вычислено %: C, 77.16; H, 8.97; Si, 13.88.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.12 (с, 9Н, SiMe₃); 3.27 (дт, 1Н, C(1)Н, *J*= 8.8 Гц, 5.8 Гц); 3.39 (дд, 1Н, C(6)Н, *J* = 8.7 Гц, 5.9 Гц); 5.69-5.81 (м, 4Н, C(3,4,9,10)Н); 5.92 (д, 1Н, C(8)H, *J*= 5.8 Гц); 6.16-6.22 (м, 2Н, C(2,5)Н);
Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: -1.2 (SiMe₃); 35.8 (C(1)); 36.7 (C(6)); 121.3 (C(9)); 122.3 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.4 (C(3)); 128.9 (C(8)); 135.1 (C(7)); 140.2 (C(5)); 141.8 (C(2));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3016, 2958, 2900, 1598, 1395, 1250.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 202 [M]⁺ (<1), 145 (1), 128 (67), 115 (2), 102 (2), 73 (100), 59 (13), 45 (16).

3-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил-1-пропанол (7і),



 $R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 82.70; H, 8.41. C₁₃H₁₆O. Вычислено %: C, 82.94; H, 8.57; O, 8.50.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.63-1.76 (м, 3Н, С(12,13)Н₂); 2.13-2.24 (м, 2Н, С(11)Н₂); 3.16 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.5 Гц, *J* = 5.9 Гц); 3.26 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 8.6 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.61 (т, 1Н, С(13)Н₂, *J* = 6.4 Гц); 5.46 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.1 Гц); 5.65 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.5 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.69-5.73 (м, 1Н, С(10)Н); 5.75-5.80 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.17-6.23 (м, 1Н, С(5)Н); 6.24-6.29 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 31.2 (С(12)); 31.7 (С(11)); 35.0 (С(1)); 39.2 (С(6)); 62.5 (С(13)); 117.6 (С(8)); 121.0 (С(9)); 121.3 (С(10)); 124.0 (С(4)); 124.5 (С(3)); 135.7 (С(7)); 141.6 (С(5)); 141.9 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3350, 3012, 2933, 2865, 1394, 1037.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 188 [M]⁺ (<1), 141 (29), 128 (56), 115 (19), 91 (8), 77 (11), 65 (8), 51 (9), 40 (100).

4-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил-1-бутанол (7j),



R_f = 0.61 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 82.96; Н, 8.78. С₁₄Н₁₈О.
Вычислено %: С, 83.12; Н, 8.97; О, 7.91.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.45-1.63 (м, 4H, C(12,13)H₂); 2.13 (т, 2H, C(11)H₂, J = 6.9 Гц); 3.16 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 3.25 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 3.64 (т, 2H, C(14)H₂, J = 6.2 Гц); 5.43 (д, 1H, , J = 6.2 Гц); 5.65 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.69-5.72 (м, 1H, C(10)H); 5.73-5.79 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.23 (м, 1H, C(5)H); 6.24-6.30 (м, 1H, C(2)H); Cпектр ЯМР ¹³C δ , м.д.: 25.0 (C(13)); 32.3 (C(12)); 34.7 (C(11)); 35.0 (C(1)); 39.2 (C(6)); 62.9 (C(14)); 117.4 (C(8)); 121.0 (C(9)); 121.3 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.4 (C(3)); 136.0 (C(7)); 141.7 (C(5)); 142.0 (C(2));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3350, 3010, 2931, 2862, 1394, 1034.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 202 [M]⁺ (<1), 155 (3), 141 (26), 129 (100), 115 (19), 91 (11), 77 (9), 65 (6), 51 (6), 40 (56).

7-Фенил-8-дейтеробицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (17),



 $R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.55; H+D, 7.08. C₁₆H₁₃D. Вычислено %: C, 92.71; H, 6.32; D, 0.97.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.45 (дд, 1Н, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 3.93 (дд, 1Н, C(6)H, J = 8.6 Гц, J = 6.1 Гц); 5.82 (дд, 1Н, C(9)H, J = 8.8 Гц, J = 5.8 Гц); 5.91-5.97 (м, 3H, C(3,4,10)H); 6.37-6.43 (м, 1H, C(2)H); 6.44-6.50 (м, 1H, C(5)H); 7.31 (дд, 1H, C(14)H, J = 15.1 Гц, J = 7.8 Гц); 7.41 (т, 2H, C(13,15)H, J = 7.7 Гц); 7.51 (д, 2H, C(12,16)H, J = 7.5 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 35.4 (C(1)); 38.3 (C(6)); 119.5 (т, (C(8)) $J_{CD} = 24.3 \ \Gamma \mu$); 120.5 (C(9)); 121.6 (C(10)); 124.8 (C(3)); 124.9 (C(4)); 126.5 (C(12,16)); 126.8 (C(14)); 128.5 (C(13,15)); 135.1 (C(7)); 139.9 (C(11)); 141.1 (C(2)); 142.0 (C(5)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3013, 2919, 1598, 1493, 1443, 1390.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{отн} (%)): 207 [M]⁺ (100), 192 (38), 179 (18), 153 (10), 129 (94), 116 (21), 91 (85), 77 (41), 51 (35), 40 (49).

7-(*п*-Толил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9а),



 $R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.56; H, 7.29. $C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C, 92.68; H, 7.32.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.36 (с, 3H, C(17)H₃); 3.38 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 6.1 Гц); 3.86 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.6 Гц, J = 6.2 Гц); 5.73-5.76 (м, 1H, C(9)H); 5.83-5.89 (м, 3H, C(3,4,10)H); 6.04 (д, 1H, C(8)H, J = 6.3 Гц); 6.31-6.42 (м, 2H, C(2,5)H); 7.15 (д, 2H, C(12,16)H, J = 8.0 Гц); 7.33 (д, 2H, C(13,15)H, J = 8.2 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.07 (С(17)); 35.41 (С(1)); 38.27 (С(6)); 118.95 (С(8)); 120.53 (С(9)); 121.53 (С(10)); 124.58 (С(3)); 124.71 (С(4)); 126.29 (С(12,16)); 129.05 (С(13,15)); 134.88 (С(7)); 136.39 (С(14)); 136.88 (С(11)); 141.09 (С(2)); 141.94 (С(5)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3018, 2920, 2831, 1603, 1588, 1480, 1451, 1390.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 220 [M]⁺ (100), 205 (80), 189 (16), 165 (12), 128 (40), 105 (61), 44 (8).

7-(м-Толил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9b),



 $R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.56; H, 7.29. C₁₇H₁₆. Вычислено %: C, 92.68; H, 7.32.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.40 (с, 3H, C(17)H₃); 3.38-3.43 (м, 1H, C(1)H); 3.84-3.92 (м, 1H, C(6)H); 5.75-5.79 (м, 1H, C(9)H); 5.84-5.93 (м, 3H, C(10,3,4)H); 6.08 (дд, 1H, C(8)H, *J* = 6.1 Гц, *J* = 2.6 Гц); 6.33-6.38 (м, 1H, C(2)H); 6.40-6.44 (м, 1H, C(5)H); 7.09 (с, 1H, C(16)H); 7.23-7.29 (м, 3H, C(12,13,14)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.59 (С(17)); 35.46 (С(6)); 38.33 (С(1)); 119.59 (С(8)); 120.49 (С(9)); 121.60 (С(10)); 123.62 (С(13)); 124.66 (С(4)); 124.72 (С(3)); 127.25

(C(14)); 127.51 (C(16)); 128.29 (C(12)); 135.20 (C(7)); 137.87 (C(15)); 139.81 (C(11)); 141.02 (C(5)); 141.99 (C(2)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3016, 2922, 2832, 1603, 1582, 1487, 1454, 1392. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{отн} (%)): 220 [M]⁺ (100), 205 (83), 189 (13), 165 (9), 128 (41), 105 (67), 65 (8), 44 (6).

7-(4-Метоксифенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9с),



 R_f = 0.55 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир /этилацетат 10:1). Найдено %: C, 86.20; H, 6.76. C₁₇H₁₆O. Вычислено %: C, 86.40; H, 6.82.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.37 (дт, 1Н, C(1)H, J = 8.6 Гц, J = 6.1 Гц), 3.83 (с, 4H, C(6)H, C(17)H₃); 5.75 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.81-5.89 (м, 3H, C(3,4,10)H); 5.98 (д, 1H, C(8)H, J = 6.3 Гц); 6.32-6.40 (м, 2H, C(2,5)H); 6.87 (д, 2H, C(12,16)H, J = 8.7 Гц); 7.36 (д, 2H, C(13,15)H, J = 8.7 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 35.41 (С(1)); 38.35 (С(6)); 55.31 (С(17)); 113.75 (С(12,16)); 118.30 (С(8)); 120.58 (С(9)); 121.48 (С(10)); 124.51 (С(3)); 124.75 (С(4)); 127.49 (С(13,15)); 132.39 (С(11)); 134.51 (С(7)); 141.21 (С(2)); 141.87 (С(5)); 158.54 (С(14));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3039, 2955, 2914, 1608, 1513, 1468, 1248.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 236 [M]⁺ (93), 221 (35), 205 (43), 178 (24), 165 (22), 145 (22), 128 (33), 121 (100), 91 (52), 77 (14), 65 (11), 44 (5).

7-(4-Бромофенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9d),



 R_f = 0.56 белые кристаллы, т.пл. 86-87 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 67.24; H, 4.50; Br, 27.92. C₁₆H₁₃Br. Вычислено %: C, 67.39; H, 4.59. Br, 28.02. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.38 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 6.1 Гц); 3.79 (дд, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.5 Гц, *J* = 6.2 Гц); 5.75 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.81-5.90 (м, 3H, С(10,3,4)Н); 6.06 (д, 1H, С(8)Н, *J* = 6.3 Гц,); 6.29-6.40 (м, 2H, С(2,5)Н); 7.26-7.31 (м, 2H, С(12,16)Н); 7.42-7.47 (м, 2H, С(13,15)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 35.39 (С(1)); 38.07 (С(6)); 120.32 (С(8)); 120.34 (С(9)); 120.55 (С(14)); 121.33 (С(10)); 124.75 (С(4)); 124.97 (С(3)); 128.08 (С(13,15)); 131.41 (С(12,16)); 134.00 (С(7)); 138.74 (С(11)); 140.90 (С(2)); 141.51 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 2924, 2854, 1465, 1377, 1073.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 285 [M]⁺ (19), 284 (100), 282 (99), 202 (57), 141 (6), 101 (44).

7-(3-Хлорофенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9е),



 R_f = 0.52 белые кристаллы, т.пл. 98-99 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 79.69; H, 5.38; Cl, 14.64. C₁₆H₁₃Cl. Вычислено %: C, 79.83; H, 5.44. Cl, 14.73.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.39 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.8 Гц, *J* = 6.1 Гц); 3.80 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 8.5 Гц, *J* = 6.3 Гц); 5.73 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.81-5.91 (м, 3H, С(10,3,4)Н); 6.08 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.3 Гц); 6.28-6.42 (м, 2H, С(2,5)Н); 7.18-7.32 (м, 3H, С(14,15,16)Н); 7.39 (с, 1H, С(12)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 35.37 (С(1)); 38.06 (С(6)); 120.29 (С(9)); 120.85 (С(8)); 121.32 (С(10)); 124.57 (С(15)); 124.79 (С(3)); 124.98 (С(4)); 126.61 (С(16)); 126.69 (С(12)); 129.56 (С(14)); 133.87 (С(7)); 134.27 (С(13)); 140.81 (С(5)); 141.52 (С(2)); 141.71 (С(11)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 2924, 2854, 1558, 1463, 1353.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 240 [M]⁺ (54), 238 (100), 203 (80), 129 (11), 115 (10), 101 (53), 73 (14), 44 (11).

7-(4-Фторфенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9f),



 $R_f = 0.56$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 85.53; H, 5.79; F, 8.39. C₁₆H₁₃F. Вычислено %: C, 85.69; H, 5.84; F, 8.47.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.40 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 6.1 Гц); 3.83 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 8.3 Гц, *J* = 6.4 Гц); 5.76 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.81-5.91 (м, 3H, С(3,4,10)Н); 6.03 (д, 1H, С(8)Н, *J* = 6.3 Гц); 6.28-6.41 (м, 2H, С(2,5)Н); 6.98-7.06 (м, 2H, С(12,16)Н); 7.35-7.45 (м, 2H, С(13,15)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 35.40 (C(1)); 38.40 (C(6)); 115.06 (C(12)); 115.27 (C(16)); 119.69 (C(8)); 120.42 (C(9)); 121.39 (C(10)); 124.67 (C(3)); 124.95 (C(4)); 127.98 (C(13)); 128.06 (C(15)); 134.15(C(11)); 135.97 (C(7)); 141.08 (C(2)); 141.62 (C(5)); 161.84 (д, (C(14)), J = 245.8 Гц).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3035, 3014, 2921, 1724, 1602, 1508, 1483, 1262, 1229.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 202 [M]⁺ (39), 183 (14), 146 (5), 128 (33), 109 (94), 101 (18), 51 (6).

7-Циклопропилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9g),



 $R_f = 0.49$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 91.58; H, 8.21. C₁₃H₁₄. Вычислено %: C, 91.71; H, 8.29.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.36 (тд, 1Н, С(13)Н₂, *J* = 9.8 Гц, *J* = 5.4 Гц); 0.53 (тд, 1Н, С(12)Н₂ *J* = 9.8 Гц, *J* = 5.3 Гц); 0.58-0.66 (м, 1Н, С(12)Н₂); 0.68-0.76 (м, 1Н, С(13)Н₂); 1.40-1.47 (м, 1Н, С(11)Н); 3.17 (дт, 2Н, С(1,6)Н, *J* = 11.6 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.46 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.2 Гц); 5.69 (ддд, 2Н, С(9,10)Н, *J* = 21.1 Гц, *J* = 8.7 Гц, *J* =

5.9 Гц); 5.75-5.83 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.19-6.24 (м, 1Н, С(5)Н); 6.25-6.32 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 5.54 (С(12)); 6.84 (С(13)); 14.71 (С(11)); 34.96 (С(1)); 37.41 (С(6)); 115.78 (С(8)); 121.03 (С(10)); 121.24 (С(9)); 124.00 (С(4)); 124.34 (С(3)); 137.61 (С(7)); 141.99 (С(2)); 142.00 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3080, 3009, 2914, 1721, 1679, 1394, 1018.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 170 [M]⁺ (4), 169 (16), 155 (45), 141 (93), 129 (100), 115 (46), 91 (22), 77 (17), 51 (14), 41 (9).

7-Циклопентилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9h),



 $R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 90.74; H, 9.09. $C_{15}H_{18}$. Вычислено %: C, 90.85; H, 9.15.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.35-1.47 (м, 2H, C(12,15)H₂); 1.54-1.82 (м, 5H, C(12,13,14)H₂); 1.84-1.91 (м, 1H, C(15)H₂); 2.48-2.56 (м, 1H, C(11)H); 3.20 (дд, 1H, C(1)H, $J = 14.5 \Gamma$ ц, $J = 6.2 \Gamma$ ц); 3.34 (т, 1H, C(6)H, $J = 7.3 \Gamma$ ц); 5.49 (д, 1H, C(8)H, $J = 5.9 \Gamma$ ц); 5.66-5.71 (м, 1H, C(9)H); 5.75-5.80 (м, 3H, C(3,4,10)H); 6.17-6.24 (м, 1H, C(5)H); 6.26-6.33 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 25.09 (С(13)); 25.10 (С(14)); 32.55 (С(12)); 32.61 (С(15)); 35.12 (С(1)); 38.23 (С(6)); 45.38 (С(11)); 115.57 (С(8)); 121.10 (С(9)); 121.51 (С(10)); 123.99 (С(4)); 124.02 (С(3)); 140.01 (С(7)); 141.58 (С(2)); 142.13 (С(5));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3084, 3011, 2918, 1716, 1680, 1398, 1014.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 198 [M]⁺ (6), 169 (18), 141 (95), 129 (100), 115 (42), 91 (24), 77 (17), 51 (16), 41 (10).

7-Циклогексилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9і),



 $R_f = 0.44$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 90.41; H, 9.44. $C_{16}H_{20}$. Вычислено %: C, 90.51; H, 9.49.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.09-1.36 (м, 5H, C(12,13,14,15,16)H₂); 1.66-1.75 (м, 2H, C(14,16)H₂); 1.77-1.85 (м, 3H, C(12,13,15)H₂); 2.00 (т, 1H, C(11)H, *J* = 11.6 Гц); 3.20 (дт, 1H, C(1)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.32 (дд, 1H, C(6)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 6.1 Гц); 5.43 (д, 1H, C(6)H, *J* = 6.2 Гц); 5.66 (дд, 1H, C(9)H, *J* = 8.6 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.73-5.79 (м, 3H, C(10,3,4)H); 6.16-6.22 (м, 1H, C(5)H) 6.25-6.31 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 26.30 (С(14)); 26.76 (С(13)); 26.80 (С(15)); 33.15 (С(12)); 33.33 (С(16)); 35.08 (С(1)); 37.91 (С(6)); 43.78 (С(11)); 115.21 (С(8)); 120.97 (С(9)); 121.58 (С(10)); 123.81 (С(4)); 123.94 (С(3)); 141.35 (С(2)); 142.07 (С(5)); 142.17 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3080, 3012, 2910, 1726, 1683, 1391, 1016.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 212 [M]⁺ (8), 169 (14), 141 (91), 129 (100), 115 (43), 91 (20), 77 (19), 51 (12), 41 (8).

7-[3-(*трет*-Бутилсульфанил)пропил]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9j),



 $R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 78.23; H, 9.21; S, 12.20. C₁₇H₂₄S. Вычислено %: C, 78.40; H, 9.29; S, 12.31.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.31 (с, 9H, C(15,16,17)H₃); 1.65-1.72 (м, 2H, C(12)H₂); 2.18-2.22 (м, 2H, C(11)H₂); 2.45 (т, 2H, C(13)H₂, J = 7.4 Гц); 3.15 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 6.0 Гц); 3.22 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.44 (д, 1H, C(8)H, J = 6.2 Гц); 5.63 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.69 (дд, 1H, C(10)H, J = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.73-5.78 (м, 2H, C(3,4)H); 6.15-6.21 (м, 1H, C(5)H); 6.23-6.28 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 27.57 (С(13)); 29.13 (С(12)); 31.03 (С(15,16,17)); 34.56 (С(11)); 35.06 (С(1)); 39.20 (С(6)); 41.80 (С(14)); 117.91 (С(8)); 120.89 (С(9)); 121.28 (С(10)); 123.93 (С(3)); 124.45 (С(4)); 135.16 (С(7)); 141.48 (С(5)); 141.85 (С(2)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3011, 2958, 2923, 1471, 1458, 1393, 1363, 1164.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 260 [M]⁺ (<1), 203 (10), 169 (14), 141 (49), 129 (44), 115 (14), 91 (9), 77 (6), 57 (100), 41 (24)

2-(2-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илэтил)-1*Н*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион (9k),



 R_f = 0.54, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 79.05; H, 5.56; N, 4.51, $C_{20}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C, 79.19; H, 5.65; N, 4.62.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.48 (т, 2H, C(12)H₂, J = 7.6 Гц); 3.04-3.16 (м, 1H, C(1)H); 3.34 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.5 Гц, J = 6.2 Гц); 3.66-3.73 (м, 1H, C(11)H₂); 3.79-3.85 (м, 1H, C(11)H₂); 5.48 (д, 1H, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.57 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 6.0 Гц); 5.64-5.74 (м, 3H, C(3,4,10)H); 6.20 (дд, 2H, C(2,5)H, J = 11.6 Гц, J = 9.0 Гц); 7.67-7.72 (м, 2H, C(16,17)H); 7.79-7.84 (м, 2H, C(15,18)H); Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 33.28 (C(12)); 34.95 (C(1)); 37.21 (C(11)); 38.78 (C(6)); 119.41 (C(8)); 120.54 (C(9)); 121.22 (C(10)); 123.10 (C(15,18)); 124.01 (C(3)); 124.83 (C(4)); 131.63 (C(7)); 132.15 (C(14,19)); 133.81 (C(16,17)); 141.16 (C(2)); 141.63 (C(5)); 168.17 (C(13,20)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3012, 2922, 2854, 1714, 1358.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 303 [M]⁺(1), 301 (32), 160 (22), 154 (100), 141 (20), 115 (13), 77 (9), 41 (1).

7-[4-(*трет*-Бутилсульфанил)бутил]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9m),



 $R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 78.65; H, 9.49; S, 11.59. C₁₈H₂₆S. Вычислено %: C, 78.77; H, 9.55; S, 11.68.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.33 (с, 9Н, С(16,17,18)Н₃); 1.50-1.57 (м, 4Н, С(12,13)Н₂); 2.11 (т, 2Н, С(11)Н₂, *J* = 6.6 Гц); 2.52 (дд, 2Н, С(14)Н₂, *J* = 9.6 Гц, *J* = 4.3 Гц); 3.15 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.24 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц,); 5.42 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.2 Гц); 5.65 (дд, 1Н, , *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.70 (дд, 1Н, C(10)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.73-5.79 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.17-6.22 (м, 1Н, С(5)Н); 6.24-6.30 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 28.19 (С(14)); 28.47 (С(13)); 29.49 (С(12)); 31.01 (С(16,17,18)); 34.54 (С(11)); 35.05 (С(1)); 39.12 (С(6)); 41.80 (С(15)); 117.32 (С(8)); 121.05 (С(9)); 121.29 (С(10)); 123.91 (С(3)); 124.42 (С(4)); 135.95 (С(7)); 141.68 (С(5)); 141.94 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3011, 2983, 2939, 1675, 1463, 1395, 1366, 1283, 1114. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 274 [M]⁺ (<1), 217 (7), 183 (17), 141 (53), 129 (49), 115 (11), 89 (19), 57 (100), 41 (21).

7-[4-(Бензилсульфанил)бутил]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (9n),



 $R_f = 0.53$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 81.60; H, 7.79; S, 10.28. C₂₁H₂₄S. Вычислено %: C, 81.76; H, 7.84; S, 10.39.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.48-1.64 (м, 4Н, С(12,13)Н₂); 2.10-2.17 (м, 2Н, С(14)Н₂); 2.45 (т, 2Н, С(11)Н₂, *J* = 7.0 Гц); 3.19 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.6 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.26

(дд, 1H, C(6)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 3.74 (с, 2H, C(15)H₂); 5.45 (д, 1H, C(8)H, *J* = 6.1 Гц); 5.69 (дд, 1H, C(9)H, *J* = 8.6 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.72-5.77 (м, 1H, C(10)H); 5.78-5.84 (м, 2H, C(3,4)H); 6.19-6.26 (м, 1H, C(5)H); 6.28-6.34 (м, 1H, C(2)H); 7.28-7.33 (м, 1H, C(19)H); 7.37 (д, *J* = 4.4 Гц 4H, C(17,21,18,20)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 28.07 (С(12)); 28.70 (С(13)); 31.24 (С(11)); 34.54 (С(14)); 35.12 (С(1)); 36.27 (С(15)); 39.19 (С(6)); 117.46 (С(8)); 121.08 (С(9)); 121.31 (С(10)); 123.99 (С(3)); 124.51 (С(4)); 126.93 (С(19)); 128.50 (С(18,20)); 128.90 (С(17,21)); 135.87 (С(7)); 138.71 (С(16)); 141.68 (С(5)); 141.98 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3010, 2924, 2854, 1601, 1494, 1453, 1394.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 308 [M]⁺ (<1), 254 (8), 225 (6), 155 (18), 141 (29), 132 (68), 117 (100), 91 (51), 65 (8), 41 (14).

7-(3-Бромпропил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (90),



 $R_f = 0.49$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 61.99; H, 5.93; Br, 31.70. C₁₃H₁₅Br. Вычислено %: C, 62.17; H, 6.02; Br, 31.81.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.89-2.06 (м, 2H, C(12)H₂); 2.19-2.32 (м, 2H, C(11)H₂); 3.17-3.21 (м, 1H, C(1)H); 3.22-3.25 (м, 1H, C(6)H); 3.35 (т, 2H, C(13)H₂ J = 6.7 Гц); 5.50 (д, 1H, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.65 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.70-5.73 (м, 1H, C(10)H); 5.76-5.82 (м, 2H, C(3,4)H); 6.18-6.22 (м, 1H, C(5)H); 6.25-6.31 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 32.03 (С(12)); 33.31 (С(13)); 33.37 (С(11)); 35.06 (С(1)); 39.20 (С(6)); 118.58 (С(8)); 120.89 (С(9)); 121.15 (С(10)); 124.00 (С(3)); 124.61 (С(4)); 134.10(С(7)); 141.31 (С(5)); 141.94 (С(2));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3010, 2911, 2842, 1673, 1434, 1394, 1242.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)):251 [M]⁺ (<1), 141 (7), 129 (100), 115 (11), 91 (5), 77 (4), 41 (3).



 $R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 63.21; H, 6.40; Br, 30.01. C₁₄H₁₇Br. Вычислено %: C, 63.41; H, 6.46; Br, 30.13

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.52-1.65 (м, 2H, C(12)H₂); 1.77-1.87 (м, 2H, C(13)H₂); 2.14 (т, 2H, C(11)H₂ J = 7.5 Гц); 3.17 (дт, 1H, C(1)H, J = 8.7 Гц, J = 6.0 Гц); 3.25 (дд, 1H, C(6)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 3.41 (т, 2H, C(14)H₂, J = 6.8 Гц); 5.44 (д, 1H, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.65 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.7 Гц, J = 5.8 Гц); 5.71 (дд, 1H, C(10)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.74-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.23 (м, 1H, C(5)H); 6.25-6.31 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 27.35 (С(12)); 32.11 (С(13)); 33.94 (С(14)); 34.02 (С(11)); 35.04 (С(1)); 39.10 (С(6)); 117.71 (С(8)); 121.00 (С(9)); 121.23 (С(10)); 123.95 (С(3)); 124.52 (С(4)); 135.47 (С(7)); 141.51 (С(5)); 141.92 (С(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3010, 2919, 2860, 1674, 1454, 1436, 1394, 1249.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 265 [M]⁺ (<1), 141 (5), 129 (100), 115 (8), 91 (5), 77 (4), 55 (4), 41 (4).

Метил-3-бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илпропаноат (9q),



 R_f = 0.46 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 77.59; H, 7.40. C₁₄H₁₆O₂. Вычислено %: C, 77.75; H, 7.46.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 2.37-2.50 (м, 4Н, С(11,12)Н₂); 3.14-3.18 (м, 1Н, С(1)Н); 3.22-3.25 (м, 1Н, С(6)Н); 3.66 (с, 3Н, С(14)Н₃); 5.44 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.1 Гц); 5.63 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.69 (дд, 1Н, С(10)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.72-5.80 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.17-6.21 (м, 1Н, С(5)Н); 6.23-6.27 (м, 1Н, С(2)Н); Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 29.70 (С(12)); 33.49 (С(11)); 34.94 (С(1)); 39.16 (С(6)); 51.55 (С(14)); 117.74 (С(8)); 120.84 (С(9)); 121.02 (С(10)); 124.02 (С(3)); 124.70 (С(4)); 134.29 (С(7)); 141.37 (С(5)); 141.80 (С(2)); 173.54 (С(13)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3012, 2950, 2915, 2846, 1732, 1437, 1395, 1258, 1197, 1160. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (І_{отн} (%)): 216 [M]⁺ (<1), 184 (5), 156 (7), 141 (59), 129 (100), 115 (26), 88 (42), 77 (12), 57 (16), 40 (58).

Метил 4-бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илбутаноат (9r),



 R_f = 0.45 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: C, 78.04; H, 7.84. C₁₅H₁₈O₂. Вычислено %: C, 78.23; H, 7.88.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.72-1.79 (м, 2H, C(12)H₂); 2.09-2.15 (м, 2H, C(11)H₂); 2.25 (т, 2H, C(13)H₂, *J* = 7.5 Гц); 3.12-3.17 (м, 1H, C(1)H); 3.21-3.24 (м, 1H, C(6)H); 3.66 (с, 3H, C(15)H₃); 5.42 (д, 1H, C(8)H, *J* = 6.2 Гц); 5.62 (дд, 1H, C(9)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.8 Гц); 5.68 (дд, 1H, C(10)H, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.71-5.79 (м, 2H, C(3,4)H); 6.14-6.20 (м, 1H, C(5)H); 6.22-6.28 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 24.09 (С(12)); 33.23 (С(13)); 34.30 (С(11)); 35.03 (С(1)); 39.04 (С(6)); 51.43 (С(15)); 118.03 (С(8)); 120.88 (С(9)); 121.19 (С(10)); 123.95 (С(3)); 124.52 (С(4)); 134.93 (С(7)); 141.41 (С(5)); 141.84 (С(2)); 174.07 (С(14)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3012, 2949, 2915, 1737, 1436, 1247, 1211, 1170, 1155. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (І_{отн} (%)): 230 [М]⁺ (<1), 199 (4), 170 (4), 156 (8), 141 (21), 129 (100), 115 (17), 102 (17), 74 (35), 59 (6).

3-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илпропаннитрил (9s),



 $R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 85.07; H, 7.09; N, 7.61. C₁₃H₁₃N. Вычислено %: C, 85.21; H, 7.15; N, 7.64. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.41-2.46 (м, 4H, C(11,12)H₂); 3.16-3.27 (м, 2H, C(1,6)H); 5.53 (д, 1H, C(8)H, J = 6.2 Гц); 5.62 (дд, 1H, C(9)H, J = 8.6 Гц, J = 5.9 Гц); 5.68 (дд, 1H, C(10)H, J = 8.7 Гц, J = 5.9 Гц); 5.74-5.84 (м, 2H, C(3,4)H); 6.15-6.22 (м, 1H, C(5)H); 6.24-6.29 (м, 1H, C(2)H); Спектр ЯМР ¹³C δ , м.д.: 17.16 (C(12)); 30.44 (C(11)); 34.89 (C(1)); 38.76 (C(6)); 119.39 (C(13)); 119.49 (C(8)); 120.69 (C(9,10)); 124.28 (C(3)); 125.23 (C(4)); 132.08 (C(7)); 140.63 (C(5)); 141.63 (C(2)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3034, 2920, 2245, 1440, 1423, 1395.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 183 [M]⁺ (3), 182 (16), 165 (4), 141 (37), 129 (100), 115 (28), 91 (8), 77 (10), 51 (12), 40 (4).

4-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илбутаннитрил (9t),



 $R_f = 0.59$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 85.04; H, 7.57; N, 7.06. C₁₄H₁₅N. Вычислено %: C, 85.24; H, 7.66; N, 7.10.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.68-1.88 (м, 2Н, С(12)Н₂); 2.18-2.28 (м, 4Н, С(11,13)Н₂); 3.16-3.21 (м, 2Н, С(1,6)Н); 5.49 (д, 1Н, С(8)Н, *J* = 6.2 Гц); 5.62 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.69 (дд, 1Н, С(10)Н, *J* = 8.7 Гц, *J* = 5.9 Гц); 5.73-5.81 (м, 2Н, C(3,4)Н); 6.14-6.20 (м, 1Н, С(5)Н); 6.23-6.30 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 15.97 (С(13)); 24.86 (С(12)); 33.89 (С(11)); 35.00 (С(1)); 39.04 (С(6)); 119.42 (С(8)); 119.83 (С(14)); 120.74 (С(10)); 121.04 (С(9)); 123.97 (С(3)); 124.72 (С(4)); 133.29 (С(7)); 140.97 (С(5)); 141.98 (С(2));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3012, 2921, 2246, 1454, 1422, 1394.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 197 [M]⁺ (2), 196 (10), 180 (9), 154 (9), 141 (10), 129 (100), 115 (17), 91 (7), 77 (9), 51 (8), 41 (7).

1-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илнафталин (9u),



 $R_f = 0.56$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 93.55; H, 6.19. C₂₀H₁₆. Вычислено %: C, 93.71; H, 6.29.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.46 (дт, 1Н, C(1)H, J = 8.6 Гц, J = 6.0 Гц); 3.79 (дд, 1Н, C(6)H, J = 8.0 Гц, J = 6.7 Гц); 5.82 (д, 1Н, C(8)H, J = 6.1 Гц); 5.85-5.88 (м, 1Н, C(9)H); 5.92-5.99 (м, 2H, C(10,4)H); 6.00-6.06 (м, 1H, C(3)H); 6.12-6.19 (м, 1H, C(5)H); 6.43-6.50 (м, 1H, C(2)H); 7.33 (дд, 1H, C(16)H, J = 6.9 Гц, J = 0.7 Гц); 7.45 (т, 1H, C(13)H, J = 7.6 Гц); 7.47-7.56 (м, 2H, C(17,18)H); 7.81 (д, 1H, C(12)H, J = 8.2 Гц); 7.86-7.92 (м, 1H, C(14)H); 7.94 (дд, 1H, C(19)H, J = 4.3 Гц, J = 3.2 Гц); Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 35.47 (C(1)); 41.17 (C(6)); 121.25 (C(9)); 121.67 (C(10)); 121.98 (C(11)); 124.79 (C(3,4)); 125.26 (C(19)); 125.67 (C(18)); 125.88 (C(16)); 126.03 (C(17)); 126.38 (C(14)); 127.32 (C(12)); 128.23 (C(13)); 131.90 (C(15)); 133.64 (C(20)); 133.74 (C(11)); 139.18 (C(7)); 141.44 (C(2)), 141.50 (C(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 1590, 1506, 1393, 908, 777, 713.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 256 [M]⁺(4), 255 (21), 254 (100), 253 (84), 252 (53), 250 (15), 126 (23), 113 (11), 73 (1), 44 (2).

9-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илфенантрен (9v),



 $R_f = 0.58$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 93.96; H, 5.82. C₂₄H₁₈. Вычислено %: C, 94.08; H, 5.92.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.48 (дт, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.6 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.84 (т, 1Н, С(6)Н, *J* = 7.0 Гц); 5.92 (т, 2Н, С(8,9)Н, *J* = 6.0 Гц); 5.97-6.03 (м, 2Н, С(4,10)Н);

6.05-6.11 (м, 1Н, С(3)Н); 6.13-6.20 (м, 1Н, С(5)Н); 6.50 (дд, 1Н, С(2)Н, *J* = 11.2 Гц, *J* = 9.0 Гц); 7.59 (с, 1Н, С(24)Н); 7.62-7.74 (м, 4Н, С(14,15,20,21)Н); 7.91 (д, 1Н, С(22)Н, *J* = 7.7 Гц); 8.00 (д, 1Н, С(19)Н, *J* = 7.9 Гц); 8.72 (д, 1Н, С(16)Н, *J* = 8.1 Гц); 8.77 (д, 1Н, С(13)Н *J* = 8.1 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 35.51 (С(1)); 40.80 (С(6)); 121.46 (С(9)); 121.60 (С(10)); 121.99 (С(8)); 122.54 (С(16)); 122.95 (С(13)); 124.84 (С(3)); 124.88 (С(4)); 126.39 (С(19)); 126.43 (С(24)); 126.60 (С(20)); 126.76 (С(14,21)); 126.88 (С(15)); 128.56 (С(22)); 130.01 (С(18)); 130.60 (С(11)); 131.15 (С(12)); 131.64 (С(17)); 134.23 (С(23)); 137.38 (С(7)); 141.48 (С(2)); 141.63 (С(5)).

ИКспектр, v/см⁻¹: 1596, 1450, 1245, 907, 725.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 306 [M]⁺(< 1), 281 (4), 255 (19), 254 (100), 253 (53), 252 (38), 207 (14), 126 (18), 91 (3), 73 (5), 44 (4).

[8-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил]метанол (11),



 R_f = 0.67 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 75.62; H, 7.32. C₁₂H₁₄O₂. Вычислено %: C, 75.76; H, 7.42.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.42-3.50 (м, 2H, C(1,6)H); 4.12-4.24 (м, 4H, C(11,12)H₂); 5.69-5.78 (м, 4H, C(3,4,9,10)H); 6.21-6.30 (м, 2H, C(2,5)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 37.70 (С(1,6)); 59.53 (С(11,12)); 121.27 (С(9,10)); 124.90 (С(3,4)); 132.46 (С(7,8)); 141.73 (С(2,5));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3360, 3009, 2920, 2874, 1471, 1391, 1254.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 190 [M]⁺ (<1), 170 (69), 141 (100), 128 (94), 115 (76), 103 (64), 75 (61), 63 (14), 44 (6).

7-Бутил-8-(1-гексинил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (13а),



 $R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 89.98; H, 9.75. $C_{20}H_{26}$. Вычислено %: C, 90.16; H, 9.84.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.86-1.01 (м, 6H, C(16,20)H₃); 1.25-1.58 (м, 8H, C(14,15,17,19)H₂); 2.20-2.43 (м, 4H, C(13,18)H₂); 3.24-3.28 (м, 1H, C(1)H); 3.30-3.34 (м, 1H, C(6)H); 5.63-5.69 (м, 2H, C(9,10)H); 5.73-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.22 (м, 1H, C(2)H); 6.30-6.35 (м, 1H, C(5)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 13.61 (С(16)); 13.99 (С(20)); 19.23 (С(13)); 21.93 (С(15)); 22.48 (С(19)); 31.04 (С(17)); 31.65 (С(14)); 33.50 (С(18)); 39.18 (С(1)); 40.29 (С(6)); 79.17 (С(11)); 91.27 (С(12)); 113.18 (С(8)); 120.71 (С(10)); 120.81 (С(9)); 124.35 (С(4)); 124.85 (С(3)); 141.26 (С(5)); 141.74 (С(2)); 142.19 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3016, 2957, 2872, 1716, 1681, 1465, 1378, 1018.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 266 [M]⁺ (40), 223 (12), 209 (72), 179 (21), 167 (100), 141 (38), 115 (14), 81 (20), 55 (12), 41 (14).

7-Гексил-8-(1-октинил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (13b),



 $R_f = 0.42$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 89.16; H, 10.57. C₂₄H₃₄. Вычислено %: C, 89.37; H, 10.63.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.84-0.98 (м, 6Н, С(18,24)Н₃); 1.26-1.47 (м, 14Н, С(15,16,17,20,21,22,23)Н₂); 1.51-1.58 (м, 2Н, С(14)Н₂); 2.25-2.39 (м, 4Н, С(13,19)Н₂); 3.24-3.29 (м, 1Н, С(6)Н); 3.31-3.36 (м, 1Н, С(1)Н); 5.64-5.71 (м, 2Н,

C(9,10)H); 5.73-5.82 (м, 2H, C(3,4)H); 6.16-6.25 (м, 1H, C(5)H); 6.29-6.38 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.07 (С(18)); 14.11 (С(24)); 19.57 (С(13)); 22.61 (С(17,23)); 28.58 (С(20)); 28.94 (С(14)); 29.07 (С(15)); 29.44 (С(21)); 31.40 (С(16)); 31.77 (С(22)); 33.80 (С(19)); 39.19 (С(6)); 40.31 (С(1)); 79.20 (С(11)); 91.33 (С(12)); 113.18 (С(8)); 120.72 (С(10)); 120.83 (С(9)); 124.36 (С(4)); 124.88 (С(3)); 141.26 (С(5)); 141.74 (С(2)); 142.21 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3015, 2955, 2856, 1722, 1682, 1458, 1378, 1023.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 322 [M]⁺ (8), 320 (100), 291 (13), 251 (22), 207 (46), 179 (61), 167 (65), 135 (5), 91 (9), 55 (17), 43 (26).

7-(1-Децинил)-8-октилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (13с),



 $R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 88.66; H, 11.11. C₂₈H₄₂. Вычислено %: C, 88.82; H, 11.18.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.85-0.95 (м, 6Н, С(20,28)Н₃); 1.25-1.48 (м, 22Н, С(16,17,18,19,22,23,24,25,26,27)Н₂); 1.50-1.58 (м, 2Н, С(14)Н₂); 2.23-2.42 (м, 4Н, С(13,21)Н₂); 3.25-3.29 (м, 1Н, С(6)Н); 3.31-3.35 (м, 1Н, С(1)Н); 5.66-5.69 (м, 2Н, С(9,10)Н); 5.73-5.81 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.17-6.23 (м, 1Н, С(5)Н); 6.31-6.36 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.11 (C(20,28)); 19.57 (C(13)); 22.68 (C(19,27)); 28.91 (C(23)); 28.98 (C(15)); 29.16 (C(22)); 29.27 (C(14,24)); 29.31 (C(26)); 29.44 (C(17)); 29.46 (C(25)); 29.52 (C(16)); 31.88 (C(18)); 31.93 (C(21)); 39.16 (C(6)); 40.29 (C(1)); 79.17 (C(11)); 91.37 (C(12)); 113.14 (C(7)); 120.74 (C(10)); 120.85 (C(9)); 124.35 (C(4)); 124.87 (C(3)); 141.30 (C(5)); 141.77 (C(2)); 142.26 (C(8)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3018, 2959, 2855, 1720, 1684, 1458, 1374, 1021.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 378 [M]⁺ (10), 376 (100), 347 (16), 207 (40), 179 (55), 167 (69), 135 (9), 91 (13), 55 (11), 43 (22).

7-Фенил-8-(2-фенилэтинил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (13d),



R_f = 0.48 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 93.96; Н, 5.87. С₂₄Н₁₈. Вычислено %: С, 94.08; Н, 5.92.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.75 (дд, 1Н, C(1)H, J = 8.9 Гц, J = 5.4 Гц); 3.81 (дд, 1Н, C(6)H, J = 8.9 Гц, J = 5.6 Гц); 5.85-5.93 (м, 2H, C(9,10)H); 5.95-6.03 (м, 2H, C(3,4)H); 6.39-6.47 (м, 1H, C(5)H); 6.49-6.57 (м, 1H, C(2)H); 7.29-7.41 (м, 6H, C(14,15,16,17,18,22)H); 7.44 (т, 2H, C(20,24)H, J = 7.6 Гц); 7.67-7.75 (м, 2H, C(21,23)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 41.00 (С(1)); 41.05 (С(6)); 89.74 (С(11)); 90.36 (С(12)); 114.23 (С(8)); 120.37 (С(10)); 121.06 (С(9)); 123.83 (С(13)); 125.22 (С(4)); 125.54 (С(3)); 127.41 (С(22)); 127.89 (С(16,20,24)); 128.27 (С(15,17)); 129.02 (С(21,23)); 131.46 (С(14,18)); 139.98 (С(19)); 141.27 (С(2,5)); 141.86 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3033, 2926, 1594, 1490, 1442, 1390.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 306 [M]⁺ (35), 270 (6), 228 (8), 180 (5), 165 (11), 91 (100), 65 (11), 44 (8).

7-[4-(*трет*-Бутилсульфанил)бутил]-8-[6-(трет-бутилсульфанил)-1-

гексинил]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (13е),



 R_f = 0.50 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 75.81; H, 9.47; S, 14.38. C₂₈H₄₂S₂. Вычислено %: C, 75.96; H, 9.56; S, 14.48.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.32 (д, 18Н, С(18,19,20,26,27,28)Н₃, *J* = 4.3 Гц); 1.48-1.59 (м, 4H, С(22,23)Н₂); 1.60-1.74 (м, 4H, С(14,15)Н₂); 2.24-2.31 (м, 1H, С(21)Н₂); 2.33-

2.41 (м, 3H, C(13,21)H₂); 2.50-2.58 (м, 4H, C(16,24)H₂); 3.22-3.26 (м, 1H, C(6)H); 3.28-3.32 (м, 1H, C(1)H); 5.61-5.67 (м, 2H, C(9,10)H); 5.71-5.78 (м, 2H, C(3,4)H); 6.15-6.21 (м, 1H, C(5)H); 6.27-6.34 (м, 1H, C(2)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 19.21 (С(13)); 27.80 (С(24)); 28.20 (С(16)); 28.38 (С(14)); 28.87 (С(15)); 29.00 (С(23)); 29.46 (С(22)); 31.02 (С(26,27,28)); 31.03 (С(18,19,20)); 33.24 (С(21)); 39.00 (С(6)); 40.26 (С(1)); 41.74 (С(25)); 41.81 (С(17)); 79.47 (С(11)); 90.86 (С(12)); 113.53 (С(8)); 120.64 (С(10)); 120.75 (С(9)); 124.39 (С(4)); 124.98 (С(3)); 141.14 (С(5)); 141.65 (С(2)); 141.69 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3013, 2939, 2925, 2860, 1458, 1390, 1363, 1164.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 442 [M]⁺ (<1), 333 (9), 301 (4), 277 (46), 243 (9), 207 (13), 141 (7), 129 (10), 101 (21), 87 (32), 57 (100), 41 (28).

6-[8-(4-Гидроксибутил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил]-5-гексин-1-ол (13f),



 R_f = 0.61 белые кристаллы, т.пл. 48-49 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: C, 80.37; H, 8.74 C₂₀H₂₆O₂. Вычислено %: C, 80.50; H, 8.78

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.45-1.78 (м, 8Н, С(14,15,18,19)Н₂); 2.27-2.34 (м, 1Н, С(17)Н₂); 2.35-2.46 (м, 3Н, С(13,17)Н₂); 3.23-3.27 (м, 1Н, С(6)Н); 3.29-3.32 (м, 1Н, С(1)Н); 3.61-3.66 (м, 4Н, С(16,20)Н₂); 5.62-5.69 (м, 2Н, С(9,10)Н); 5.72-5.81 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.16-6.23 (м, 1Н, С(5)Н); 6.28-6.35 (м, 1Н, С(2)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 19.37 (С(13)); 25.10 (С(14)); 25.46 (С(18)); 31.84 (С(15)); 32.09 (С(19)); 33.37 (С(17)); 39.13 (С(6)); 40.17 (С(1)); 62.32 (С(16)); 62.49 (С(20)); 79.65 (С(11)); 90.98 (С(12)); 113.54 (С(8)); 120.63 (С(10)); 120.76 (С(9)); 124.41 (С(4)); 124.99 (С(3)); 141.13 (С(5)); 141.69 (С(2)); 141.89 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3333, 3013, 2934, 2861, 1455, 1391, 1061.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 298 [M]⁺ (<1), 279 (25), 207 (35), 167 (45), 149 (100), 113 (17), 83 (12), 57 (35), 43 (22).

Триметил{2-[8-(триметилсилил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7 ил] этинил}силан (13g),



R_f = 0.41 бесцветная жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %:
C, 72.25; H, 8.69.C₁₈H₂₆Si₂. Вычислено %: C, 72.41; H, 8.78.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.19 (с, 9Н, С(16,17,18)Н₃); 0.23 (с, 9Н, С(13,14,15)Н₃); 3.36 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 8.9 Гц, *J* = 6.0 Гц); 3.46 (дд, 1Н, С(1)Н, *J* = 8.9 Гц, *J* = 6.0 Гц); 5.66 (дд, 1Н, С(10)Н, *J* = 8.9 Гц, *J* = 6.0 Гц); 5.73 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 8.9 Гц, *J* = 6.0 Гц); 5.76-5.84 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.14-6.19 (м, 1Н, С(5)Н); 6.24-6.29 (м, 1Н, С(2)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: -0.80 (С(16,17,18)); -0.19 (С(13,14,15)); 38.00 (С(6)); 41.17 (С(1)); 94.81 (С(11)); 106.20 (С(12)); 121.19 (С(10)); 121.37 (С(9)); 123.52 (С(8)); 124.75 (С(4)); 125.05 (С(3)); 140.72 (С(5)); 141.19 (С(2)); 142.41 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3014, 2957, 2929, 2140, 1248, 842.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m*/*z* (I_{отн} (%)): 298 [M]⁺ (4), 283 (6), 224 (17), 209 (64), 195 (20), 155 (5), 128 (9), 73 (100), 45 (13).

3.4 Методика бромирования 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена

В трехгорлый стеклянный реактор, снабженный двумя капельными воронками и магнитной мешалкой, в атмосфере сухого аргона загружали хлороформ (7 мл). Реактор охладили до -75°С и при энергичном перемешивании одновременно 7прикапывали ИЗ двух капельных воронок раствор фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена (3 ммоль) в хлороформе (8 мл) и Br₂ (3 ммоль) в хлороформе (8 мл). После завершения прикапывания охлаждающую баню убирали и хлороформ упаривали на роторном испарителе. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (100% петролейный эфир в качестве элюента).

9,10-Дибромо-7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (14),



 $R_f = 0.61$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 52.24; H, 3.73; Br, 43.40. $C_{16}H_{14}Br$ Вычислено %: C, 52.49; H, 3.85; Br, 43.65.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.65-3.67 (м, 1Н, С(1)Н); 4.28 (т, 1Н, С(6)Н, *J* = 7.0 Гц); 5.01 (дд, 1Н, С(9)Н, *J* = 5.4 Гц, *J* = 1.6 Гц); 5.18-5.20 (м, 1Н, С(10)Н); 5.77-5.85 (м, 2H, С(2,5)Н); 5.99-6.08 (м, 2H, С(3,4)Н); 6.24 (дд, 1H, С(8)Н, *J* = 5.5 Гц, *J* = 1.0 Гц); 7.32-7.40 (м, 5H, С(12,13,14,15,16)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 43.3 (С(10)); 44.5 (С(6)); 51.0 (С(1)); 52.4 (С(9)); 123.1 (С(8)); 126.1 (С(4)); 126.5 (С(12,16)); 126.9 (С(3)); 128.5 (С(14)); 128.7 (С(13,15)); 130.3 (С(2)); 132.0 (С(5)); 139.1 (С(11)); 139.5 (С(7)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3024, 3016, 2918, 1602, 1484, 1435, 692, 678.

Масс-спектр: вычислено для $C_{16}H_{14}Br_2 [M + H]^+$ 364.9540, найдено 364.9538.

3.5 Окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов *м*-хлорнадбензойной кислотой

В стеклянный реактор при перемешивании загружали бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **7а-е,9а,b,d-i** (2 mmol) и 46 мл дихлорметана. Смесь охладили до 0 °C и добавили *м*-хлонадбензойную кислоту (2.8 ммоль). Реакционная масса перемешивалась 3 ч при 0 °C и 12 ч при комнатной температуре. Затем добавили гидрокарбонат натрия (4 ммоль) и перемешивали 1 ч при 0 °C. Далее реакционную смесь промывали 1М раствором гидроксида натрия (23 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (2 × 10 мл). Водный слой экстрагировали дихлорметаном (3 × 15 мл) и объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, фильтровали и концентрировали. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир — петролейный эфир / этилацетат 5/1).



 $R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. = 188-189 °С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 79.79; Н, 6.67. С₁₆H₁₆O₂ Вычислено %: С, 79.97; Н, 6.71.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.42 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 6.2 Гц, *J* = 1.8 Гц); 4.07 (дд, 1Н, С(7)Н, *J* = 10.5 Гц, *J* = 5.3 Гц); 4.26 (с, 1Н, С(10)Н); 5.77-5.87 (м, 3Н, С(2,5,9)Н); 5.88-5.92 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.53 (дд, 1Н, С(8Н, *J* = 10.1 Гц, *J* = 5.4 Гц); 7.35-7.48 (м, 5H, С(12,13,14,15,16)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 47.1 (С(6)); 51.9 (С(1)); 65.3 (С(7)); 73.0 (С(10)); 123.6 (С(4)); 124.9 (С(3)); 125.6 (С(9)); 127.7 (С(14)); 128.0 (С(13,15)); 129.2 (С(12,16)); 130.4 (С(8)); 131.2 (С(2)); 134.0 (С(5)); 144.6 (С(11));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3400, 3020, 3011, 2951, 2870, 1578, 1495, 1441.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{16}H_{16}O_2$ $[M + H]^+$ 241.1228, найдено 241.1226.

1-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (15b),



 R_f = 0.58 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 76.22; H, 9.10. C₁₄H₂₀O₂ Вычислено %: C, 76.33; H, 9.15.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.96 (т, 3H, C(14)H₃, J = 7.0 Гц); 1.36-1.53 (м, 5H, C(11,12,13)H₂); 1.81-1.88 (м, 1H, C(11)H₂); 3.27 (д, 1H, C(6)H, J = 4.3 Гц); 4.08-4.11 (м, 2H, C(7,10)H); 5.55-5.57 (м, 1H, C(9)H); 5.60-5.65 (м, 2H, C(3,5)H); 5.74-5.81 (м, 2H, C(2,4)H); 6.12 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.0 Гц, J = 5.2 Гц); Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 14.1 (C(14)); 23.5 (C(13)); 25.5 (C(12)); 39.0 (C(11)); 45.3

(C(1)); 47.9 (C(6)); 66.5 (C(7)); 70.0 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.7 (C(2)); 126.0 (C(8)); 130.2 (C(5)); 130.6 (C(9)); 135.2 (C(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3440, 3020, 2956, 2860, 1722, 1427, 1254, 1028.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{14}H_{20}O_2$ [M + H]⁺ 221.1541, найдено 221.1539.

6-Бутилбицикло [4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (16b),



 R_f = 0.48 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 76.22; H, 9.10. C₁₄H₂₀O₂. Вычислено %: C, 76.33; H, 9.15.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.95 (т, 3H, C(14)H₃, J = 5.6 Гц); 1.33-1.40 (м, 4H, C(12,13)H₂); 1.51-1.57 (м, 1H, C(11)H₂); 2.13-2.19 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, J = 9.0 Гц, J = 4.4 Гц); 3.71 (с, 1H, C(7)H); 3.99 (с, 1H, C(10)H); 5.27 (д, 1H, C(5)H, J = 12.3 Гц); 5.49-5.53 (м, 1H, C(9)H); 5.80 (дд, 1H, C(4)H, J = 12.3 Гц, J = 6.9 Гц); 5.87 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 7.0 Гц); 5.93-5.97 (м, 1H, C(2)H); 6.17 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.8 Гц, J = 5.5 Гц, J = 1.8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.2 (С(14)); 23.5 (С(13)); 25.5 (С(12)); 34.6 (С(11)); 44.9 (С(1)); 47.8 (С(6)); 70.0 (С(7)); 70.8 (С(10)); 121.5 (С(9)); 123.75 (С(4)); 126.2 (С(3)); 128.0 (С(8)); 129.7 (С(2)); 136.4 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3400, 3025, 2957, 2874, 1719, 1427, 1255, 1030.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{14}H_{20}O_2$ [M + H]⁺ 221.1541, найдено 221.1538.

1-Гексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (15с),



 $R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 77.23; H, 9.68. C₁₆H₂₄O₂. Вычислено %: C, 77.38; H, 9.74. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.92 (т, 3H, C(16)H₃, J = 7.0 Гц); 1.33-1.50 (м, 9H, C(11,12,13,14,15)H₂); 1.81-1.87 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28-3.32 (м, 1H, C(6)H); 4.09-4.13 (м, 2H, C(7,10)H); 5.38 (дд, 1H, C(9)H, J = 9.8 Гц, J = 1.0 Гц); 5.55-5.66 (м, 2H, C(2,5)H); 5.75-5.84 (м, 2H, C(3,4)H); 6.13 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.0 Гц, J = 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 14.1 (C(16)); 22.7 (C(15)); 23.3 (C(13)); 30.1 (C(12)); 31.8 (C(14)); 39.2 (C(11)); 45.3 (C(1)); 48.0 (C(6)); 66.5 (C(7)); 70.1 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.7 (C(3)); 126.0 (C(8)); 130.3 (C(2)); 130.6 (C(9)); 135.2 (C(5)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3440, 3021, 2957, 2865, 1726, 1427, 1256, 1028. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₂₄O₂ [M + H]⁺ 249.1854, найдено 249.1850.

6-Гексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен -7,10-диол (16с),



 R_f = 0.46 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 77.23; H, 9.68. C₁₆H₂₄O₂. Вычислено %: C, 77.38; H, 9.74.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.91 (т, 3H, C(16)H₃, J = 7.0 Гц); 1.27-1.37 (м, 8H, C(12,13,14,15)H₂); 1.51-1.56 (м, 1H, C(11)H₂); 2.13-2.19 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, J = 8.9 Гц, J = 4.4 Гц); 3.72 (с, 1H, C(7)H); 4.01 (с, 1H, C(10)H); 5.26 (д, 1H, C(5)H, J = 12.3 Гц); 5.51-5.54 (м, 1H, C(9)H); 5.80 (дд, 1H, C(4)H, J = 12.3 Гц, J = 7.0 Гц); 5.87 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 6.9 Гц); 5.94-5.98 (м, 1H, C(2)H); 6.17 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.8 Гц, J = 5.5 Гц, J = 1.8 Гц).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(16)); 22.7 (С(15)); 23.2 (С(13)); 30.1 (С(12)); 31.9 (С(14)); 34.8 (С(11)); 44.9 (С(1)); 47.8 (С(6)); 70.0 (С(7)); 70.9 (С(10)); 121.5 (С(9)); 123.8 (С(4)); 126.2 (С(3)); 128.0 (С(8)); 129.7 (С(2)); 136.5 (С(5)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3400, 3020, 2951, 2872, 1715, 1427, 1250, 1030.

Масс- спектр (ESI) вычислено $C_{16}H_{24}O_2$ [M + H]⁺ 249.1854, найдено 249.1851.

1-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (15d),



 $R_f = 0.58$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 78.09; H, 10.18. C₁₈H₂₈O₂. Вычислено %: C, 78.21; H, 10.21.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, C(18)H₃, J = 6.9 Гц); 1.29-1.40 (м, 12H, C(12,13,14,15,16,17)H₂); 1.41-1.49 (м, 1H, C(11)H₂); 1.81-1.86 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28 (дд, 1H, C(6)H, J = 6.3 Гц, J = 2.4 Гц); 4.08-4.12 (м, 2H, C(7,10)H); 5.37 (дд, 1H, C(9)H, J = 10.0 Гц, J = 1.4 Гц); 5.55-5.57 (м, 1H, C(3)H); 5.61-5.66 (м, 1H, C(5)H); 5.75-5.82 (м, 2H, C(2,4)H); 6.12 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.0 Гц, J = 5.2 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(18)); 22.7 (С(17)); 23.4 (С(12)); 29.3 (С(14)); 29.6 (С(13)); 30.5 (С(15)); 31.9 (С(16)); 39.2 (С(11)); 45.3 (С(1)); 48.0 (С(6)); 66.5 (С(7)); 70.1 (С(10)); 123.9 (С(4)); 124.7 (С(2)); 126.0 (С(8)); 130.3 (С(5)); 130.6 (С(9)); 135.2 (С(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3440, 3025, 2959, 2866, 1720, 1427, 1250, 1025.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₈H₂₈O₂ [M + H]⁺ 277.21674, найдено 277.21671.

6-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (16d),



 $R_f = 0.47$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 78.09; H, 10.18. C₁₈H₂₈O₂. Вычислено %: C, 78.21; H, 10.21. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, C(18)H₃, J = 6.9 Гц); 1.29-1.40 (м, 12H, C(12,13,14,15,16,17)H₂); 1.50-1.55 (м, 1H, C(11)H₂); 2.13-2.18 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, J = 8.9 Гц, J = 4.4 Гц); 3.70 (д, 1H, C(7)H, J = 5 Гц); 4.00 (с, 1H, C(10)H); 5.25 (д, 1H, C(5)H, J = 12.3 Гц); 5.51 (дд, 1H, C(9)H, J = 9.8 Гц, J = 4.1 Гц); 5.79 (дд, 1H, C(4)H, J = 12.3 Гц, J = 6.9 Гц); 5.87 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 7.0 Гц); 5.93-5.97 (м, 1H, C(2)H); 6.16 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.8 Гц, J = 5.5 Гц, J = 1.7 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(18)); 22.7 (С(17)); 23.3 (С(12)); 29.4 (С(16)); 29.7 (С(15)); 30.5 (С(13)); 31.9 (С(14)); 34.8 (С(11)); 44.9 (С(1)); 47.8 (С(6)); 70.0 (С(7)); 70.8 (С(10)); 121.5 (С(9)); 123.8 (С(4)); 126.2 (С(3)); 128.0 (С(8)); 129.7 (С(2)); 136.5 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3400, 3020, 2950, 2871, 1721, 1430, 1258, 1030.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{18}H_{28}O_2$ [M + H]⁺ 277.21674, найдено 277.21672.

1-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (15е),



 R_f = 0.55 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 71.93; H, 8.86. C₁₉H₂₈O₂Si. Вычислено %: C, 72.10; H, 8.92.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 (с, 9H, SiMe₃); 1.46-1.64 (м, 5H, C(11,12,13)H₂); 1.85-1.88 (м, 1H, C(11)H₂); 2.32 (т, 2H, C(14)H₂, $J = 6.2 \Gamma \mu$); 3.29 (дд, 1H, C(6)H, $J = 6.3 \Gamma \mu$, $J = 2.3 \Gamma \mu$); 4.07 (д, 1H, C(7)H, $J = 4.9 \Gamma \mu$); 4.15 (с, 1H, C(10)H); 5.36 (дд, 1H, C(9)H, $J = 10.0 \Gamma \mu$, $J = 1.3 \Gamma \mu$); 5.55-5.57 (м, 1H, C(3)H); 5.62-5.66 (м, 1H, C(5)H); 5.77-5.79 (м, 2H, C(2,4)H); 6.14 (дд, 1H, C(8)H, $J = 10.0 \Gamma \mu$, $J = 5.2 \Gamma \mu$); Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 0.1 (Si(17)); 19.2 (C(14)); 21.8 (C(12)); 28.2 (C(13)); 37.8 (C(11)); 45.2 (C(1)); 47.9 (C(6)); 66.5 (C(7)); 70.0 (C(10)); 85.3 (C(16)); 107.2 (C(15)); 123.8 (C(2)); 124.9 (C(4)); 126.4 (C(8)); 130.2 (C(5)); 130.4 (C(9)); 134.8 (C(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3447, 3030, 2954, 2862, 2170, 1435, 1248, 1042.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{19}H_{28}O_2Si [M + H]^+ 317.1936$, найдено 317.1933.

6-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (16е),



 $R_f = 0.35$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 71.93; H, 8.86. C₁₉H₂₈O₂Si. Вычислено %: C, 72.10; H, 8.92.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.16 (с, 9H, SiMe₃); 1.47-1.62 (м, 5H, C(11,12,13)H₂); 2.14-2.18 (м, 1H, C(11)H₂); 2.30 (т, 2H, C(14)H₂, J = 7.0 Гц); 3.29 (дд, 1H, C(1)H, J = 8.9Гц, J = 4.4 Гц); 3.71 (с, 1H, C(7)H); 4.02 (с, 1H, C(10)H); 5.26 (д, 1H, C(5)H, J = 12.3Гц); 5.50-5.53 (м, 1H, C(9)H); 5.80 (дд, 1H, C(4)H, J = 12.3 Гц, J = 7.0 Гц); 5.87 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 7.0 Гц); 5.94-5.98 (м, 1H, C(2)H); 6.17 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.9 Гц, J = 5.5 Гц, J = 1.7 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 0.2 (Si(17)); 19.6 (C(14)); 22.1 (C(12)); 28.8 (C(13)); 33.8 (C(11)); 44.8 (C(1)); 47.9 (C(6)); 70.0 (C(7)); 70.8 (C(10)); 84.8 (C(16)); 107.5 (C(15)); 121.4 (C(9)); 123.9 (C(4)); 126.2 (C(3)); 128.0 (C(8)); 129.8 (C(2)); 136.1 (C(5)).

ИК спектр v/см⁻¹: 3440, 3030, 2954, 2857, 2173, 1440, 1251, 1042.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{19}H_{28}O_2Si [M + H]^+ 317.1936$, найдено 317.1934.



 $R_f = 0.55$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 79.64; H, 6.27; D, 0.83. C₁₆H₁₅DO₂. Вычислено %: C, 79.45; H+D, 7.04.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.47 (д, 1Н, С(6)Н, *J* = 6.0 Гц); 5.46 (д, 1Н, С(7)Н, *J* = 5.1 Гц); 5.88-5.93 (м, 2Н, С(2,3)Н); 5.95-6.00 (м, 2Н, С(4,5)Н); 6.16 (д, 1Н, С(9)Н, *J* = 10.2 Гц); 6.50 (дд, 1Н, С(8)Н, *J* = 10.2 Гц, *J* = 5.2 Гц); 7.34-7.38 (м, 1Н, С(14)Н); 7.41-7.54 (м, 4Н, С(12,13,15,16)Н);

Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 45.6 (C(6)); 51.8 (C(1)); 66.6 (C(7)); 70.2 (т, (C(10)), $J_{CD} = 23.0 \ \Gamma$ ц); 124.1 (C(3)); 124.8 (C(4)); 125.1 (C(8)); 127.3 (C(14)); 127.8 (C(13,15)); 128.8 (C(12,16)); 130.7 (C(5)); 131.4 (C(9)); 135.0 (C(2)); 145.1 (C(11)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3468, 3012, 2919, 1601, 1492, 1443, 1390.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{16}H_{15}DO_2$ [M + H]⁺ 242.1290, найдено 242.1288.

1-(4-Метилфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23а),



 $R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. 129-130°С (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 80.14; Н, 7.08. С₁₇H₁₈O₂. Вычислено %: С, 80.28; Н, 7.13.

Спетр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 2.40 (с, 3H, C(17)H₃); 3.42 (дд, 1H, C(6)H, J = 6.7 Гц, J = 2.6 Гц); 4.07 (д, 1H, C(7)H, J = 5.4 Гц); 4.23 (с, 1H, C(10)H); 5.76 (дд, 1H, C(9)H, J = 10.2 Гц, J = 1.7 Гц); 5.78-5.86 (м, 2H, C(2,5)H); 5.87-5.92 (м, 2H, C(3,4)H); 6.51 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.2 Гц, J = 5.4 Гц); 7.21-7.34 (м, 4H, C(12,16,13,15)H); Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 21.0 (C(17)); 47.0 (C(6)); 51.5 (C(1)); 65.3 (C(7)); 72.9 (C(10)); 123.6 (C(4)); 124.8 (C(3)); 125.8 (C(9)); 127.83 (C(13,15)); 129.8 (C(12,16)); 130.1 (C(8)); 131.2 (C(2)); 134.3 (C(5)); 137.5 (C(14)); 141.5 (C(11)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3446, 3343, 3022, 2918, 1717, 1511, 1413, 1250. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₇H₁₈O₂ [M + H]⁺ 255.1384, найдено 255.1381.

1-(м-Толил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23b),



 $R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 80.14; H, 7.08. C₁₇H₁₈O₂. Вычислено %: C, 80.28; H, 7.13.

Спектр ЯМР ¹H ¹H, δ , м.д.: 2.42 (c, 3H, C(17)H₃); 3.42 (дд, 1H, C(6)H, $J = 6.3 \Gamma \mu$, $J = 2.1 \Gamma \mu$); 4.07 (д, 1H, C(7)H, $J = 4.1 \Gamma \mu$); 4.25 (c, 1H, C(10)H); 5.77 (дд, 1H, C(9)H, $J = 10.2 \Gamma \mu$, $J = 1.7 \Gamma \mu$); 5.80-5.87 (м, 2H, C(2,5)H); 5.88-5.91 (м, 2H, C(3,4)H); 6.52 (дд, 1H, C(8)H, $J = 10.1 \Gamma \mu$, $J = 5.4 \Gamma \mu$); 7.18 (д, 1H, C(16)H $J = 7.5 \Gamma \mu$,); 7.20-7.23 (м, 2H, C(12,14)H); 7.35 (τ , $J = 7.9 \Gamma \mu$, 1H, C(15)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.59 (С(17)); 47.01 (С(6)); 51.77 (С(1)); 65.34 (С(7)); 72.94 (С(10)); 123.62 (С(4)); 124.75 (С(3)); 124.97 (С(12)); 125.64 (С(9)); 128.50 (С(16)); 128.60 (С(14)); 129.04 (С(15)); 130.25 (С(8)); 131.18 (С(2)); 134.20 (С(5)); 138.93 (С(13)); 144.48 (С(11)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3446, 3343, 3022, 2918, 1717, 1511, 1413, 1250.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{17}H_{18}O_2$ $[M + H]^+$ 255.1384, найдено 255.1380.

1-(4-Бромфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23d),



 $R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. = 169-170 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 60.08; H, 4.66. C₁₆H₁₅BrO₂. Вычислено %: C, 60.21; H, 4.74. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.40 (д, 1H, C(6)H, J = 4.6 Гц); 4.07 (дд, 1H, C(7)H, J = 9.6Гц, J = 5.3 Гц); 4.23 (с, 1H, C(10)H); 5.68-5.84 (м, 3H, C(9,2,5)H); 5.84-5.94 (м, 2H, C(3,4)H); 6.52 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.1 Гц, J = 5.4 Гц); 7.30 (д, 2H, C(12,16)H, J =8.5 Гц); 7.58 (д, 2H, C(13,15)H, J = 8.4 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 47.2 (С(6)); 51.7 (С(1)); 65.2 (С(7)); 72.8 (С(10)); 121.7 (С(14)); 123.6 (С(4)); 125.2 (С(3)); 125.3 (С(9)); 129.8 (С(12,16)); 130.5 (С(8)); 131.3 (С(2)); 132.1 (С(13,15)); 133.4 (С(5)); 144.0 (С(11));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3459, 3020, 2926, 1718, 1611, 1501, 1220.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₁₅BrO₂ [M + H]⁺ 319.0333, найдено 319.0330.

1-(3-Хлорфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23е),



 $R_f = 0.46$ белые кристаллы, т.пл. = 150-151 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 69.80; H, 5.44. C₁₆H₁₅ClO₂. Вычислено %: C, 69.95; H, 5.50.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.39 (дд, 1Н, C(7)H, J = 6.2 Гц, J = 1.7 Гц); 4.06 (дд, 1Н, C(7)H, J = 10.1 Гц, J = 5.4 Гц); 4.24 (с, 1Н, C(10)H); 5.73 (дд, 1Н, C(9)H, J = 10.2 Гц, J = 1.7 Гц); 5.76-5.82 (м, 2H, C(2,5)H); 5.86-5.92 (м, 2H, C(3,4)H); 6.51 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.1 Гц, J = 5.4 Гц); 7.28-7.31 (м, 1H, C(15)H); 7.32-7.35 (м, 1H, C(14)H); 7.37-7.40 (м, 2H, C(12,16)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 47.3 (C(6)); 51.9 (C(1)); 65.2 (C(7)); 72.7 (C(10)); 123.6 (C(4)); 125.2 (C(3)); 125.3 (C(9)); 126.2 (C(15)); 127.8 (C(14)); 128.3 (C(16)); 130.2 (C(12)); 130.5 (C(8)); 131.2 (C(2)); 133.3 (C(5)); 135.0 (C(13)); 147.2 (C(11)); ИК спектр, v/см⁻¹: 3453, 3315, 3058, 2924, 1568, 1466, 1378.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{16}H_{15}ClO_2$ $[M + H]^+$ 275.0838, найдено 275.0836.



 $R_f = 0.61$ белые кристаллы, т.пл. = 151-152°С (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 74.24; H, 5.75. C₁₆H₁₅FO₂. Вычислено %: C, 74.40; H, 5.85.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.40 (д, 1H, C(6)H, J = 4.6 Гц); 3.98-4.09 (м, 1H, C(7)H); 4.22 (с, 1H, C(10)H); 5.73 (д, 1H, C(9)H, J = 10.2 Гц); 5.76-5.84 (м, 2H, C(2,5)H); 5.85-5.93 (м, 2H, C(3,4)H); 6.51 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.1 Гц, J = 5.4 Гц); 7.14 (т, 2H, C(12,16)H, J = 8.5 Гц); 7.39 (дд, 2H, C(13,15)H, J = 8.6 Гц, J = 5.4 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 47.1 (С(6)); 51.5 (С(1)); 65.2 (С(7)); 72.9 (С(10)); 115.8 (С(12)); 116.0 (С(16)); 123.6 (С(4)); 125.0 (С(3)); 125.6 (С(9)); 129.6 (С(13)); 129.7 (С(15)); 130.4 (С(8)); 131.3 (С(2)); 133.8 (С(5)); 140.6 (С(11)); 162.0 (д, (С(14)), *J* = 245 Гц);

ИК спектр, v/см⁻¹: 3467, 3023, 2925, 1721, 1605, 1509, 1225.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₁₅FO₂ [M + H]⁺ 259.1134, найдено 259.1130.

1-Циклопропилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23g),



 $R_f = 0.36$ белые кристаллы, т.пл. = 89-90°С (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 76.32; H, 7.81. C₁₃H₁₆O₂. Вычислено %: С, 76.44; H, 7.90.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.40-0.79 (м, 4Н, С(12,13)Н₂); 1.02-1.23 (м, 1Н, С(11)Н); 3.36 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 6.0 Гц, *J* = 2.7 Гц); 3.97 (дд, 1Н, С(7)Н, *J* = 10.1 Гц, *J* = 5.2 Гц); 4.18 (с, 1Н, С(10)Н); 5.00 (д, 1Н, С(9)Н, *J* = 10.0 Гц); 5.61 (д, 1Н, С(3)Н, *J* = 10.9 Гц); 5.67-5.87 (м, 3Н, С(2,4,5)Н); 6.25 (дд, 1Н, С(8)Н, *J* = 10.2 Гц, *J* = 5.2 Гц); Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: -1.8 (С(12)); 2.4 (С(13)); 18.5 (С(11)); 44.6 (С(1)); 47.0 (С(6)); 66.3 (С(7)); 73.9 (С(10)); 122.8 (С(9)); 123.6 (С(4)); 124.6 (С(2)); 130.6 (С(8)); 131.0 (С(5)); 133.6 (С(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3435, 3021, 2896, 1608, 1429, 1252, 1044.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{13}H_{16}O_2$ [M + H]⁺ 205.1228, найдено 205.1225.

6-Циклопропилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (24g),



 R_f = 0.45 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 76.32; H, 7.81. C₁₃H₁₆O₂.

Вычислено %: С, 76.44; Н, 7.90.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.33-0.39 (м, 1Н, C(12)H₂); 0.47-0.71 (м, 3Н, C(12,13)H₂); 1.66-1.73 (м, 1Н, C(11)H); 3.19-3.21 (м, 1Н, C(1)H); 3.81 (т, 1Н, C(7)H, J = 6.6 Гц); 3.96 (т, 1Н, C(10)H, J = 5.2 Гц); 4.79 (д, 1Н, C(9)H, J = 12.5 Гц); 5.51 (дд, 1Н, C(3)H, J = 9.8 Гц, J = 4.4 Гц); 5.81-5.88 (м, 2H, C(4,5)H); 5.98 (т, 1H, C(2)H, J = 9.9Гц); 6.18 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.7 Гц, J = 5.5 Гц, J = 1.6 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: -0.08 (С(12)); 0.32 (С(13)); 14.56 (С(11)); 44.91 (С(1)); 46.64 (С(6)); 69.82 (С(7)); 73.99 (С(10)); 121.52 (С(9)); 125.13 (С(4)); 126.15 (С(5)); 127.79 (С(8)); 130.38 (С(2)); 130.54 (С(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3437, 3029, 2919, 1623, 1415, 1260, 1022.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{13}H_{16}O_2$ [M + H]⁺ 205.1228, найдено 205.1224.

1-Циклопентилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (23h),



 R_f = 0.43 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 77.40; H, 8.62. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено %: C, 77.55; H, 8.68. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.21-1.45 (м, 2H, C(12,15)H₂); 1.54-1.85 (м, 5H, C(12,13,14)H₂); 1.85-1.95 (м, 1H, C(15)H₂); 2.36-2.49 (м, 1H, C(11)H); 3.30 (с, 1H, C(6)H); 4.08 (д, 2H, C(7,10)H, J = 11.6 Гц); 5.55 (дд, 1H, C(9)H, J = 10.3 Гц, J = 1.0 Гц); 5.60-5.64 (м, 2H, C(3,5)H); 5.78-5.87 (м, 2H,); 6.14 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.1 Гц, J = 5.3 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 26.08 (С(14)); 26.1 (С(13)); 27.2 (С(12,15)); 44.3 (С(11)); 47.6 (С(1)); 48.1 (С(6)); 66.5 (С(7)); 71.8 (С(10)); 123.8 (С(4)); 125.7 (С(2)); 126.3 (С(8)); 129.5 (С(9)); 130.4 (С(3)); 131 (С(5)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3359, 3027, 2951, 2867, 1650, 1452, 1247.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{15}H_{20}O_2$ [M + H]⁺ 233.1541, найдено 233.1537.

6-Циклопентилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (24h),



 $R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 77.40; H, 8.62. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено %: C, 77.55; H, 8.68.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.19-1.33 (м, 1Н, C(15)H₂); 1.79-1.51 (м, 6Н, C(12,13,14,15)H₂); 1.86-2.00 (м, 1Н, C(12)H₂); 2.75-2.86 (м, 1Н, C(11)H); 3.29 (дд, 1Н, C(1)H, J = 8.9 Гц, J = 4.5 Гц); 3.84 (т, 1Н, C(7)H, J = 6.6 Гц); 3.95 (д, 1Н, C(10)H, J = 4.4 Гц); 5.34-5.43 (м, 1Н, C(3)H); 5.51 (дд, 1Н, C(9)H, J = 9.8 Гц, J = 4.5 Гц); 5.86-5.91 (м, 2H, C(4,5)H); 5.95-5.99 (м, 1H, C(2)H); 6.18 (ддд, 1H, C(8)H, J = 9.8 Гц, J = 5.6 Гц, J = 1.8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 25.6 (С(13)); 26.0 (С(14)); 26.1 (С(12)); 26.7 (С(15)); 41.1 (С(11)); 45.3 (С(1)); 49.5 (С(6)); 68.7 (С(7)); 72.5 (С(10)); 121.3 (С(9)); 125.1 (С(4)); 126.4 (С(5)); 128.0 (С(8)); 129.9 (С(2)); 132.0 (С(3)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3436, 3026, 2953, 2867, 1651, 1452, 1260.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{15}H_{20}O_2$ [M + H]⁺ 233.1541, найдено 233.1539.



 R_f =0.46 белые кристаллы, т.пл. = 132-133 °C (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 77.83; H, 8.96. C₁₆H₂₂O₂. Вычислено %: C, 78.01; H, 9.00.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.08-1.49 (м, 5H, C(12,13,14,15,16)H₂); 1.58-2.02 (м, 6H, C(11)H, C(12,13,14,15,16)H₂); 3.25 (д, 1H, C(6)H, J = 4.3 Гц,); 4.11 (с, 1H, C(7)H); 4.20 (с, 1H, C(10)H); 5.57-5.71 (м, 3H, C(3,5,9)H); 5.73-5.83 (м, 2H, C(2,4)H); 6.19 (дд, 1H, C(8)H, J = 10.2 Гц, J = 5.5 Гц); Спектр ЯМР ¹³C δ , м.д.: 26.5 (C(14)); 26.8 (C(13)); 26.98 (C(15)); 27.0 (C(12)); 27.6 (C(16)); 44.3 (C(11)); 47.7 (C(1)); 48.2 (C(6)); 66.3 (C(7)); 70.6 (C(10)); 123.9 (C(4));

124.8 (C(2)); 126.5 (C(8)); 128.2 (C(9)); 130.4 (C(3)); 133.1 (C(5));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3441, 3030, 2925, 2852, 1619, 1448, 1027.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{16}H_{22}O_2$ $[M + H]^+$ 247.1697, найдено 247.1694.

6-Циклогексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (24i),



 $R_f = 0.58$ белые кристаллы, т.пл. = 152-153°С (SiO₂, петролейный эфир → петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.83; Н, 8.96. С₁₆H₂₂O₂. Вычислено %: С, 78.01; Н, 9.00.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.94-1.08 (м, 1Н, C(14)H₂); 1.10-1.24 (м, 1Н, C(13)H₂); 1.24-1.47 (м, 4H, C(12,13,14,15)H₂); 1.66-1.84 (м, 2H, C(12,15)H₂); 1.87 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 11.4 \Gamma$ ц); 2.03-2.11 (м, 1H, C(16)H₂); 2.19 (т, 1H, C(11)H, $J = 11.0 \Gamma$ ц); 3.24-3.33 (м, 1H, C(1)H); 3.93 (д, 1H, C(7)H, $J = 5.9 \Gamma$ ц); 4.18 (с, 1H, C(10)H); 5.43 (д, 1H, C(3)H, $J = 12.5 \Gamma$ ц); 5.46-5.52 (м, 1H, C(9)H); 5.81 (дд, 1H, C(4)H, J = 12.4 Гц, *J* = 6.8 Гц); 5.88 (дд, 1Н, С(5)Н, *J* = 10.5 Гц, *J* = 7.0 Гц); 6.12-6.20 (м, 1Н, С(2)Н), 5.94 (т, 1Н, С(8)Н, *J* = 9.8 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 26.7 (С(14)); 26.9 (С(13)); 26.9 (С(15)); 27.0 (С(12)); 27.1 (С(16)); 39.1 (С(11)); 45.1 (С(1)); 49.8 (С(6)); 67.1 (С(7)); 70.2 (С(10)); 120.8 (С(9)); 124.3 (С(4)); 126.5 (С(5)); 128.1 (С(8)); 129.7 (С(2)); 132.7 (С(3));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3408, 3026, 2926, 2852, 1722, 1446, 1029.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{16}H_{22}O_2$ $[M + H]^+$ 247.1697, найдено 247.1695.

3.6 Окисление 7-(ω-гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов *м*хлорнадбензойной кислотой

В стеклянный реактор перемешивании загружали 7-(ωпри гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **7h-j** (2 mmol) и 46 мл хлороформа. Смесь охладили до 0 °С и добавили *м*-хлонадбензойную кислоту (2.8 ммоль). Реакционная масса перемешивалась 3 ч при 0 °С, 3 часа при 40 °С и 12 ч при комнатной температуре. Затем добавили гидрокарбонат натрия (4 ммоль) и перемешивали 1 ч при 0 °C. Далее реакционную смесь промывали 1М раствором гидроксида натрия (23 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (2 × 10 мл). Водный слой экстрагировали дихлорметаном (3 × 15 мл) и объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, фильтровали и концентрировали. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 1/1).

4-Оксатрицикло[6.4.1.0^{1,5}]тридека-6,9,11-триен-13-ол (19h),



 $R_f = 0.66$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: C, 75.57; H, 7.32. C₁₂H₁₄O₂.Вычислено %: C, 75.76; H,
Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.13-2.20 (м, 1H, C(2)H₂); 2.63-2.66 (м, 1H, C(2)H₂); 3.38 (т, 1H, C(8)H, J = 6.8 Гц); 3.86-3.95 (м, 3H, C(5,13)H, C(3)H₂); 4.12-4.17 (м, 1H, C(3)H₂); 5.41-5.45 (м, 1H, C(12)H); 5.75-5.78 (м, 2H, C(10,11)H); 5.83-5.92 (м, 2H, C(7,9)H); 6.16 (ддд, 1H, C(6)H, J = 9.8 Гц, J = 4.6 Гц, J = 1.7 Гц); Спектр ЯМР ¹³C δ , м.д.: 38.5 (C(2)); 45.5 (C(8)); 50.6 (C(1)); 68.4 (C(3)); 71.0 (C(13)); 78.3 (C(5)); 122.5 (C(6)); 124.3 (C(11)); 124.7 (C(10)); 128.8 (C(7)); 129.4 (C(9)); 135.1 (C(12)); ИК спектр, v/см⁻¹: 3493, 3025, 2967, 2853, 1608, 1440, 1391, 1259.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{12}H_{14}O_2$ [M + H]⁺ 191.1071, найдено 191.1068.

5-Оксатрицикло[7.4.1.0^{1,6}]тетрадека-7,10,12-триен-14-ол (19i),



 $R_f = 0.63$ белые кристаллы, т.пл. = 80-81 °C (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: C, 76.23; H, 7.68. C₁₃H₁₆O₂. Вычислено %: C, 76.44; H, 7.90.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.53-1.57 (м, 1Н, C(3)H₂); 1.87-1.94 (м, 1Н, C(2)H₂); 2.13-2.17 (м, 1Н, C(2)H₂); 2.36-2.46 (м, 1Н, C(3)H₂); 3.29 (дд, 1Н, C(9)H, J = 9.1 Гц, J = 4.4 Гц); 3.54 (ддд, 1Н, C(4)H₂, J = 12.9 Гц, J = 11.5 Гц, J = 2.9 Гц); 3.66-3.68 (м, 1Н, C(6)H); 3.91 (д, 1Н, C(14)H, J = 10.7 Гц); 4.03-4.06 (м, 1Н, C(4)H₂); 5.09 (д, 1Н, C(13)H, J = 12.4 Гц); 5.66 (дд, 1Н, C(8)H, J = 9.7 Гц, J = 4.3 Гц); 5.69-5.73 (м, 1Н, C(12)H); 5.82 (дд, 1Н, C(11)H, J = 10.7 Гц, J = 7.1 Гц); 6.00 (т, 1Н, C(10)H, J = 10.0 Гц,); 6.08 (ддд, 1Н, C(7)H, J = 9.8 Гц, J = 5.6 Гц, J = 1.9 Гц).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 22.5 (С(3)); 35.6 (С(2)); 42.0 (С(1)); 46.3 (С(9)); 68.2 (С(4)); 74.9 (С(6)); 75.4 (С(14)); 123.4 (С(8)); 124.3 (С(12)); 124.7 (С(11)); 125.5 (С(7)); 130.9 (С(10)); 137.4 (С(13)).

ИК спектр v/см⁻¹: 3495, 3028, 2963, 2850, 1608, 1440, 1395, 1259.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{13}H_{16}O_2$ [M + H]⁺ 205.1228, найдено 205.1223.

7.42.



 R_f = 0.61 белые кристаллы, т.пл. = 56-57 [°]C (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: C, 76.84; H, 8.22. C₁₄H₁₈O₂. Вычислено %: C, 77.03; H, 8.31.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.71-1.83 (м, 4H, C(2,3,4)H₂); 1.88-1.92 (м, 1H, C(3)H₂); 2.34-2.39 (м, 1H, C(2)H₂); 3.38-3.44 (м, 2H, C(5)H₂, C(10)H); 3.57 (д, 1H, C(15)H, *J* = 8.9 Гц); 3.67 (д, 1H, C(7)H, *J* = 5.6 Гц,); 4.16 (дд, 1H, C(5)H₂, *J* = 13.0 Гц, *J* = 3.5 Гц); 5.46 (д, 1H, C(14)H, *J* = 12.2 Гц); 5.57 (дд, 1H, C(9)H, *J* = 9.8 Гц, *J* = 4.7 Гц); 5.68 (дд, 1H, C(13)H, *J* = 12.2 Гц, *J* = 7.0 Гц); 5.82 (дд, 1H, C(12)H, *J* = 10.8 Гц, *J* = 7.0 Гц); 5.93 (т, 1H, C(11)H, *J* = 8.2 Гц); 6.01-6.04 (м, 1H, C(8)H);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 22.0 (С(3)); 34.1 (С(4)); 36.6 (С(2)); 45.0 (С(10)); 48.1 (С(1)); 72.2 (С(15)); 75.5 (С(5)); 79.5 (С(7)); 121.1 (С(13)); 123.2 (С(9)); 125.2 (С(8)); 125.6 (С(12)); 130.2 (С(11)); 135.1 (С(14)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3494, 3027, 2960, 2849, 1608, 1440, 1397, 1260.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₄H₁₈O₂ [M + H]⁺ 219.1384, найдено 219.1379.

2-Оксотрицикло[5.5.2.1^{7,12}]пентадека-8,10,13-триен-15-ол (20j),



 $R_f = 0.63$ белые кристаллы, т.пл. = 59-60 °C (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: C,76.84; H,8.22. C₁₄H₁₈O₂. Вычислено %: C, 77.03; H, 8.31.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.37 (тд, 1Н, C(6)H₂, J = 12.5 Гц, J = 2.5 Гц); 1.47-1.65 (м, 2H, C(4,5)H₂); 1.82-1.89 (м, 1H, C(6)H₂); 1.92-1.98 (м, 2H, C(4,5)H₂); 3.22-3.23 (м, 1H, C(12)H); 3.39-3.43 (м, 1H, C(3)H₂); 3.74 (ддд, 1H, C(3)H₂, J = 11.4 Гц, J = 9.0 Гц, J = 2.5 Гц); 3.84 (д, 1H, C(1)H, J = 5.1 Гц); 3.90 (д, 1H, C(15)H, J = 10.1 Гц); 5.41 (дд, 1H, C(14)H, J = 10.1 Гц, J = 1.4 Гц); 5.52-5.58 (м, 1H, C(11)H); 5.59-5.65

(м, 1Н, С(9)Н); 5.77-5.81 (м, 2Н, С(8,11)Н); 6.20 (дд, 1Н, С(13)Н, *J* = 10.1 Гц, *J* = 5.3 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 18.4 (C(5)); 28.7 (C(4)); 38.0 (C(6)); 45.7 (C(12)); 45.8 (C(7)); 65.3 (C(3)); 69.9 (C(15)); 72.4 (C(1)); 122.0 (C(13)); 124.2 (C(10)); 125.3 (C(8)); 130.6 (C(11)); 132.5 (C(14)); 136.5 (C(9)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3455, 3020, 2954, 2843, 1608, 1440, 1391, 1260.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{14}H_{18}O_2$ [M + H]⁺ 219.1384, found 219.1380.

3.7 Методика окисления бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов реактивом Саретта

Суспензию CrO₃·2Py (4.3 г) в дихлорметане (71.7 мл) охладили до 0 °С. К суспензии при энергичном перемешивании добавили раствор бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **15а,b,d,е** или **16b,d** (1.5 ммоль) в дихлорметане (1.4 мл). Реакционная смесь перемешивалась 1 ч при 0-20 °С. Затем реакционную массу отфильтровали. Фильтрат промыли насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, сушили над MgSO₄ и концентрировали. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 10/1).

1-Фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (21а),



 $R_f = 0.47$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 81.08; H, 4.98. C₁₆H₁₂O₂. Вычислено %: C, 81.34; H, 5.12.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 4.42 (д, 1Н, С(6)Н, *J* = 7.6 Гц,); 5.70 (дд, 1Н, С(5)Н, *J* = 10.9 Гц, *J* = 7.6 Гц); 6.15 (д, 1Н, С(2)Н, *J* = 11.2 Гц); 6.22 (дд, 1Н, С(4)Н, *J* = 10.9

Гц, J = 7.9 Гц); 6.29 (дд, 1H, C(3)H, J = 11.1 Гц, J = 7.8 Гц); 6.84 (д, 1H, C(9)H, J = 10.1 Гц); 7.10 (д, 1H, C(8)H, J = 10.2 Гц,); 7.28-7.46 (м, 5H, C(12,13,14,15,16)H); Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 61.2 (C(1)); 69.6 (C(6)); 125.0 (C(4)); 126.1 (C(5)); 126.9 (C(3)); 128.2 (C(12,16)); 128.3 (C(14)); 128.5 (C(13,15)); 130.7 (C(2)); 131.0 (C(8)); 138.9 (C(11)); 146.8 (C(9)); 192.6 (C(7)); 196.7 (C(10)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3026, 3015, 2930, 1671, 1492, 1443.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₁₂O₂ [M + H]⁺ 237.0915, найдено 237.0914.

1-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (21b),



 R_f = 0.50 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 77.57; H, 7.33. C₁₄H₁₆O₂. Вычислено %: C, 77.75; H, 7.46.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(14)H₃, J = 6.9 Гц); 1.09-1.16 (м, 2H, C(12)H₂); 1.29-1.39 (м, 2H, C(13)H₂); 1.63-1.68 (м, 1H, C(11)H₂); 2.37-2.44 (м, 1H, C(11)H₂); 4.32 (д, 1H, C(6)H, J = 7.3 Гц); 5.52-5.56 (м, 1H, C(5)H); 5.63 (д, 1H, C(3)H, J = 10.5 Гц); 6.06-6.17 (м, 2H, C(2,4)H); 6.57 (д, 1H, C(8)H, J = 10.5 Гц); 6.74 (д, 1H, C(9)H, J = 10.0 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 13.8 (С(14)); 23.1 (С(13)); 26.7 (С(12)); 35.7 (С(11)); 56.1 (С(1)); 70.3 (С(6)); 124.7 (С(2)); 125.8 (С(5)); 126.1 (С(4)); 130.0 (С(8)); 132.1 (С(3)); 148.5 (С(9)); 193.3 (С(7)); 198.6 (С(10)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3025, 2952, 2864, 1725, 1693, 1421, 1249, 1025.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₄H₁₆O₂ [M + H]⁺ 217.1228, найдено 217.1225.



 R_f = 0.45 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 79.19; H, 8.63. C₁₈H₂₄O₂. Вычислено %: C, 79.37; H, 8.88.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(18)H₃, J = 6.9 Гц); 1.10-1.16 (м, 2H, C(12)H₂); 1.26-1.32 (м, 10H, C(13,14,15,16,17)H₂); 1.62-1.68 (м, 1H, C(11)H₂); 2.36-2.42 (м, 1H, C(11)H₂); 4.32 (д, 1H, C(6)H, J = 7.3 Гц); 5.52-5.56 (м, 1H, C(5)H); 5.61 (д, 1H, C(3)H, J = 10.6 Гц); 6.05-6.12 (м, 2H, C(2,4)H); 6.56 (д, 1H, C(8)H, J = 10.1 Гц); 6.72 (д, 1H, C(9)H, J = 10.1 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(18)); 22.6 (С(17)); 24.5 (С(12)); 29.2 (С(14)); 29.3 (С(13)); 30.0 (С(15)); 31.8 (С(16)); 35.9 (С(11)); 56.1 (С(1)); 70.2 (С(6)); 124.7 (С(2)); 125.8 (С(5)); 126.1 (С(4)); 130.0 (С(8)); 132.2 (С(3)); 148.5 (С(9)); 193.3 (С(7)); 198.6 (С(10)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3025, 2960, 2861, 1728, 1693, 1425, 1249, 1026.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₈H₂₄O₂ [M + H]⁺ 273.1854, найдено 273.1850.

1-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (21е),



 $R_f = 0.51$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 72.91; H, 7.49. C₁₉H₂₄O₂Si. Вычислено %: C, 73.03; H, 7.74. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.15 (с, 9Н, SiMe₃); 1.21-1.35 (м, 2Н, C(12)H₂); 1.46-1.62 (м, 2Н, C(13)H₂); 1.65-1.73 (м, 1Н, C(11)H₂); 2.16-2.29 (м, 2Н, C(14)H₂); 2.35-2.42 (м, 1Н, C(11)H₂); 4.31 (д, 1Н, C(6)H, *J* = 7.2 Гц); 5.52-5.56 (м, 1Н, C(5)H); 5.59-5.62 (м, 1Н, C(3)H); 6.05-6.12 (м, 2Н, C(2,4)H); 6.56 (д, 1Н, C(8)H, *J* = 10.1 Гц); 6.73 (д, 1H, C(9)H, *J* = 10.1 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 0.1 (SiMe₃); 19.5 (C(14)); 23.5 (C(12)); 28.6 (C(13)); 35.2 (C(11)); 56.0 (C(1)); 70.2 (C(6)); 85.0 (C(16)); 106.8 (C(15)); 124.7 (C(2)); 125.8 (C(5)); 126.2 (C(4)); 130.1 (C(8)); 131.9 (C(3)); 148.3 (C(9)); 193.1 (C(7)); 198.4 (C(10)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3030, 2954, 2862, 2173, 1694, 1430, 1249, 1040.

Масс-спектр (ESI) вычислено для $C_{19}H_{24}O_2Si [M + H]^+$ 313.1623, найдено 313.1622.

6-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (22b),



 $R_f = 0.33$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 77.47; H, 7.36. C₁₄H₁₆O₂. Вычислено %: C, 77.75; H, 7.46.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(14)H₃, J = 7.3 Гц); 1.16-1.31 (м, 2H, C(13)H₂); 1.36-1.44 (м, 2H, C(13)H₂); 2.05-2.11 (м, 1H, C(11)H₂); 2.14-2.20 (м, 1H, C(11)H₂); 3.97 (дд, 1H, C(1)H, J = 9.1 Гц, J = 4.9 Гц); 5.24 (д, 1H, C(5)H, J = 11.5 Гц); 6.01-6.06 (м, 2H, C(2,4)H); 6.15 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 7.5 Гц); 6.51 (д, 1H, C(8)H, J = 9.8 Гц); 6.82 (дд, 1H, C(9)H, J = 10.0 Гц, J = 5.0 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.0 (С(14)); 23.5 (С(13)); 27.3 (С(12)); 29.8 (С(11)); 51.7 (С(1)); 74.2 (С(6)); 123.8 (С(4)); 125.5 (С(2)); 127.2 (С(3)); 130.0 (С(8)); 131.8 (С(5)); 140.9 (С(9)); 194.4 (С(7)); 198.6 (С(10));

ИК спектр, v/см⁻¹: 3024, 2955, 2870, 1710, 1695, 1429, 1253, 1032.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₄H₁₆O₂ [M + H]⁺ 217.1228, найдено 217.1226

6-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (22d),



 R_f = 0.40 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 79.10; H, 8.79. C₁₈H₂₄O₂. Вычислено %: C, 79.37; H, 8.88.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(18)H₃, J = 7.0 Гц); 1.22-1.39 (м, 12H, C(12,13,14,15,16,17)H₂); 2.03-2.09 (м, 1H, C(11)H₂); 2.13-2.19 (м, 1H, C(11)H₂); 3.97 (дд, 1H, C(1)H, J = 9.1 Гц, J = 4.9 Гц); 5.23 (д, 1H, C(5)H, J = 11.5 Гц); 6.00-6.05 (м, 2H, C(2,4)H); 6.15 (дд, 1H, C(3)H, J = 10.7 Гц, J = 7.5 Гц); 6.50 (д, 1H, C(8)H, J = 9.7 Гц); 6.81 (дд, 1H, C(9)H, J = 10.1 Гц, J = 5.0 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.1 (С(18)); 22.7 (С(17)); 25.1 (С(12)); 29.3 (С(14)); 29.4 (С(13)); 30.0 (С(11)); 30.4 (С(15)); 31.9 (С(16)); 51.7 (С(1)); 74.2 (С(6)); 123.8 (С(4)); 125.5 (С(2)); 127.2 (С(3)); 130.0 (С(8)); 131.9 (С(5)); 140.9 (С(9)); 194.4 (С(7)); 198.6 (С(10)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3020, 2955, 2870, 1732, 1688, 1430, 1245, 1026.

Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₈H₂₄O₂ [M + H]⁺ 273.1854, найдено 273.1851.

3.8 Методика окисления бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена *м*-хлорнадбензойной кислотой

В стеклянный реактор при перемешивании загружали бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен **2b** (или бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **7а-с,f,** трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраен **4**) (2 mmol) и 46 мл дихлорметана. Смесь охладили до 0 °С и добавили *м*-хлонадбензойную кислоту (10.0 ммоль). Реакционная масса перемешивалась 3 ч при 0 °С и 12 ч при комнатной температуре. Затем добавили гидрокарбонат натрия (4 ммоль) и перемешивали 1 ч при 0 °С. Далее реакционную смесь промывали 1М раствором гидроксида натрия (23 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (2 × 10 мл). Водный слой экстрагировали дихлорметаном (3 × 15 мл) и объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, фильтровали и концентрировали. Остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 2/1).

8-Фенил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (анти) (25а),



 R_f = 0.60 пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 161-162 °С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: С, 75.42; Н, 5.50. С₁₆H₁₄O₃. Вычислено %: С, 75.57; Н, 5.55.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 3.15 (т, 1Н, С(13)Н, J = 4.0 Гц); 3.30-3.33 (м, 1Н, С(11)Н); 3.36 (дд, 1Н, С(4)Н, J = 6.0 Гц, J = 4.0 Гц); 3.45 (т, 1Н, С(10)Н, J = 2.4 Гц); 3.65 (дд, 1Н, С(2)Н, J = 6.6 Гц, J = 3.9 Гц); 3.69 (дд, 1Н, С(7)Н, J = 8.7 Гц, J = 2.6 Гц); 3.75-3.79 (м, 1Н, С(1)Н); 5.82 (дд, 1Н, С(6)Н, J = 12.4 Гц, J = 8.7 Гц); 6.17 (дд, 1Н, С(5)Н, J = 12.3 Гц; J = 6.1 Гц); 7.26-7.34 (м, 3Н, С(16-18)Н); 7.36-7.43 (м, 2Н, С(15,19)Н). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 31.02 (С(1)); 37.73 (С(7)); 50.55 (С(4)); 51.25 (С(11)); 52.39 (С(13)); 55.63 (С(10)); 57.42 (С(2)); 61.16 (С(8)); 128.16 (С(16-18)); 128.38 (С(15,19)); 129.03 (С(5)); 133.16 (С(6)); 139.02 (С(14)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3014, 2923, 2854, 1480, 1449, 1314, 1234, 974, 891.

8-Фенил-3,9,12-триоксапентацикло [5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (син) (26а),



 $R_f = 0.58$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 75.40; H, 5.49. C₁₆H₁₄O₃. Вычислено %: C, 75.57; H, 5.55. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.08 (т, 1Н, С(13)Н, *J* = 4.0 Гц); 3.16-3.20 (м, 1Н, С(11)Н); 3.35 (дд, 1Н, С(4)Н, *J* = 5.5 Гц, *J* = 3.9 Гц); 3.47-3.50 (м, 1Н, С(10)Н); 3.66 (дд, 1Н, C(2)H, *J* = 6.2 Гц, *J* = 4.0 Гц); 3.72-3.78 (м, 2Н, С(1,7)Н); 6.07 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 12.3 Гц, *J* = 8.4 Гц); 6.21 (дд, 1Н, С(5)Н, *J* = 12.3 Гц; *J* = 5.6 Гц); 7.27-7.35 (м, 5Н, C(15-19)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 31.05 (С(1)); 37.83 (С(7)); 49.20 (С(11)); 50.60 (С(4)); 53.05 (С(13)); 56.84 (С(2)); 58.93 (С(10)); 60.30 (С(8)); 127.42 (С(15,19)); 128.30 (С(16-18)); 129.25 (С(5));132.92 (С(6)); 138.69 (С(14)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3014, 2921, 2855, 1480, 1449, 1311, 1234, 976, 890.

9-Фенил-3,6,10-триоксапентацикло[6.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{9,11}]тридец-12-ен (27а),



 $R_f = 0.59$ игольчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 171-172 °С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: С, 75.38; H, 5.48. C₁₆H₁₄O₃. Вычислено %: С, 75.57; H, 5.55.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.04-3.08 (м, 2Н, С(5,11)Н); 3.25 (дд, 1Н, С(1)Н, *J* = 5.9 Гц, *J* = 4.0 Гц); 3.28 (т, 1Н, С(4)Н, *J* = 4.0 Гц); 3.39-3.41 (м, 1Н, С(7)Н); 3.66-3.70 (м, 1Н, С(8)Н); 3.81-3.85 (м, 1Н, С(2)Н); 6.26 (дд, 1Н, С(13)Н, *J* = 12.3 Гц, *J* = 8.6 Гц); 6.36 (дд, 1Н, С(12)Н, *J* = 12.3 Гц; *J* = 6.0 Гц); 7.26-7.45 (м, 5Н, С(15-19)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 34.01 (С(8)); 34.33 (С(2)); 50.41 (С(1)); 50.73 (С(4)); 51.53 (С(5)); 57.26 (С(7)); 58.21 (С(11)); 62.04 (С(9)); 127.65 (С(15,19)); 128.79 (С(16-18)); 130.89 (С(12)); 132.09 (С(13)); 138.12 (С(14)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3016, 2921, 2854, 1484, 1450, 1315, 1234, 971, 890.

8-Бутил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (анти) (25b),



 R_f = 0.50 прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 71.59; H, 7.71. C₁₄H₁₈O₃. Вычислено %: C, 71.77; H, 7.74. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.89 (т, 3Н, С(17)Н₃, *J* = 7.0 Гц); 1.17-1.44 (м, 5Н, С(14-16)Н₂); 1.80-1.87 (м, 1Н, С(14)Н₂); 2.95 (т, 1Н, С(13)Н, *J* = 4.0 Гц); 3.03 (т, 1Н, С(10)Н, *J* = 2.3 Гц); 3.07-3.11 (м, 1Н, С(11)Н); 3.25 (т, 1Н, С(4)Н, *J* = 4.5 Гц); 3.43 (дд, 1Н, С(7)Н, *J* = 7.8 Гц, *J* = 2.5 Гц); 3.53 (дд, 1Н, С(2)Н, *J* = 6.3 Гц; *J* = 3.9 Гц); 3.58-3.62 (м, 1Н, С(1)Н); 6.15-6.20 (м, 2Н, С(5,6)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 13.92 (С(17)); 22.69 (С(16)); 25.56 (С(15)); 30.78 (С(1)); 34.22 (С(14)); 36.30 (С(7)); 49.52 (С(11)); 50.52 (С(4)); 52.57 (С(13)); 56.94 (С(2)); 57.81 (С(10)); 59.56 (С(8)); 129.07 (С(5)); 133.19 (С(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3015, 2956, 2933, 2871, 1487, 1265, 1238, 963, 915.

8-Бутил-3,9,12-триоксапентацикло [5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (син) (26b),



 $R_f = 0.52$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 71.57; H, 7.70. C₁₄H₁₈O₃. Вычислено %: C, 71.77; H, 7.74.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.87 (т, 3H, C(17)H₃, J = 7.0 Гц); 1.12-1.18 (м, 1H, C(14)H₂); 1.22-1.33 (м, 4H, C(15,16)H₂); 1.73-1.79 (м, 1H, C(14)H₂); 2.92 (т, 1H, C(10)H, J = 2.5 Гц); 3.03 (т, 1H, C(13)H, J = 4.0 Гц); 3.18-3.22 (м, 1H, C(11)H); 3.24 (т, 1H, C(4)H, J = 4.6 Гц); 3.38 (д, 1H, C(7)H, J = 6.5 Гц); 3.51 (дд, 1H, C(2)H, J = 6.5 Гц; J = 3.9 Гц); 3.58-3.63 (м, 1H, C(1)H); 6.11-6.19 (м, 2H, C(5,6)H). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 13.92 (C(17)); 22.64 (C(16)); 25.26 (C(15)); 31.10 (C(1)); 34.42 (C(14)); 35.89 (C(7)); 50.31 (C(4)); 51.53 (C(11)); 52.05 (C(13)); 55.57 (C(10)); 57.35 (C(2)); 60.07 (C(8)); 128.79 (C(5)); 133.49 (C(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3015, 2950, 2934, 2870, 1482, 1265, 1236, 965, 915.

9-Бутил-3,6,10-триоксапентацикло[6.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{9,11}]тридец-12-ен (27b),



 $R_f = 0.55$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 71.62; H, 7.72. C₁₄H₁₈O₃. Вычислено %: C, 71.77; H, 7.74.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.92 (т, 3Н, C(17)H₃, J = 7.1 Гц); 1.20-1.49 (м, 5Н, C(14-16)H₂); 1.88-2.00 (м, 1Н, C(14)H₂); 2.81-2.85 (м, 1Н, C(7)H); 2.92-2.96 (м, 1Н, C(5)H); 3.15-3.21 (м, 1Н, C(4)H); 3.28 (дд, 1Н, C(1)H, J = 5.4 Гц, J = 3.1 Гц); 3.50 (д, 1Н, C(8)H, J = 8.6 Гц); 3.53-3.57 (м, 2Н, C(2,11)H); 6.11 (дд, 1Н, C(13)H, J =12.2 Гц; J = 8.8 Гц); 6.23 (дд, 1Н, C(12)H, J = 12.3 Гц; J = 5.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 13.94 (C(17)); 22.74 (C(16)); 25.20 (C(15)); 32.08 (C(2)); 33.87 (C(14)); 34.09 (C(8)); 50.02 (C(1)); 50.42 (C(4)); 51.73 (C(5)); 57.76 (C(7)); 58.30 (C(11)); 60.16 (C(9)); 130.47 (C(12)); 131.96 (C(13)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3019, 2950, 2936, 2874, 1480, 1267, 1231, 968, 919.

8-Гексил-3,9,12-триоксапентацикло [5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (*анти*) (25с),



 R_f = 0.58 прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 73.15; H, 8.41. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: C, 73.25; H, 8.45.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.88 (т, 3Н, С(19)Н₃, *J* = 7 Гц); 1.18-1.60 (м, 9Н, С(14-18)Н₂); 1.80-1.87 (м, 1Н, С(14)Н₂); 2.95 (т, 1Н, С(13)Н, *J* = 3.8 Гц); 3.02 (т, 1Н, С(10)Н, *J* = 2.5 Гц); 3.05-3.12 (м, 1Н, С(11)Н); 3.25 (т, 1Н, С(4)Н, *J* = 4.5 Гц); 3.42 (дд, 1Н, С(7)Н, *J* = 7.7 Гц; *J* = 2.2 Гц); 3.53 (дд, 1Н, С(2)Н, *J* = 6.2 Гц; *J* = 3.9 Гц); 3.58-3.62 (м, 1Н, С(1)Н); 6.13-6.22 (м, 2Н, С(5,6)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.05 (С(19)); 22.53 (С(18)); 23.38 (С(15)); 29.25 (С(16)); 30.77 (С(17)); 31.67 (С(1)); 34.51 (С(14)); 36.27 (С(7)); 49.53 (С(11)); 50.52 (С(4)); 52.57 (С(13)); 56.93 (С(2)); 57.83 (С(10)); 59.59 (С(8)); 129.07 (С(5)); 133.18 (С(6)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3011, 2955, 2931, 2877, 1484, 1260, 1232, 952, 913.

8-Гексил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (*син*) (26с),



 $R_f = 0.50$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 73.13; H, 8.40. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: C, 73.25; H, 8.45.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.87 (т, 3H, C(19)H₃, J = 6.9 Гц); 1.09-1.18 (м, 1H, C(14)H₂); 1.18-1.36 (м, 8H, C(15-18)H₂); 1.72-1.79 (м, 1H, C(14)H₂); 2.92 (т, 1H, C(10)H, J = 2.6 Гц); 3.03 (т, 1H, C(13)H, J = 4.0 Гц); 3.20 (дт, 1H, C(11)H, J = 4.6 Гц, J = 2.5 Гц); 3.24 (т, 1H, C(4)H, J = 4.8 Гц); 3.38 (д, 1H, C(7)H, J = 6.2 Гц); 3.51 (дд, 1H, C(2)H, J = 6.6 Гц, J = 4.0 Гц); 3.60 (дт, 1H, C(1)H, J = 6.0 Гц, J = 2.8 Гц), 6.11-6.18 (м, 2H, C(5,6)H).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.05 (С(19)); 22.52 (С(18)); 23.08 (С(15)); 29.20 (С(16)); 31.08 (С(17)); 31.67 (С(1)); 34.71 (С(14)); 35.87 (С(7)); 50.31 (С(4)); 51.54 (С(11)); 52.06 (С(13)); 55.60 (С(10)); 57.34 (С(2)); 60.13 (С(8)); 128.79 (С(5)); 133.48 (С(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3011, 2956, 2930, 2871, 1489, 1260, 1234, 952, 913.

9-Гексил-3,6,10-триоксапентацикло[6.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{9,11}]тридец-12-ен (27с),



 $R_f = 0.45$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 73.17; H, 8.42. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: C, 73.25; H, 8.45.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(19)H₃, J = 7 Гц); 1.18-1.52 (м, 9H, C(14-18)H₂); 1.90-1.99 (м, 1H, C(14)H₂); 2.82 (т, 1H, C(7)H, J = 2.6 Гц); 2.91-2.96 (м, 1H, C(5)H); 3.16-3.20 (м, 1H, C(4)H); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, J = 5.7 Гц; J = 3.1 Гц); 3.50 (дт, 1H, C(8)H, J = 8.6 Гц J = 2.8 Гц); 3.52-3.57 (м, 2H, C(2,11)H); 6.11 (дд, 1H, C(13)H, J = 12.3 Гц; J = 8.6 Гц); 6.23 (дд, 1H, C(12)H, J = 12.3 Гц; J = 5.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 14.04 (C(19)); 22.52 (C(18)); 23.04 (C(15)); 29.29 (C(16)); 31.68 (C(17)); 32.07 (C(2)); 33.87 (C(14)); 34.99 (C(8)); 50.02 (C(1)); 50.42 (C(4)); 51.73 (C(5)); 57.78 (C(7)); 58.30 (C(11)); 60.19 (C(9)); 130.46 (C(12)); 131.95 (C(13)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3016, 2956, 2934, 2872, 1485, 1260, 1233, 958, 915.

2-(3,9,12-Триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен-8-ил)этил ацетат (*анти*) (25d),



 R_f = 0.60 прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 63.52; H, 6.06. C₁₄H₁₆O₅. Вычислено %: C, 63.63; H, 6.10.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.63-1.69 (м, 1Н, С(14)Н₂); 2.05 (с, 3Н, С(17)Н₃); 2.09-2.17(м, 1Н, С(14)Н₂); 2.96 (т, 1Н, С(13)Н; *J* = 3.5 Гц); 3.06-3.11 (м, 2Н, С(10,11)Н); 3.25 (дд, 1H, C(4)H; *J* = 5.4 Гц; *J* = 4.0 Гц); 3.47 (дд, 1H, C(7)H, *J* = 8.2 Гц; *J* = 2.5 Гц); 3.53 (дд, 1H, C(2)H; *J* = 6.3 Гц; *J* = 3.8 Гц) 3.60-3.64 (м, 1H, C(1)H); 4.04-4.12 (м, 1H, C(15)H₂); 4.12-4.21 (м, 1H, C(15)H₂); 6.16 (дд, 1H, C(6)H; *J* = 12.3 Гц; *J* = 8.4 Гц); 6.23 (дд, 1H, C(5)H; *J* = 12.3 Гц; *J* = 5.4 Гц).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.00 (С(17)); 30.68 (С(1)); 33.46 (С(14)); 36.77 (С(7)); 49.25 (С(11)); 50.37 (С(4)); 52.44 (С(13)); 56.76 (С(2)); 57.75 (С(8)); 57.83 (С(10)); 59.86 (С(15)); 129.56 (С(5)); 132.71 (С(6)); 170.71 (С(16)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3010, 2957, 2926, 2870, 1481, 1265, 1238, 951, 910.

2-(3,9,12-Триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен-8-ил)этил ацетат (*син*) (26d),



 $R_f = 0.55$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 63.50; H, 6.05. C₁₄H₁₆O₅. Вычислено C, 63.63; H, 6.10.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.55-1.65 (м, 2Н, C(14)H₂); 2.07 (с, 3Н, C(17)H₃); 2.99 (т, 1H, C(10)H, $J = 2.6 \Gamma$ ц); 3.05 (т, 1H, C(13)H, $J = 4.0 \Gamma$ ц); 3.21 (дт, 1H, C(11)H, $J = 4.6 \Gamma$ ц, $J = 2.5 \Gamma$ ц); 3.26 (дд, 1H, C(4)H, $J = 5.7 \Gamma$ ц, $J = 4.0 \Gamma$ ц); 3.45 (дд, 1H, C(7)H, $J = 8.3 \Gamma$ ц, $J = 2.6 \Gamma$ ц); 3.53 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.5 \Gamma$ ц, $J = 3.9 \Gamma$ ц); 3.63 (дт, 1H, C(1)H, $J = 6.1 \Gamma$ ц, $J = 2.9 \Gamma$ ц); 4.03-4.10 (м, 1H, C(15)H₂); 4.12-4.19 (м, 1H, C(15)H₂); 6.12-6.25 (м, 2H, C(5,6)H).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.00 (С(17)); 30.99 (С(1)); 33.68 (С(14)); 36.37 (С(7)); 50.23 (С(4)); 51.29 (С(11)); 51.95 (С(13)); 55.72 (С(10)); 57.21 (С(2)); 58.32 (С(8)); 59.88 (С(15)); 129.44 (С(5)); 133.03 (С(6)); 170.88 (С(16)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3010, 2958, 2926, 2874, 1481, 1265, 1235, 950, 910.

2-(3,6,10-Триоксапентацикло[6.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{9,11}]тридец-12-ен-9-ил)этил ацетат (27d),



 $R_f = 0.63$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 63.54; H, 6.08. C₁₄H₁₆O₅. Вычислено C, 63.63; H, 6.10.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.62-1.70 (м, 1Н, C(14)H₂); 2.08 (с, 3Н, C(17)H₃); 2.23-2.33 (м, 1Н, C(14)H₂); 2.86-2.89 (м, 1Н, C(7)H); 2.93-2.98 (м, 1Н, C(5)H); 3.17-3.20 (м, 1Н, C(4)H); 3.30 (д, 1Н, C(1)H, J = 5.2 Гц); 3.52 (д, 1Н, C(8)H, J = 8.5 Гц); 3.61 (с, 2H, C(2,11)H); 4.13-4.22 (м, 1H, C(15)H₂); 4.23-4.29 (м, 1H, C(15)H₂); 6.12 (дд, 1H, C(13)H, J = 12.2 Гц; J = 8.8 Гц); 6.25 (дд, 1H, C(12)H, J = 12.3 Гц; J = 5.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д.: 21.02 (C(17)); 32.78 (C(2)); 33.27 (C(14)); 33.73 (C(8)); 49.92 (C(1)); 50.34 (C(4)); 51.43 (C(5)); 57.92 (C(7)); 58.09 (C(11)); 58.64 (C(9)); 59.84 (C(15)); 130.59 (C(12)); 131.67 (C(13)); 170.76 (C(16)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3013, 2952, 2924, 2871, 1481, 1263, 1235, 951, 914.

3'-Фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-11,2'-оксиран] (28а),



 $R_f = 0.48$ пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 113-114°С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: С, 75.97; H, 5.96. С₁₇H₁₆O₃. Вычислено С, 76.10; H, 6.01.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.43-1.53 (м, 1Н, С(12)Н₂); 1.58-1.70 (м, 1Н, С(12)Н₂); 2.88-2.95 (м, 1Н, С(7)Н); 3.02 (т, 1Н, С(8)Н, *J* = 3.9 Гц); 3.10 (т, 1Н, С(1)Н, *J* = 5.0 Гц); 3.28 (т, 1Н, С(10)Н, *J* = 4.4 Гц); 3.37 (т, 1Н, С(4)Н, *J* = 4.5 Гц); 3.61 (дд, 1Н,

С(2)H, *J* = 4.1 Гц); 3.98 (с, 1H, C(3['])H); 6.12-6.21 (м, 2H, C(5,6)H); 7.28-7.39 (м, 5H, C(14-18)H).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 26.80 (С(12)); 32.02 (С(7)); 41.84 (С(1)); 50.94 (С(10)); 51.48 (С(4)); 53.17 (С(8)); 56.73 (С(2)); 62.00 (С(11)); 66.65 (С(3')); 126.54 (С(14,18)); 127.44 (С(5)); 127.77 (С(16)); 128.16 (С(15,17)); 135.43 (С(13)); 137.93 (С(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3027, 2964, 2925, 1451, 1262, 1028, 950.

3'-Фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-12,2'-оксиран] (29а),



 R_f = 0.40 пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 128-129°С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: С, 75.99; H, 5.98. C₁₇H₁₆O₃. Вычислено %: С, 76.10; H, 6.01.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.26 (дд, 1Н, С(11)Н₂, *J* = 14.9 Гц, *J* = 1.9 Гц); 2.19 (дд, 1Н, С(11)Н₂, *J* = 14.9 Гц, *J* = 5.6 Гц); 2.93 (дд, 1Н, С(7)Н, *J* = 8.4 Гц, *J* = 2.9 Гц); 3.03 (дд, 1Н, С(10)Н, *J* = 6.1 Гц; *J* = 4.1 Гц); 3.12-3.24 (м, 4Н, С(1,2,8,4)Н); 3.87 (с, 1Н, С(3')Н); 6.18-6.24 (м, 2Н, С(5,6)Н); 7.16-7.20 (м, 2Н, С(14,18)Н); 7.28-7.38 (м, 3Н, С(15-17)Н).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 21.74 (С(11)); 30.81 (С(1)); 43.27 (С(7)); 49.24 (С(2)); 51.07 (С(4)); 53.30 (С(8)); 58.43 (С(10)); 62.72 (С(12,2')); 63.65 (С(3')); 126.35 (С(14,18)); 127.76 (С(5)); 128.17 (С(16)); 128.22 (С(15,17)); 134.45 (С(6)); 134.67 (С(13)). ИК спектр, v/см⁻¹: 3024, 2960, 2921, 1449, 1268, 1025, 953.

3'-Гексилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8.10}]додец-5-ен-11,2'-оксиран (28b),



 $R_f = 0.53$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 73.76; H, 8.71. C₁₇H₂₄O₃. Вычислено %: C, 73.88; H, 8.75.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.90 (т, 3Н, С(18)Н₃, *J* = 6.9 Гц); 1.23-1.56 (м, 10Н, С(13,14,15,16,17)Н₂); 1.80 (ддд, 1Н, С(12)Н₂, *J* = 16.0 Гц; *J* = 9.3 Гц; *J* = 1.0 Гц); 1.91 (д, 1Н, С(12)Н₂, *J* = 15.9 Гц); 2.71-2.78 (м, 2Н, С(1,3')Н); 3.13-3.19 (м, 2Н, С(7,8)Н); 3.20-3.27 (м, 2Н, С(4,10)Н); 3.34 (дд, 1Н, С(2)Н, *J* = 6.7 Гц, *J* = 4.1 Гц); 6.08 (дд, 1Н, С(5)Н, *J* = 12.1 Гц; *J* = 5.2 Гц); 6.22 (дд, 1Н, С(6)Н, *J* = 12.1 Гц, *J* = 8.7 Гц);

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.04 (С(18)); 22.57 (С(17)); 26.21 (С(14)); 27.58 (С(13)); 28.40 (С(12)); 29.06 (С(15)); 30.71 (С(7)); 31.73 (С(16)); 42.33 (С(1)); 49.82 (С(10)); 50.83 (С(4)); 52.97 (С(8)); 55.87 (С(2)); 56.16 (С(11, 2')); 59.80 (С(3')); 126.98 (С(5)); 138.11 (С(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3019, 2955, 2856, 1719, 1459, 1256, 1043, 942.

3'-Гексилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8.10}]додец-5-ен-12,2'-оксиран (29b),



 R_f = 0.57 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: C, 73.73; H, 8.73. C₁₇H₂₄O₃. Вычислено C, 73.88; H, 8.75. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.86 (т, 3H, C(18)H₃, J = 6.9 Гц); 1.19-1.42 (м, 9H, C(14,15,16,17)H₂, C(13)H₂); 1.44-1.55 (м, 1H, C(13)H₂); 1.62 (дд, 1H, C(11)H₂, J = 14.9 Гц; J = 1.7 Гц); 2.16 (дд, 1H, C(11)H₂, J = 14.9 Гц; J = 5.9 Гц); 2.59-2.65 (м, 2H, C(3',7)H); 3.09 (т, 1H, C(8)H, J = 4.0 Гц); 3.14 (т, 1H, C(4)H, J = 4.4 Гц); 3.21 (т, 1H, C(10)H, J = 4.3 Гц); 3.26-3.32 (м, 1H, C(1)H);

3.37 (дд, 1H, C(2)H, *J* = 6.4 Гц; *J* = 4.1 Гц); 5.98-6.08 (м, 2H, C(5,6)H).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 14.03 (С(18)); 22.51 (С(17)); 22.59 (С(11)); 26.04 (С(14)); 27.64 (С(13)); 29.08 (С(15)); 30.73 (С(1)); 31.72 (С(16)); 43.62 (С(7)); 49.41 (С(10)); 51.08 (С(4)); 53.19 (С(8)); 58.85 (С(2)); 59.61 (С(12, 2')); 62.42 (С(3')); 127.83 (С(5)); 134.08 (С(6)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3020, 2954, 2853, 1719, 1456, 1256, 1041, 945.

3,16,19-Триоксагексацикло[10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}]икос-5-ен (30),



 R_f = 0.61 пластинчатые кристаллы желтого цвета, т.пл. = 186-187°С (SiO₂, петролейный эфир→ петролейный эфир / этил ацетат 2/1). Найдено %: С, 74.32; H, 8.03. С₁₇H₂₂O₃. Вычислено %: С, 74.42; H, 8.08.

Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.31-1.88 (м, 11Н, C(5-10)H₂); 2.22-2.29 (м, 1Н, C(11)H); 2.31-2.37 (м, 1Н, C(5)H₂); 2.66 (т, 1Н, C(1)H, J = 5 Гц); 2.73 (дд, 1Н, C(4)H, J = 10.4Гц; J = 3.3 Гц); 3.11 (т, 1Н, C(20)H, J = 3.9 Гц); 3.14 (т, 1Н, C(18)H, J = 4.1 Гц); 3.23 (т, 1Н, C(15)H, J = 4.4 Гц); 3.30-3.39 (м, 2Н, C(12,17)H); 6.02 (дд, 1Н, C(13)H, J = 12 Гц; J = 8.9 Гц); 6.15 (дд, 1Н, C(14)H, J = 12.1 Гц; J = 4.8 Гц).

Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 23.90 (С(6)); 24.60 (С(8)); 26.23 (С(7)); 27.48 (С(9)); 28.39 (С(10)); 30.57 (С(5)); 37.99 (С(11)); 39.42 (С(12)); 45.50 (С(1)); 49.91 (С(18)); 52.51 (С(15)); 54.04 (С(20)); 55.15 (С(17)); 61.56 (С(2)); 62.95 (С(4)); 128.41 (С(14)); 135.27 (С(13)).

ИК спектр, v/см⁻¹: 3025, 2956, 2851, 1719, 1451, 1258, 1046, 940.

3.9 Методика изучения цитотоксичности

Культивирование клеток.

Клеточные линии НЕК293, HL-60, Yurkat, K562, A549, U937 были получены из Российской коллекции клеточных культур (Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург) или Европейской коллекции клеточных культур (European Collection of Cell Cultures, UK). Адгезивные культуры клеток НЕК293, А549 культивировали в среде DMEM (Gibco) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Sigma), 2 мМ L-глутамина (Gibco) и антибиотиков (50 ед/мл пенициллин и 50 мкг/мл стрептомицин) (Биолот). Клетки линии HL-60 культивировали в тех же условия, но с добавлением 20% эмбриональной телячьей сыворотки. Суспензионные культуры клеток Jurkat, К562, U937 культивировались в среде RPMI 1640 (Биолот), содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2 мМ L-глутамина, 50 ед/мл пенициллина и 50 мкг/мл стрептомицина. Все клетки культивировались во флаконах в СО2-инкубаторе при температуре 37°С, атмосфере 5% СО₂. Исследование жизнеспособности клеток проводилось на культурах клеток 5-10 пассажа. Для проведения экспериментов суспензионные культуры клеток, достигших логарифмической фазы роста, пассировали в 24луночные планшеты в объеме 100 тыс. клеток на лунку. Адгезивные культуры засевались в концентрации 50–100 тыс. клеток и преинкубировались в планшетах в течение 24 часов для адгезии и адаптации клеток. После добавления тестируемых веществ клетки инкубировали в течение 24 часов с последующим анализом результатов методом проточной цитометрии.

Оценка жизнеспособности клеток.

Оценку жизнеспособности клеток проводили методом проточной цитофлуориметрии с использованием флуоресцентного ДНК красителя 7-AAD (7-амино-актиномицин D) (Sony Biotechnology Inc.). Данный краситель не проникает в живые клетки с целостной неповрежденной мембраной.

Методика проведения анализа

1. Перенести пробы клеток в пробирки для проточной цитометрии. Центрифугировать при 300 g в течении 3 минут, слить надосадочную жидкость.

2. Однократно отмыть клетки раствором PBS, центрифугировать в течении 3 минут при 300 g и ресуспендировать осадок в 100 мкл PBS.

3. Приготовить раствор 7-AAD в соответствии с рекомендациями производителя, используя 5 мкл красителя на 1×10^6 клеток. К каждому образцу клеток добавить 100 мкл растворенного в PBS буфере 7-AAD, смешать и инкубировать пять минут в темноте при комнатной температуре.

4. Оценить интенсивность 7-ААD флуоресценции по каналу BL-4 (PerCP) на проточном цитометре NovoCyteTM 2000 (ACEA). Для настройки прибора использовать контрольные образцы: живые неокрашенные клетки (оценка автофлуоресценции), живые окрашенные 7ААD клетки, непоглощающие краситель с низким уровенем флуоресценции (гейтирование живых клеток), и клетки, инкубированные в тех же условиях, с добавлением веществ, приводящих к их гибели (гейтирование мертвых клеток). В каждом образце регистрировать не менее 1×10^4 клеток. В случае наличия мертвых клеток популяция делиться на две группы: живые клетки показывают низкий уровень флуоресценции, тогда как мертвые клетки показывают высокую интенсивность флуоресценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работы выполнена программа рамках данной оригинальных фундаментальных исследований по изучению каталитического [6π+2π]-циклоприсоединения ЦОТТ с 1,2-диенами, моно- и дизамещенными ацетиленами и сопряженными 1,3-диинами различной структуры под действием комплексных кобальтсодержащих катализаторов c получением ранее литературе неописанных мировой бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов В И бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с высокими выходами (70-95%).

Установлено. что реакцию [6π+2π]-циклосодимеризации 1.3.5.7-В циклооктатетраена могут быть вовлечены функционально-замещенные ацетилены 1,2-диены, что открывает перспективы И синтеза нового класса бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, И содержащих в своей молекуле атомы кислорода, азота, серы, кремния и галогена.

Одновременно удалось заменить в составе кобальтсодержащего катализатора достаточно дорогостоящий и дефицитный CoI_2 на более доступный и дешевый $Co(acac)_2$ с сохранением каталитической активности и селективности действия в $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединении ЦОТТ с непредельными соединениями.

К числу важных достижений диссертационной работы следует также отнести открытие реакций окислительной электрофильной скелетной изомеризации бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в ранее неописанные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы под действием *м*-хлорнадбензойной кислоты. Реакция имеет общий характер, поскольку реализуется в присутствии и других надкислот.

В плане практического применения результатов диссертационного исследования и поиска эффективных противоопухолевых препаратов проведены синтезированных образцов биологические испытания ряда соединений с современных клеточных технологий В лаборатории использованием молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии при ИНК РАН.

В результате проведенных испытаний, среди синтезированных бициклических карбоциклов, обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* в ряду бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов, что открывает перспективы использования последних в качестве ключевых прекурсоров при разработке современных лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний.

выводы

- В результате выполнения программы исследований реакций каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с 1,2-диенами, алкинами, 1,3-алкадиинами и селективной окислительной функционализации полученных циклоаддуктов разработаны высокоэффективные методы синтеза ранее не описанных и практически важных полифункциональных би-, три- и полициклических соединений с высокими выходами.
- Впервые осуществлено регио- и стереоселективное [6π+2π]циклоприсоединение 1,2-диенов циклической и ациклической структуры к ЦОТТ в присутствии четырехкомпонентной каталитической системы CoI₂/dppe/Zn/ZnI₂, приводящее к образованию замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16тетраена с высокими выходами (65–85%).
- 3. Впервые разработана эффективная каталитическая система $Co(acac)_2/dppe/Zn/ZnI_2$, позволяющая $[6\pi + 2\pi]$ проводить циклоприсоединение О-, S-, N-, Hal-, Si-содержащих алкинов и 1,3-ЦОТТ алкадиинов c получением функционально-замещенных к бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с выходами >90%.
- 4. Впервые разработан эффективный метод синтеза труднодоступных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов замещенных скелетной перегруппировкой бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием м-Ha хлорнадбензойной кислоты. основании теоретических расчетов представлен наиболее вероятный механизм скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2] декановой структуры в бицикло[4.3.1] декановый каркас.
- Впервые осуществлено эпоксидирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком *м*-хлорнадбензойной кислотой с получением ранее неописанных полициклических оксирановых соединений,

представляющих интерес для синтеза новых классов биологически активных соединений.

6. В результате проведенных исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, U937, HL-60, HEK293 и A549.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Green, M. Reactions of Co-ordinated Ligands. Part II. The reaction of tricarbonylcycloheptatrieneiron and tricarbonyl(methy1-, bromo-, and phenylcyclo-Octatetraene)iron with hexafluoroacetone, dicyanobis-(trif1uoromethyl)ethylene, and tetracyanoethylene / M. Green, S. M. Heathcock, D. Wood // J. C. S. Dalton. – 1973. – P. 1564–1569.
- McArdle, P. Dienophile addition to (η⁴-cyclohepta-1,3,5-triene)tricarbonyliron; a concerted reaction / P. McArdle, S. Kavanagh // J. Organomet. Chem. 1985. V. 282. P. 1–2.
- Goldschmidt, Z. Reactions of coordinated cyclic polyolefins. The mechanism of the pericyclic [4,4]-sigmahaptotropic rearrangement; a kinetic study. Crystal structure of tricarbonyl[(2,3,4,5-η)bicyclo[4.2.1]nona-2,4-diene-7,7,8,8-tetracarbonitrile]-iron / Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, E. Genizi, D. Cohen // J. Organomet. Chem. 1986. V. 301. P. 337–348.
- Goldschmidt, Z. The mechanism of pericyclic organometallic reactions. Competitive [4,4]-sigmahaptotropic rearrangement versus metal-hydride shift / Z. Goldschmidt, E. Genizi, H. E. Gottlieb // J. Organomet. Chem. – 1989. – V. 368. – P. 351–355.
- Fruhauf, H. Metal-assisted cycloaddition reactions in organotransition metal chemistry / H. Fruhauf // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – P. 523–596.
- Chopra, S. The rate and mechanism of tetracyanoethylene addition of cycloheptatriene and related complexes of tricarbonyliron / S. Chopra, M. Hynes, P. McArdle // J.C.S. Dalton. – 1981. – P. 586–589.
- Chopra, S. Dienophile cycloaddition to cycloheptatriene and related complexes of tricarbonyliron. X-Ray crystal structures of [Fe(CO)₃(η⁴-C₇H₇CN)]·C₂(CN)₄ and [Fe(CO)₃(η⁴-C₇H₇-C₇H₇)] / S. Chopra, D. Cunningham, S. Kavanagh, P. McArdle, G. Moran // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 2927–2934.
- 8. Green, M. Reactions of Co-ordinated ligands. Part 15. The Cycloaddition of electronegatively substituted unsaturated systems to tricarbonyl(η-N-methoxycarbonyl-

1*H*-azepine)-iron and -ruthenium and tricarbonyl(η-cyclohepta-2,4,6-trien-l-one)iron / M. Green, S. M. Heathcock, T. W. Turney // J.C.S. Dalton. – 1977. – P. 204–211.

- Goldschmidt, Z. Reactios of coordinated cyclic polyolefins. Regio- and stereo-specific cycloadditions of ketenes and tricarbonyl(η⁴-polyene)iron complexes. Structural evidence for a concerted 2+2 mechanism / Z. Goldschmidt, S. Antebi, D. Cohen, I. Goldberg // J. Organomet. Chem. 1984. V. 273. P. 347–359.
- Goldschmidt, Z. A novel 1,3-diene to σ,π-allyliron tricarbonyl dyotropic rearrangement. Cycloaddition reactions of cycloheptatrieneiron tricarbonyl and diphenylketene / Z. Goldschmidt, S. Antebi // Tetrahedron Lett. – 1978. – V. 3. – P. 271–274.
- Goldschmidt, Z. Irontricarbonyl complexes of diaryl- heptafulvenes and sesquifulvalenes. The reaction of troponeiron tricarbonyl with diarylketenes / Z. Goldschmidt, S. Antebi // Tetrahedron Lett. – 1978. - № 14. – P. 1225–1228.
- Goldschmidt, Z. Reactions of coordinated cyclic polyolefins. A novel perispecific Diels-Alder reaction of tricarbonyl(η⁴-cycloheptatiene)iron and (carbomethoxy)maleic anhydride controlled by secondary orbital overlab / Z. Goldschmidt, S. Antebi, H. E. Gottlieb, D. Cohen, U. Shmueli, Z. Stein // J. Organomet. Chem. 1985. V. 282. P. 369–381.
- Goldschmidt, Z. Pericyclic organometallic reactions. Cycloaddition reactions of (η⁴-cycloheptatriene)Ru(CO)₃. Crystal structure of tricarbonyl[(2,3,4,9-η)-bicyclo[4.2.1]non-2-ene-4,9-diyl-7,7,8,8-tetracarbonitrile]ruthenium / Z. Goldschmidt, E. Genizi, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langermann // J. Organomet. Chem. 1991. V. 420. P. 419–429.
- Rigby, J. H. Transition metal template controlled cycloaddition reactions. An efficient chromium(0)-mediated [6π+2π] cycloaddition / J. H. Rigby, J. A. Henshilwood // J. Am. Chem. Soc. 1991. V.113. P. 5122–5123.
- Rigby, J. H. Transition metal promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis / J. H. Rigby // Acc. Chem. Res. – 1993. – V. 26. – P. 579–585.
- 16. Rigby, J. H. Synthetic studies on transition-metal-mediated higher order cycloaddition reactions: highly stereoselective construction of substituted bicyclo[4.4.1]undecane

systems / J. H. Rigby, H. S. Ateeq // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – P. 6442– 6443.

- Rigby, J. H. Metal promoted higher-order cycloaddition reactions. A facile entry into substituted eight- and ten-membered carbocycles / J. H. Rigby, H. S. Ateeq, A. C. Krueger // Tetrahedron Lett. – 1992. – V. 33. - № 40. – P. 5873–5876.
- Rigby, J. H. Metal-promoted higher-order cycloaddition reactions. Stereochemical, regiochemical, and mechanistic aspects of the [6π+4π] reaction / J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krueger, C. O. Ogbu, K. M. Short, M. J. Heegt // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 1382–1396.
- Rigby, J. H. Chromium(0) promoted [6π+2π] cycloaddition reactions / J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Choler, J. A. Henshilwood, K. M. Short, P. M. Sugathapala // Tetrahedron. 1993. V. 49. P. 5495–5506.
- 20. Rigby, J. H. Catalytic chromium(0)-promoted higher-order cycloaddition reactions / J. H. Rigby, K. M. Short, H. S. Ateeq, J. A. Henshilwood // J. Organomet. Chem. 1992. V.57. P.5290–5291.
- Rigby, J. H. Chromium(0)-promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis / J. H. Rigby // Tetrahedron. – 1999. – V. 55. – P. 4521–4538.
- 22. Rigby, J.H. Preparation of a resin-based chromium catalyst for effecting [6π+2π] cycloaddition reactions / J. H. Rigby, M. A. Kondratenko, C. Fiedler // Org. Lett. 2000. V. 2. P. 3917–3919.
- 23. Rigby, J. H. Catalytic chromium(0)-promoted $[6\pi+4\pi]$ cycloaddition reactions / J. H. Rigby, C. Fiedler // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 6106–6107.
- 24. Rigby, J. H. Room temperature chromium(0)-catalyzed higher-order cycloaddition reactions / J. H. Rigby, L. W. Mann, B. J. Myers // Tetrahedron Lett. – 2001. – V. 42. – P. 8773–8775.
- 25. Kündig, E. P. New Chromium Carbonyl Catalysts for [6+2] Cycloaddition Reactions /
 E. P. Kündig, F. Robvieux, M. Kondratenko // Synthesis. 2002. V. 14. P. 2053–2056.

- 26. Hilt, G. Cobalt-catalysed [6+2] cycloaddition of internal alkynes and terminal alkenes with cycloheptatriene / G. Hilt, A. Paul, C. Hengst // Synthesis. – 2009. – V. 19. – P. 3305–3310.
- 27. Ward, J. S. Cycloaddition reactions between cyclobutadiene and unsaturated molecules coordinated to iron / J. S. Ward, R. Pettit // J. Am. Chem. Soc. 1971. P. 262 264.
- 28. Kreiter, C. G. Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und ihre chrom-und molybdankomplexe / C. G. Kreiter, H. Kurz // Chem. Ber. – 1983. – V. 116. – P. 1494–1505.
- 29. Kreiter, C. G. Dienes, versatile reactants in the photochemistry of group 6 and 7 metal carbonyl complexes / C. G. Kreiter // Advances in Organomet. Chem. 1986. V. 26. P.297–375.
- Ozkar, S. Photochemische addition konjugierter diene an tricarbonyl-η-1,3,5cycloheptatrien-chrom(0) / S. Ozkar, H. Kurz, D. Neugebauer, C. G. Kreiter // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 160. – P. 115–124.
- 31. Rigby, J. H. 7α-acetoxy-(1Hβ, 6Hβ)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene via chromiummediated higher order cycloaddition / J. H. Rigby, K. R. Fales // Organic Syntheses, Coll. – 2000. – V. 77. – P. 121–126.
- 32. Kreiter, C.G. Photochemische reactionen von ubergangsmetall-olefin-komplexen. Photochemische cycloaddition cyclischer diene an tricarbonyl-η⁶-1,3,5-cycloheptatrienchrom(0) / C. G. Kreiter, E. Michels, H. Kurz // J. Organomet. Chem. – 1982. – V. 232. – P. 249–260.
- 33. Ozkar, S. Photochemische reaktionen von ubergangsmetall-olefin-komplexen. [4+6]cycloaddition von tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien an tricarbonyl-η⁶-1,3,5cycloheptatrien-chrom(0) / S. Ozkar, C. G. Kreiter // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 293. – P. 229–233.
- 34. Mach, K. [6+2] cycloadditions catalyzed by titanium complexes / K. Mach, H. Antropiusova, L. Petrusova, V. Hanus, F. Turecek // Tetrahedron. 1984. V. 40. № 17. P. 3295–3305.
- 35. Mach, K. Zwei neue pentacyclische dimere des cycloheptatriens / K. Mach, H. Antropiusova, F. Turecek, V. Hanus, P. Sedmera // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 4879 4882.

- 36. Дьяконов, В. А. Каталитическая гомодимеризация 1,3,5-циклогептатриенов под действием соединений на основе переходных металлов / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, В. И. Колокольцев, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Известия АН, Сер. хим. – 2013.- № 2. – С. 442–444.
- 37. Mach, K. [6π+2π] cycloadditions catalysed by the TiCl₄-Et₂AlCl system / K. Mach, H. Antropiusova, P. Sedmera, V. Hanus, F. Turecek // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. P. 805–806.
- 38. Дьяконов, В. А. Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена и 7спироциклопропилнорборна-2,5-диена, катализируемая комплексами Ті / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Известия АН, Сер. хим. – 2011.- №1. – С. 174–176.
- 39. Schmidt, T.Highly stereoselective, molybdenum-catalysed [6+2]-cycloadditions of α,β-unsaturated ketones to cyclohepta-1,3,5-triene / T. Schmidt, F. Bienewald, R. Goddard // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 1857–1858.
- 40. Schmidt, T. Molybdenum-catalysed and -mediated cycloaddition reactions: efficient synthesis of complex products from 1-oxa-1,3-dienes and cyclotrienes or –tetraenes / T. Schmidt // Chem. Ber. – 1997. – V. 130 – P. 453–461.
- 41. Rigby, J. H. Chromium(0)-promoted [6π+2π] cycloadditions of allenes with cycloheptatriene / J. H. Rigby, S. B. Laurent, Z. Kamal, M. J. Heeg // J. Org. Lett. 2008. V. 10. P. 5609–5612.
- 42. Clavier, H. Highly selective cobalt-mediated [6+2] cycloaddition of cycloheptatriene and allenes / H. Clavier, K. L. Jeune, I. Riggi, A. Tenaglia, G. Buono // J. Org. Lett. 2011. V.13.- № 2. P. 308–311.
- 43. Дьяконов, В. А. Каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5циклогептатриену под действием TiCl₄-Et₂AlCl / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Известия АН, Сер. хим. – 2011. - №3. – С. 489– 492.
- 44. Dyakonov, V. A. Ti-catalyzed [6π+2π] cycloadditions of allenes with 1,3,5-cycloheptatriene / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, U. M. Dzhemilev // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 2780–2782.

- 45. Davis, R. E. [2π+6π] cycloaddition reaction between ligands coordinated to an iron atom / R. E. Davis, T. A. Dodds, T. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis, R. Pettit // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 27. P. 7562–7564.
- 46. Nagashima, H. Improved preparation of (η⁶-cycloheptatriene)-(η⁴-norbornadiene)ruthenium(0) and its reaction with acetylene / H. Nagashima, H. Matsuda, K. Itoh // J. Organomet. Chem. 1983. V. 258. P. 15–18.
- 47. Klein, R. Titanium-catalyzed cycloaddition reactions of phenyl(trimethylsilyl)acetylene to conjugated dienes and 1,3,5-cycloheptatriene. 1-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-cyclohexa-1,4-dienes and their aromatization / R. Klein, P. Sedmera, J. Cejka, K. Mach // J. Organomet. Chem. 1992. V. 436. P. 143–153.
- 48. Kaagman, J-W. Titanium-catalyzed [4+2] and [6+2] cycloaddition of 1,4bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diyne / J-W. Kaagman, M. Rep, M. Horacek, P. Sedmera, J. Cejka, V. Varga, K. Mach // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1996. – V. 61. – P. 1722–1728.
- 49. Bourner, D. G. A molybdenum-centred (6+2)π addition of alkynes to cyclo-octatetraene and cycloheptatriene; structural evidence for an arrested 1,3-hydrogen shift
 / D. G. Bourner, L. Brammer, M. Green, G. Moran, G. Orpen, C. Reeve, C. J. Schaverien // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 1409–1411.
- 50. Fischler, I. Photoinduced reactions of Cr(CO)₃-coordinated 1,3,5-cycloheptatriene:
 [6+2] cycloaddition with an alkyne and catalytic 1,6-hydrogenation / I. Fischler, F. W. Grevels, J. Leitich, S. Ozkar // Chem. Ber. 1991. V. 124. P. 2857–2861.
- 51. Chaffee, K. Photoinduced [6+2] cycloadditions of alkynes to tricarbonyl(cycloheptatriene)chromium(0) / K. Chaffee, J. B. Sheridan, A. Aistars // Organometallics. – 1992. – V. 11. – P. 18–19.
- Chaffee, K. Metal-mediated [6+2] cycloadditions of alkynes to cycloheptatriene and N-carbethoxyazepine / K. Chaffee, P. Huo, J. B. Sheridan, A. Barbieri, A. Aistars, R. A. Lalancette, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 1900–1907.

- 53. Chen, W. Metal-mediated [6+2], *homo*[6+2] cycloadditions of alkynes to cycloheptatriene. Generation of novel tetracycloundecadienes / W. Chen, K. Chaffee, H. J. Chung, J. B. Sheridan // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9980–9981.
- 54. Bottrill, M. Addition of hexafluorobut-2-yne to Co-ordinated 1,3-Dienes; crystal structures of the adducts $[Ru(CO)_2\{P(OCH_2)_3CMe\}(C_6H_8,)(C_4F_6)_2]$ and $Fe(CO)_2\{P(OCH_2)_3CMe\}(C_7H_8)(C_4F_6)_2]$ / M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, M. K. Lloyd, B. Lewis, P. Woodward // J.C.S. Chem. Comm. 1975. P. 253–255.
- 55. Goddard, R. Addition of hexafluorobut-2-yne to tricarbonyl(cycloheptatriene)iron; Crystal structure of a phosphite derivative of the 2:1 Adduct, [Fe(CO)₂-{P(OCH₂)₃CMe}(C₇H₈)(C₄F₆)₂] / R. Goddard, P. Woodward // J.C.S. Dalton. – 1979. – P. 711–714.
- 56. Rigby, J. H. Transition metal-promoted three-component triene/alkyne cycloaddition. Facile construction of a novel polycyclic ring system / J. H. Rigby, N. C. Warshakoon, M. J. Heeg // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 6094–6095.
- 57. Rigby, J. H. Studies on chromium(0)-mediated three component cycloaddition reactions / J. H. Rigby, C. R. Heap, N. C. Warshakoon // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2305–2311.
- 58. Achard, M. First cobalt(I)-catalyzed [6+2] cycloadditions of cycloheptatriene with alkynes / M. Achard, A. Tenaglia, G. Buono // Org. Lett. – 2005. – V. 7.- № 12. – P. 2353–2356.
- 59. Toselli, N. Enantioselective cobalt-catalyzed [6+2] cycloadditions of cycloheptatriene with alkynes / N. Toselli, D. Martin, M. Achard, A. Tenaglia, T. Burgi, G. Buono // Adv. Synth. Catal. – 2008. – V. 350. – P. 280–286.
- 60. Toselli, N. New *P*-stereogenic triaminophosphines and their derivatives: synthesis, structure, conformational study, and application as chiral ligands / N. Toselli, R. Fortrie, D. Martin, G. Buono // Tetrahedron: Asymmetry. 2010. V. 21. P. 1238–1245.
- 61. Zhang, X. Rhodium-Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Internal Alkynes with Cycloheptatriene: Catalytic Study and DFT Calculations of the Reaction Mechanism /

X. Zhang, J. Wang, H. Zhao, J. Wang // Organometallics. – 2013. – V. 32. – P. 3529– 3536.

- 62. Дьяконов, В. А. [6п+2п]-циклоприсоединение а,w-диалленов и а,w-диацетиленов к 1,3,5-циклогептатриену в присутствии TiCl₄-Et₂AlCl / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // Журн. Орган. Химии. 2013. V. 49.- № 8. С. 1157–1160.
- 63. Дьяконов, В. А. Синтез Si- и N-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов / В. А. Дьяконов, Д. И. Колокольцев, Г. Н. Кадикова, У. М. Джемилев // Известия АН, Сер. хим. 2013. № 4. С. 1015–1018.
- 64. Dzhemilev, U. M. Catalytic [6π+2π]-cycloaddition of alkynes, 1,2- and 1,3-dienes to 1,3,5-cycloheptatrienes involving Ti complexes / U. M. Dzhemilev, G. N. Kadikova, D. I. Kolokoltsev, V. A. D'yakonov // Tetrahedron. 2013. V. 69. P. 4609–4611.
- 65. Kruerke, U. Preparation of derivatives of bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraene from tricarbonylcyclooctatetraeneiron / U. Kruerke // Angew. Chem. Int. Edit. 1967. V.
 6.- № 1. P. 79.
- 66. Itoh, K. Selective [π6s+π2s] cycloaddition of a coordinated cyclic triene with alkynes.
 Formation of bicyclo[4.2.2]decatriene skeleton on a Ru(0) template / K. Itoh, K. Mukai,
 H. Nagashima, H. Nishiyama // Chem. Lett. 1983. P. 499–502.
- 67. Brammer, L. Reactions of Co-ordinated Ligands. Part 55. Molybdenum-mediated Addition of Alkynes to Cyclooctatetraene; One-electron oxidation and protonation of η^3 -Allyl(η^4 -1,3-diene)-(η -cyclopentadienyl or η^5 -indenyl) molybdenum complexes, and crystal structures of [Mo(η^3 , η^4 -C₁₂H₁₃)(η -C₅H₅)], (Mo(η^2 , η^4 -C₁₄H₁₇)(η -C₅H₅)][BF₄] and [Mo(η^2 , η^4 -C₁₂H₁₃)-($\mu_{Mo,c}$ -H)(η^5 -C₉H₇)][CF₃SO₃] / L. Brammer, B. J. Dunne, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reev, C. J. Schaverien // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. P. 1747–1759.
- 68. Bottrill, M. Reactions of co-ordinated ligands. Part 16. The oxidative–addition of hexafluorobut-2-yne and 3,3,3-trifluoroprop-1-yne to tricarbonyl(1,3- diene)-iron and ruthenium and tricarbonyl(diphenyl-*o*-styrylphosphine)-iron complexes: crystal and molecular structure of [Ru(CO)₂{P(OCH₂)₃CMe}(C₆H₈)(C₄F₆)₂] / M. Bottrill, R. Davis,

R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977. – P. 1252–1261.

- 69. Rigby, J. H. Chromium(0)-promoted higher-Order Cycloadditions of 1,3,5-cyclooctatriene and cyclooctatetraene / J. H. Rigby, S. Scribner, M. J. Heeg // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36.- № 47. P. 8569–8572.
- 70. Achard, M. Cobalt(I)-Catalyzed [6+2] Cycloadditions of Cyclooctatetra(tri)ene with Alkynes / M. Achard, M. Mosrin, A. Tenaglia, G. Buono // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – P. 2907–2910.
- 71. Lautens, M. Transition metal-mediated cycloaddition reactions / M. Lautens, W. Klute,
 W. Tam // Chem. Rew. 1996. V. 96. P. 49–92.
- 72. Ma, B. Development of a New Cobalt Catalyst System for the [4+2+2] Cycloadditions of Functionalized Norbornadienes and Butadiene / B. Ma, J. K. Snyder // Organometallics. 2002. V. 21. P. 4688–4695.
- 73. Chen, Y. Transition Metal-Catalyzed [4+2+2] Cycloadditions of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes (Norbornadienes) and Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienes / Y. Chen, R. Kiattansakul, B. Ma, J. K. Snyder // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 6932–6942.
- 74. Hilt, G. Cobalt(I)-Catalyzed Diels-Alder, 1,4-Hydrovinylation and 1,4-Hydrosilylation Reactions of Non-Activated Starting Materials on a Large Scale / G. Hilt, S. Luers, F. Schmidt // Synthesis. – 2003. – V. 4. – P. 634–638.
- 75. Hilt, G. An improved cobalt catalyst for homo Diels–Alder reactions of acyclic 1,3dienes with alkynes / G. Hilt, F. X. D. Mesnil // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41. – P. 6757 – 6761.
- 76. Hilt, G. An efficient cobalt catalyst for the neutral Diels–Alder reaction of acyclic 1,3dienes with internal alkynes / G. Hilt, T. Korn // Tetrahedron Lett. – 2001. – V. 42. – P. 2783–2785.
- 77. Hilt, G. Alkynylboronic Esters as Efficient Dienophiles in Cobalt-Catalyzed Diels– Alder Reactions / G. Hilt, K. I. Smolko // Angew. Chem., Int. Ed. – 2003. – V. 42. – P. 2795–2797.

- 78. Dyakonov, V. A. Cobalt(I)-catalyzed [4π+2π] cycloaddition reactions of 1,3-diynes with 1,3,5-cyclooctatriene / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, R. N. Nasretdinov, U. M. Dzhemilev // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58. – P. 1839–1841.
- Yahiaoui, O. Synthesis and Analysis of Substituted Bullvalenes / O. Yahiaoui, L. F. Pasteka, B. Judeel, T. Fallon // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57(10). P. 2570–2574.
- 80. Schroder, G. Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-kation: ein uberbrucktes bishomotropyliumion / G. Schroder, U. Prange // Tetrahedron Lett. 1970. V. 57. P. 3251–3254.
- Schroder, G. Uberbruckte bishomotropylium-ionen aus bicyclo[4.3.1]decatrienen / G. Schroder, U. Prange, B. Putze, J. Thio, J. F. M. Oth // Chem. Ber. 1971. V. 104. P. 3406–3417.
- Loffler, H. P. Methoxymercurierung von bullvalen und bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9tetraen / H. P. Loffler, G. Schroder // Tetrahedron Lett. – 1970. – V. 11. – P. 2119– 2122.
- Ahlberg, P. 1-Methylbicyclo[4.3.0]nonatrienyl cation. A 1,4-bishomotropylium ion / P. Ahlberg, D. L. Harris, S. Winstein // J. Am. Chem. Soc. 1970. P. 2146–2147.
- Roberts, M. Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trienyl cation. Homoconjugative protonation route to 1,4-bishomotropylium ion / M. Roberts, H. Hamberger, S. Winstein // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92. – P. 6346–6348.
- 85. Willcott, M. R. Rapid solution of stereochemical problems with europiumtris(tetramethylheptanedione), Eu(thd)₃ / M. R. Willcott M.R, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke, G. Schroder // Tetrahedron Lett. – 1971. – V. 12. – P. 1579–1582.
- 86. Schroder, G. Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-kation: ein überbrücktes bishomotropyliumion / G. Schroder, U. Prange, N. S. Bowman, J. F. M. Oth // Tetrahedron Lett. 1970. V. 11. P. 3251–3254.
- 87. Roberts, M. The Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trienyl cation. A homoconjugative protonation route to a 1,4-bishomotropylium ion / M. Roberts, H. Hamberger, S. Winstein // J. Am. chem. Soc. 1970. V. 92. P. 6346.

- Loffler, H. P. Reaktion von tetracyanathylen mit uberbruckten homotropilidensystemen und bicyclo[4.2.2]decatetraen / H. P. Loffler, T. Martini, H. Musso, G. Schroder // Chem. Ber. – 1970. – V. 103. – P. 2109–2113.
- 89. Paquette, L. A. Reactivity of bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraene derivatives under conditions of uniparticulate electrophilic addition. The intramolecular capture of zwitterionic bridged 1,4-bishomotropylium (bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trienyl) intermediates / L. A. Paquette, M. J. Broadhurst // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 10. P.1886–1893.
- 90. Graf, R. Umsetzungen mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid, III. Umsetzungen mit Olefinen und Aldehyden; über β-Lactame / R. Graf // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1963. – V. 661. – P. 111–157.
- 91. Antkowiak, T. A. Synthesis and Chemistry of Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-one and of Bicyclo[4.2.1]nona2,4,7-trien-9-yl Intermediates / T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. X. Trimitsis, J. B. Press, H. Schechter // J. Am. chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5366–5373.
- 92. Xurabayashi, K. Photochemical and thermal behavior of bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien9-one / K. Xurabayashi, T. Mukai // Tetrahedron Lett. 1972. V. 11. P. 1049–1052.
- 93. Sakai, M. Reaction of dilithium cyclooctatetraenide with phosgene. Preparation of bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-one / M. Sakai, R. F. Childs, S. Winstein // J. Org. Chem. – 1972. – V. 37. – P. 2517–2519.
- 94. Ahlberg, P. Bishomotropylium Ions under Conditions of Long and Short Life / P. Ahlberg, D. L. Harris, M. Roberts, P. Warner, P. Seidl, M. Sakai, D. Cook, A. Diaz, J. P. Dirlam, H. Hamberger and S. Winstein // J . Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7063–7073.
- 95.Yu, Z. X. Transition-Metal-Catalyzed Cycloadditions for the Synthesis of Eight-Membered Carbocycles / Z. X. Yu, Y. Wang, Y. Wang // Chem. Asian J. – 2010. – V. 5. – P. 1072–1088.
- 96. D'yakonov, V. A. Titanium-Catalyzed [6π+2π]-Cycloaddition of Alkynes and Allenes to 7-Substituted 1,3,5-Cycloheptatrienes / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, D. I.

Kolokoltsev, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – P. 4464–4470.

- 97. Petasis, N. A. The Synthesis of Carbocyclic Eight-Membered Rings / N. A. Petasis, M. A. Patane // Tetrahedron. 1992. V. 48. P. 5757–5821.
- 98. Stockdale, T. P. Pharmaceuticals that contain polycyclic hydrocarbon scaffolds / T. P. Stockdale, C. M. Williams // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 7737–7763.
- 99. Goldring, W. P. D. A ring-closing metathesis approach to the bicyclo[4.3.1]decane core of caryolanes / W. P. D. Goldring, W. T. Paden // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – P. 859–862.
- 100. Sigma-Aldrich [электронный pecypc] Prices depend on many factors; the numbers given should be considered as an estimate only // сайт. http://www.sigmaaldrich.com / (дата обращения accessed: 15.09.2017).
- 101. Nicolaou, K.C. Total synthesis of the CP-molecules (CP-263,114 and CP-225,917, phomoidrides B and A). Racemic and asymmetric synthesis of bicyclo[4.3.1] key building blocks / K. C. Nicolaou, J. Jung, W. H. Yoon, K. C. Fong, H. S. Choi, Y. He, Y. L. Zhong, P. S. Baran // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 2183–2189.
- 102. Richter, J. M. Enantiospecific total synthesis of the hapalindoles, fischerindoles, and welwitindolinones *via* a redox economic approach / J. M. Richter, Y. Ishihara, T. Masuda, B. W. Whitefield, T. Llamas, A. Pohjakallio, P. S. Baran // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - V. 130. - P. 17938-17954.
- 103. Stratmann, K. Welwitindolinones, unusual alkaloids from the blue-green algae hapalosiphon welwitschii and westiella intricate. Relationship to fischerindoles and hapalindoles / K. Stratmann, R. E. Moore, R. Bonjouklian, J. B. Deeter, G. M. L. Patterson, S. Shaffer, C. D. Smith, T. A. Smitka // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – P. 9935–9942.
- 104. Tanis, S. P. Furans in synthesis. Furan-terminated cationic cyclizations in the preparation of fused, spirocyclic and bridged ring systems. An application to the synthesis of Nakafuran 9 / S. P. Tanis, P. M. Herrinton // J. Org. Chem. – 1985. – V. 50. – P. 3988–3996.
- 105. Drahl, M. A. Selective conversion of an enantioenriched cyclononadienone to the xeniolide, xenibellol, and florlide cores: an integrated routing strategy / M. A. Drahl, N. G. Akhmedov, L. J. Williams // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 325–328.
- 106. Scheuer, P. J. Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives / P. J. Scheuer. – Academic Press, Inc: New York, USA, 1983.–442 p.
- 107. Choudhary, M. I. Microbial transformation and butyrylcholinesterase inhibitory activity of (-)-caryophyllene oxide and its derivatives / M. I. Choudhary, Z. A. Siddiqui, S. A. Nawaz, Atta-ur-Rahman // J. Nat. Prod. – 2006. – V. 69. – P.1429–1434.
- 108. Dabrah, T. T. CP-225, 917 and CP-263, 114, Novel Ras Farnesylation Inhibitors from an Unidentified Fungus / T. T. Dabrah, H. J. Harwood, L. H. Huang, N. D. Jankovich, T. Kaneko, J. C. Li J, S. Lindsey, P. M. Moshier, T. A. Subashi, M. Therrien, P. C. Watts // J. Antibiot. – 1997. – V. 50. – P. 1–7.
- 109. Ohmori, N. Application of [5+2] cycloaddition toward the functionalized bicycle[4.3.1]decane ring system: synthetic study of phomoidride B (CP-263,114) / N. Ohmori // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 2002. – V. 1. – P. 755–767.
- 110. Trost, B. M. Asymmetric synthesis of bicyclo[4.3.1]decadienes and bicyclo[3.3.2]-decadienes *via* [6+3] trimethylenemethane cycloaddition with tropones / B. M. Trost, P. J. McDougall, O. Hartmann, P. T. Wathen // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 14960–14961.
- 111. Zhang, C. Highly Diastereo- and Enantioselective Cu-Catalyzed [3+3] Cycloaddition of Propargyl Esters with Cyclic Enamines toward Chiral Bicyclo[n.3.1] Frameworks / C. Zhang, X. H. Hu, Y. H. Wang, Z. Zheng, J. Xu, X. P. Hu // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 9585–9588.
- 112. Kim, C. MCPBA epoxidation of alkenes: reinvestigation of correlation between rate and ionization potential / C. Kim, T. G. Traylor, C. L. Perrin // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120. – P. 9513–9516.
- 113. Swern, V. D. Organic Peroxides / V. D. Swern. Wiley-Interscience: New York-London, 1970, - 1. – 654 p.

- 114. Cremer, D. Exploration of the potential energy surface of C₉H₉⁺ by ab initio methods. Is the 1,4-bishomotropylium cation a bishomoaromatic prototype / D. Cremer, E. Kraka, Z. Konkoli, P. Ahlberg // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 7457–7464.
- 115. Schroder, G. In 7- oder 8-Stellung monosubstituierte Bicyclo[4.3.1]-decatrienyl-Kationen / G. Schroder, U. Prange, J. F. M. Oth // Chem. Ber. – 1972. – V. 105. – P. 1854–1864.
- 116. Paquette, L. A. Reactivity of bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen derivatives under conditions of uniparticulate electrophilic addition. The intramolecular capture of zwitterionic bridged 1,4-bishomotropylium (bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trienyl) intermediates / L. A. Paquette, M. J. Broadhurst // J. Org. Chem. – 1973. – V. 38. – P. 1886–1893.
- 117. Freshney, R. I. Culture of animal cells, a practical approach / R. I. Freshney. Oxford.
 «IRL Press Limited», 1989.– 277 p.
- 118. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta.Cryst. 2008. A. 64. – P. 112–122.
- 119. Brandsma, L. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques / L. Brandsma. – Elsevier Academic Press: Bilthoven, the Netherlands, 2004. – 470 p.
- 120. Bell, R. Synthesis of Alkenyl Sulphoxides by Intramolecular and Intermolecular Addition of Sulphenic Acids to Alkynes / R. Bell, P. D. Cottam, J. Davies, D. N. Jones // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1981. – P. 2106–2115.
- 121. Flynn, B. L. The Synthesis and Tubulin Binding Activity of Thiophene-Based Analogues of Combretastatin A-4 / B. L. Flynn, G. P. Flynn, E. Hamel, M. K. Jung // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2001. – V. 11. – P. 2341–2343.