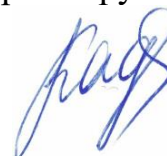


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Кадикова Гульнара Назифовна

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ
ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВ, АЗЕПИНОВ И ЦИКЛООКТАТРИ(ТЕТРА)ЕНОВ
В СИНТЕЗЕ НОВЫХ МОСТИКОВЫХ КАРБО- И
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, доцент
Дьяконов Владимир Анатольевич

Уфа – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриенов, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена в присутствии комплексов переходных металлов	16
1.1 Реакции циклосодимеризации 1,3,5-циклогептатриенов с алкенами с участием комплексов переходных металлов	17
1.2 Циклоприсоединение диенов к 1,3,5-циклогептатриенам под действием комплексов переходных металлов	30
1.3 $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриенам	38
1.4 Каталитическое 1,3-диполярное циклоприсоединение азометин-илидов к 1,3,5-циклогептатриенам.....	49
1.5 Внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 1- и 7-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов	61
1.6 Реакции циклосодимеризации гетеро-2,4,6-циклогептатриенов в присутствии карбониллов переходных металлов	69
1.7 Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена в присутствии комплексов переходных металлов.....	79
1.8 Заключение по литературному обзору.....	91
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	93
2.1 Гомодимеризация 1,3,5-циклогептатриенов, катализируемая комплексными соединениями Ti, Ni, Nb, Zr, Ta, Co.....	94
2.2 Титан-катализируемое циклоприсоединение 1,3-диенов и норборна-2,5-диенов к 1,3,5-циклогептатриену.....	103
2.3 Каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-	

циклогептатриенам в синтезе мостиковых карбоциклов.....	109
2.3.1 [6 π +2 π] Циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену под действием комплексов титана	110
2.3.2 Циклоприсоединение 1,2-диенов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам, катализируемое Ti(асас) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	117
2.3.3 Титан-катализируемая циклосодимеризация бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с 1,2-диенами.....	122
2.4 Циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриенам в синтезе мостиковых карбоциклических соединений.....	129
2.4.1 Синтез бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов титан-катализируемым [6 π +2 π]-циклоприсоединением алкинов к 1,3,5-циклогептатриену.....	130
2.4.2 Каталитическое [6 π +2 π]-циклоприсоединение Si- и N-содержащих алкинов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам под действием Ti(асас) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl.....	134
2.4.3 Циклосодимеризация бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с Si-содержащими алкинами в присутствии Ti(асас) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl.....	140
2.4.4 Синтез бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов [6 π +2 π]-циклоприсоединением 1-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов, катализируемым комплексами титана и кобальта.....	143
2.5 Каталитическое циклоприсоединение N-замещенных азепинов в синтезе новых мостиковых гетероциклов.....	153
2.5.1 Направленный синтез 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов на основе кобальт(I)-катализируемого [6 π +2 π]-циклоприсоединения алкинов и 1,3-диенов к N-карбоэтоксифеноксизепинам.....	155
2.5.2 Кобальт(I)-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение 1,2-диенов к N-карбоэтоксизепину и N-карбофеноксизепину.....	159
2.6 [4 π +2 π]-Циклоприсоединение 1,3,5-циклооктатриена к 1,3-диенам и α,ω -диенам под действием Co(асас) ₂ (dppe)/ZnI ₂ /Zn.....	163
2.7 Реакции циклоприсоединения 1,3,5,7-циклооктатетраена в синтезе	

мостиковых карбоциклических соединений.....	168
2.7.1 Синтез бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов кобальт(I)-катализируемым циклоприсоединением алкинов и 1,3-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену.....	169
2.7.2 Катализируемое Co(I) [6 π +2 π] циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену.....	176
2.8 Окислительные трансформации мостиковых карбоциклов.....	180
2.8.1 Окислительная скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены под действием <i>m</i> -хлорнадбензойной кислоты.....	182
2.8.2 Эпоксидирование бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов с использованием <i>m</i> -хлорнадбензойной кислоты.....	195
2.9 Противоопухолевая активность бицикло[4.2.1]нонтриенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов и 16-азатрицикло[9.4.1.0 ^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов.....	202
2.10 Противоопухолевая активность бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов.....	208
2.11 Исследование противоопухолевых свойств триэпоксидов.....	211
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	214
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей	215
3.2 Методика каталитической гомодимеризации 1,3,5-циклогептатриенов	216
3.3 Методика циклоприсоединения 1,3-диенов к 1,3,5-циклогептатриену.....	219
3.4 Циклоприсоединение норборна-2,5-диенов к 1,3,5-циклогептатриену ...	222
3.5 Методика циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену .	225
3.6 Циклоприсоединение α,ω -диалленов и α,ω -диалкинов к 1,3,5-циклогептатриену.....	233
3.7 Циклоприсоединение 1,2-диенов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам.....	238

3.8	Методика синтеза <i>бис</i> (1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов.....	247
3.9	Циклоприсоединение 1,2-диенов к <i>бис</i> (1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам.....	248
3.10	Циклоприсоединение дизамещенных алкинов к 1,3,5-циклогептатриену.....	255
3.11	Методика циклоприсоединения пропаргиламинов к 1,3,5-циклогептатриену.....	259
3.12	Методика циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам.....	264
3.13	Циклоприсоединение пропаргиламинов к 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенам.....	272
3.14	Циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к <i>бис</i> (1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам.....	280
3.15	Методика циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к 1-метил(бензил)-1,3,5-циклогептатриенам.....	291
3.16	Методика циклоприсоединения пропаргиламинов к 1-метил-1,3,5-циклогептатриенам.....	293
3.17	Циклоприсоединение алкинов к 1-метил(пропил,гидроксиметил)-1,3,5-циклогептатриенам.....	298
3.18	Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов к <i>N</i> -карбэтокси(феноксид)азепинам	310
3.19	Циклоприсоединение 1,2-диенов к <i>N</i> -карбэтокси(феноксид)азепинам...	348
3.20	Циклоприсоединение 1,3-диенов к 1,3,5-циклооктатриену	359
3.21	Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену.....	370
3.22	Методика циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену.....	393
3.23	Бромирование 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена.....	400
3.24	Окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов <i>m</i> -хлорнадбензойной	

кислотой.....	401
3.25 Окисление 7-(ω -гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов <i>m</i> -хлорнадбензойной кислотой.....	415
3.26 Окисление бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов реактивом Саретта.....	418
3.27 Окисление 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 <i>m</i> - хлорнадбензойной кислотой.....	423
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	435
ВЫВОДЫ.....	437
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	441
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	470

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Разработка регио- и стереоселективных методов синтеза новых мостиковых би-, три- и полициклических соединений, исходя из доступных реагентов на основе реакций циклоприсоединения, является одной из наиболее актуальных и востребованных областей современного органического синтеза, что обусловлено их возрастающим прикладным значением. Полициклы и их функционально-замещенные производные используются в качестве перспективных прекурсоров для разработки современных лекарственных препаратов, уникальных мономеров, сырья для получения богатых энергией компонентов ракетных топлив, эффективных преобразователей солнечной энергии и других ценных материалов. Мостиковые карбоциклические соединения являются структурными элементами достаточно большого числа синтетических и природных лекарственных препаратов, например, таких как, таксол, изокомен, ингенол, римантадин, мемантин, тромантадин и другие аналоги, активно используемые в медицинской практике. Поэтому создание эффективных методов направленного синтеза ранее труднодоступных карбо- и гетероциклов является важной и актуальной задачей современной органической химии.

Анализ мировой литературы показывает, что к числу широко распространенных методов синтеза мостиковых би- и полициклических соединений относятся реакции каталитического циклоприсоединения с участием циклических триенов и тетраенов. В указанном направлении исследований одним из перспективных исходных мономеров выступает 1,3,5-циклогептатриен (ЦГТ), реакции циклогомо- и содимеризации которого позволяют получать широкий спектр труднодоступных и практически важных карбоциклов в одну препаративную стадию. В литературе присутствуют преимущественно публикации по фотоиндуцированному циклоприсоединению (ЦГТ) трикарбонилхрома(железа, рутения). Каталитические превращения представлены циклосодимеризацией ЦГТ под действием соединений Ti-, Co-, Cr-, Mo-, Cu- и Rh. Однако, несмотря на имеющиеся заделы, целый ряд аспектов в химии ЦГТ

оказался не исследованным. Прежде всего, практически не изученными являются реакции каталитического циклоприсоединения замещенных ЦГТ, в том числе гетеропроизводных ЦГТ - аза-2,4,6-циклогептатриенов или азепинов. Несомненно, разработка эффективных методов синтеза циклоаддуктов на основе указанных мономеров имеет далеко идущие перспективы и значительный синтетический потенциал для развития химии практически ценных мостиковых карбо- и гетероциклических соединений.

С другой стороны, малоизученными, но достаточно перспективными представителями циклотри(тетра)енов в синтезе труднодоступных мостиковых полициклических соединений являются 1,3,5-циклооктатриен (ЦОТ) и 1,3,5,7-циклооктатетраен (ЦОТТ). Стоит отметить, что реакции каталитического циклоприсоединения с участием ЦОТ и ЦОТТ практически не исследованы: в литературе присутствуют единичные публикации по каталитическим превращениям с использованием комплексов Мо и Со. При этом особого внимания заслуживают $[6\pi+2\pi]$ циклоаддукты ЦОТТ с алкинами – бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены, структурные особенности которых позволяют проводить химические трансформации с широким диапазоном синтетических возможностей. Например, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены подвергаются реакциям скелетной перегруппировки под действием различных электрофильных реагентов с образованием практически ценных бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов.

В связи с вышеизложенным, разработка высокоэффективных методов синтеза новых мостиковых карбо- и гетероциклов на основе реакций каталитического циклоприсоединения с участием малоизученных циклических триенов – 1,3,5-циклогептатриенов, 1,3,5-циклооктатриена, 1,3,5,7-циклооктатетраена и *N*-карбоэтокси(феноксид)азепинов является важной и актуальной задачей. Безусловно, осуществление указанных превращений открывает исключительные перспективы для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических соединений, обладающих высоким прикладным значением.

Цель исследования. Целью исследования является разработка высокоэффективных и селективных методов синтеза ранее неописанных мостиковых карбо- и гетероциклов на основе реакций каталитической циклосодимеризации ЦГТ и его С-1 и С-7-замещенных производных, *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов, ЦОТ, ЦОТТ и *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинов с алкадиенами, алкинами и алкадиинами.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие важные задачи:

- разработать оптимальные условия и эффективные каталитические системы на основе соединений переходных металлов для проведения реакции гомодимеризации ЦГТ и 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов с получением практически важных полициклических углеводов;

- изучить влияние природы и структуры компонентов катализатора, природы растворителей на направление и структурную избирательность в реакции циклоприсоединения 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена к ЦГТ;

- осуществить каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов и α,ω -диалленов к ЦГТ, С-1(7) замещенным ЦГТ и *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам в присутствии комплексов титана с целью получения новых мостиковых би- и полициклических соединений;

- разработать высокоэффективные каталитические системы на основе соединений титана и кобальта, позволяющие осуществлять $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов и α,ω -диалкинов к ЦГТ, и его С-1(7) замещенным производным, и *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам;

- осуществить каталитическую циклосодимеризацию *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинов с алкинами, 1,3-диинами и алленами с получением ранее неописанных классов мостиковых гетероциклов - замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов;

- создать эффективные и селективно действующие катализаторы на основе соединений кобальта и разработать оптимальные условия для синтеза

замещенных трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов [4 π +2 π]-циклоприсоединением 1,3-бутадиенов и α,ω -диенов различной структуры к ЦОТ;

- разработать одnoreакторные методы синтеза функционально-замещенных бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена на основе реакций каталитического циклоприсоединения 1,2-диенов, алкинов и 1,3-алкадиенов к ЦОТТ;

- разработать эффективный и стереоселективный метод получения бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов с использованием реакции окислительной скелетной перегруппировки замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты;

- осуществить синтез новых полициклических оксиранов окислением бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена избытком *m*-хлорнадбензойной кислоты;

- с использованием современных клеточных технологий исследовать противоопухолевую активность *in vitro* ряда синтезированных в диссертационной работе перспективных образцов карбо- и гетероциклов.

Научная новизна. Развито новое научное направление в области химии мостиковых карбо- и гетероциклических систем, в рамках которого разработаны эффективные препаративные методы их синтеза на основе реакций каталитической циклосодимеризации циклических три(тетра)енов с непредельными соединениями различной структуры, а также окислительных превращений полученных циклоаддуктов.

Разработаны комплексные катализаторы на основе соединений Ti, позволяющие осуществлять селективную гомодимеризацию ЦГТ и 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов с получением ранее неописанных полициклических соединений.

Впервые показано, что Ti-катализируемая циклосодимеризация ЦГТ с 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диеном проходит с образованием 14-спироциклопропангексацикло[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]тетрадец-4-ена и 6-спироциклопропанпентацикло [7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диена.

Впервые реализовано $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов к ЦГТ, 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам и *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам, катализируемое новой двухкомпонентной системой $R_2TiCl_2-R'_nAlCl_{3-n}$ ($R = acac, Pr^iO, Bu^tO$; $R' = Et, Bu, n = 2, 3$), приводящее к практически важным мостиковым карбоциклам с высокими выходами (55–90%).

Разработаны эффективные каталитические системы $Co(acac)_2(dppe)/Zn/ZnI_2$ и $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$, с использованием которых осуществлена циклодимеризация ЦГТ, С-1(7) замещенных ЦГТ и *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с моно- и дизамещенными алкинами с образованием ранее неописанных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов и *бис*(бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)алканов (61-89%).

Разработан способ синтеза новых мостиковых полициклических структур - *бис*(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов) и *бис*(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов) на основе каталитического $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения α,ω -диалленов и α,ω -диалкинов к ЦГТ.

Реализован комплекс исследований, отличающихся принципиальной новизной, по изучению реакций $Co(I)$ -катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,2-диенов, терминальных алкинов и 1,3-диенов к *N*-карбоэтокси(феноксид)азепинам с получением широкого спектра ранее неописанных классов гетероциклических мостиковых соединений - замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов с высокими выходами (74-96%).

Разработан эффективный однореакторный метод синтеза трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов с использованием реакции $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,3-бутадиенов и α,ω -диенов к ЦОТ катализируемой трехкомпонентной системой $Co(acac)_2(dppe)/Zn/ZnI_2$.

Осуществлен синтез широкого круга новых функционально-замещенных 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 с высокими выходами (65–85%)

на основе Co(I)-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,2-диенов, алкинов и 1,3-диенов к ЦОТТ.

Впервые обнаружена окислительная скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты, в результате которой получены практически важные замещенные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола с высокими выходами (65-85%).

Впервые показано, что окисление 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 *m*-хлорнадбензойной кислоты проходит с образованием ранее неописанных полициклических оксирановых соединений.

С использованием современных клеточных технологий впервые исследована цитотоксическая активность синтезированных мостиковых карбо- и гетероциклов (бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов, 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов), среди которых обнаружены образцы соединений, обладающие высокой противоопухолевой активностью.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные реакции и каталитические системы вносят существенный вклад в развитие методологических аспектов химии мостиковых карбо- и гетероциклических соединений, что обуславливает теоретическую значимость диссертационного исследования. Созданы эффективные методы синтеза широкого спектра практически важных функционально-замещенных би-, три- и полициклов на основе оригинальных реакций каталитической циклосодимеризации ЦГТ, ЦОТ, ЦОТТ и *N*-замещенных азепинов с непредельными соединениями различной структуры. В ходе исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* ряда синтезированных бицикло[4.2.1]нонтриенов, бицикло[4.2.2]декатетраенов, бицикло[4.3.1]декатриенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов, что открывает перспективы их использования в качестве

фармацевтических субстанций и ценных субстратов для органического синтеза. Таким образом, полученная библиотека функционально-замещенных карбо- и гетероциклов существенно обогащает арсенал знаний в области синтеза биологически активных соединений, и представляет потенциальный интерес в качестве основы для разработки инновационных лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний.

Методология и методы исследования. Для решения задач диссертационного исследования использованы современные методы металлокомплексного катализа, классические методы установления строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (^1H и ^{13}C) и двумерная спектроскопия ЯМР (HSQC, COSY, NOESY, HMBC), масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, РСА, элементный анализ, высокоточное измерение температур плавления полученных соединений).

Положения, выносимые на защиту.

1. Каталитическая гомодимеризация ЦГТ и 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов.
2. Титан-катализируемое циклоприсоединение 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена к ЦГТ.
3. Разработка эффективного метода синтеза бицикло[4.2.1]нонади(три)енов каталитическим $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединением 1,2-диенов, алкинов, α,ω -диалленов и α,ω -диалкинов к 1,3,5-циклогептатриенам.
4. Синтез замещенных трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов каталитическим $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединением 1,3-диенов и α,ω -диенов к ЦОТ.
5. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение 1,2-диенов и Si-содержащих алкинов к *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам.
6. Синтез 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов кобальт(І)-катализируемым $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединением 1,2-диенов, алкинов и 1,3-диенов к *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинам.
7. Разработка метода синтеза функционально-замещенных бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов с использованием трехкомпонентной каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$.

8. Окисление бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты с образованием бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов и полициклических оксирановых соединений.

Степень достоверности и апробация результатов. Научные положения выдвинуты на основе собственных экспериментальных данных. Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате идентификации исходных веществ и продуктов реакций методами одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрологии, ИК-спектроскопии, и рентгеноструктурного анализа.

Материалы диссертационной работы представлены на международных и российских конференциях: Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); Всероссийская конференция с международным участием, посвященная научному наследию М. Г. Кучерова (Санкт-Петербург, 2014); Международная конференция «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (Москва, 2014); Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016); XIX, XX и XXI Менделеевские съезды по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011; Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019); X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ - 2017» (Санкт-Петербург, 2017); 3-я Российская конференция по медицинской химии (Казань, 2017); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017), Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2018), III и IV Международная конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2019) (Екатеринбург, 2019, 2020); Пятая Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (Судак, Крым, 2019); VIII Молодежная конференция ИОХ РАН, (Москва, 2019); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020, 2021» (Москва, 2020, 2021); Международная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020); 6-я

Международная школа-конференция по катализу для молодых ученых «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021).

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы совместно с научным консультантом проводились определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей. Все представленные в диссертации результаты, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано **70** работ, из которых **25** статей (включая **1** обзор) в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, тезисы **23** докладов международных и российских научно-практических конференций, а также **22** патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 470 страницах машинописного текста, включает 180 схем, 32 рисунка и 14 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (266 наименований).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему учителю д.х.н., проф. РАН Дьяконову В.А. за постоянную помощь и внимание к работе. Выражает огромную благодарность чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. за выбор направления исследования и новые идеи; д.м.н. Джемилевой Л.У. за проведение испытаний синтезированных образцов на противоопухолевую активность; д.х.н., проф. Халилову Л.М. за помощь в анализе ЯМР спектров; д.х.н., проф. РАН Рамазанову И.Р. за проведение квантово-химических исследований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриенов, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена в присутствии комплексов переходных металлов

Циклические полиены, такие как 1,3,5-циклогептатриен (ЦГТ), 1,3,5-циклооктатриен (ЦОТ) и 1,3,5,7-циклооктатетраен (ЦОТТ) уже на протяжении нескольких десятилетий продолжают оставаться объектом динамично растущего интереса многих ученых. Первые шаги в области изучения реакций циклоприсоединения с участием указанных циклополиенов берут свое начало с середины 70-х годов прошлого века. Анализ мировой литературы свидетельствует, что к настоящему времени благодаря поступательному развитию в этом направлении накоплен значительный арсенал новых и практически важных реакций циклосодимеризации. ЦГТ, ЦОТ и ЦОТТ принадлежат к соединениям одного гомологичного ряда, поскольку содержат в структуре 1,3,5-триеновую и 1,3,5,7-тетраеновую системы. Схожесть структурного каркаса молекул данных соединений является причиной близких свойств в их реакционной способности, и в первую очередь, в реакциях циклоприсоединения с участием комплексов переходных металлов. Поэтому в большинстве случаев ЦГТ, ЦОТ и ЦОТТ участвуют в реакциях циклоприсоединения одного типа, катализируемых металлокомплексами с близкими физико-химическими характеристиками и приводящих к формированию циклоаддуктов с практически тождественными структурами. В связи с вышеизложенным, мы попытались в рамках данной диссертационной работы систематизировать опубликованные в мировой литературе статьи и обзоры, касающиеся реакций металл-катализируемого и металл-промотируемого циклоприсоединения ЦГТ, ЦОТ, ЦОТТ и их производных к непредельным соединениям различной структуры.

1.1 Реакции циклодимеризации 1,3,5-циклогептатриенов с алкенами с участием комплексов переходных металлов

В 1973 году Грин с коллегами впервые изучили реакции циклоприсоединения алкенов к ЦГТ координированному с металлом [1]. Обнаружено, что комплекс (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелеза вступает в реакцию $[3\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с электронодефицитными алкенами **1a–c** с образованием *экзо*-1,3-циклоаддуктов **2a–c** (схема 1.1.1).

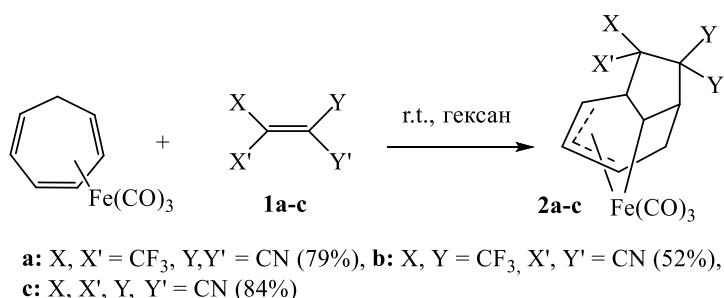


Схема 1.1.1 – $[3\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение алкенов к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу

Также в реакциях циклодимеризации с алкенами, содержащими электроноакцепторные заместители были исследованы комплексы производных трикарбонил(ЦГТ)железа. Например, циклоприсоединение трикарбонил[(1-4- η)-3,7,7-триметилциклогептатриен]железа к тетрацианоэтилену приводит к образованию смеси 1,3- **3** и 1,6-циклоаддуктов **4** (в соотношении 4:1) с общим выходом 35% [2] (схема 1.1.2).

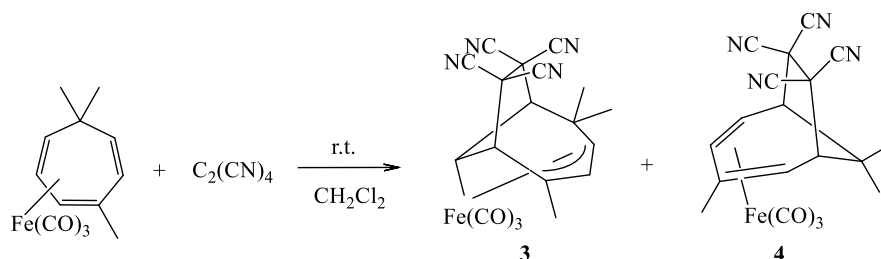


Схема 1.1.2 – Циклодимеризация трикарбонил[(1-4- η)-3,7,7-триметилциклогептатриен]железа с тетрацианоэтиленом

Другие авторы [3] показали, что реакция *цис*- и *транс*-(η^4 -7-фенилметиленициклогептатриен)Fe(CO)₃ **5a** и **5b** с тетрацианоэтиленом проходит с формированием 1,3-циклоаддуктов *цис*-**6a** и *транс*-**6b**, с дальнейшей изомеризацией *цис*-**6a** в 1,8-аддукт **8**. При этом в случае содимера *транс*-**6b** образуется интермедиат **7b** (1,6-аддукт), который и дает конечный 1,8-аддукт **8** (схема 1.1.3).

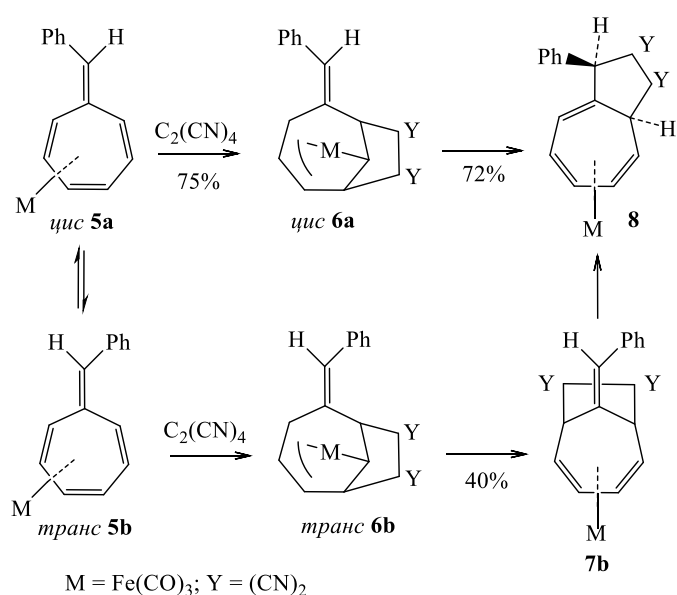


Схема 1.1.3 – Циклоприсоединение тетрацианоэтилена к *цис*- и *транс*-(η^4 -7-фенилметиленициклогептатриен)Fe(CO)₃

Реакция содимеризации дифенилкетена с комплексом трикарбонил[(1-4- η)-3,7,7-триметилциклогептатриен]железа приводит к образованию [2+2]-циклоаддукта **9**, который не перегруппировывается в 1,3-аддукт. В данном случае формируется единственный кетон **11**. При этом в результате нагревания смеси комплекса ЦГТ и дифенилкетена аналогично образуется кетон **11**, формирование которого, возможно, происходит вследствие протонной миграции в диполярном интермедиатном комплексе **10** [2, 4] (схема 1.1.4).

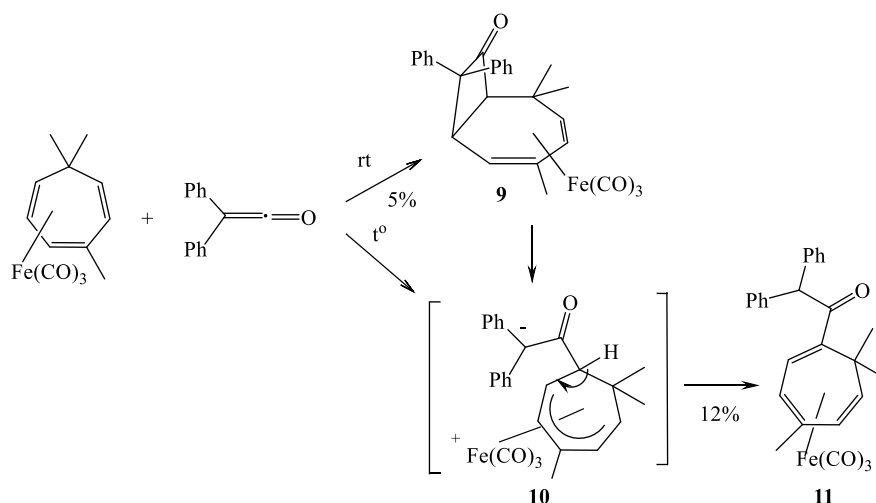


Схема 1.1.4 – $[2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение дифенилкетена к трикарбонил[(1-4- η)-3,7,7-триметилциклогептатриен]железу

С целью дальнейшего развития исследований в данной области эти же авторы [5] изучили циклоприсоединение (η^4 -ЦГТ)трикарбонилрутения к электронодефицитным алкенам **12-14** с формированием $[3\pi+2\pi]$ σ,π -аллильных аддуктов **15-17** (реакция проходит в хлороформе или ацетоне, при комнатной температуре) (схема 1.1.5).

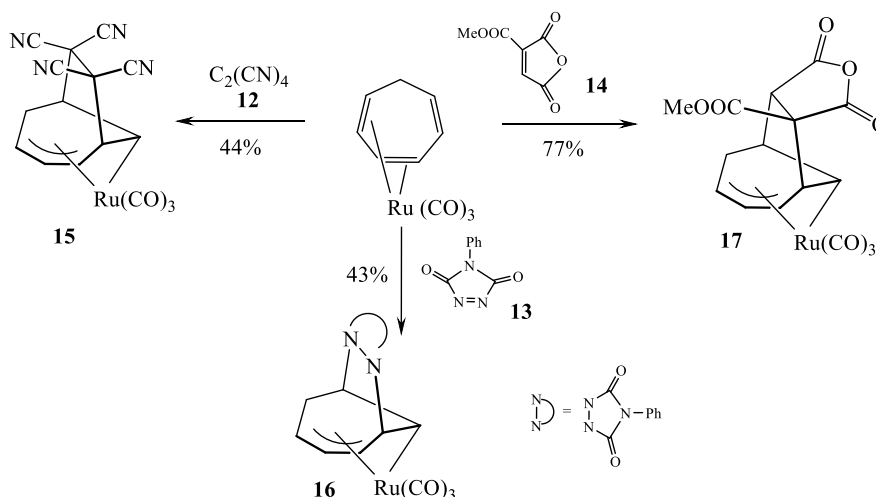


Схема 1.1.5 – Циклосодимеризация (η^4 -ЦГТ)трикарбонилрутения с алкенами

К тому же установлено, что при нагревании ацетонового раствора циклоаддукта **15** ($55\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч) он остается в неизменном виде в количестве 83% наряду с

образующимся металлокомплексом **18** (11%) и свободным диеном **19** (6%) (схема 1.1.6) [5, 6].

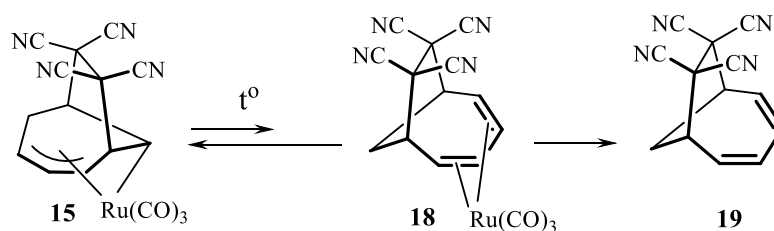


Схема 1.1.6 – Нагревание циклоаддукта **15**

Замещенные ЦГТ, имеющие в структуре молекулы гетероатомную функцию также вступают в реакции циклоприсоединения подобно алкил- и арил-содержащим производным [7-9]. Таким примером является тропон или циклогепта-2,4,6-триен-1-он. Циклоприсоединение тетрацианоэтилена к (η^4 -тропон)трикарбонилжелезу приводит к образованию [3+2]- **20** и [4+2]-аддуктов **21** (в соотношении 96:4). На следующей стадии содимер **20** претерпевает перициклическую [3,3]-сигматропную перегруппировку с формированием [5+2]-аддукта **22** (содержание **22** достигает 86% по истечении 3 ч). Результаты показали, что реакция между (η^4 -тропон)трикарбонилжелезом и 4-фенил-триазолин-3,5-дионом проходит с формированием [3+2]- **23** и [4+2]-аддуктов **24** (в соотношении 3:1). Дальнейшая [3,3]-сигматропная перегруппировка приводит к [5+2]-изомеру **25** (содержание **25** достигает >80 % по истечении 48 ч) [9] (схема 1.1.7).

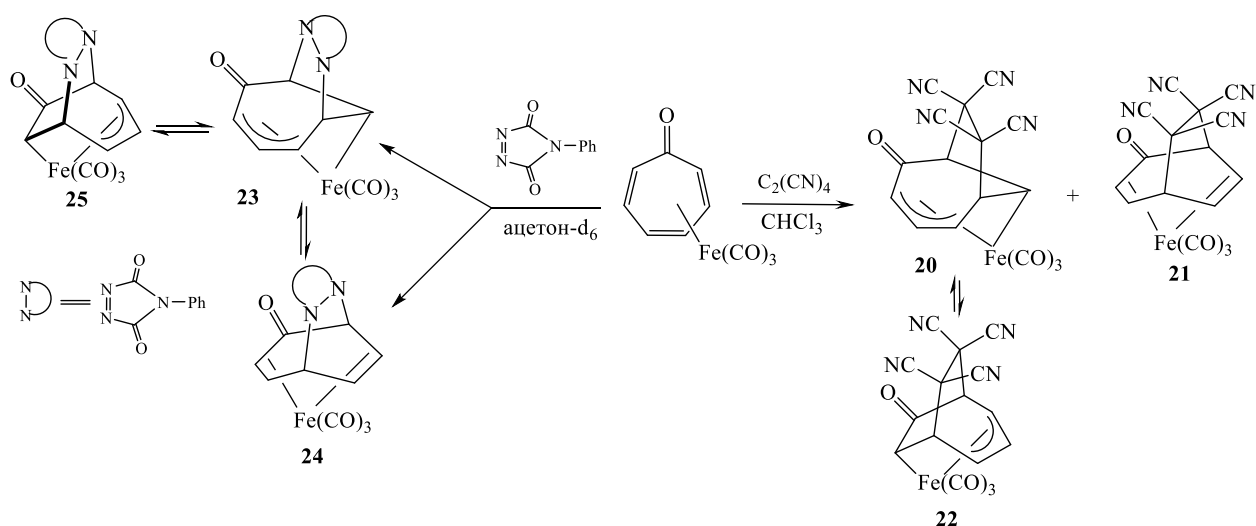
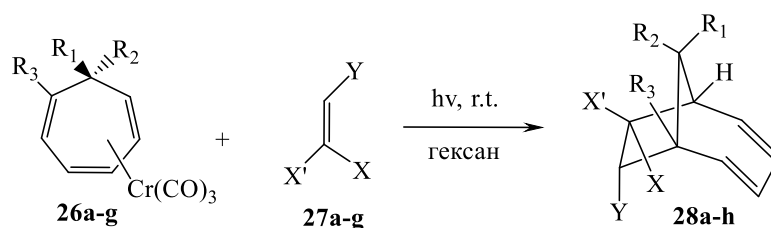


Схема 1.1.7 – Циклоприсоединение тетрацианоэтилена и 4-фенил-триазолин-3,5-диона к (η^4 -тропон)трикарбонилжелезу

Позднее Дж. Ригби и др. [10-12] опубликовали серию работ посвященных изучению Cr(0)-промотируемого фотоиндуцированного $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкенов к ЦГТ. Так, фотореакция между комплексами (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрома ((ЦГТ)ТХ) **26a-g** и электронодефицитными алкенами **27a-g** приводит к образованию бицикло[4.2.1]нонадиенов **28a-h** [10-12] (схема 1.1.8).



- | | |
|---|---|
| a: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y = CO_2Et$; $X, X' = H$ (92%) | f: $R_1, R_2 = H$; $R_3 = OMe$; $Y = CO_2Et$; $X, X' = H$ (81%) |
| b: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y = COMe$; $X, X' = H$ (97%) | g: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y = CO_2Et$; $X' = Me$; $X = H$ (58%) |
| c: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y, X = CO_2Et$; $X' = H$ (80%) | h: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y = CN$; $X, X' = H$ (36%) |
| d: $R_1, R_2 = OMe$; $R_3 = H$; $Y = CO_2Et$; $X, X' = H$ (68%) | i: $R_1, R_2, R_3 = H$; $Y = OBU$; $X, X' = H$ (0%) |
| e: $R_1 = Me$; $R_2, R_3 = H$; $Y = CO_2Et$; $X, X' = H$ (83%) | j: $R_1, R_2, R_3 = H$; maleic anhydride (0%) |

Схема 1.1.8 – Фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкенов к комплексам (ЦГТ)ТХ

Известно [13], что наличие заместителя у (С-С)-связь формирующего центра в 6π -адденде препятствует циклоприсоединению, однако, в приведенном выше примере реакция с 1-замещенным ЦГТ **26f** проходит с высоким выходом.

Авторами указано, что электроноизбыточные алкены, например, бутилвиниловый эфир **27i** и циклические алкены **27j** не вступают в реакцию $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения [11]. Напротив, подобная зависимость выходов содимеров от электронной природы реагентов не характерна для $[6\pi+4\pi]$ реакции [14].

В результате фотореакции между (ЦГТ)ТХ и циклогексенилизоцианатом **29** образуется бициклический лактам **30** (выход 53%) [15] (схема 1.1.9).

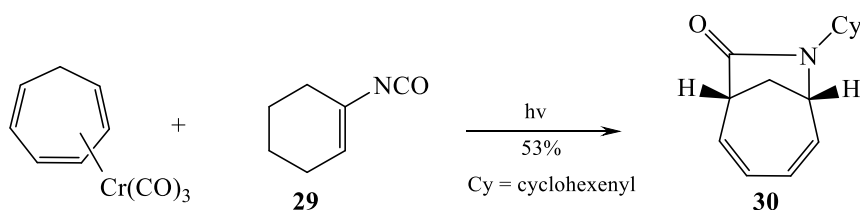


Схема 1.1.9 – Фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение циклогексенилизоцианата к (ЦГТ)ТХ

Эти же авторы [16, 17] установили, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между (ЦГТ)ТХ и алкенами реализуется и при термической активации. К примеру, термически активированная реакция (ЦГТ)ТХ с этилакрилатом приводит к образованию $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукта **31** с выходом 82% (схема 1.1.10).

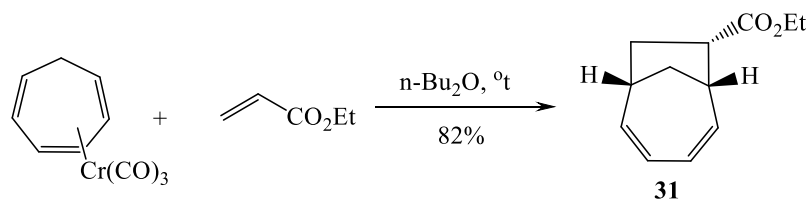


Схема 1.1.10 – Термически индуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к (ЦГТ)ТХ

С целью увеличения выходов целевых бициклов в данной реакции авторы использовали каталитические количества комплекса (ЦГТ)ТХ. Так, нагревание ЦГТ и этилакрилата в присутствии 15 мол% (ЦГТ)ТХ приводит к образованию циклоаддуктов **32** и **33** с общим выходом 99% (в соотношении 10:1) (схема 1.1.11).

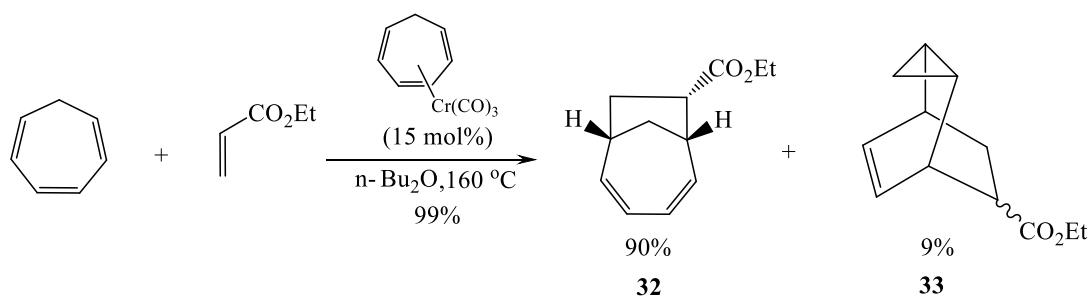


Схема 1.1.11 – Каталитическое циклоприсоединение этилакрилата к ЦГТ в присутствии (ЦГТ)Cr

Недостатком указанных выше реакций циклоприсоединения акрилатов к ЦГТ являются жесткие условия их протекания (температура 150 °С, продолжительное время) [14, 18, 19]. По этой причине авторы разработали Cr(0)-катализируемую циклосодимеризацию, проходящую в более мягких условиях (при комнатной температуре). Фотохимическая реакция ЦГТ и этилакрилата в водной среде, в присутствии каталитического комплекса **34** и магния, приводит к бициклу **35** (с выходом 58%) [20] (схема 1.1.12).

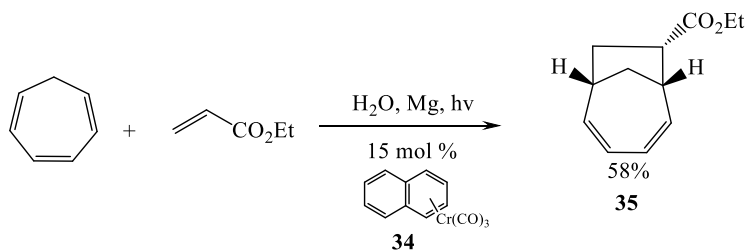


Схема 1.1.12 – Каталитическое [6π+2π]-циклоприсоединение между ЦГТ и этилакрилатом

В ходе дальнейшего исследования [Cr]-катализируемых реакций Дж. Ригби с коллегами [21] синтезировали Cr-содержащие катализаторы, которые закреплены на полимерный носитель через фосфиновый линкер. Авторы установили, что циклоприсоединение этилакрилата к ЦГТ под действием катализатора **36** приводит к [6π+2π]-циклоаддукту **39** (с выходом 59%). При этом содимеризация с использованием катализатора **37** дает аддукт с выходом 92% (аналогично фотореакции), а толил-содержащий комплекс **38** приводит к образованию содимера с меньшим выходом (60%). Более низкая активность

катализатора **38** обусловлена электронодонорным влиянием метильной группы толуола по сравнению с бензолом [21] (схема 1.1.13).

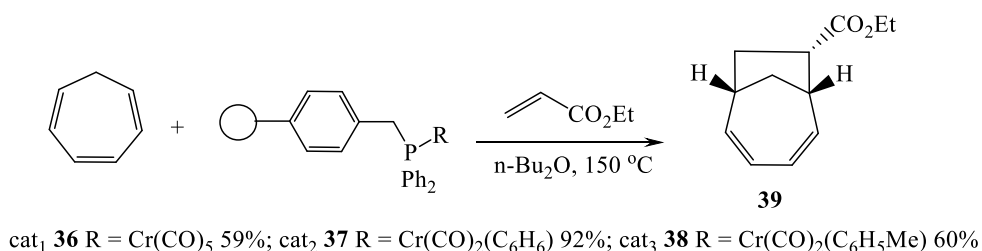


Схема 1.1.13 – Каталитическое [6π+2π]-циклоприсоединение между ЦГТ и этилакрилатом

Другие авторы [22] установили, что реакцию циклоприсоединения алкенов к ЦГТ также катализируют комплексы [(η⁶-бензол)Cr(CO)₂(η²-метилакрилата)] **40** и (η⁴-циклогекса-1,3-диена)₂Cr(CO)₂ **41** [22] (схема 1.1.14).

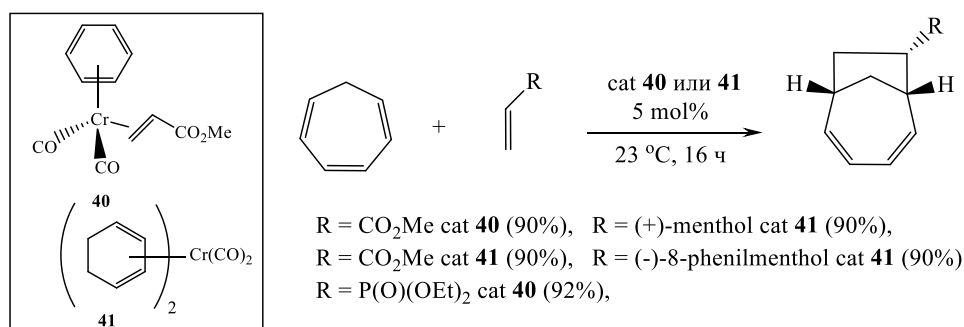


Схема 1.1.14 – Каталитическое [6π+2π]-циклоприсоединение алкенов к ЦГТ

В 2009 году Г. Хилт и др. [23] впервые опубликовали результаты исследований по кобальт(I)-катализируемому [6π+2π]-циклоприсоединению терминальных алкенов к ЦГТ. Циклосодимеризация с алкенами **42a–d** проходит под действием системы, состоящей из CoBr₂, лиганда P(Oi-Pr)₃, цинкового порошка и ZnI₂, с образованием аддуктов **43a–d** с выходами 83-99%. При этом в реакции с **42a** наряду с основным содимером **43a** образуется продукт 1,4-гидровинилирования **44** (схема 1.1.15).

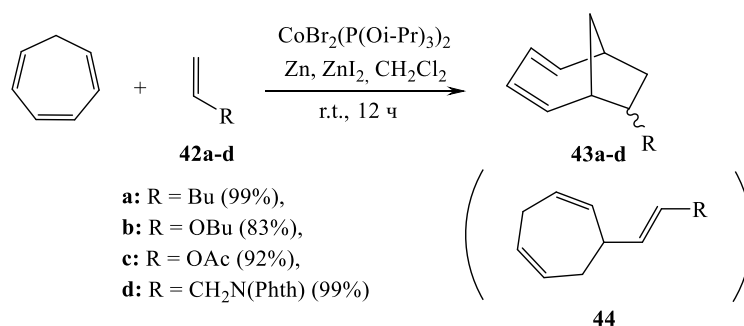


Схема 1.1.15 – Кобальт(І)-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение терминальных алкенов к ЦГТ

[2π+2π]-Циклоприсоединение ЦГТ к норборнену приводит к стереоселективному формированию трициклического аддукта **45** [23] (схема 1.1.16).

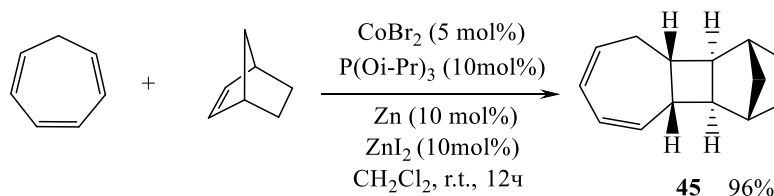


Схема 1.1.16 – Кобальт(І)-катализируемое [2π+2π]-циклоприсоединение норборнена к ЦГТ

В 2014 году авторы [24] сообщили о новой реакции межмолекулярного золото(І)-катализируемого взаимодействия 7-арил-1,3,5-циклогептатриенов с метиленициклопропанами, проходящего по пути формального [4+1] циклоприсоединения. Авторы осуществили реакцию 7-арилциклогепта-1,3,5-триенов **46a-g** с метиленициклопропанами **47a-k** в присутствии золото(І)-комплекса [(JohnPhos)Au(MeCN)]SbF₆ А в 1,2-дихлорэтане при 120 °С с образованием [4+1] циклоаддуктов **48a-p** (схема 1.1.17). Показано, что эффективность реакции зависит от электронного влияния и стерических факторов оказываемых заместителями в *орто*, *мета* или *пара*-положении фенильного кольца в молекуле 7-арилциклогепта-1,3,5-триена. Например, (4+1) циклоприсоединение 7-арилциклогепта-1,3,5-триенов с метиленициклопропанами, содержащими арильную группу с фтор-, хлор- и бром-заместителями проходит с

удовлетворительным выходом (51-82%). Однако реакция с *o*-бромфенилметиленициклопропаном **47f** приводит к циклоаддукту **48k** с более низким выходом (32%). Алкилметиленициклопропаны также реагируют с образованием [4+1] циклоаддуктов, но в этом случае наряду с циклопентенами **48n-p** формируются региоизомеры 3-алкил-3-арилциклопент-1-ены **48n'-p'**.

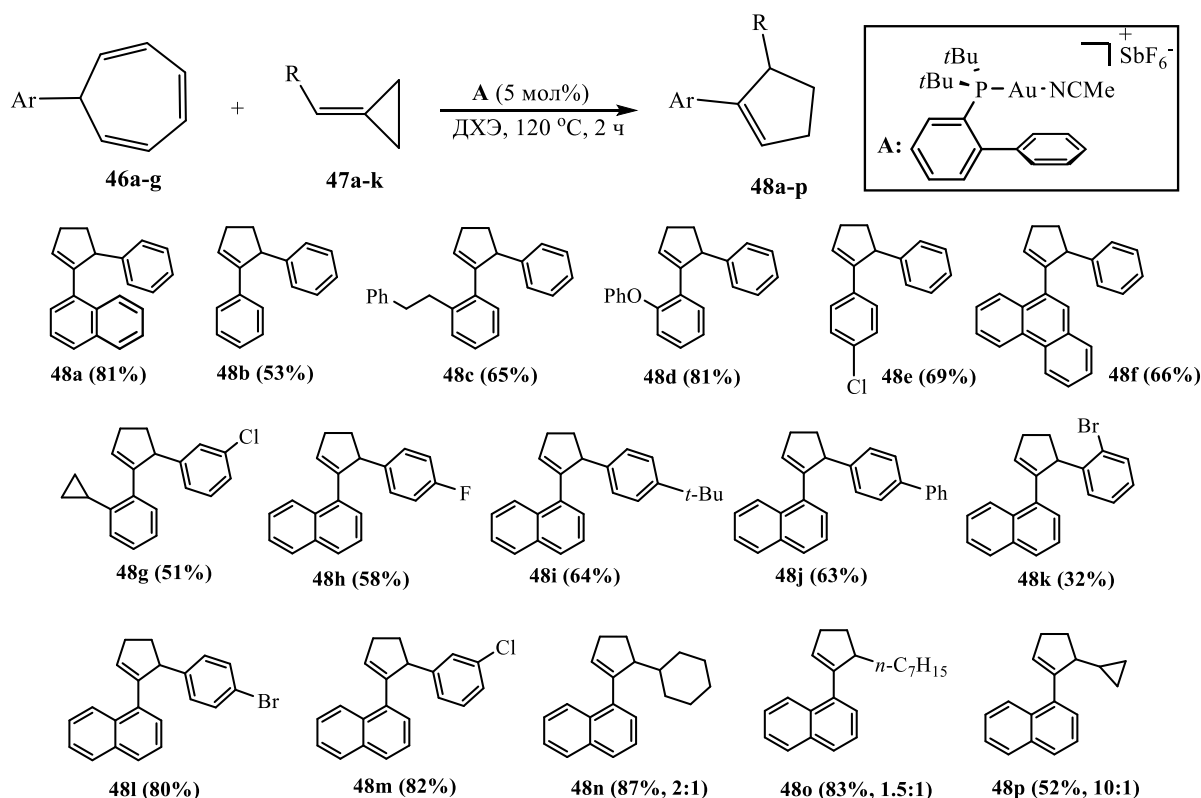
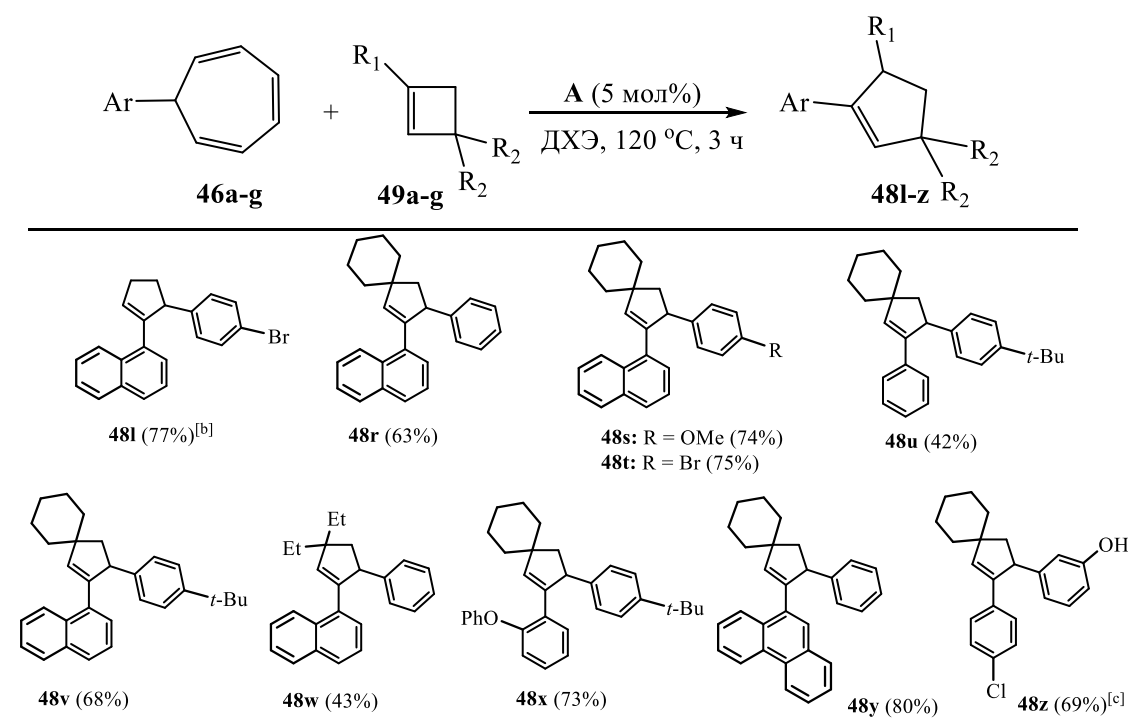


Схема 1.1.17 – Формальное [4+1] циклоприсоединение метиленициклопропанов к 7-арилциклогепта-1,3,5-триенам

С целью подтверждения гипотезы о том, что циклобутены являются интермедиатами в (4+1) реакции метиленициклопропанов, авторы осуществили реакцию 7-нафтил-циклогепта-1,3,5-триена **46a** с циклобутеном **49a**, который в свою очередь был выделен из реакционной смеси **46a** и **47g**. В идентичных условиях циклоаддукт **48l** был выделен с выходом 77%. Тризамещенные циклобутены **49r-z** также участвуют в реакции (4+1) циклоприсоединения с образованием циклопентенов **48r-z** (схема 1.1.18).



^[a] Условия реакции: 120 °С, 1,2-дихлорэтан, 2 экв. **49a-g**, катализатор **A** (5 мол%), 3 ч. Выходы указаны для выделенных аддуктов. ^[b] Циклобутен **49a** выделен из реакционной смеси **46a** и **47g**. ^[c] Использовано 2 экв. 7-(4-хлорфенил)циклогепта-1,3,5-триена.

Схема 1.1.18 – Формальное (4+1) циклоприсоединение циклобутенов к 7-арилциклогепта-1,3,5-триенам^[a]

В развитие исследований по установлению механизма данных реакций, авторы осуществили взаимодействие ЦГТ **46a** с дейтерированным метиленициклопропаном $[D_1]$ -**47a** в присутствии катализатора **A** (схема 1.1.19). В результате, в этом эксперименте аддукт $[D_1]$ -**48a** был получен с дейтериевой меткой у атома С-3.

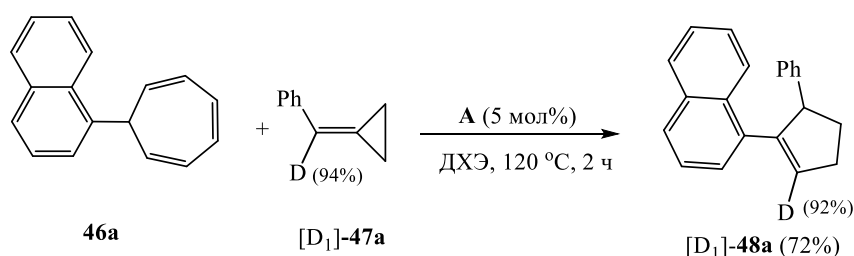


Схема 1.1.19 – Реакция метиленициклопропана $[D_1]$ -**47a** меченного дейтерием с 7-нафтил-циклогепта-1,3,5-триеном

Таким образом, согласно анализу экспериментальных данных авторы предлагают следующий механизм формального (4+1) циклоприсоединения между ЦГТ **46** и метиленициклопропанами, в котором золото(I)-содержащий комплекс выполняет три каталитические функции (схема 1.1.20). В первом каталитическом цикле комплекс **I** η^2 -метиленициклопропан-золото(I) претерпевает расширение цикла с образованием интермедиата **II**, который дает комплекс **III** η^2 -циклобутен-золото (I). Ассоциативный лигандный обмен между комплексом **III** и 7-арил-1,3,5-циклогептатриеном **46**, с последующей реакцией ретро-Бюхнера приводит к высоко реакционноспособному золото(I)-карбену **50** [25, 26], который затем реагирует с циклобутеном **49** с формированием комплекса бицикло[2.1.0]пентан-золото(I) **IV**. Раскрытие цикла циклопропана под действием золото(I)-комплекса образует третичный карбокатион **V**. Дальнейший 1,2-Н сдвиг в карбокатионе **V** приводит к комплексу **VI**. Циклопропанирование циклобутена **49** карбеном **50** с последующим электрофильным расщеплением, вероятно, идет по пути, аналогичному тому, что происходит в газовой фазе циклопропанирования / ретро-циклопропанирования енольных эфиров золота(I)-карбенами [27]. Образование циклопентенов из бицикло[2.1.0]пентанов, предполагаемых промежуточных продуктов этих реакций, механистически исследовано в некоторых случаях с использованием Rh^I , Zn^{II} и других катализаторов [28]. Образование региоизомерных 3-алкил-3-арилциклопент-1-енов **48n'-p'** наряду с **48n-p** в реакции алкилзамещенных метиленициклопропанов можно объяснить конкурентной миграцией арильной группы в интермедиате **V** (схема 1.1.20).

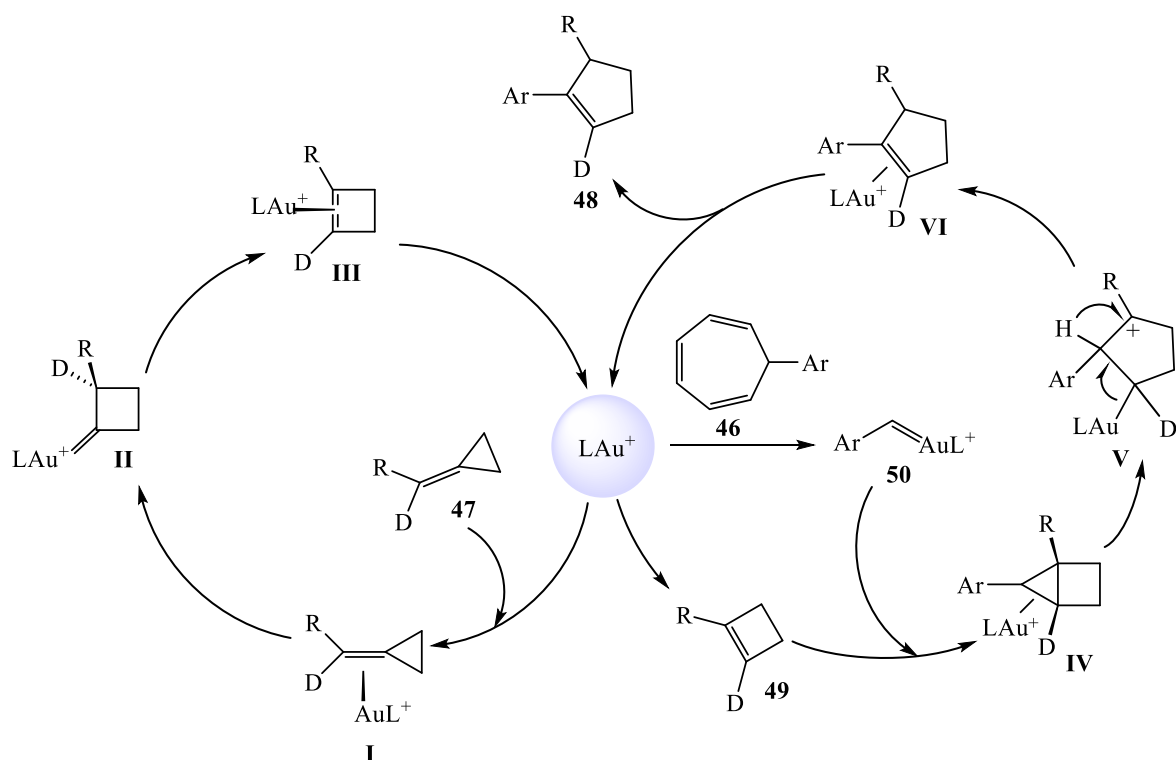


Схема 1.1.20 – Предполагаемый механизм формального (4+1) циклоприсоединения между ЦГТ и метиленциклопропанами

В 2019 году [29] было впервые исследовано каталитическое [4+2]-циклоприсоединение между замещенным тропоном - 9*H*-циклогепта[*b*]пиридин-9-оном **51** и электроноизбыточными алкенами **52a-f** под действием CuCl. Реакция проходит региоселективно с образованием [3.2.2]-бициклических аддуктов **53a-f** (представленных преобладающим количеством *endo*-стереоизомера) (схема 1.1.21). Обнаружено, что циклодимеризация 9*H*-циклогепта[*b*]пиридин-9-она **51** с терминальным виниловым эфиром **52b** приводит к образованию аддукта **53b** с выходом 79%. Напротив, в результате реакции с дизамещенным эфиром **52c** формируется [4+2]-циклоаддукт **53c** с меньшим выходом 48%. В случае эфира **52d**, содержащего менее активную двойную связь, реакция не проходит. Винамины **52e,f** оказались наиболее реакционноспособными в данной реакции (реагируют даже при комнатной температуре) (схема 1.1.21).

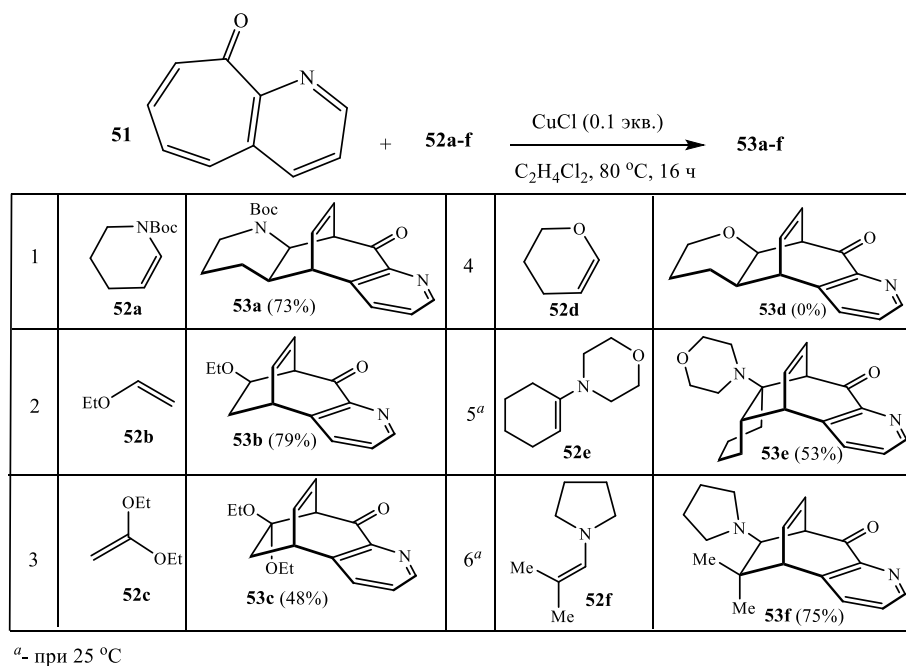


Схема 1.1.21 – Cu-Катализируемое [4+2]-циклоприсоединение алкенов к 9H-циклогепта[*b*]пиридин-9-ону

1.2 Циклоприсоединение диенов к 1,3,5-циклогептатриенам под действием комплексов переходных металлов

В 1971 году впервые появилась работа [30] по фотоиндуцированному [6π+4π]-циклоприсоединению (циклобутадиен)трикарбонилжелеза **54** к ЦГТ, приводящему к образованию бицикла **55** (схема 1.2.22).

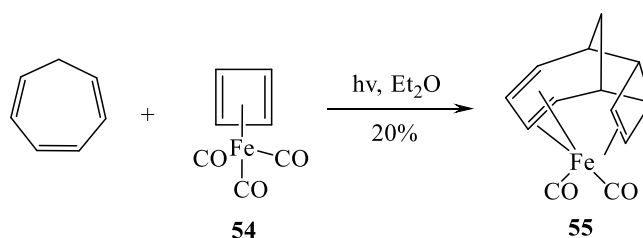


Схема 1.2.22 – Фотохимическое [6π+4π]-циклоприсоединение между (циклобутадиен)трикарбонилжелезом и ЦГТ

Позднее К. Крейтер и др. изучили фотореакции Cr(0)-промотируемого [6π+4π]-циклоприсоединения 1,3-диенов к ЦГТ [31-33]. Авторами показано, что фотоиндуцированное циклоприсоединение 1,3-диенов **56a-f** к (ЦГТ)ТХ проходит

с образованием $[6\pi+4\pi]$ -аддуктов – комплексов (η^6 -бицикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триен)трикарбонилхрома(0) **57a-f** (схема 1.2.23).

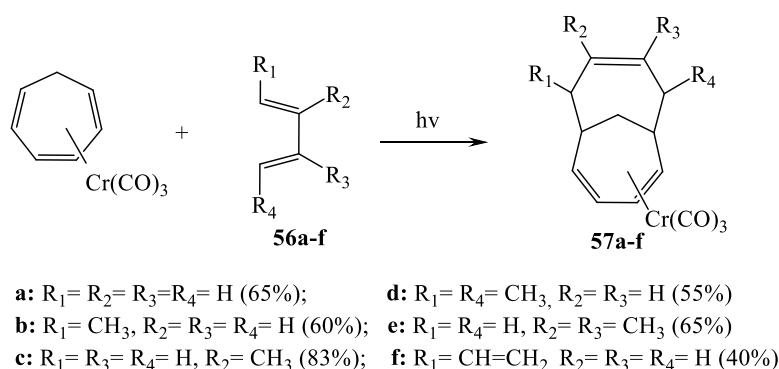


Схема 1.2.23 – $[6\pi+4\pi]$ -Циклоприсоединение 1,3-диенов к (ЦГТ)ТХ

Исследования по Cr(0)-прототируемому $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединению диенов к ЦГТ были подробно изложены в работах Дж. Ригби и сотрудников [16, 34]. Авторами установлено, что фотоиндуцированная реакция (ЦГТ)ТХ с 1,3-диенами приводит к образованию бицикло[4.4.1]ундеканов **58a-f** в виде *эндо*-диастереомера (схема 1.2.24).

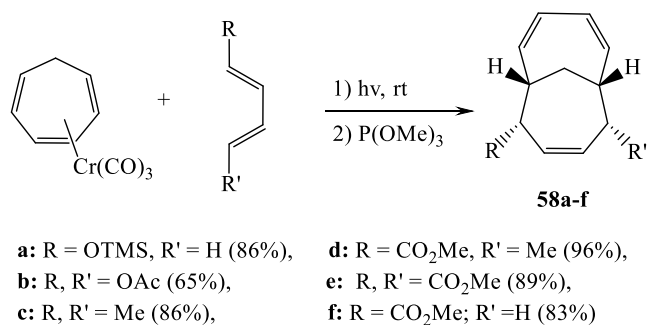


Схема 1.2.24 – $[6\pi+4\pi]$ Циклоприсоединение 1,3-диенов к (ЦГТ)ТХ

Высокая диастереоселективность характерна и для фотохимического $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения *транс*-пиперилена к Cr-содержащему комплексу 7,7-диметоксициклогептатриена с формированием *эндо*-аддукта **59** [34] (схема 1.2.25).

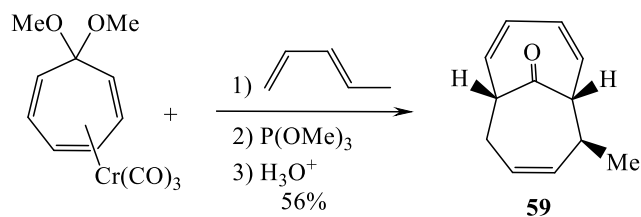


Схема 1.2.25 – [6 π +4 π] Циклоприсоединение *транс*-пиперилена к Cr-содержащему комплексу 7,7-диметоксициклогептатриена

Результаты, полученные в работе [14] показывают, что природа 1,3-диена не влияет на эффективность реакции, поскольку электроноизбыточные и электронодефицитные диены реагируют одинаково. К примеру, фотоиндуцированное циклоприсоединение метилсорбата **60** и 1-((триметилсилил)окси)-1,3-бутадиена **61** к (ЦГТ)ТХ приводит к образованию смеси, состоящей из аддуктов сорбата **62** - 46% и силилоксидиена **63** - 54% (схема 1.2.26).

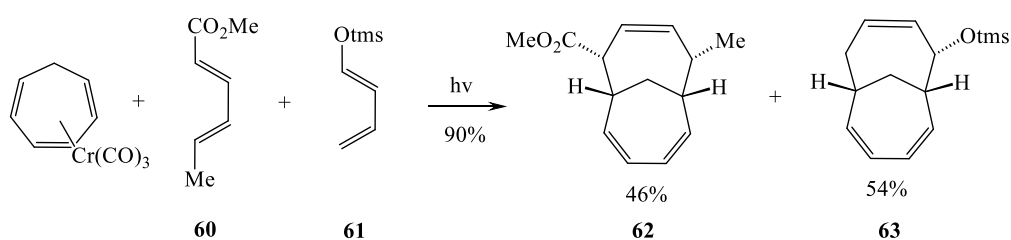


Схема 1.2.26 – Циклоприсоединение метилсорбата и 1-((триметилсилил)окси)-1,3-бутадиена к (ЦГТ)ТХ

Термически индуцированное [6 π +4 π]-циклоприсоединение диенов **64a-d** к (ЦГТ)ТХ приводит к содимерам **65a-d**, структура которых аналогична полученным фотохимической реакцией [14] (схема 1.2.27).

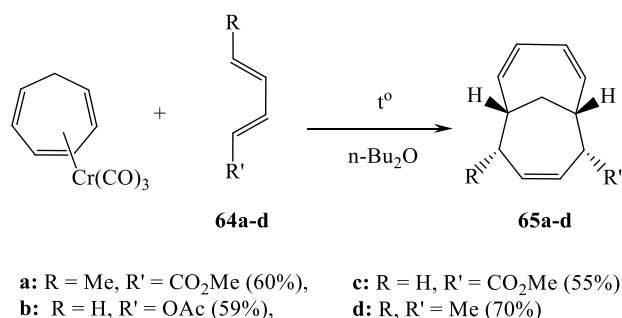


Схема 1.2.27 – Термически индуцированное [6π+4π]-циклоприсоединение между диенами и (ЦГТ)ГХ

В этой же работе [14] авторы показали, что Cr(0)-промотируемая фотореакция комплексов 7-экзо- или 7-эндо-замещенного ЦГТ с различными 1,3-диенами позволяет проводить одностадийный синтез аддуктов, имеющих в своей структуре одновременно пять смежных стереогенных центра. Так, в результате циклодимеризации комплексов 7-экзо-метил **66** и 7-эндо-метокси **67** производных ЦГТ образуются содимеры **68** и **69** (схема 1.2.28).

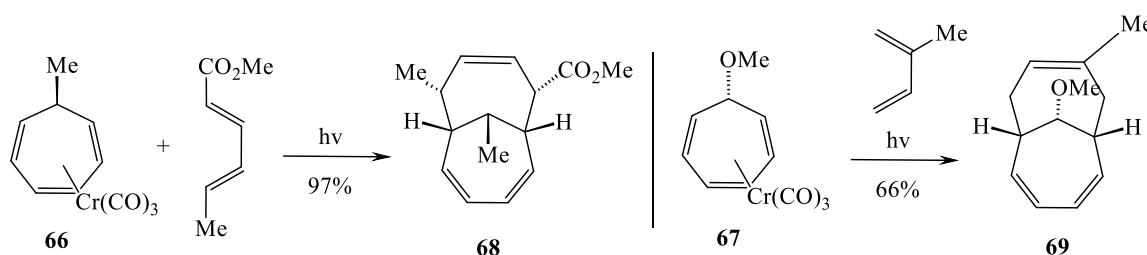
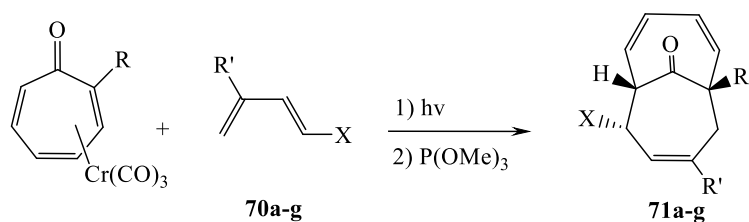


Схема 1.2.28 – Циклоприсоединение 1,3-диенов к комплексам 7-экзо-метил- и 7-эндо-метокси-производных ЦГТ

Также авторами [14] обнаружено, что фотоиндуцированное [6π+4π]-циклоприсоединение диенов **70a-g** к (η-2,4,6-циклогептатриен-1-он)трикарбонилхромю проходит с образованием бицикло[4.4.1]ундеканонов **71a-g**. Примечательно, что O-содержащие диены **70f,g** инертны в данной реакции. Вероятно, присутствующая функциональная группа является достаточно нуклеофильной и это приводит к декомплексации исходного мономера, в результате чего реакция не проходит (схема 1.2.29).



- a:** R = R' = H, X = Me (20%) **e:** R = n-Bu, R' = Me, X = H (24%)
b: R = H, R' = Me, X = H (40%) **f:** R = R' = H, X = OAc (0%)
c: R = Me, R' = H, X = Me (23%) **g:** R = R' = H, X = OTMS (0%)
d: R = R' = Me, X = H (65%)

Схема 1.2.29 – [6 π +4 π] Циклоприосединение 1,3-диенов к (η -2,4,6-циклогептатриен-1-он)трикарбонилхрому

Разработанные реакции нашли применение в органическом синтезе, поскольку полученные бицикло[4.4.1]ундеканы являются ценными полупродуктами в синтезе ряда практически важных соединений, обладающих высокой физиологической активностью, например, таксола, ингенола и форбола [34-38]. В ходе последовательных реакций бицикло[4.4.1]ундекан **72** подвергается изомеризации с образованием бицикло[5.3.1]ундекана **73** и бицикло[5.4.0]ундекана **74**, которые и являются структурными единицами для синтеза таксола и форбола (схема 1.2.30).

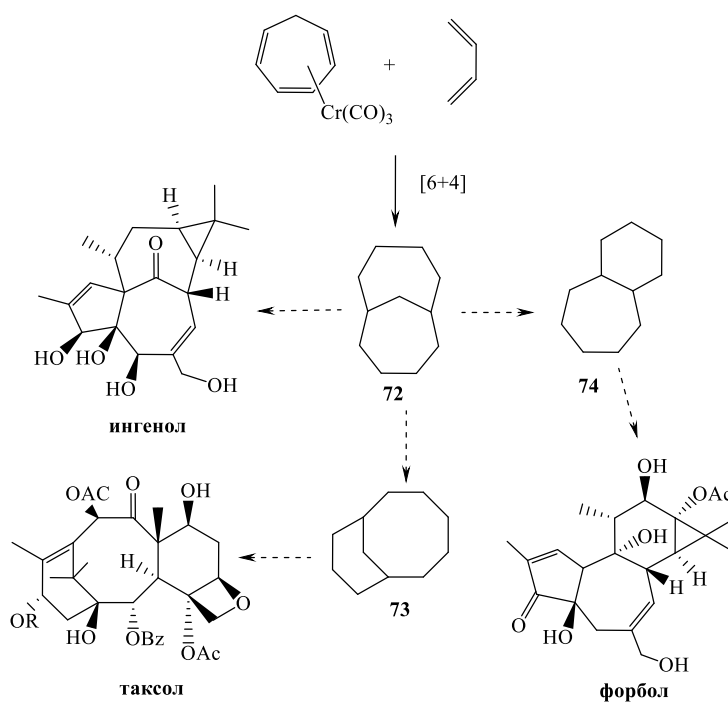


Схема 1.2.30 – Бицикло[4.4.1]ундеканы в синтезе биологически активных соединений

В 2008 году Дж. Ригби и др. впервые исследовали Cr(0)-промотируемую циклодимеризацию ЦГТ с 1,2-диенами [39]. Фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов **75a–c** к (ЦГТ)ТХ приводит к образованию бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **76a–c** в виде единственного региоизомера (схема 1.2.31).

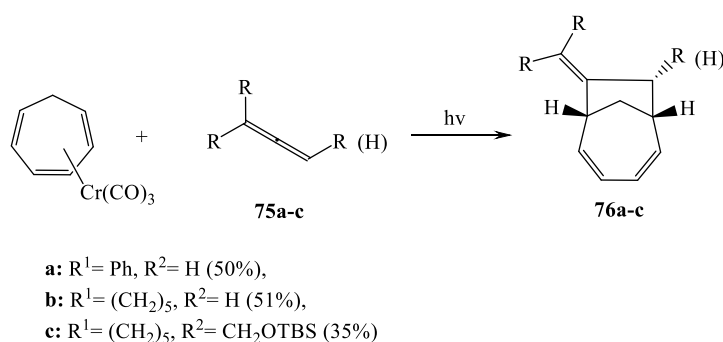


Схема 1.2.31 – $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение 1,2-диенов к (ЦГТ)ТХ

Также комплекс (ЦГТ)ТХ вступает в реакцию циклоприсоединения с монозамещенными 1,2-диенами. С 1,2-диенами **77a–c**, содержащими арильную группу, образуются региоизомерные аддукты **78,79a–c** (в соотношении 97:3). При этом каждый региоизомер **78** представляет собой смесь *Z*- и *E*-изомеров. В случае реакции с 1,2-диеном **77d** электроно-дефицитная двойная связь в реакции не участвует и циклоприсоединение проходит только по терминальной двойной связи. В результате реакции (ЦГТ)ТХ с 1,2-диенами **77e–g** образуется смесь региоизомеров **78** и **79** (схема 1.2.32) [39].

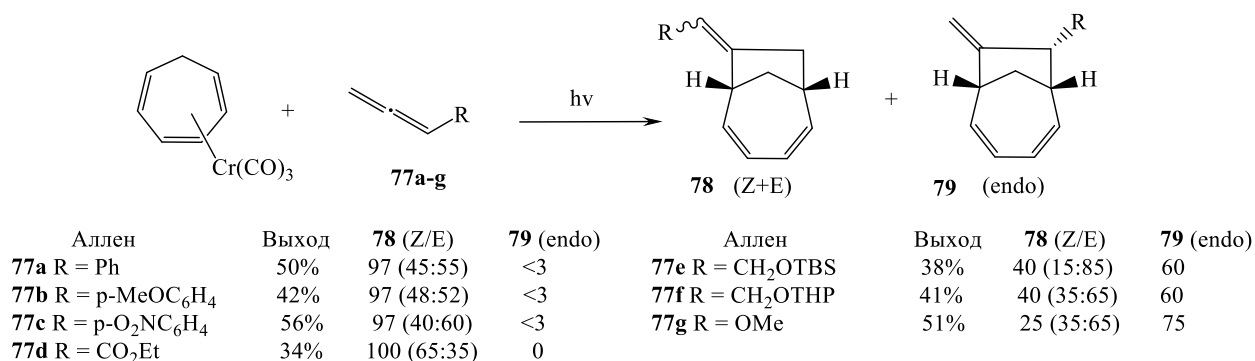


Схема 1.2.32 – $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение монозамещенных 1,2-диенов к (ЦГТ)ТХ

В 2011 году Г. Буоно и др. впервые исследовали кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение 1,2-диенов к ЦГТ. В качестве катализатора была использована трехкомпонентная система, состоящая из CoI_2 , лиганда - 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe), восстановителя - Zn, и кислоты Льюиса - ZnI_2 [40]. В отличие от реакции (ЦГТ)ТХ с 1,2-диенами [39], кобальт-катализируемое циклоприсоединение характеризуется более высокой селективностью. В результате реакции ЦГТ с 1,2-диенами **80a-c,e,f** под действием $\text{CoI}_2/\text{dppe}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ образуются циклоаддукты **81a-c,e,f** в виде единственного регио- и *E*-стереоизомера (схема 1.2.33) [40]. 1,2-Диены со свободными гидроксильными группами, например, бута-2,3-диен-1-ол **80d**, в данных условиях в реакцию не вступает, в то время как диенолы **80e,f** реагируют более активно. При этом электроно-дефицитные 1,2-диены **80g,h** не реагируют с ЦГТ даже при температуре 90 °С.

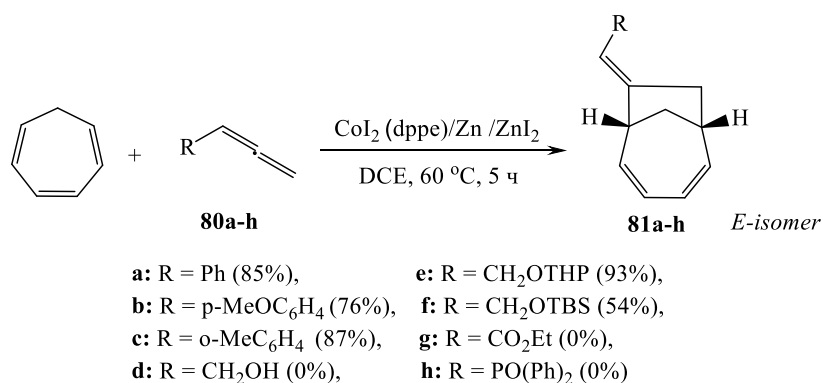


Схема 1.2.33 – Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между ЦГТ и 1,2-диенами

В 1983 году в циклодимеризации ЦГТ с 1,3-диенами были впервые использованы катализаторы Циглера-Натта. К. Мах с сотрудниками осуществили циклоприсоединение диенов к ЦГТ под действием каталитических систем на основе соединений титана [41]. Первоначально, авторы исследовали эффективность каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ в реакции гомодимеризации ЦГТ. На первой стадии проходит реакция $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с образованием интермедиата **82**, дальнейшее

внутримолекулярное $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение которого приводит к гомодимерам **83** и **84** [42] (схема 1.2.34).

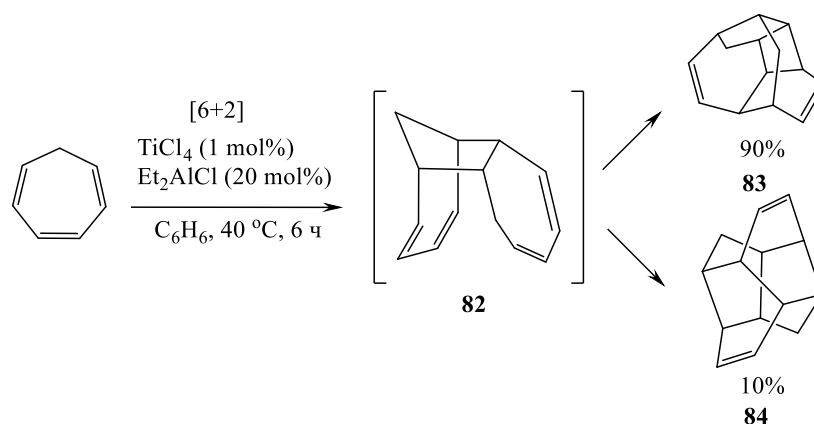


Схема 1.2.34 – Ti-Катализируемая гомодимеризация ЦГТ

Титан-катализируемое циклоприсоединение 1,3-бутадиена **85a** к ЦГТ приводит к образованию $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукта **86a** с выходом 78%. С изопреном **85b** циклоприсоединение проходит исключительно по менее замещенной двойной связи **86b**. При этом реакция ЦГТ с 2,3-диметилбутадиеном **85c** дает $[6\pi+4\pi]$ циклоаддукт **87c** с выходом 27%, а минорный $[6\pi+2\pi]$ аддукт **86c** образуется с выходом 8% [41, 43] (схема 1.2.35).

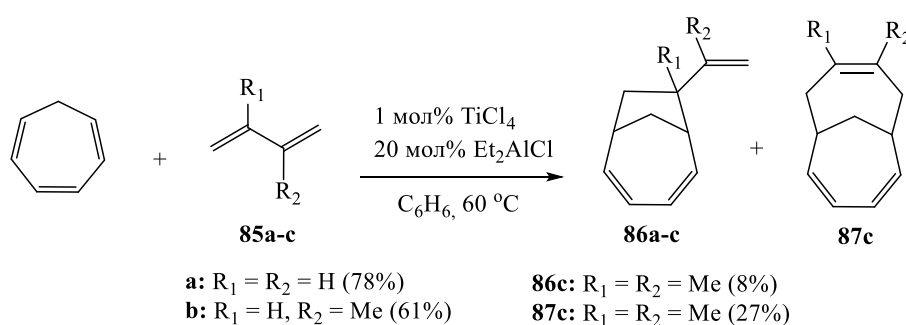


Схема 1.2.35 – Титан-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между 1,3-диенами и ЦГТ

Циклосодимеризация ЦГТ с норборнадиеном приводит к двум кросс-аддуктам **88** и **89** (в соотношении 1:1) [41, 43] (схема 1.2.36).

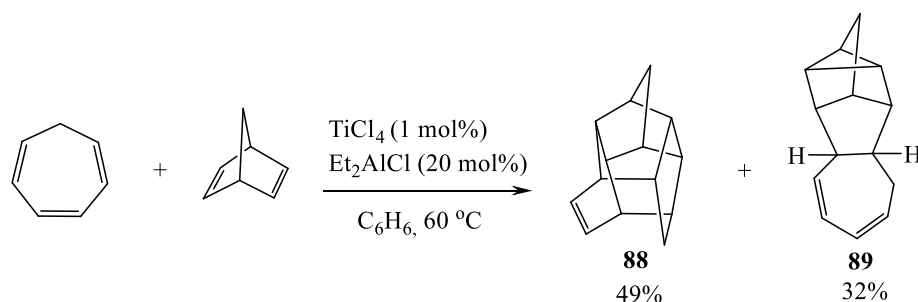


Схема 1.2.36 – Титан-катализируемое циклоприсоединение норборна-2,5-диена к ЦГТ

В 1994 году в литературе впервые появилась публикация, посвященная реакциям ЦГТ, катализируемым оксокомплексами молибдена. Авторы осуществили каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между (1R)-(+)-пинокарвоном **90** и ЦГТ с использованием комплекса дикарбонилбис(η^4 -пинокарвон)молибдена(0) **91**. Реакция проходит с образованием одного диастереомера **92** (94%) (схема 1.2.37) [44, 45].

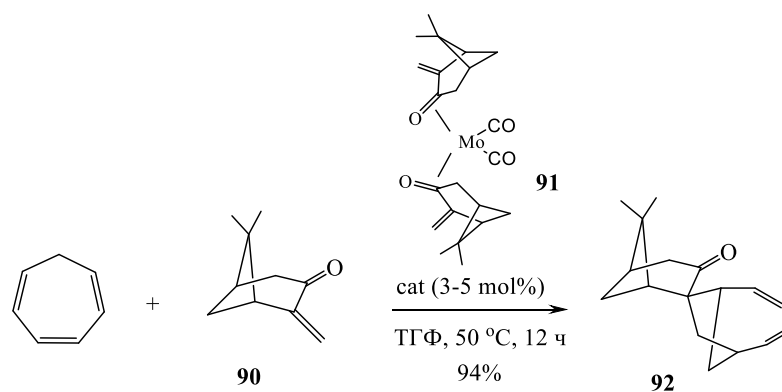


Схема 1.2.37 – Мо-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение (1R)-(+)-пинокарвона к ЦГТ

1.3 $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриенам

В 1974 году Р. Петтит впервые сообщил о реакциях циклоприсоединения алкинов к координированному ЦГТ. Показано, что фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дифенилацетилен и диметилацетилендикарбоксилата к (η^4 -ЦГТ)трикарбонилжелезу приводит к аддуктам **93** и **94** [46] (схема 1.3.38).

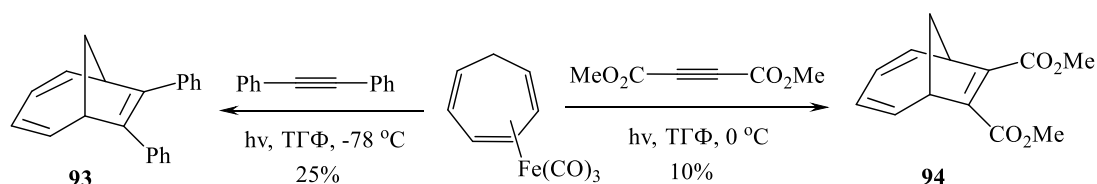


Схема 1.3.38 – $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение между алкинами и $(\eta^4\text{-ЦГТ})$ трикарбонилжелезом

В 1991 году И. Фишлер с соавторами осуществили фотоиндуцированное $\text{Cr}(0)$ -промотируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение бис(триметилсилил)этина к $(\text{ЦГТ})\text{ТХ}$ с формированием 7,8-бис(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **95** [47] (схема 1.3.39).

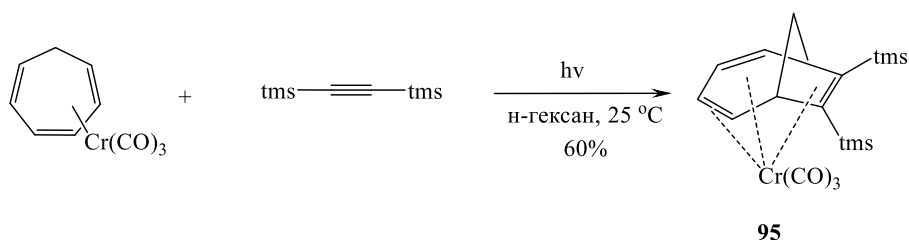


Схема 1.3.39 – $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение бис(триметилсилил)этина к $(\text{ЦГТ})\text{ТХ}$

Позднее $\text{Cr}(0)$ -промотируемые фотореакции с участием ЦГТ и алкинов были исследованы и другими авторами [48, 49]. Так, $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между комплексом **96a,e,f** и дизамещенными алкинами **97a-f** приводит к образованию аддуктов **98a-f** (схема 1.3.40).

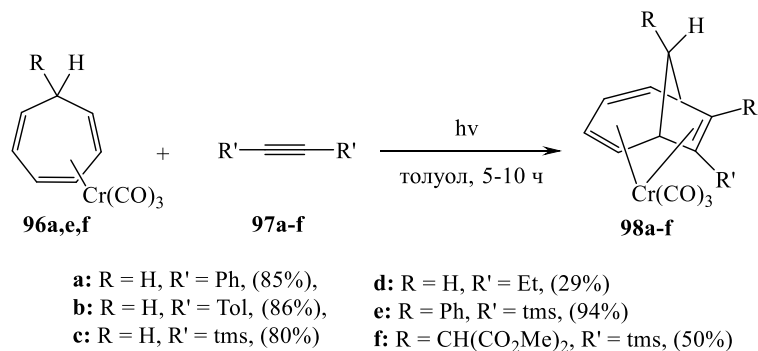
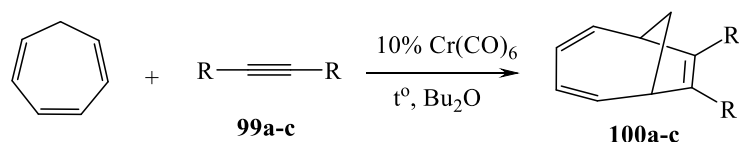


Схема 1.3.40 – $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение между алкинами и комплексом **96a,e,f**

Опираясь на полученные ранее результаты [17], авторам [49] удалось осуществить Cr-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов **99a–c** к ЦГТ с получением бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **100a–c** (схема 1.3.41).



a: R = tms, 65%; **b:** R = Et, 47%; **c:** R = Me, 81%

Схема 1.3.41 – Cr-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦГТ

Продолжая исследования в этом направлении, Чаффи К. с сотрудниками [50] предложили одnoreакторный метод синтеза тетразамещенных тетрациклоундекадиенов с использованием трехкомпонентного Cr(0)-промотируемого $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения (ЦГТ)ТХ к алкинам. Установлено, что фотохимическое $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение моно- и дизамещенных алкинов **101a,b** к (ЦГТ)ТХ в выбранных условиях (4-8 ч, $\sim 20^\circ\text{C}$) приводит к тетрациклическим аддуктам **102a,b** [50] (схема 1.3.42).

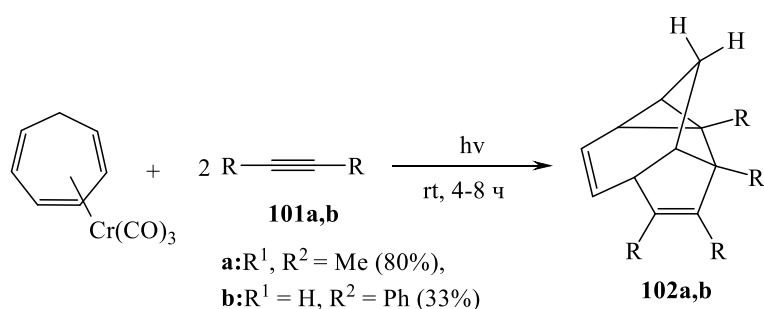


Схема 1.3.42 – Фотоиндуцированное циклоприсоединение алкинов к (ЦГТ)ТХ

В дальнейшем, реакции Cr(0)-промотируемого $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения были изучены группой исследователей под руководством Дж. Ригби [51]. Авторы показали, что взаимодействие (ЦГТ)ТХ с алкинами **103a–c** проходит с регио- и стереоселективным образованием тетрациклов **104a–c**. При этом указанные реакции можно проводить не только при фото-, но и при

термической активации, но выход циклоаддукта в данном случае ниже [51] (схема 1.3.43).

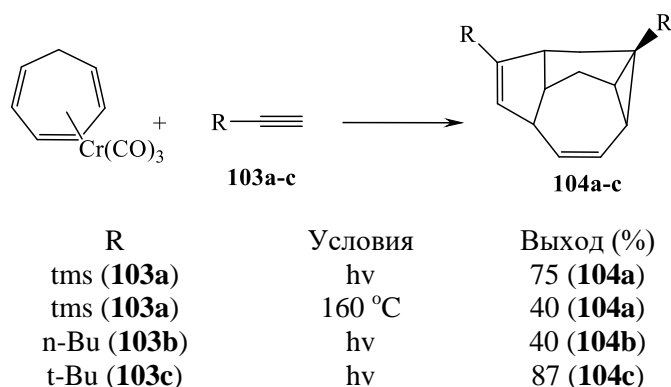


Схема 1.3.43 – $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение алкинов к (ЦГТ)ТХ

Мультикомпонентное циклоприсоединение получило развитие в реакциях с участием α,ω -диацетиленов, содержащих в структуре два активных реакционных центра. К примеру, в результате фотоиндуцированного Cr(0)-промотируемого $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения диенов **105a-f** к (ЦГТ)ТХ образуются пентациклические соединения **106a-f** [52] (схема 1.3.44).

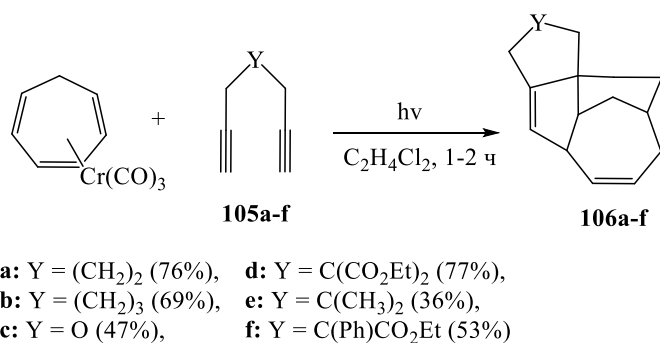


Схема 1.3.44 – $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение диенов к (ЦГТ)ТХ

Данные превращения проходят с образованием единственного регио- и стереоизомера, что можно объяснить влиянием пространственных затруднений, возникающих при последующей внутримолекулярной циклизации первоначально формирующегося бицикло[4.2.1]нонтриена [51, 52].

В дальнейшем трехкомпонентные реакции $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения нашли применение в синтетической практике. К примеру, в результате циклодимеризации (ЦГТ)ТХ с диеном **107** был получен пентацикл **108**, в дальнейшем использованный в качестве прекурсора в синтезе 9-этил-пенталеиновой кислоты **109** [53] (схема 1.3.45).

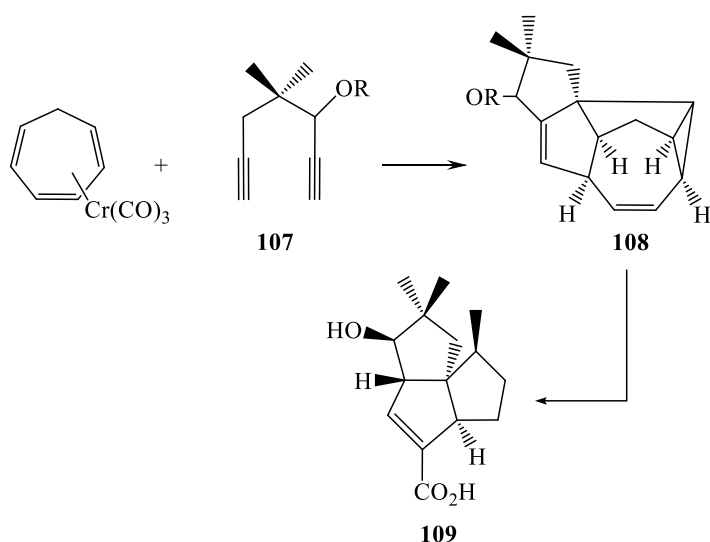


Схема 1.3.45 – Циклодимеризация (ЦГТ)ТХ с диеном в синтезе 9-этил-пенталеиновой кислоты

Эти же авторы [20] осуществили $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение избытка триметилсилилацетилена к ЦГТ под действием каталитических количеств (ЦГТ)ТХ с получением тетрацикла **110** (схема 1.3.46).

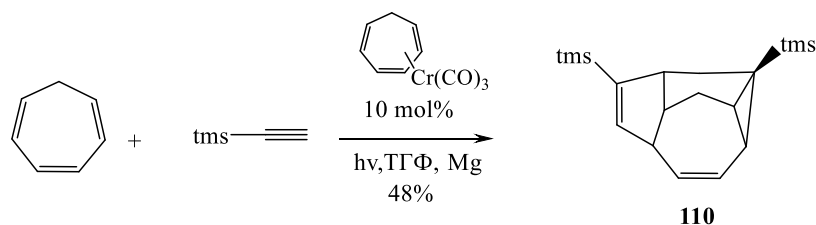


Схема 1.3.46 – Каталитическое $[6\pi+2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение триметилсилилацетилена к ЦГТ

В 1985 году Д. Бонэ с сотрудниками [54] одними из первых сообщили о циклоприсоединении 1-фенилпроп-2-ина к ЦГТ с использованием

каталитического комплекса $[\text{Mo}(\text{NCMe})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ **111**, приводящем к $[6\pi+2\pi]$ -аддукту - бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триену **112** (схема 1.3.47).

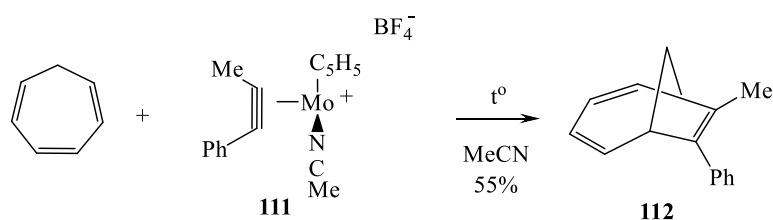


Схема 1.3.47 – Мо-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1-фенилпроп-2-ина к ЦГТ

Каталитические реакции циклоприсоединения алкинов к ЦГТ с использованием двухкомпонентных систем типа Циглера-Натта были реализованы группой чешских ученых. Так, в 1983 году К. Мах с коллегами осуществили циклоприсоединение алкинов к ЦГТ под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ [41, 43]. Согласно правилу орбитальной симметрии Вудворда и Гоффмана $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение «запрещено по симметрии» и поэтому характеризуется высоким активационным барьером. Роль катализатора TiCl_4 , вероятно, заключается в устранении ограничений симметрии. В свою очередь, некаталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение было продемонстрировано авторами [55, 56] на примере циклодимеризации ЦГТ с высокополяризованными триенофилами.

Известно, что циклоприсоединение алкинов к ЦГТ в условиях реакции Циглера-Натта конкурирует с параллельным процессом циклотримеризации ацетилена, характеризующимся более низким активационным барьером. По этой причине в реакции ЦГТ с бут-2-ином образуется только гексаметилбензол. Напротив, в результате циклоприсоединения дифенилацетилена к ЦГТ вместе с гексафенилбензолом **115** образуются два циклоаддукта **113**, **114** [41, 43] (схема 1.3.48).

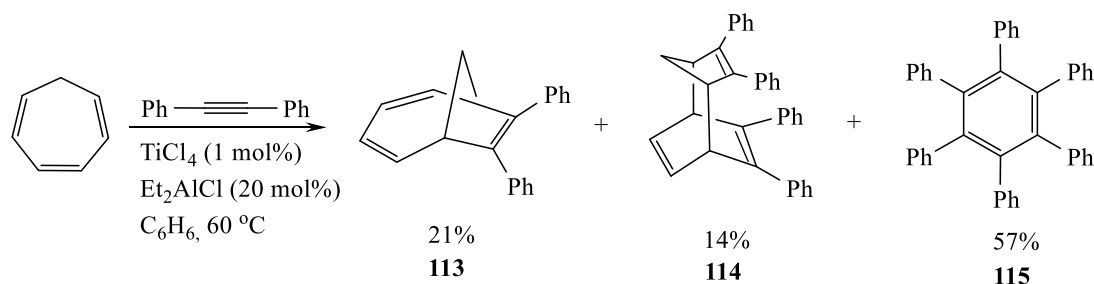


Схема 1.3.48 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение дифенилацетилена к ЦГТ

Реакция $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения ЦГТ к алкинам **116a,b** приводит к циклоаддуктам **117a** и **117b** [43, 57] (схема 1.3.49).

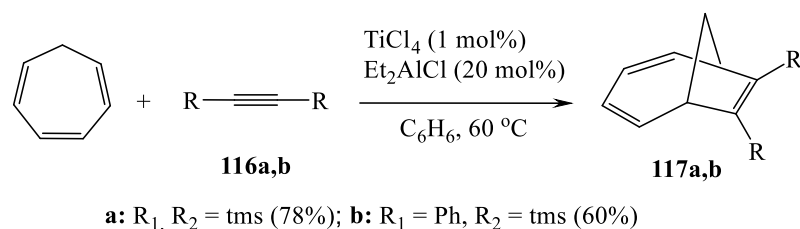


Схема 1.3.49 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение алкинов к ЦГТ

Позднее в 1996 году эти же авторы [58] осуществили $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,4-бис(триметилсилил)бута-1,3-диина к ЦГТ, приводящее к образованию аддукта **118** (схема 1.3.50).

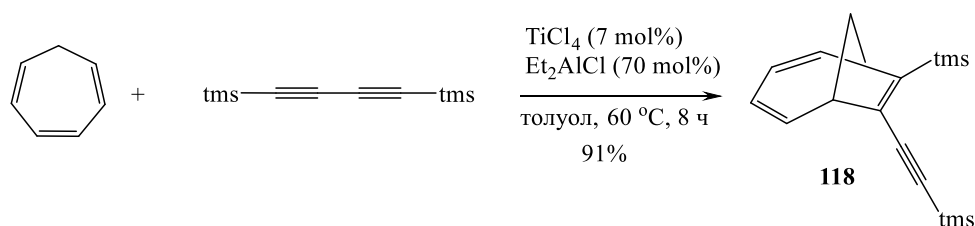


Схема 1.3.50 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение 1,4-бис(триметилсилил)бута-1,3-диина к ЦГТ

В 2005 году М. Ашар и др. [59] первыми исследовали $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных алкинов **119a–k** к ЦГТ под действием каталитической системы $\text{CoI}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$. Авторами обнаружено, что алкины **119f,j,k**, содержащие функциональную группу, удаленную от тройной связи, образуют содимеры **120f,j,k** с высоким выходом (83-96%), в отличие от алкинов

119d,e,h,i с функциональной группой у пропаргилового атома углерода. Электронодефицитный алкин - метилпропионат **119g** формирует аддукт **120g** лишь с выходом 21%, возможно, из-за повышенной способности к координации с каталитическим центром, что приводит к процессу циклотримеризации [59] (схема 1.3.51).

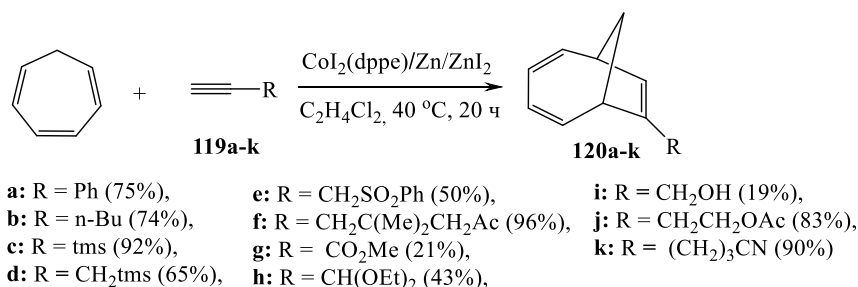


Схема 1.3.51 – Co(I)-Катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение алкинов к ЦГТ

Авторы [59] полагают, что указанные реакции проходят по следующему механизму. Координация алкина и ЦГТ с катионным комплексом [CoL₂]⁺ приводит к формированию кобальтациклопентена **121**. Затем кобальтациклопентен подвергается 1,5-миграции связи C(sp³)-Co через последовательное образование σ,π-аллильных комплексов **125** и **126**, формирующих впоследствии Co-содержащий бицикл **127**. Дальнейшее восстановительное элиминирование **127** приводит к целевому циклоаддукту **128** и регенерирует катионный комплекс [CoL₂]⁺ (схема 1.3.52).

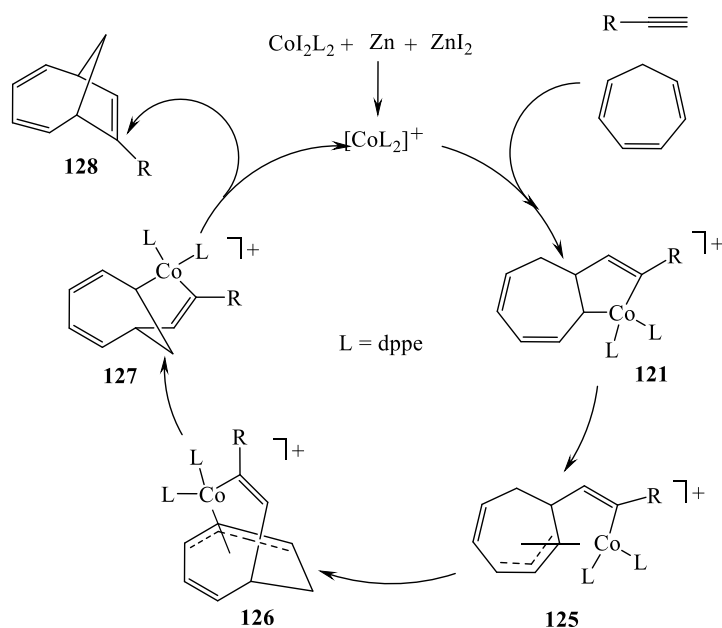


Схема 1.3.52 – Предполагаемый механизм кобальт(I)-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения алкинов к ЦГТ

В развитие указанных исследований авторы [60] изучили энантиоселективное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение ацетиленов к ЦГТ с использованием кобальт-содержащей каталитической системы, включающей хиральный лиганд – 3,3'-замещенного (R)-бинол. В результате осуществления данных превращений были получены оптически активные циклоаддукты **129a–c** (схема 1.3.53).

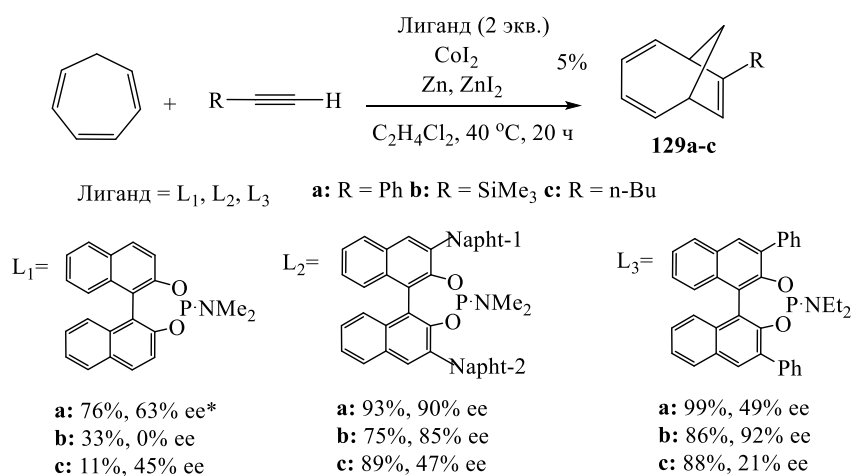


Схема 1.3.53 – Энантиоселективное Co(I)-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение между алкинами и ЦГТ

В следующей работе этих авторов обнаружено, что в качестве лигандов в ассиметричном циклоприсоединении алкинов к ЦГТ могут быть использованы хиральные диазафосфолидины **130a–e**, **131a,b** [61]. На схеме 1.3.54 показано, что выход содимеров **129a,b** и энантиоселективность зависят от природы заместителя в лигандах **130a-e**, **131a,b**.

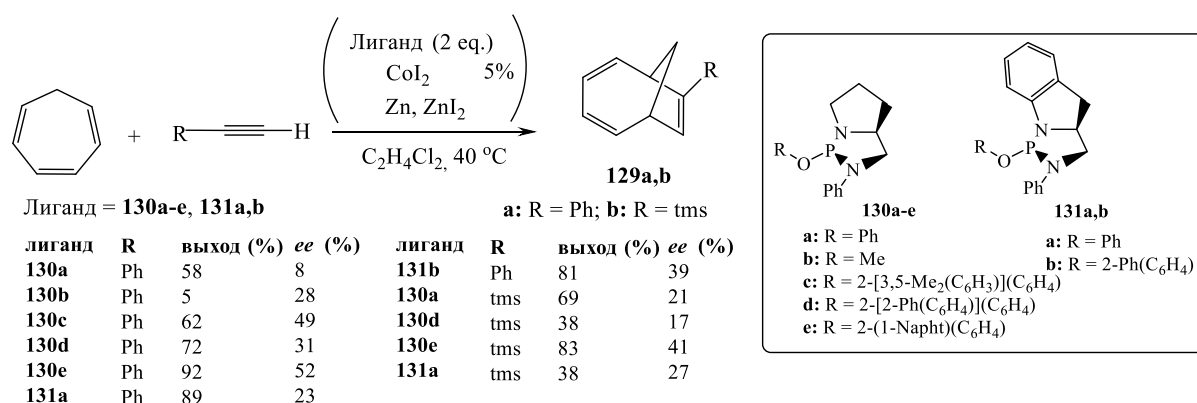


Схема 1.3.54 – Энантиоселективное Co(I)-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение между алкинами и ЦГТ

Также трехкомпонентная каталитическая система CoI₂(dppe)/Zn/ZnI₂ была использована другими авторами [62] для осуществления реакции циклодимеризации замещенного кето-производного ЦГТ - 3,4-дигидроазулен-1(2*H*)-она **132** с фенилацетиленом и этинилтриметилсианом с получением трициклических [6π+2π]-циклоаддуктов **133** (схема 1.3.55).

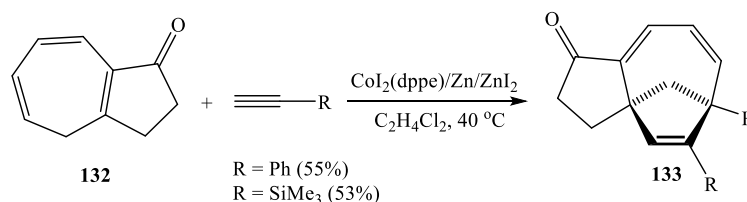


Схема 1.3.55 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение алкинов к 3,4-дигидроазулен-1(2*H*)-ону

В 2009 году Г. Хилт и сотрудники [23] показали, что кобальтсодержащий катализатор проявляет эффективность не только в реакциях ЦГТ с терминальными, но и с дизамещенными алкинами. Так, впервые обнаружено, что

[6 π +2 π]-циклоприсоединение дизамещенных алкинов **134a-h** к ЦГТ под действием каталитической системы - CoBr₂, лиганда P(Oi-Pr)₃, цинкового порошка и ZnI₂ приводит к образованию циклоаддуктов **135a-h** (схема 1.3.56).

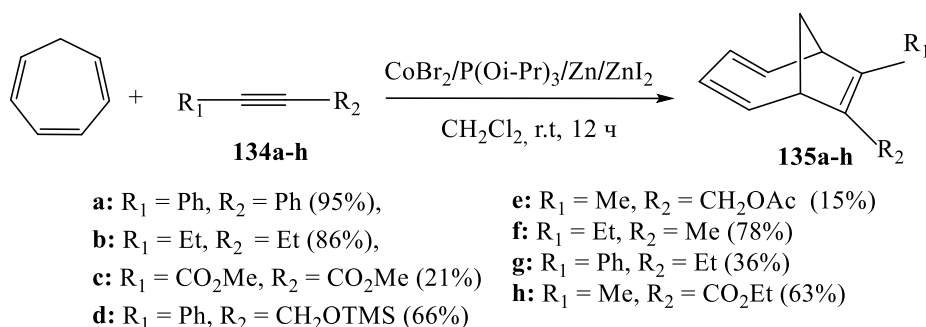


Схема 1.3.56 – Кобальт(І)-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение дизамещенных алкинов к ЦГТ

В 2013 г в работе авторов [63] было сообщено о первом родий-катализируемом [6 π +2 π]-циклоприсоединении дизамещенных алкинов к ЦГТ. Установлено, что ЦГТ взаимодействует с алкинами **136a-n** в присутствии катализатора - [Rh(COD)Cl]₂/PPh₃/CuI с образованием [6 π +2 π]-аддуктов **137a-n** (схема 1.3.57). Примечательно, что родиевый катализатор проявляет толерантность к разным функциональным группам в исходном алкине по сравнению с Ti-содержащей каталитической системой [41, 43], что позволяет получить широкий спектр бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов.

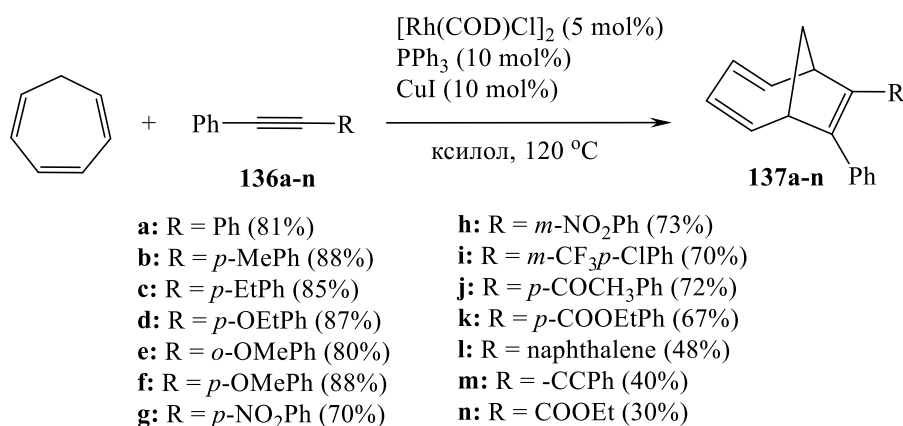


Схема 1.3.57 – Rh-Катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение между дизамещенными алкинами и ЦГТ

Обнаружено, что положение заместителя в фенильном ядре влияет на выход аддуктов. Например, в результате реакции ЦГТ с дифенилацетиленом **136e**, содержащим заместитель в *орто*-положении фенильного кольца, образуется содимер **137e** с выходом 80%, а в реакции с алкином **136f** выход содимера **137f** составляет уже 88%. С другой стороны, дифенилацетилены **136g-k** с электроноакцепторными группами формируют аддукты **137g-k** с меньшим выходом (67-73%), по сравнению с алкинами, имеющими в структуре электронодонорные группы. Это указывает на заметное влияние электронного строения исходного алкина на реакцию [6 π +2 π]-циклоприсоединения. Реакция ЦГТ с нафтил-замещенным алкином **136l** проходит с образованием содимера **137l** с выходом 48%. Таким образом, стерический фактор также оказывает значительное влияние на выходы аддуктов.

1.4 Каталитическое 1,3-диполярное циклоприсоединение азометин-илидов к 1,3,5-циклогептатриенам

Металл-катализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение азометин-илидов к электронодефицитным олефинам является одним из мощных инструментов построения гетероциклического пирролидинового каркаса из легкодоступных органических соединений [64-72]. В данных реакциях молекула азометин-илида выступает в качестве трехатомной 1,3-дипольной единицы. Как показали недавние исследования [73-75] 2-ацилциклогептатриены являются эффективными 2- π - и 6- π -диполярофилами в реакциях каталитического 1,3-диполярного [3+2] и [6+3] циклоприсоединения к азометин-илидам, приводящим к стереоселективному образованию бициклических гетероциклов, содержащих пирролидиновый и пиперидиновый фрагменты (схема 1.4.58).

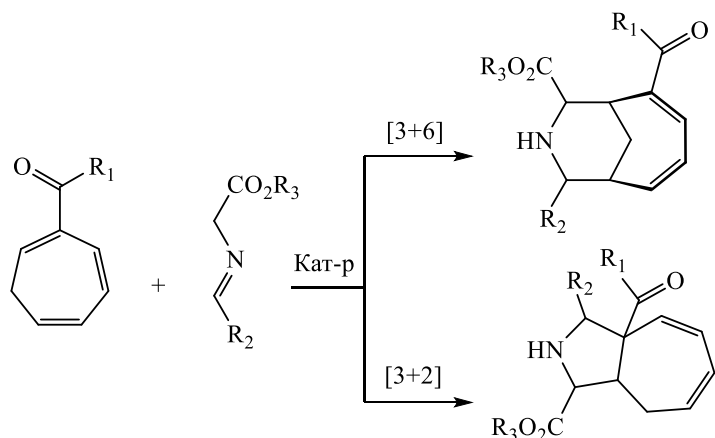
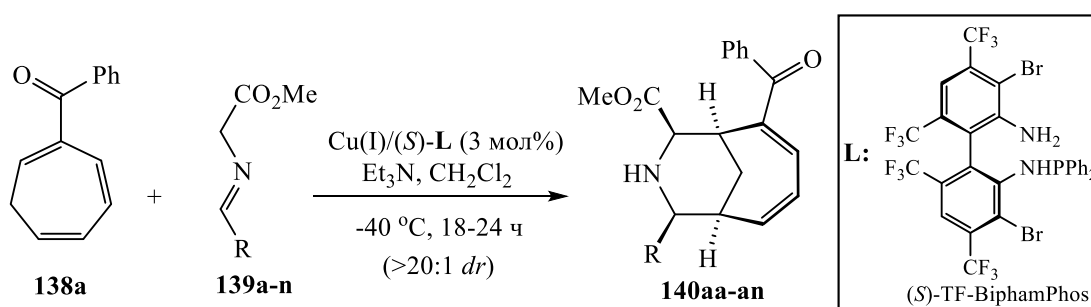


Схема 1.4.58 – Каталитические реакции [3+6] и [3+2] циклоприсоединения азометин-илидов к 2-ацилциклогептатриенам

Так, в 2014 году авторы [73, 75] показали, что 2-ацилциклогептатриены могут быть успешно использованы в качестве π -диполярфилов в реакциях Cu(I)-катализируемого асимметричного 1,3-диполярного [3+6] циклоприсоединения с азометин-илидами с получением широкой серии мостиковых гетероциклических соединений, имеющих в структуре фрагмент пиперидина. Установлено, что [3+6] циклоприсоединение иминоэфиров **139a-n** к 2-бензоилциклогептатриену **138a** с использованием каталитического комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ в сочетании с хиральным лигандом (*S*)-TF-Biphosphos приводит к образованию циклоаддуктов **140aa-an** (схема 1.4.59):

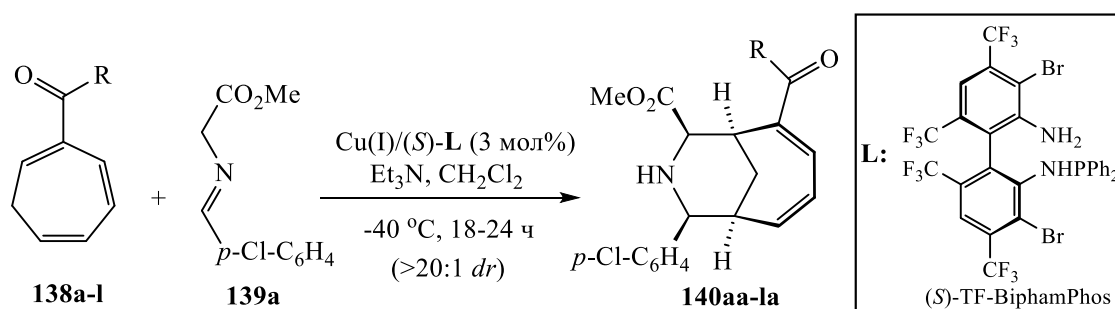


- | | |
|---|--|
| aa: R = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ (86%), 98% ee | ah: R = <i>m</i> -MeO-C ₆ H ₄ (77%), 95% ee |
| ab: R = <i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ (82%), 95% ee | ai: R = <i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ (83%), 98% ee |
| ac: R = <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ (85%), 98% ee | aj: R = 1-Naphthyl (81%), 96% ee |
| ad: R = <i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ (87%), 98% ee | ak: R = Furyl (81%), 98% ee |
| ae: R = Ph (83%), 98% ee | al: R = Thienyl (83%), 94% ee |
| af: R = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ (82%), 97% ee | am: R = Pr (75%), 91% ee |
| ag: R = <i>o</i> -Me-C ₆ H ₄ (84%), 93% ee | an: R = PhCH=CH (81%), 97% ee |
- ^a Cs₂CO₃ использован в качестве основания.

Схема 1.4.59 – Асимметричное Cu(I)/(S)-L-катализируемое [3+6] циклоприсоединение иминоэфиров к 2-бензоилциклогептатриену

Арилимино эфиры **139a-j**, содержащие заместители в разных положениях фенильного кольца (например, *пара*-, *мета*- или *орто*-) и проявляющие разные электронные свойства (например, электронейтральные, электроноизбыточные или электронодефицитные), реагируют одинаково эффективно и целевые аддукты **140aa-aj** образуются с высоким выходом (77-87%), а также высокой диастерео- и энантиоселективностью (> 20:1 dr, 93-98% ee) (схема 1.4.59). Стоит подчеркнуть, что наблюдаемая диастерео- и энантиоселективность могут быть обусловлены наличием стерически затрудненных *орто*-хлор-(**139b**), *орто*-метил-(**139g**) и 1-нафтил-(**139j**) заместителей в исходных иминоэфирах. Данное циклоприсоединение также реализуется с участием 2-фурил-(**139k**) и 2-тиенил-(**139l**)-замещенных иминоэфиров, содержащих гетероароматические группы. Примечательно, что субстратный объем циклоприсоединения был успешно расширен авторами до менее реакционноспособных алифатических и алкенилзамещенных иминоэфиров **139m** и **139n**. В этом случае высокий выход [3+6] аддуктов **140am** (75%) и **140an** (81%) и отличная диастерео- и энантиоселективность реакции достигнуты в присутствии более сильного неорганического основания Cs₂CO₃ [73].

Чтобы показать общность предлагаемого метода, авторы осуществили реакции [3+6] циклоприсоединения 2-ацилциклогептатриенов **138a-l** с различной вариацией заместителей в структуре, включая ароматические **138a-h**, гетероароматические **138i-j** и алифатические группы **138k**. Аналогично вышеуказанным примерам циклоаддукты **140aa-la** формируются также с высокими выходами (75-88%) и диастерео- (> 20:1 dr), энантиоселективностью (96-98% ee) (схема 1.4.60).



aa: R = Ph (86%), 98% ee
ba: R = *p*-Me-C₆H₄ (81%), 96% ee
ca: R = *o*-Me-C₆H₄ (84%), 97% ee
da: R = *m*-Me-C₆H₄ (86%), 98% ee
ea: R = *p*-MeO-C₆H₄ (78%), 98% ee
fa: R = *p*-Cl-C₆H₄ (81%), 97% ee

ga: R = *p*-CF₃-C₆H₄ (83%), 96% ee
ha: R = 1-Naphthyl (88%), 98% ee
ia: R = Furyl (75%), 97% ee
ja: R = Thienyl (81%), 97% ee
ka: R = Me (78%), 96% ee
la: R = H (85%), 99%

Схема 1.4.60 – Асимметричное Cu(I)/(S)-L-катализируемое [3+6] циклоприсоединение 2-ацилциклогептатриенов к иминоэфиру

Примечательно, что в случае реакции иминоэфира **139a** с 2-этоксикарбонилциклогептатриеном **141** в указанных выше условиях, последний реагирует как 2-π-диполярнофил и поэтому реализуется вариант асимметричного 1,3-диполярного [3+2] циклоприсоединения с образованием циклоаддукта **142** с выходом 82% и высокой диастерео- и энантиоселективностью (схема 1.4.61) [73].

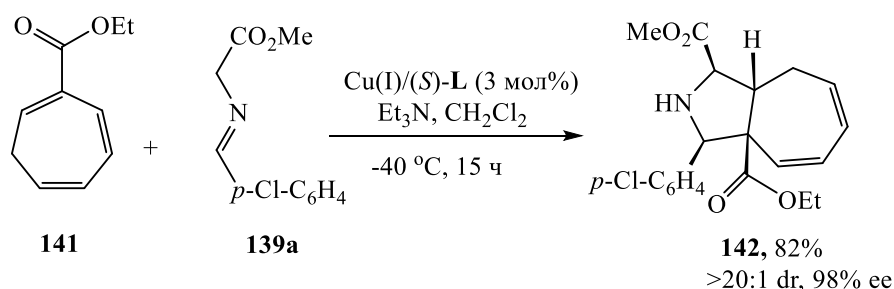
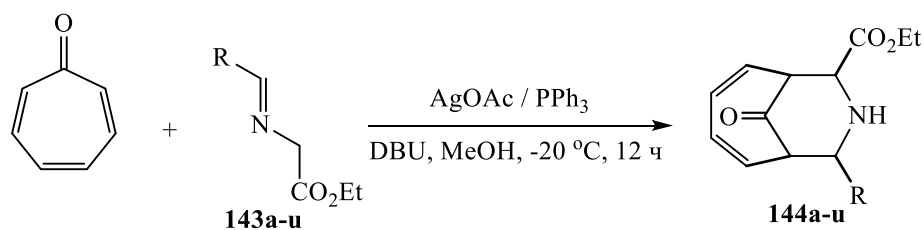


Схема 1.4.61 – Асимметричное Cu(I)/(S)-L-катализируемое [3+6] циклоприсоединение иминоэфиров к 2-этоксикарбонилциклогептатриену

Активными субстратами в реакциях циклоприсоединения, в том числе 1,3-диполярного, выступают 1,3,5-циклогептатриеноны или тропоны [76-84]. Так, в 2014 году авторы [85] впервые осуществили металл-катализируемое циклоприсоединение азометин-илидов к тропону с образованием бициклических гетероциклов, конденсированных с пиперидином - 8-азабицикло[4.3.1]дека-2,4-диенов, которые, в свою очередь, являются потенциальными прекурсорами для синтеза ценных природных соединений [86-89] и других важных биологически активных молекул [90-96]. Показано, что в результате реакции [6+3] циклоприсоединения тропона с α -(бензилиденамино)ацетатами **143a-u** с использованием в качестве катализатора системы AgOAc / PPh₃ образуются 8-азабицикло[4.3.1]дека-2,4-диены **144a-u** с выходами 58-91% и диастереомерным соотношением от умеренного до высокого (схема 1.4.62). При этом алифатические α -иминоэфиры не вступают в реакцию, вероятно, из-за сильного электронодонорного действия алкильной группы, понижающей реакционную способность азометин-илида [85].

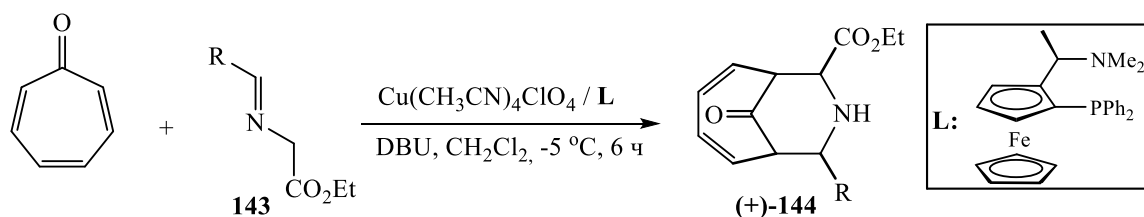


a: R = C₆H₅, 91%, 5:1 dr
b: R = 2-MeC₆H₄, 70%, 6:1 dr
c: R = 4-MeC₆H₄, 63%, 6:1 dr
d: R = 3-MeOC₆H₄, 58%, 5:1 dr
e: R = 2-FC₆H₄, 85%, >20:1 dr
f: R = 3-FC₆H₄, 75%, 11:1 dr
g: R = 4-FC₆H₄, 70%, 4:1 dr
h: R = 3,4,5-3FC₆H₂, 67%, 8:1 dr
i: R = 2-ClC₆H₄, 73%, >20:1 dr
j: R = 3-ClC₆H₄, 64%, 5:1 dr
k: R = 4-ClC₆H₄, 65%, >20:1 dr

l: R = 2,4-2ClC₆H₃, 61%, >20:1 dr
m: R = 2-BrC₆H₄, 77%, >20:1 dr
n: R = 3-BrC₆H₄, 76%, 5:1 dr
o: R = 4-BrC₆H₄, 68%, 5:1 dr
p: R = 2,5-2BrC₆H₃, 83%, >20:1 dr
q: R = 3,4-2BrC₆H₃, 76%, 3:1 dr
r: R = 3,5-2BrC₆H₃, 81%, 17:1 dr
s: R = 2-CF₃C₆H₄, 75%, >20:1 dr
t: R = 3-CF₃C₆H₄, 70%, >7:1 dr
u: R = 4-CF₃C₆H₄, 63%, 8:1 dr

Схема 1.4.62 – Ag-Катализируемое [6+3] циклоприсоединение азометин-илидов к тропону

Также реализован асимметричный вариант [6+3] циклоприсоединения тропона с серией азометин-илидов **143** в присутствии катализатора Cu(CH₃CN)₄ClO₄ и хирального ферроценилфосфинового лиганда с образованием соответствующих хиральных 8-азабицикло[4.3.1]дека-2,4-диенов (+)-**144** с выходами 58-87% и энантиомерными избытками 87-96% (схема 1.4.63). Реакция толерантна к наличию электроноакцепторных или электронодонорных функциональных групп фенильного кольца иминоэфиров. В частности, 2-фторфенилзамещенный азометин-илид **143e** проявляет превосходную реакционную способность и селективность, образуя бициклический аддукт (+)-**144e** с выходом 87% (95% ee, >20: 1 dr). Напротив, 3-МеО-замещенный азометин-илид **143d** формирует циклоаддукт (+)-**144d** с меньшим выходом (58%). К сожалению, алифатические азометин-илиды в этих условиях в реакцию не вступают [85].



- | | |
|---|---|
| a: R = C ₆ H ₅ , 63%, 7:1 dr, 92% ee | j: R = 3-ClC ₆ H ₄ , 60%, 5:1 dr, 87% ee |
| c: R = 4-MeC ₆ H ₄ , 61%, 5:1 dr, 90% ee | k: R = 4-ClC ₆ H ₄ , 60%, >20:1 dr, 91% ee |
| d: R = 3-MeOC ₆ H ₄ , 58%, 8:1 dr, 90% ee | m: R = 2-BrC ₆ H ₄ , 71%, >20:1 dr, 95% ee |
| e: R = 2-FC ₆ H ₄ , 87%, >20:1 dr, 95% ee | n: R = 3-BrC ₆ H ₄ , 70%, 5:1 dr, 90% ee |
| f: R = 3-FC ₆ H ₄ , 72%, 6:1 dr, 88% ee | o: R = 4-BrC ₆ H ₄ , 61%, 5:1 dr, 96% ee |
| g: R = 4-FC ₆ H ₄ , 64%, 4:1 dr, 89% ee | t: R = 3-CF ₃ C ₆ H ₄ , 65%, 5:1 dr, 88% ee |
| i: R = 2-ClC ₆ H ₄ , 65%, >20:1 dr, 93% ee | u: R = 4-CF ₃ C ₆ H ₄ , 63%, >20:1 dr, 90% ee |

Схема 1.4.63 – Cu(I)-Катализируемое асимметричное [6+3] циклоприсоединение азометин-илидов к тропону

На основе проведенных ранее исследований [97-116] авторы [85] предлагают вероятный ступенчатый механизм Cu(I)-катализируемого [6+3] циклоприсоединения азометин-илидов к тропону. Обработка азометин-илида **143** основанием в присутствии образующегося *in situ* медного комплекса CuL* приводит к формированию активной частицы – металлоазометин-илида **145**, который затем подвергается нуклеофильному присоединению с электронодефицитным тропоном и возникает промежуточный цвиттерион **147** через переходное состояние **146**. В этом случае из-за стерического экранирования тропон приближается к металлоазометин-илиду **145** с тыльной стороны. Последующее внутримолекулярное нуклеофильное присоединение к иминному фрагменту формирует промежуточное соединение **148**, которое впоследствии протонируется с образованием конечного [6+3] циклоаддукта (+)-**144** (схема 1.4.64).

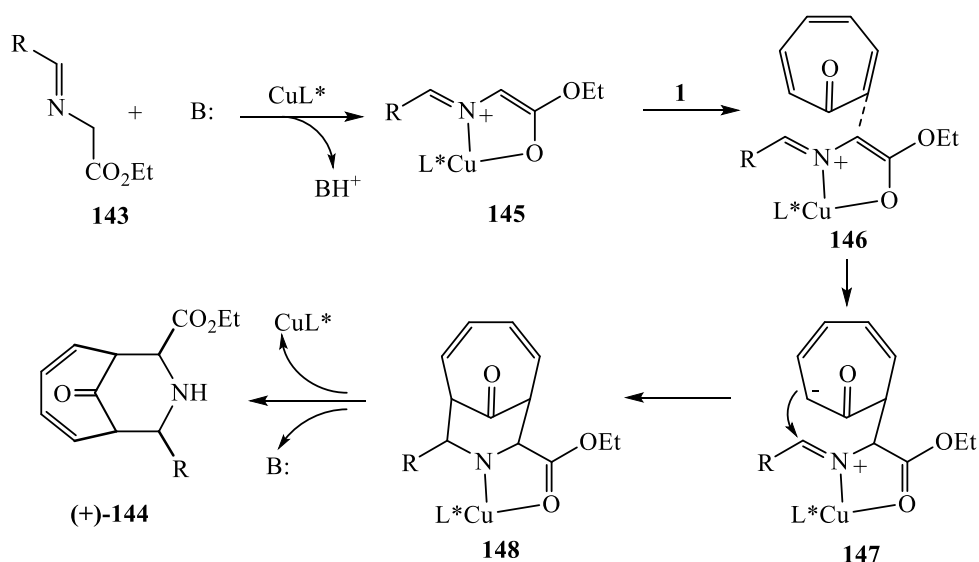
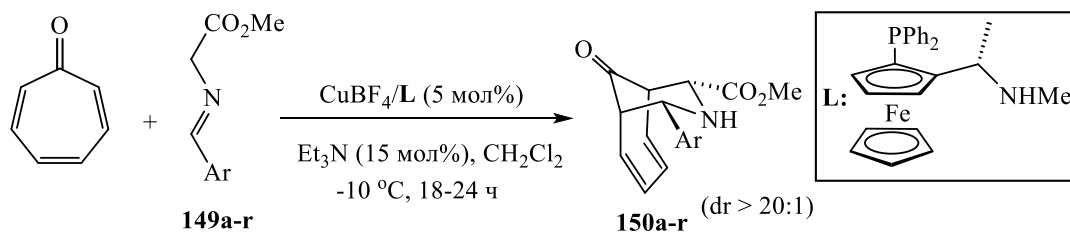


Схема 1.4.64 – Предполагаемый механизм Cu(I)-катализируемого асимметричного [6+3] циклоприсоединения азометин-илидов к тропону

В это же время другие авторы [117] сообщили о беспрецедентном Cu(I)-катализируемом асимметричном [6+3] циклоприсоединении азометин-илидов к тропону, обеспечивающим эффективный доступ к оптически активным азабицикло[4.3.1]декадиенам с высокой диастерео- и энантиоселективностью. Показано, что взаимодействие тропона с арилазометин-илидами **149a-r** под действием каталитической системы CuBF₄ и хирального ферроценового лиганда проходит с образованием замещенных азабицикло[4.3.1]декадиенов **150a-r** (схема 1.4.65):



a: Ar = *p*-Cl-C₆H₄ (76%), 97% ee
b: Ar = *m*-Cl-C₆H₄ (83%), 93% ee
c: Ar = *p*-Br-C₆H₄ (80%), 97% ee
d: Ar = *p*-CF₃-C₆H₄ (85%), 96% ee
e: Ar = *p*-F-C₆H₄ (90%), 98% ee
f: Ar = *p*-NO₂-C₆H₄ (82%), 91% ee
g: Ar = *p*-CN-C₆H₄ (68%), 96% ee
h: Ar = *p*-CO₂Me-C₆H₄ (83%), 95% ee
i: Ar = Ph (75%), 96% ee

^a Проводили при -10 °C в течение 30 ч.

j: Ar = *p*-OMe-C₆H₄ (72%), 94% ee
k: Ar = *m*-OMe-C₆H₄ (70%), 95% ee
l: Ar = *o*-OMe-C₆H₄ (62%), 95% ee^a
m: Ar = *p*-Me-C₆H₄ (78%), 95% ee
n: Ar = *m*-Me-C₆H₄ (65%), 93% ee
o: Ar = *o*-Me-C₆H₄ (72%), 95% ee^a
p: Ar = *p-t*-Bu-C₆H₄ (78%), 99% ee
q: Ar = 2-naphthyl (82%), 90% ee^b
r: Ar = 2-Thienyl (71%), 90% ee^b

^b Проводили при -20 °C в течение 48 ч.

Схема 1.4.65 – Cu(I)-Катализируемое асимметричное [6+3] циклоприсоединение арилазومتин-илидов к тропону

Таким образом, авторы показали, что тропон успешно реагирует с широким спектром азометин-илидов **149a-p**, содержащих электронодефицитные (**149a-h**), электрононейтральные (**149i**) и богатые электронами заместители (**149j-p**) в арильном кольце, образуя соответствующие циклоаддукты **150a-p** с выходами 62–90%, в виде одного региоизомера с отличной диастерео- и энантиоселективностью (> 20:1 dr, 91–99% ee) (схема 1.4.65). Любопытно, что высокая диастереоселективность и энантиоселективность наблюдаются в реакции со стерически затрудненными *орто*-метоксил- и *орто*-метил-замещенными иминоэфиром **149l,o**, хотя в этом случае требуется более длительное время проведения реакции. Кроме того, азометин-илиды с нафтильным и гетероароматическим тиенильным заместителями **149q,r**, формируют циклоаддукты **150q,r** с выходами 82% и 71% соответственно (> 20:1 dr и 90% ee) [117].

В реакцию Cu(I)-катализируемого [6+3] циклоприсоединения с тропоном вступают не только арил- но и алкилзамещенные азометин-илиды. Однако, из-за более низкой реакционной способности алифатических иминоэфиров, в данной реакции вместо Et₃N авторы использовали сильное неорганическое основание Cs₂CO₃. Как показано на схеме 1.4.66, длина линейной алкильной цепи в

иминогруппе азометин-илидов **149s-v** мало влияет на стереоселективность реакции, и циклоаддукты **150s-v** с *n*-пропильной, *n*-бутильной и *n*-октильной группами формируются с одинаково высоким уровнем диастереоселективности (>20:1 dr) и энантиоселективности (93-97% ee). Реакция тропона с азометин-илидами, содержащими разветвленные и стерически объемные алкильные заместители **149w-y**, а также бензильный **149z** и гомобензильный группы **149a'** проходит с селективным образованием [6+3] циклоаддуктов **150w-a'** с выходами 55-78% [117].

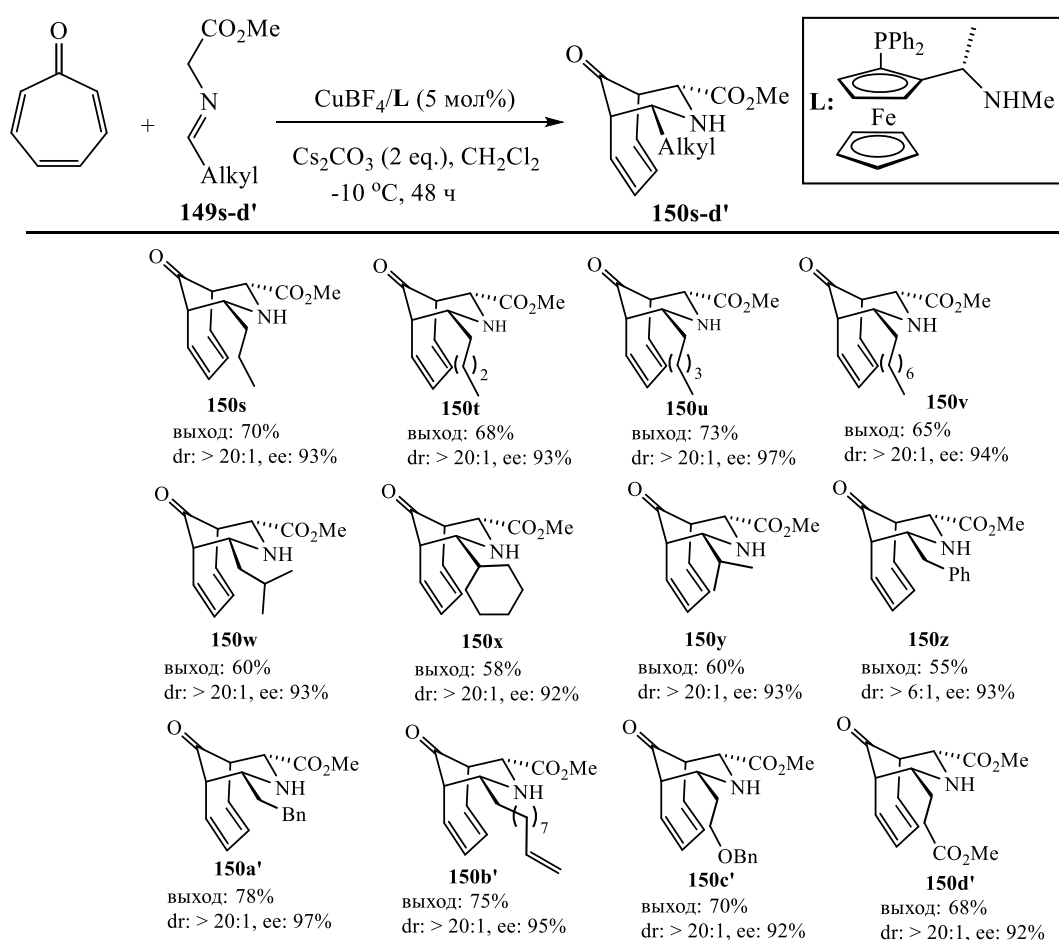


Схема 1.4.66 – Cu(I)-Катализируемое асимметричное [6+3] циклоприсоединение алкилазометин-илидов к тропону

В 2016 году другие авторы [74] впервые осуществили асимметричное [3+2] циклоприсоединение азометин-илидов к 2-ацилциклогептатриенам в присутствии органического катализатора хирального супероснования, приводящее к

формированию циклоаддуктов, содержащих в молекуле практически ценный пирролидиновый фрагмент. В данном случае молекула ЦГТ выступает в качестве 2π-диполярофила в отличие от рассмотренной выше катализируемой кислотой Льюиса [3+6] реакции 2-арилциклогептатриенов. Так, в результате циклоприсоединения азометин-илидов **152a-l** к метилкарбонилциклогептатриену **151a** под действием катализатора 2,3-бис(дициклогексиламино)-циклопропенимина происходит диастерео- и энантиоселективное образование [3+2] циклоаддуктов **153a-l** с выходами 53-90% и энантиомерным избытком 95-99% *ee* (схема 1.4.67).

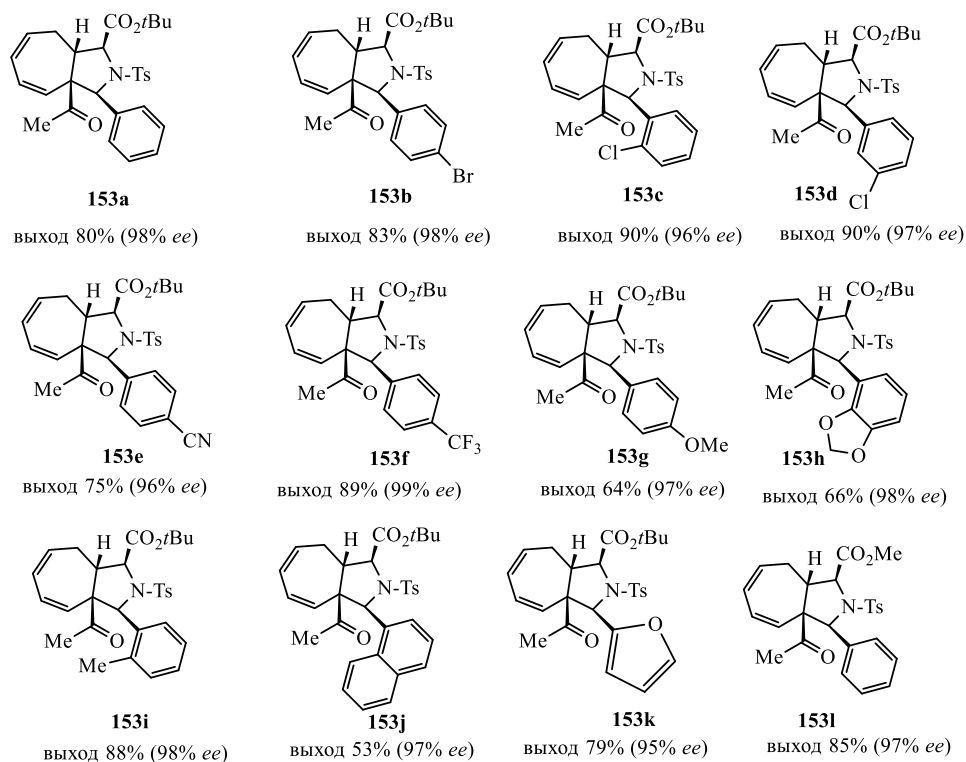
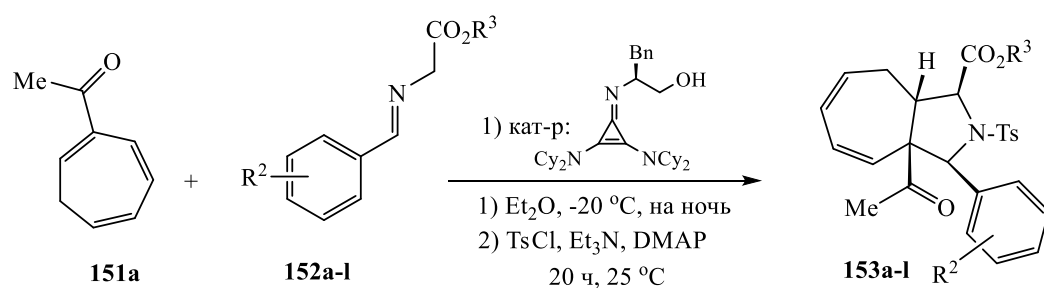


Схема 1.4.67 – Асимметричное каталитическое [3+2] циклоприсоединение азометин-илидов к метилкарбонилциклогептатриену

С целью расширения диапазона применимости предлагаемого метода авторы протестировали разные вариации заместителей при R¹ в молекуле исходного 2-ацилциклогептатриена (схема 1.4.68) [74]. Так, [3+2] циклоприсоединение азометин-илида **152a** к 2-ацилциклогептатриенам **151a,m,n** (R¹ = Me, Et, *i*Pr) проходит с выходами 56–88% и энантиоселективностью 97–99% *ee*. Примечательно, что выход циклоаддукта **153n** в случае изопропилкарбонил-замещенного ЦГТ **151n** заметно снижается (56%), а ЦГТ **151o** с *tert*-бутилкарбонильным заместителем в указанных условиях в реакцию не вступает. Арилкарбонилциклогептатриены **151p,q** реагируют с полной конверсией, однако, образующиеся аддукты **153p,q** разлагаются при различных процедурах их выделения (схема 1.4.68).

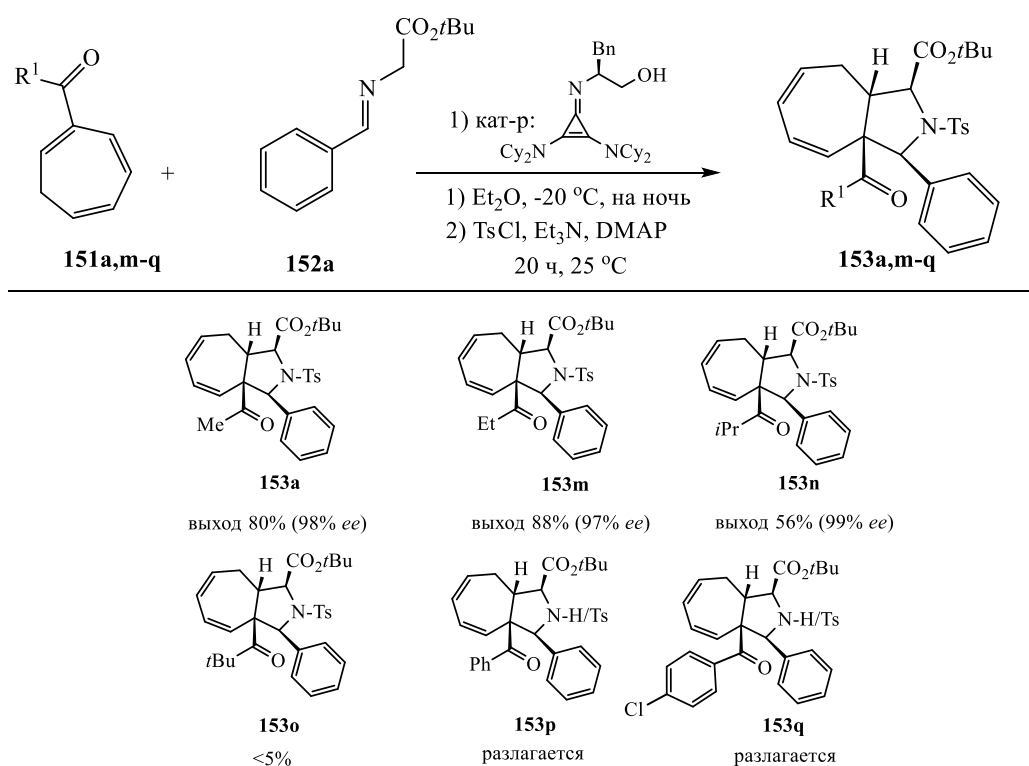


Схема 1.4.68 – Каталитическое [3+2] циклоприсоединение азометин-илида к 2-ацилциклогептатриенам

1.5 Внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 1- и 7-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов

Направленный синтез практически важных полициклических соединений заданной структуры на основе реакций внутримолекулярной циклизации в ряду замещенных ЦГТ относится к числу актуальных исследовательских задач современного органического синтеза [118-120]. Впервые о реакциях внутримолекулярного Cr(0)-промотируемого $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения алкенил- и алкадиенил-замещенных ЦГТ сообщили Дж. Ригби и сотрудники в 1993 году. Авторами установлено, что фотоиндуцированное Cr(0)-промотируемое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение комплекса **154** приводит к образованию трициклического аддукта **155** [118] (схема 1.5.69).

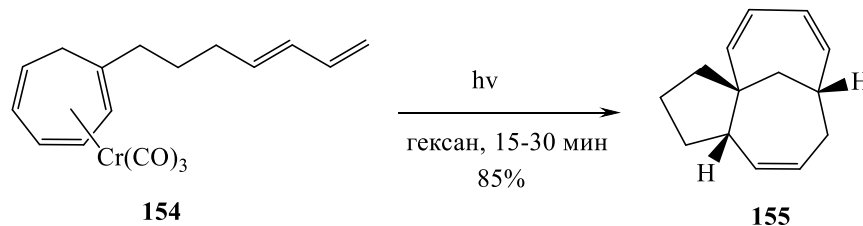


Схема 1.5.69 – Внутримолекулярное $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение комплекса ЦГТ **154**

В результате внутримолекулярной фотоиницированной циклосодимеризации комплекса 1-гептадиенил-замещенного тропона **156** образуется $[6\pi+4\pi]$ -аддукт **157** с выходом 52% [118] (схема 1.5.70).

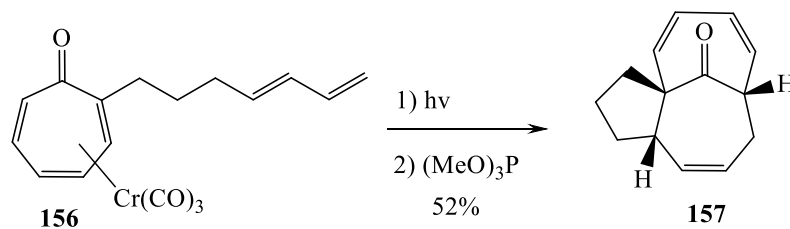


Схема 1.5.70 – Внутримолекулярное $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение комплекса 1-гептадиенил-замещенного тропона **156**

В другой работе авторов [121] показано, что термическая изомеризация 7-экзо-комплекса ЦГТ **158a,b** приводит к формированию смеси изомеров. При этом только 1-замещенный изомер **159a,b** образует $[6\pi+4\pi]$ -аддукты **160a,b**. Таким образом, внутримолекулярная реакция осуществляется через интермедиатный 1-замещенный комплекс ЦГТ, который, в свою очередь, возникает посредством Cr-катализируемой миграции эндо-протона 1,5-Н при C_7 (схема 1.5.71).

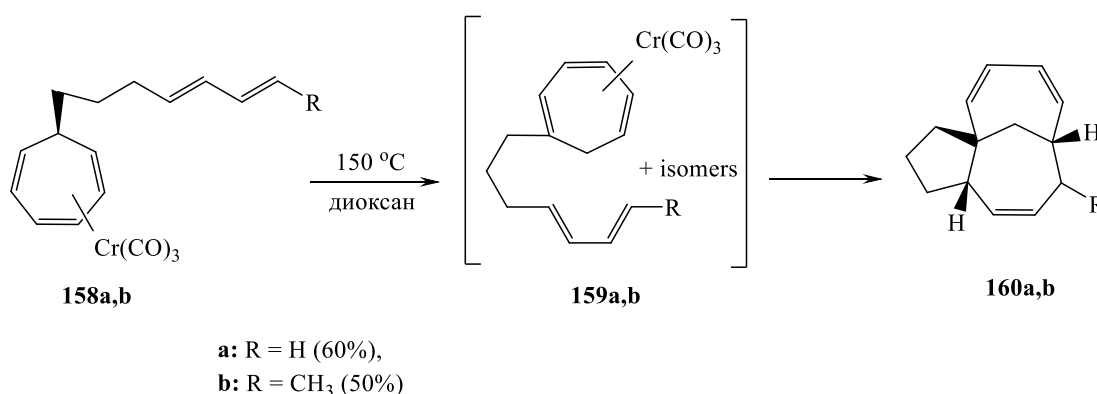


Схема 1.5.71 – Внутримолекулярное $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 7-экзо-комплекса ЦГТ **158a,b**

Также установлено, что Cr(0)-промотируемое внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкенил-замещенных ЦГТ реализуется в процессе фото- и термической активации [118]. К примеру, внутримолекулярная циклизация комплекса $(\eta^6\text{-1-пентенил-1,3,5-циклогептатриен})\text{трикарбонилхрома(0)}$ **161** приводит к формированию стереохимически гомогенного аддукта **162** (схема 1.5.72).

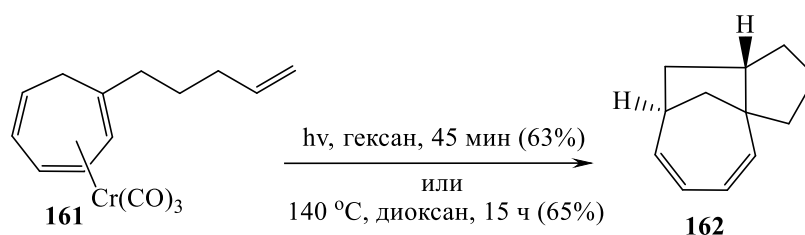


Схема 1.5.72 – Внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение комплекса $(\eta^6\text{-1-пентенил-1,3,5-циклогептатриен})\text{трикарбонилхрома(0)}$ **161**

С другой стороны термолит 7-экзо-комплекса ЦГТ **163a,b** при 150 °С проходит через стадию образования интермедиатного 1-замещенного изомера **164a,b**, который затем образует трициклические [6 π +2 π]-циклоаддукты **165a,b** с высокими выходами (80-90%) [118] (схема 1.5.73).

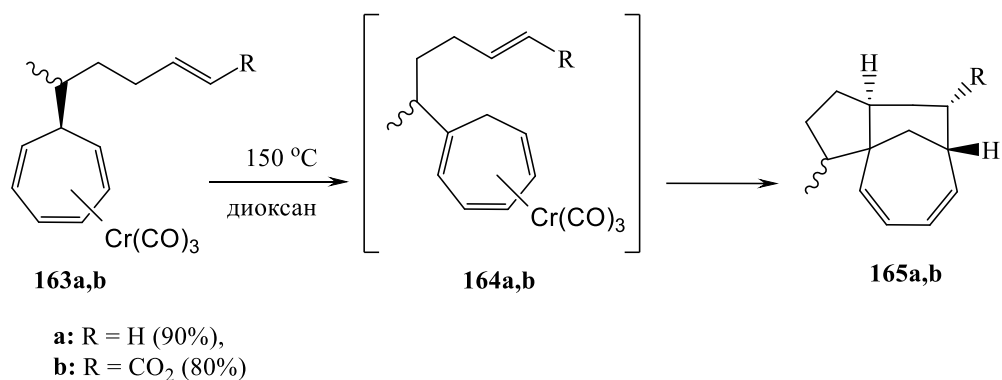


Схема 1.5.73 – Внутримолекулярное [6 π +2 π]-циклоприсоединение 7-экзо-комплекса ЦГТ **163a,b**

Авторы [119] применили Cr(0)-промотируемую внутримолекулярную циклосодимеризацию 7-алкенил-замещенного ЦГТ **166** в синтезе природного соединения β -цедрена. Первоначально происходит процесс быстрой изомеризации комплекса ЦГТ **166** в более реакционноспособный 1-замещенный изомер **167**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к [6 π +2 π]-циклоаддукту **168**. Затем следует цепь последовательных преобразований трициклического аддукта **168** в целевой β -цедрен **169** (схема 1.5.74).

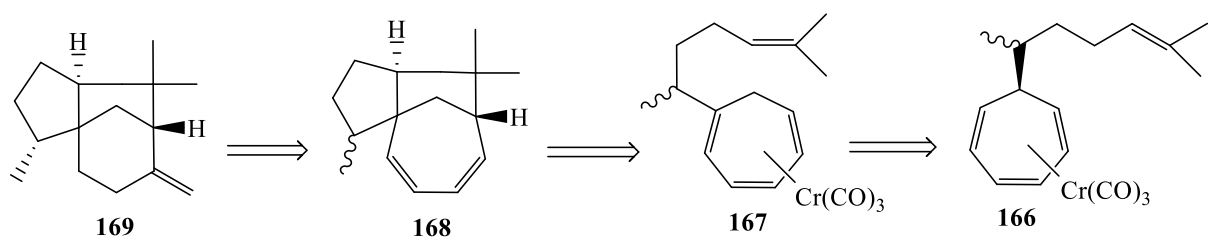


Схема 1.5.74 – Внутримолекулярная циклосодимеризация 7-алкенил-замещенного ЦГТ **166** в синтезе β -цедрена

Дж. Ригби и соавторы [122] показали, что Cr(0)-промотируемое внутримолекулярное [6 π +2 π]-циклоприсоединение реализуется также и в случае

алкинил-замещенных ЦГТ. Нагревание (η^6 -7-экзо-пентинил-1,3,5-циклогептатриен)трикарбонилхрома(0) **170** (в течение двух дней при 140 °С) приводит к циклоаддукту **172** с выходом 64%. Как полагают авторы, реакция проходит через 1-замещенный интермедиат **171**, который формируется в результате 1,5-Н переноса *эндо*-протона при C_7 (схема 1.5.75).

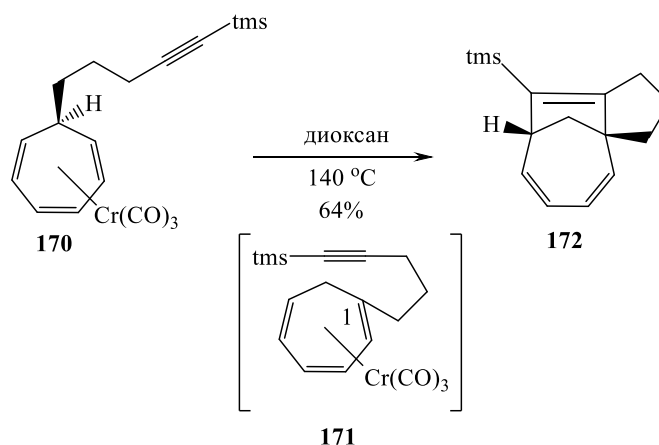


Схема 1.5.75 – Внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение (η^6 -7-экзо-пентинил-1,3,5-циклогептатриен)трикарбонилхрома(0) **170**

В аналогичных реакциях внутримолекулярной циклодимеризации могут эффективно участвовать замещенные ЦГТ, содержащие в качестве реакционного центра фрагмент терминального алкина. Например, отщепление триметилсилильной группы от 7-экзо-комплекса **170** приводит к формированию терминального алкина **173**. В результате термически индуцированной внутримолекулярной циклизации комплекса **173** образуется $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукт **174** (схема 1.5.76).

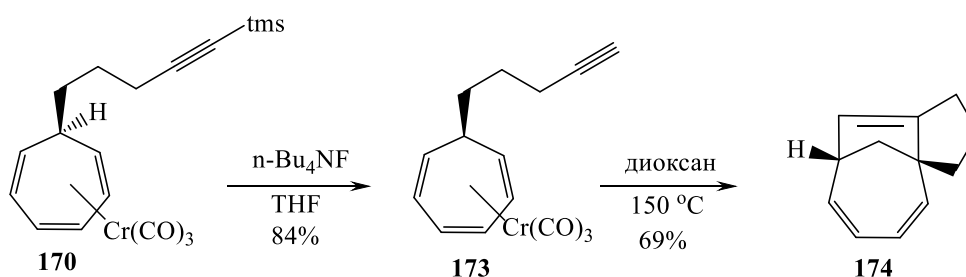


Схема 1.5.76 – Внутримолекулярное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение комплекса (η^6 -7-экзо-пентинил-1,3,5-циклогептатриен)трикарбонилхрома(0) **173**

Подобный подход применим для осуществления внутримолекулярной циклизации ЦГТ **175**, **177**, имеющих в своей структуре метил- и этоксикарбонил-содержащие алкиновые заместители. Реализация указанных превращений приводит к циклосодимерам **176** и **178** (схема 1.5.77).

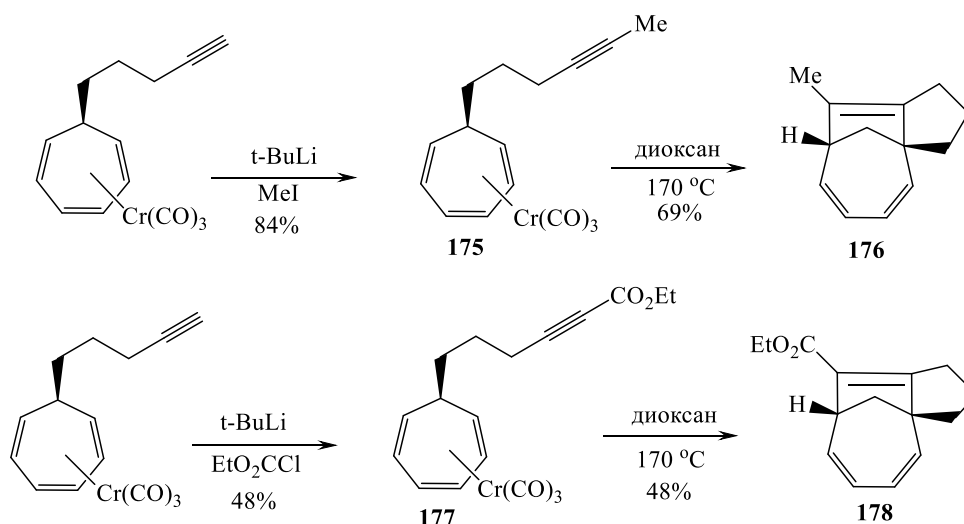


Схема 1.5.77 – Внутримолекулярное [6 π +2 π]-циклоприсоединение комплексов ЦГТ **175** и **177**

Внутримолекулярное Cr(0)-промотируемое циклоприсоединение алкинил-замещенных ЦГТ может быть осуществлено путем фотохимической активации. Например, облучение 7-эндо-комплекса **179** приводит к образованию трициклического соединения **180** с выходом 29% [122] (схема 1.5.78).

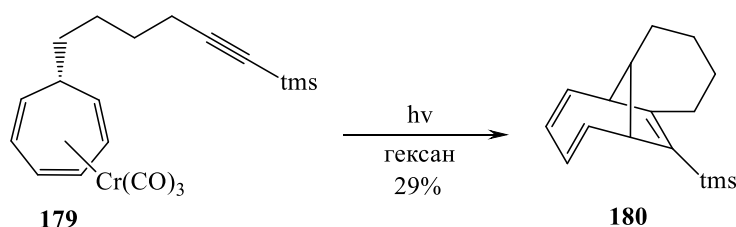


Схема 1.5.78 – Внутримолекулярное [6 π +2 π]-циклоприсоединение 7-эндо-комплекса **179**

Исследования по внутримолекулярной циклизации продолжили свое развитие в работе А. Тенаглия и С. Гайяра по PtCl_2 -катализируемому [6 π +2 π]-

циклоприсоединению 1-алкинил-1,3,5-циклогептатриенов [123]. Авторами показано, что внутримолекулярная реакция 1-пропинил-содержащего ЦГТ **181** в присутствии каталитических количеств PtCl_2 (5 мол%) проходит с образованием [6 π +2 π]-аддукта **182** (выход 94%) (схема 1.5.79).

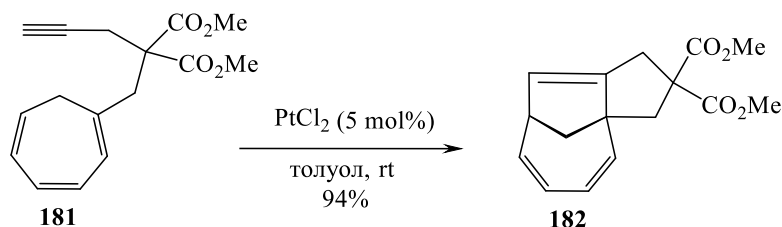


Схема 1.5.79 – Внутримолекулярное PtCl_2 -катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение 1-пропинил-содержащего ЦГТ **181**

Реакция внутримолекулярной циклодимеризации реализуется и в случае циклогептатриенов, содержащих другие ацетиленовые заместители. Алкинил-замещенные ЦГТ **183a–k** образуют циклоаддукты **184a–k** с достаточно высокими выходами (53–99%). Реакция ЦГТ с нитрильным заместителем **183b** проходит при нагревании до 65 °С, вероятно, вследствие повышенной способности нитрильной группы к координации с солями металлов. Монозамещенные субстраты **183g–j** формируют [6 π +2 π]-циклоаддукты в виде смеси диастереомеров (2.8:1–4:1). При этом наличие дополнительного атома углерода в ацетиленовом фрагменте молекулы ЦГТ **183k** тормозит реакцию. В этом случае внутримолекулярная циклизация возможна только при повышенной температуре ~100 °С (выход 53%) [123] (схема 1.5.80).

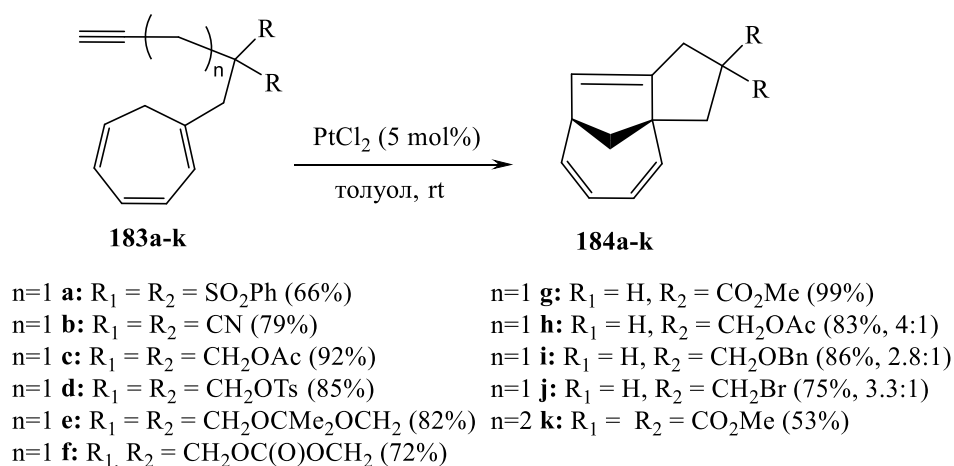


Схема 1.5.80 – Внутримолекулярное PtCl₂-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение алкинил-замещенных ЦГТ **183a-k**

Эти же авторы [123] изучили внутримолекулярное [6π+2π]-циклоприсоединение ЦГТ с дизамещенными ацетиленовыми заместителями. При этом циклодимеризация ЦГТ, содержащего электроно-дефицитный алкиновый фрагмент **185d** приводит к формированию циклоаддукта **186d**, а алкил-, аллил- или фенилзамещенные субстраты **185a,b,c** в реакцию не вступают (схема 1.5.81).

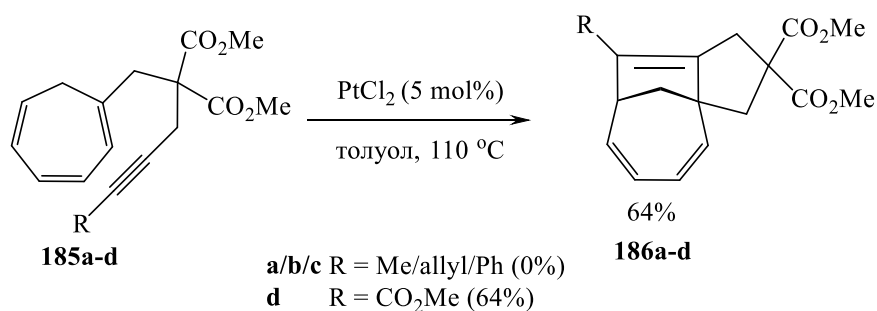


Схема 1.5.81 – Внутримолекулярное PtCl₂-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение алкинил-замещенных ЦГТ **185a-d**

Циклогептатриены, имеющие в своей структуре гетероатом-содержащие алкиновые заместители **187a-f** также подвергаются внутримолекулярной циклизации в описанных выше условиях. Однако, в данных реакциях наряду с ожидаемыми полициклами **188a-f**, наблюдается образование дигидропиранов **189a-f**. Соединения **189a-f** формируются в результате 1,2-Н или 1,2-алкильной миграции. При этом циклодимеры **190a-f**, **191**, **192** образуются в зависимости

от условий проведения реакции и структуры исходного мономера. К примеру, из ЦГТ **187c** при комнатной температуре в течение 7 дней получены **188c** (41%) и **189c** (41%). Напротив, при 80°C в течение 10 часов формируется аддукт **191c** с выходом 51%, в то время как аддукты **188c**, **190c** отсутствуют, а **189c** выделен практически с тем же выходом 40%. В случае ацетилен **187d** селективность циклизации уменьшается, и образуются циклоаддукты **188d** (34%) и **190d** (19%). Наиболее эффективно во внутримолекулярной циклодимеризации участвуют алкины **187e** и **187f**, содержащие фенильный заместитель у пропаргилового атома углерода (при этом аддукты **189e,f** и **190e,f** не образуются). В свою очередь, в результате реакции алкина **187e** формируется дополнительный аддукт **192** с выходом 20% (схема 1.5.82) [123].

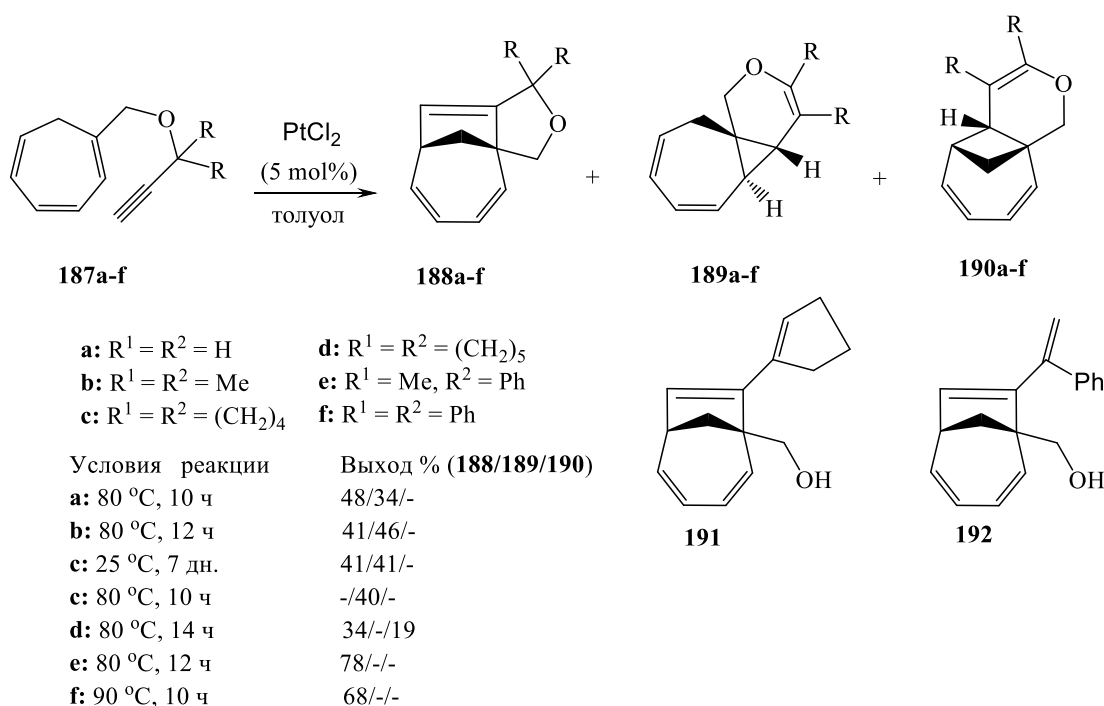


Схема 1.5.82 – Внутримолекулярное $PtCl_2$ -катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинил-замещенных ЦГТ **187a-f**

Авторы [123] предложили механизм, объясняющий структурное разнообразие аддуктов, образующихся в результате циклоизомеризации ЦГТ **187** (схема 1.5.83). В результате экзо-циклизации ЦГТ **187** возникает пентадиенильный катион **193**, в котором происходит перераспределение

электронного заряда, что и приводит к $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукту **194**. В случае если алкин несет ацильный заместитель, формируется дигидропиран **195**. В результате *эндо*-циклизации ЦГТ **187** образуется аддукт **198** (через интермедиаты - цвиттер-ион **196** и Pt-карбен **197**). Процесс трансформации **197**→**198** реализуется посредством 1,2-Н или алкильной миграции. Формирование **199** из **198** происходит в результате координации с центральным атомом Pt, которая сопровождается перераспределением электронного заряда, и раскрытием циклопропанового кольца (схема 1.5.83).

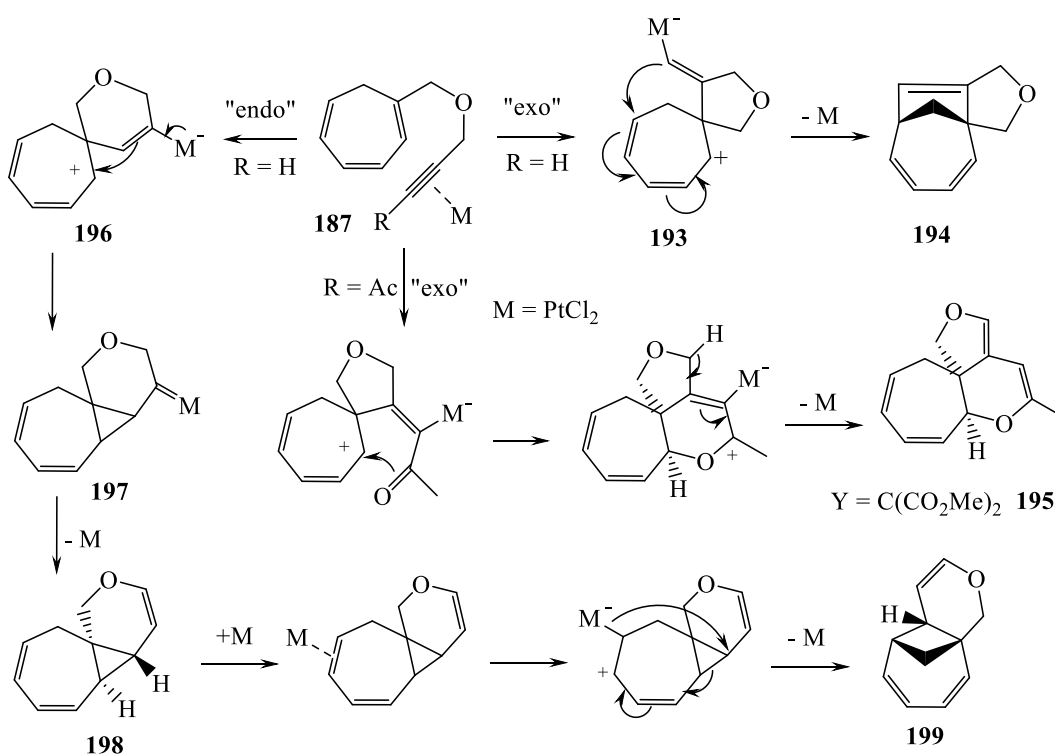


Схема 1.5.83 – Предполагаемый механизм внутримолекулярного PtCl_2 -катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинил-замещенных ЦГТ **187**

1.6 Реакции циклодимеризации гетеро-2,4,6-циклогептатриенов в присутствии карбониллов переходных металлов

Гетероциклические производные ЦГТ (азепины, тиепины) являются перспективными 6π -аддендами в реакциях циклоприсоединения [124].

Циклоаддукты, получаемые на основе азепинов и тиепинов, представляют особый интерес в качестве ценных блок-синтонов в направленном синтезе соединений, обладающих широким спектром биологического действия [125-143].

Первые работы по изучению химии *1H*-азепина появились в 60-х годах прошлого века [144-147]. Впервые о реакциях металл-промотируемого циклоприсоединения азепина сообщили М. Грин с коллегами в 1977 году. Авторы обнаружили, что (η -этил *1H*-азепин-1-карбоксилат)трикарбонил рутений **200** реагирует с тетрацианоэтиленом и 1,1-дициано-2,2-бис(трифторметил)этиленом с образованием *экзо*-1,3-аддуктов **202** и **203**. Циклоприсоединение тетрацианоэтилена к трикарбонил(η -*N*-метоксикарбонил-*1H*-азепин)-железу **201** приводит к образованию *экзо*-1,3-аддукта **204** и 1,6-аддукта **205** в соотношении 1:6, с общим выходом 28% [148] (схема 1.6.84).

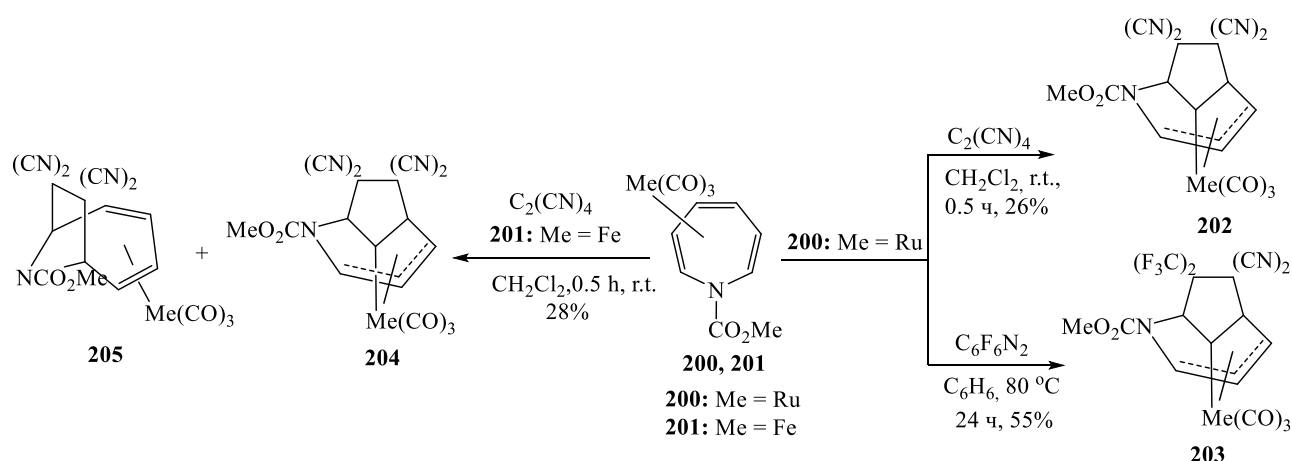


Схема 1.6.84 – Циклоприсоединение алкенов к трикарбонил(η -*N*-метоксикарбонил-*1H*-азепин)-рутению(железу)

В 1993 году Дж. Ригби и др. впервые исследовали Cr(0)-промотируемые реакции $[6\pi+2\pi]$ -фотоциклоприсоединения с участием (η^6 -этил *1H*-азепин-1-карбоксилат)трикарбонилхрома(0). Так, фотоиндуцированная циклосодимеризация (η^6 -метил *1H*-азепин-1-карбоксилат)трикарбонилхрома(0) **206** с этилакрилатом приводит к образованию азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **207**, представленного единственным *эндо*-диастереомером [10] (схема 1.6.85).

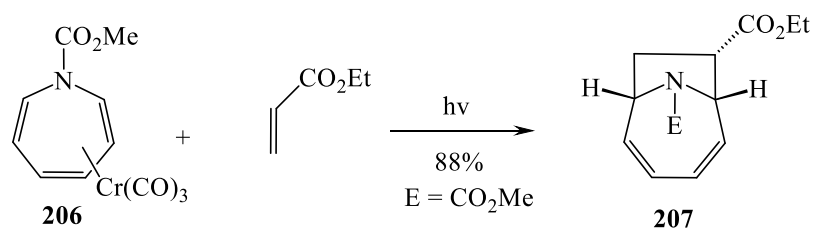


Схема 1.6.85 – Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к (η^6 -*N*-карбометоксиазепин)трикарбонилхром(0)

Также авторам [10, 18] удалось осуществить вышеуказанную реакцию в каталитическом варианте. Установлено, что в результате $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения этилакрилата к метил *1H*-азепин-1-карбоксилату в присутствии каталитических количеств (η^6 -нафталин)трикарбонилхрома(0) **208** (9 мол%) образуется азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен **209** в виде единственного диастереомера с выходом 77% (схема 1.6.86).

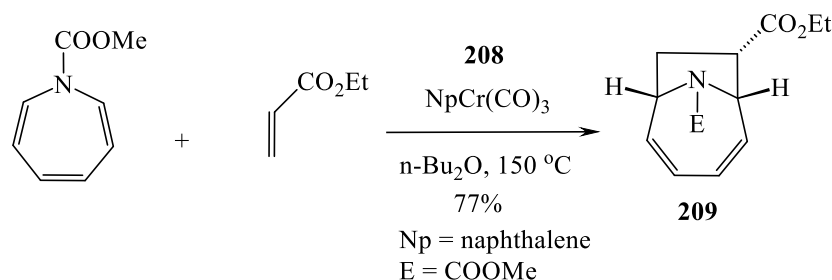


Схема 1.6.86 – Каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение этилакрилата к *N*-(карбометокси)азепину

Продолжая исследования в области химии гетероциклических производных ЦГТ, Дж. Ригби с сотрудниками впервые обнаружили, что азепины вступают в реакции фотохимической Cr(0)-промотируемой циклодимеризации с 1,3-диенами. $[6\pi+2\pi]$ -Фотоциклоприсоединение диенов **210** к (η^6 -метил *1H*-азепин-1-карбоксилат)трикарбонилхром(0) **206** приводит к формированию азабицикло[4.4.1]ундеканов **211a-d** в виде единственного *эндо*-диастереомера. При этом выход продукта реакции не зависит от электронной природы исходных диенов [14, 35] (схема 1.6.87).

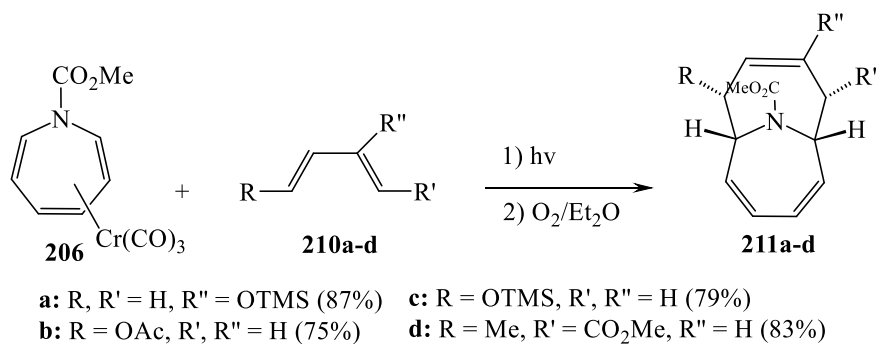


Схема 1.6.87 – Фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение диенов к $(\eta^6-N$ -карбометоксиазепин)трикарбонилхромуму(0)

Аналогично выше рассмотренным азепинам, по пути $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения проходит фотоиндуцированная реакция $(\eta^6$ -тиепин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) с диенами **212a-f**, которая приводит к тиабидцикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триенам **213a-f**. Однако, в отличие от азепинов, электронная природа 1,3-диена оказывает влияние на эффективность циклодимеризации с тиепин-1,1-диоксидом. Например, выходы аддуктов **213d,e**, полученных на основе электронодефицитных диенов ниже, чем в случае использования электроноизбыточных диенов [14, 35] (схема 1.6.88).

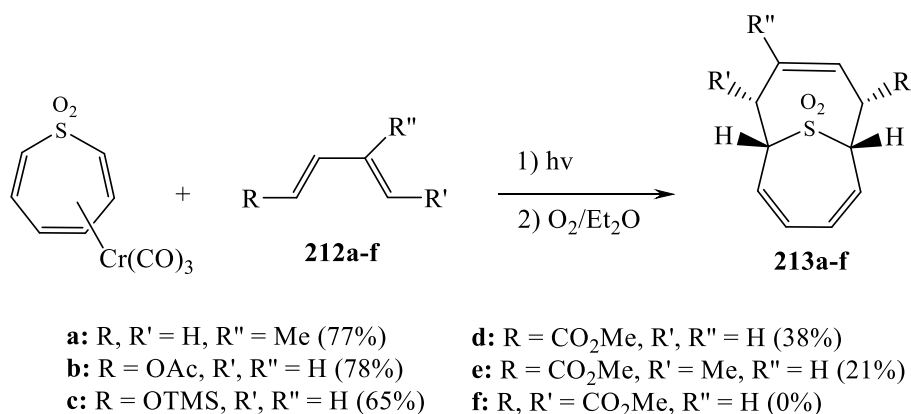


Схема 1.6.88 – Фотохимическое $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение диенов к $(\eta^6$ -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхромуму(0)

Авторы также показали, что в качестве субстратов в $[6\pi+4\pi]$ -фотоциклоприсоединении с диенами могут участвовать молибден- и вольфрамсодержащие комплексы ЦГТ (**214a-i**) и тиепин 1,1-диоксида (**214j-l**). Оказалось, что молибденовые и вольфрамовые комплексы проявляют более

низкую активность в реакциях циклосодимеризации по сравнению с Cr(0)-комплексом [14] (схема 1.6.89).

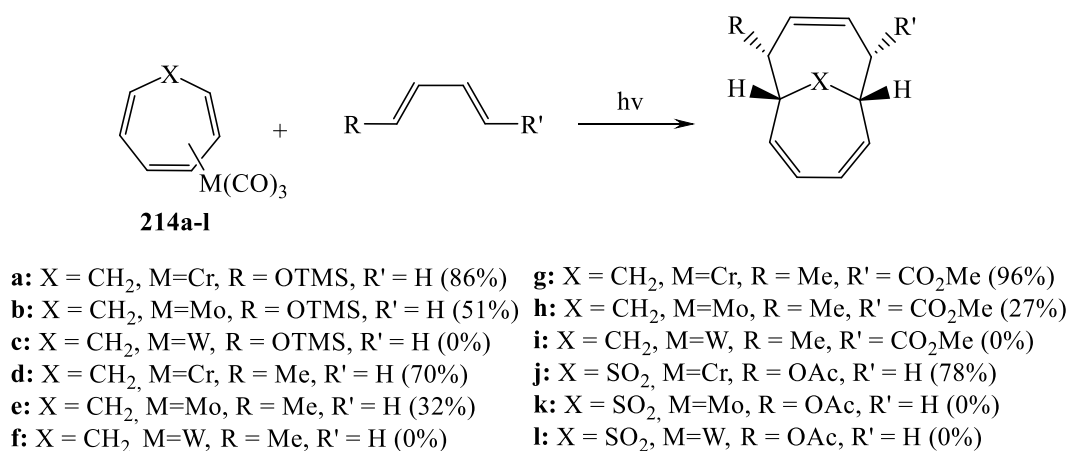


Схема 1.6.89 – Фотохимическое [6π+4π]-циклоприсоединение диенов к молибден- и вольфрамсодержащим комплексам ЦГТ и тиопин 1,1-диоксида

В работе [14] авторам удалось доказать, что гетеропроизводные ЦГТ способны вступать в реакции термически активированного Cr-промотируемого [6π+4π]-циклоприсоединения с 1,3-диенами. Например, термически индуцированная реакция (η^6 -тиепин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) с 1-ацетокси-1,3-бутадиеном приводит к образованию тиабицикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триена **215** с выходом 47% (схема 1.6.90):

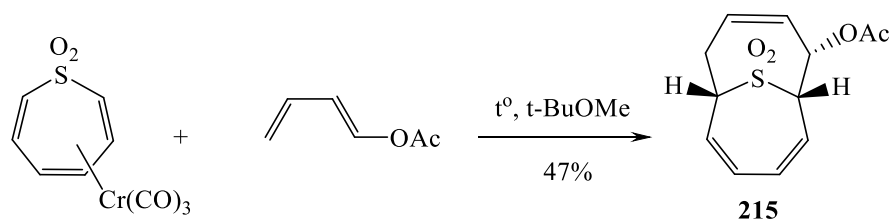


Схема 1.6.90 – Термически индуцированное [6π+4π]-циклоприсоединение 1-ацетокси-1,3-бутадиена к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Но, как выяснилось, выход содимера в данном случае ниже, чем в фотохимической версии циклоприсоединения. Возможно, это связано с нестабильностью исходного комплекса в условиях реакции [14].

Алкины также являются активными 2π-аддендами в Cr-промотируемых реакциях с гетеропроизводными ЦГТ. В 1992 году К. Чаффи с коллегами [48]

одними из первых осуществили фотоиндуцированное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дизамещенных алкинов **216a,b** к (η^6 -этил 1*H*-азепин-1-карбоксилат)трикарбонилхром(0) с образованием Cr-содержащего комплекса 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **217a,b** (схема 1.6.91).

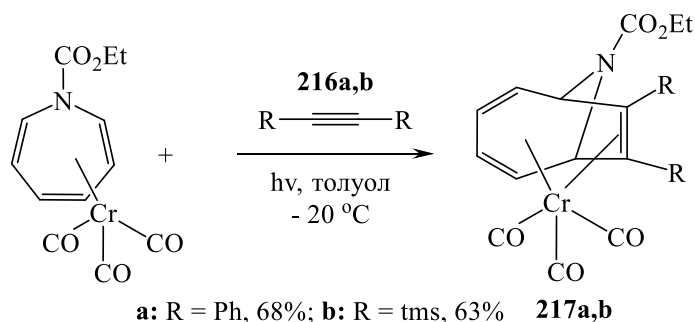


Схема 1.6.91 – Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дизамещенных алкинов к трикарбонил(η^6 -*N*-карбоэтоксиазепин)хром(0)

Другими авторами [149] показано, что фотореакция Cr(0)-промотируемой циклосодимеризации (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома (0) с алкинами **218a-f** приводит к образованию $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддуктов - тиabiцикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **219a-f** с выходами 41-78% (схема 1.6.92):

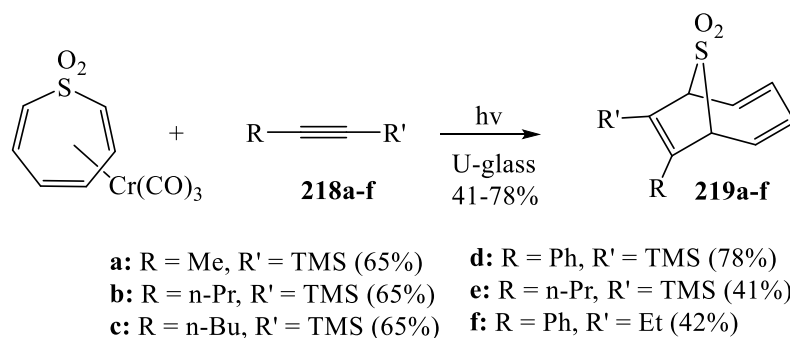


Схема 1.6.92 – Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Также установлено, что не только ациклические, но и циклические алкины проявляют активность в реакции фотохимического циклоприсоединения. Так, в результате фотоиндуцированной циклосодимеризации (η^6 -тиопин-1,1-

диоксид)трикарбонилхрома(0) с циклооктином **220** образуется трициклический [6 π +2 π]-циклоаддукт **221** (выход 80%) [149] (схема 1.6.93):

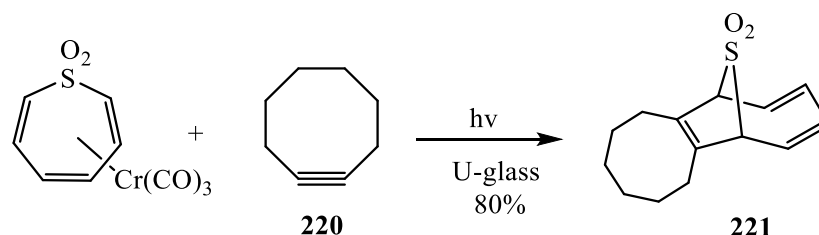


Схема 1.6.93 – Фотохимическое циклоприсоединение циклооктина к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Аналогичная фотореакция проходит и с *бис*-алкином **222**. [6 π +2 π]-Циклоприсоединение диина **222** к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0) приводит к *бис*(тиабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триену) **223** с выходом 35% [149] (схема 1.6.94):

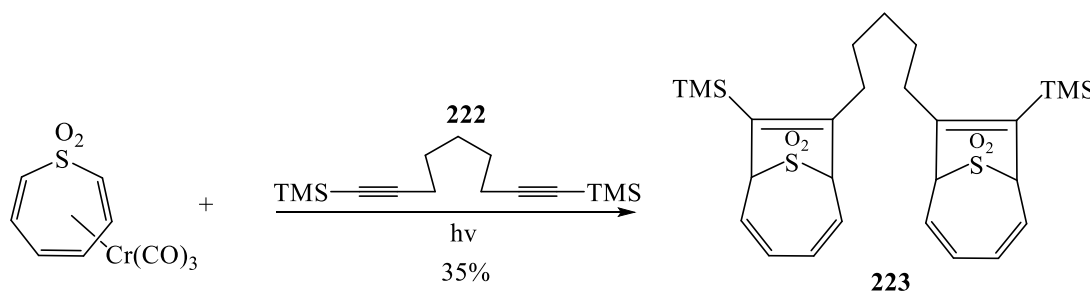


Схема 1.6.94 – Фотохимическое циклоприсоединение диина **222** к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

В 1996 году Дж. Ригби и др. обнаружили, что между комплексом (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) и терминальными алкинами возможна реакция трехкомпонентного Cr(0)-промотируемого циклоприсоединения [51]. Например, в результате облучения (условия: ртутная лампа среднего давления 450 Вт San-Nanovia, U-стеклянный фильтр) смеси избытка триметилсилилацетилена (10 экв.) и (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) образуется тетрациклический циклоаддукт **224** (схема 1.6.95):

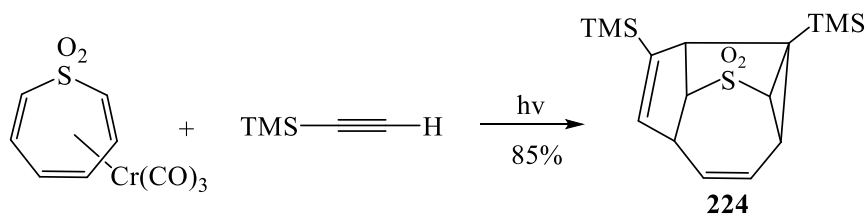
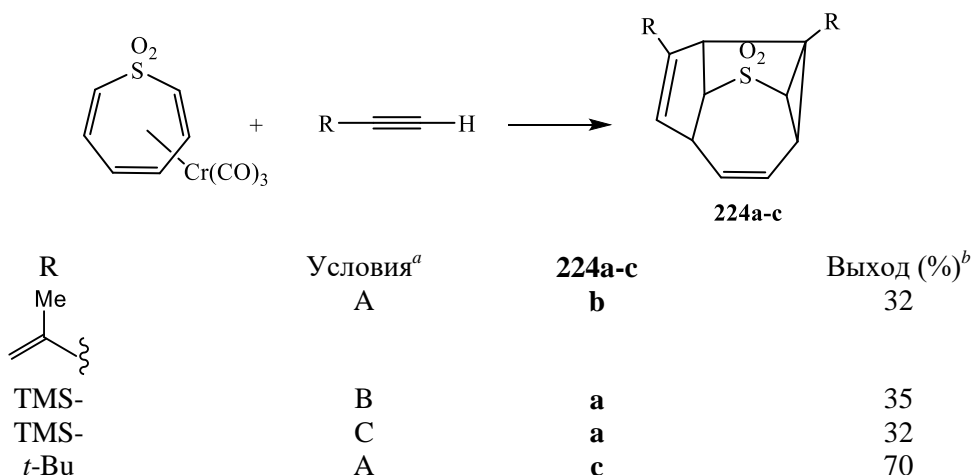


Схема 1.6.95 – Фотохимическое циклоприсоединение триметилсилилацетилена к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Примеры, иллюстрирующие трехкомпонентное циклоприсоединение (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) к терминальным алкинам с образованием тетрациклов **224a-c**, приведены на схеме 1.6.96.



^aУсловия реакции: (A) $h\nu$, U-стеклянный фильтр, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 1 ч. (B) $h\nu$, Пирекс-фильтр, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 1 ч. (C) 160 °C, герметичная трубка, Bu_2O , 12 ч.

Схема 1.6.96 – Фотохимическое циклоприсоединение алкинов к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Авторы показали, что циклодимеризация проходит и при термической активации. Однако, по сравнению с фотореакциями выходы в случае термически индуцированных реакций ниже (32%) [51]. Данная закономерность характерна и для изученного ранее авторами [17, 48] двухкомпонентного Cr(0)-промотируемого циклоприсоединения.

По аналогичному пути проходит мультикомпонентная циклодимеризация (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) с мономерами, содержащими два реакционных центра. Фотоиндуцированное Cr(0)-промотируемое четырех-

компонентное $[6\pi+2\pi]/[6\pi+2\pi]/[2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединение (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхрома(0) к диинам **225a,b** (взятым в избытке) приводит к образованию пентациклических циклоаддуктов **226a,b** [150] (схема 1.6.97).

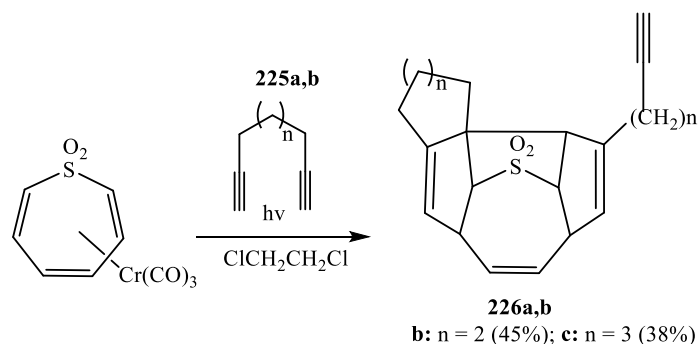


Схема 1.6.97 – Фотохимическое циклоприсоединение диinov к (η^6 -тиопин-1,1-диоксид)трикарбонилхром(0)

Согласно предположению авторов, первые два этапа рассмотренной реакции подобны ранее приведенному $[6\pi+2\pi]$, $[6\pi+2\pi]$ процессу (см. схемы 1.6.95, 1.6.96). Но в указанном на схеме 1.6.97 примере имеет место третий этап циклоприсоединения, в котором дополнительный алкиновый компонент встраивается в структуру молекулы через циклопропановый фрагмент. Поэтому третий этап реакции авторы называют новым металл-опосредованным $[2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединением (схема 1.6.98) [150].

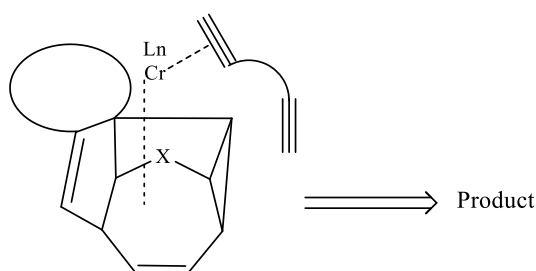


Схема 1.6.98 – Возможный интермедиат в реакции четырехкомпонентного циклоприсоединения

В 2002 году И. Моркан и соавторы [151] впервые осуществили фотохимическое $[6+2]$ циклоприсоединение дизамещенных алкинов к трикарбонил(η^6 -*N*-цианоазепину) **227** приводящее к образованию комплексов

$[\text{Cr}(\text{CO})_3\{\eta^{4:2}\text{-}9\text{-}N\text{-циано-}9\text{-азабцикло[4.2.1]нона-}2,4,7\text{-триенов}\}]$ **228a,b** (схема 1.6.99):

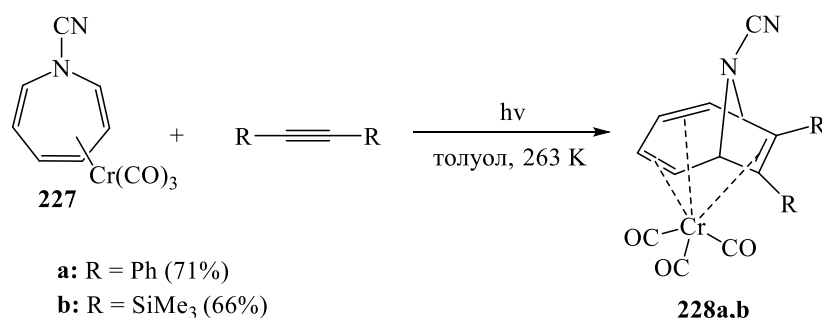


Схема 1.6.99 – Фотохимическое [6+2] циклоприсоединение дизамещенных алкинов к трикарбонил(η^6 -*N*-цианоазепину)

Одновременно были осуществлены реакции декомплексации полученных [6+2]-циклоаддуктов **228a,b**. Например, при кипячении **228a** в толуоле в течение 10 минут происходит процесс лигандного обмена с образованием **229a** и трикарбонил-(η^6 -толуол)хрома(0). Комплекс **228b** является более устойчивым и поэтому только окислительная декомплексация под действием нитрата аммония-церия приводит к формированию свободного от металла азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **229b** (схема 1.6.100).

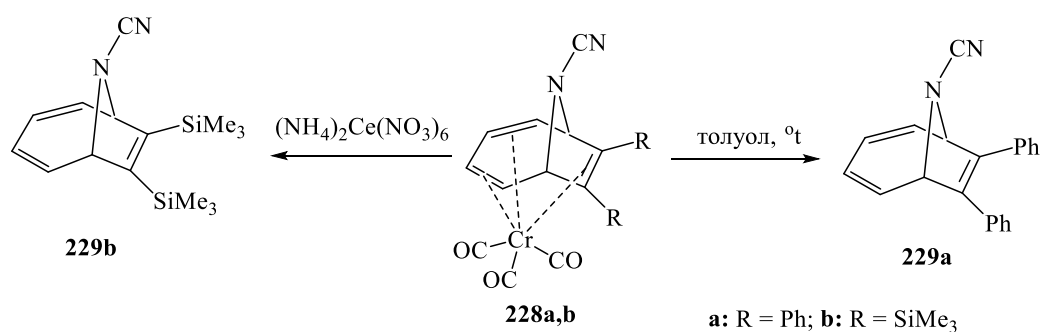
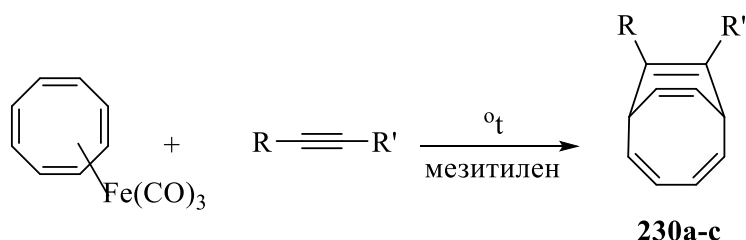


Схема 1.6.100 – Реакции декомплексации [6+2]-циклоаддуктов **228a,b**

1.7 Реакции циклоприсоединения 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена в присутствии комплексов переходных металлов

Наряду с ЦГТ активным 6π -компонентом в реакциях циклоприсоединения с различными алкенами, алкинами и диенами выступают другие конъюгированные циклические триены, а именно ЦОТ и ЦОТТ [152]. Впервые реакции металл-промотируемого циклоприсоединения алкинов к $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -содержащему комплексу ЦОТТ были исследованы в работе У. Крюэрке, опубликованной в 1967 году [153]. Авторам удалось провести циклодимеризацию комплекса трикарбонил(ЦОТТ)железа с алкинами. Установлено, что в реакции толана (1 эквивалент) с трикарбонил(ЦОТТ)железом наряду с $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддуктом **230** образуется гексафенилбензол (продукт циклотримеризации толана) (схема 1.7.101). При этом барботирование монооксида углерода через реакционную среду позволяет увеличить выход циклоаддукта **230a** до 35%. По-видимому, монооксид углерода стабилизирует $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группу в комплексе трикарбонил(ЦОТТ)железа и благодаря этому не происходит Fe -катализируемой циклотримеризации толана. С другой стороны, циклоприсоединение трикарбонил(ЦОТТ)железа к метил 3-фенилпропиолату и триметил(фенилэтинил)силану приводит к образованию аддуктов **230b** и **230c** с выходами 15 и 10% (схема 1.7.101).



- a:** $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (35%)
b: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{COOCH}_3$ (15%)
c: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (10%)

Схема 1.7.101 – $[6\pi+2\pi]$ Циклоприсоединение между алкинами и комплексом трикарбонил(ЦОТТ)железа

Интересно, что бут-2-ин, этинилбензол, диметил бут-2-индиоат и 3-фенилпропионитрил не реагируют с комплексом трикарбонил(ЦОТТ)железа, поскольку они в условиях реакции легко циклотримеризуются в соответствующие бензолы.

Комплекс трикарбонил(ЦОТТ)железа вступает в реакцию фотоактивированного $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с диметилацетилендикарбоксилатом и дифенилацетиленом с образованием аддуктов **231** и **232** с выходами $\sim 20\%$ [46] (схема 1.7.102).

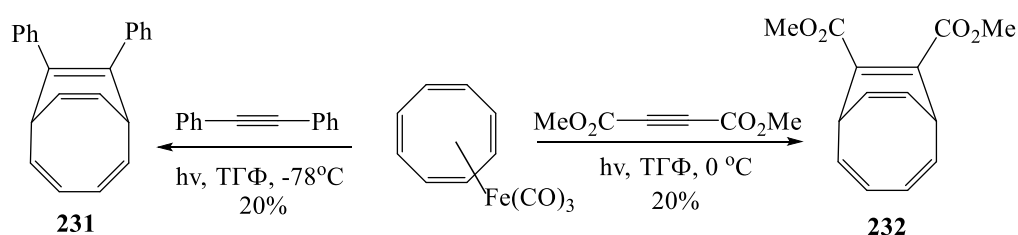


Схема 1.7.102 – Фотоиндуцированное циклоприсоединение алкинов к трикарбонил(ЦОТТ)железу

Авторы [154] показали, что Ru-содержащий комплекс ЦОТ - $(\eta^6\text{-ЦОТ})(\eta^4\text{-1,5-циклооктадиен})\text{рутений}(0)$ **233** в отличие от трикарбонил(ЦОТТ)железа селективно реагирует с терминальными алкинами с образованием бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов **234a-c** с выходами 81-95%. При этом дизамещенные ацетилены - бутин-2, гексин-3 и диметилацетилендикарбоксилат реагируют с комплексом **233**, формируя сложную смесь соединений (схема 1.7.103).

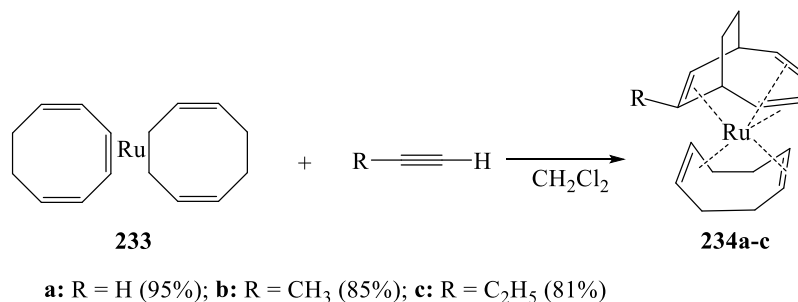


Схема 1.7.103 – Циклоприсоединение терминальных алкинов к $(\eta^6\text{-ЦОТ})(\eta^4\text{-1,5-циклооктадиен})\text{рутений}(0)$

В 1985 году Д. Бонэ [54] впервые осуществил $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение дифенилацетилена и 1-фенилпроп-2-ина к ЦОТТ с использованием комплекса $[\text{Mo}(\text{NCMe})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5 \text{ или } \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)][\text{BF}_4]$ **235** с получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **236a,b** (схема 1.7.104). Аналогичная реакция характерна для ЦГТ и $[\text{Mo}(\text{NCMe})(\eta^2\text{-PhC}_2\text{Me})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ (см. схему 1.3.47):

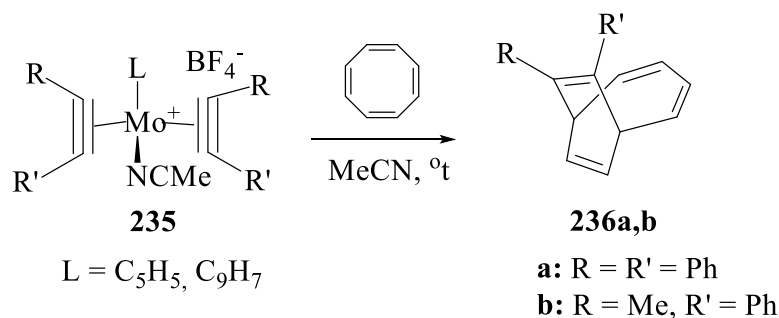


Схема 1.7.104 – Циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ под действием Мо-содержащего комплекса

С другой стороны, бутин-2, находящийся в составе комплекса $[\text{Mo}(\text{NCMe})(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ реагирует с ЦОТТ с образованием нейтрального стабильного на воздухе желтого кристаллического соединения **237a** с выходом 31%. Гипотетически комплекс **237a** может возникнуть в результате $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения бутина-2 к координированной молекуле ЦОТТ. Однако, вместо ожидаемого $[6\pi+2\pi]$ аддукта - 7,8-дизамещенного бицикло[4.2.2]декатетраена формируется сложный комплекс, содержащий η^4 -1,3-диеновый и η^3 -аллильный лиганды в результате миграции аллильного атома водорода через стадию образования гидроида металла. Аналогично был получен η^5 -инденильный комплекс **238** (с выходом 55%) [54] (схема 1.7.105).

На следующем этапе авторы исследовали некоторые превращения полученных комплексов **237a** и **238**. Например, взаимодействие комплекса **237a** с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ приводит к формированию бис(η^4 -1,3-диен)(η -циклопентаденилмолибден) катиона **239**, в котором 1,3-диеновые фрагменты имеют экзо- и эндо-конформацию. Любопытно, что в результате реакции **239** с $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ в тетрагидрофуране образуется комплекс **237a**, который реагируя с

LiCuPh₂, дает **237b**. В обоих случаях не наблюдается формирования продуктов, возникающих в результате нуклеофильной атаки на *эндо*-ориентированный 1,3-диеновый фрагмент.

Комплексы **237a** и **238** содержат в своей структуре ряд сайтов для электрофильной атаки. Комплекс **238** взаимодействует с CF₃SO₃H (CH₂Cl₂, -78 °C), в результате чего происходит его протонирование, приводящее к образованию кристаллического катионного комплекса **240**. При этом протонированию подвергается один из терминальных аллильных атомов углерода, и аллильная часть комплекса **238** преобразуется в алкеновую функцию комплекса **240**. РСА катиона **240** доказывает наличие обратимого 1,3-гидридного сдвига [54] (схема 1.7.105).

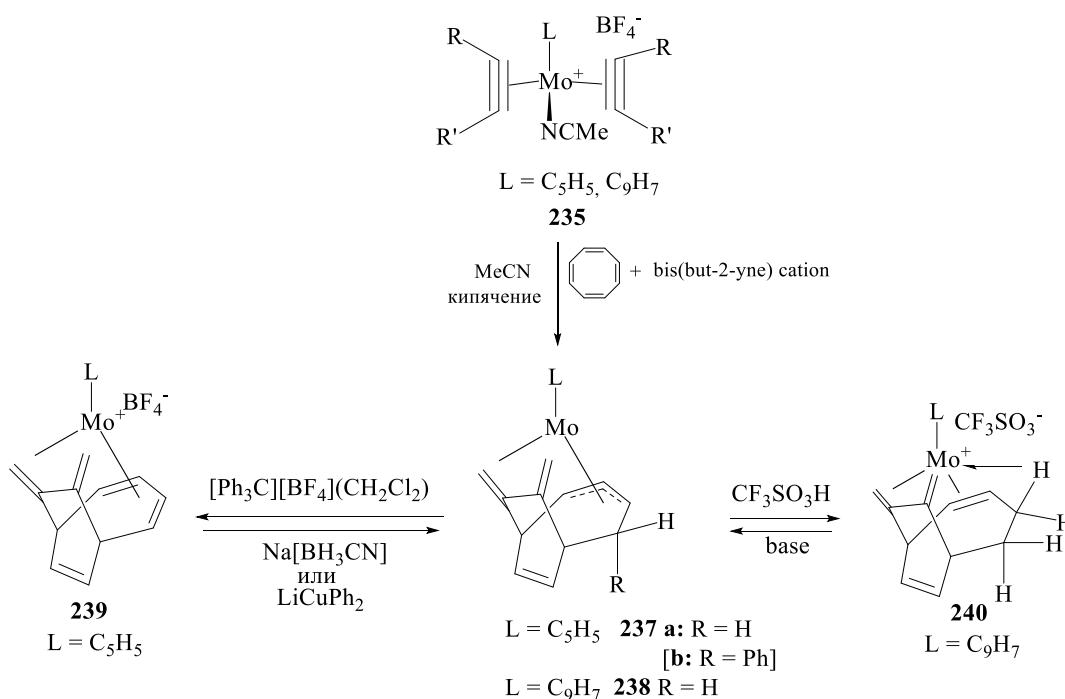


Схема 1.7.105 – Молибден-катализируемая циклодимеризация ЦОТТ с алкинами и дальнейшие превращения циклоаддуктов

Эти же авторы провели подробное исследование реакций циклоприсоединения ЦОТТ с Мо-содержащими комплексами алкинов [155].

В 1995 году Дж. Ригби и соавторы [156] первыми изучили фотоиндуцированные реакции Cr(0)-промотируемого [6 π +2 π]-циклоприсоединения с участием ЦОТ и ЦОТТ. Авторы осуществили циклодимеризацию этилакрилата с трикарбонил(η^6 -циклооктатриен)хромом(0) (Т(ЦОТ)Х) **241** с селективным образованием бицикло[4.2.2]дека-2,4-диена **242** (схема 1.7.106).

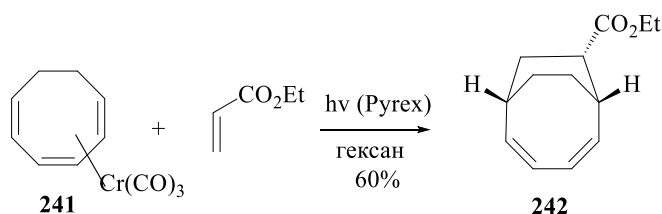


Схема 1.7.106 – Фотохимическое Cr(0)-промотируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение между этилакрилатом и Т(ЦОТ)Х

Аналогичная реакция [6 π +2 π]-циклоприсоединения этилакрилата и метилвинилкетона к трикарбонил(η^6 -циклооктатетраен)хрому(0) (Т(ЦОТТ)Х) **243** приводит к образованию *эндо*-аддуктов **244a,b** (схема 1.7.107).

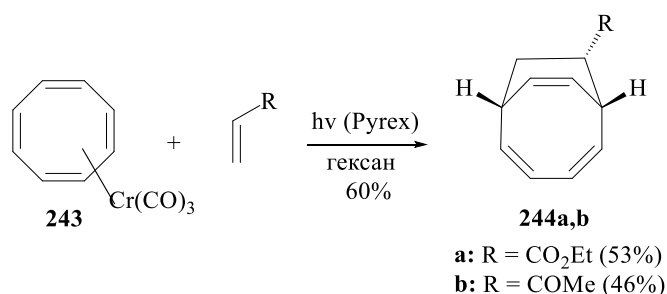


Схема 1.7.107 – Фотохимическое Cr(0)-промотируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение между алкенами и Т(ЦОТТ)Х

Активными 2 π -аддендами в реакциях Cr(0)-промотируемого циклоприсоединения ЦОТТ и ЦОТ также выступают алкины. К примеру, фотоиндуцированная циклодимеризация Т(ЦОТ)Х **241** и Т(ЦОТТ)Х **243** с диметилацетилендикарбоксилатом проходит с образованием [6 π +2 π]-аддуктов **245** и **246** [156] (схема 1.7.108).

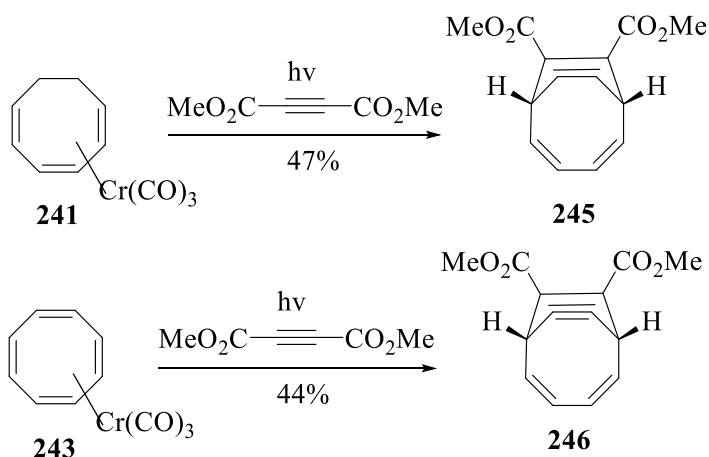


Схема 1.7.108 – Фотохимическое Cr(0)-промотируемое [6π+2π]-циклоприсоединение диметилацетилендикарбоксилата к Т(ЦОТ)Х **241** и Т(ЦОТТ)Х **243**

Подобно проведенным ранее наблюдениям авторов [17], металл-промотируемые реакции ЦОТ(Т) идут и при термической активации. В результате термически индуцированного [6π+2π]-циклоприсоединения этилакрилата к комплексам **241** и **243** образуются содимеры **242** и **244a** [156] (схема 1.7.109).

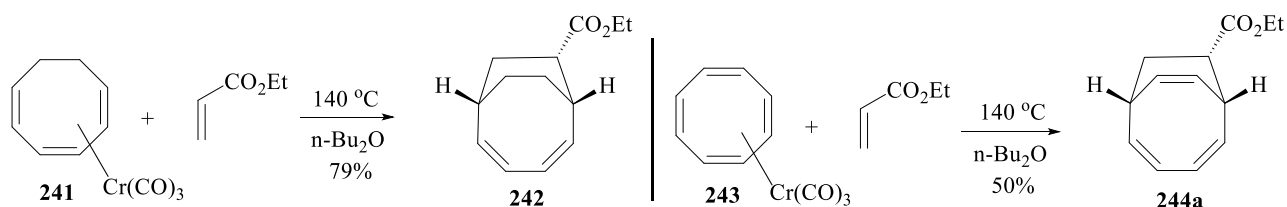


Схема 1.7.109 – Термически индуцированное [6π+2π]-циклоприсоединение этилакрилата к Т(ЦОТ)Х **241** и Т(ЦОТТ)Х **243**

В этой же работе авторы [156] осуществили каталитический вариант реакции циклоприсоединения этилакрилата к ЦОТТ. Циклосодимеризация ЦОТТ с этилакрилатом в присутствии каталитических количеств комплекса Т(ЦОТТ)Х **243** приводит к формированию [6π+2π]-циклоаддукта **244a** с выходом 21% (схема 1.7.110).

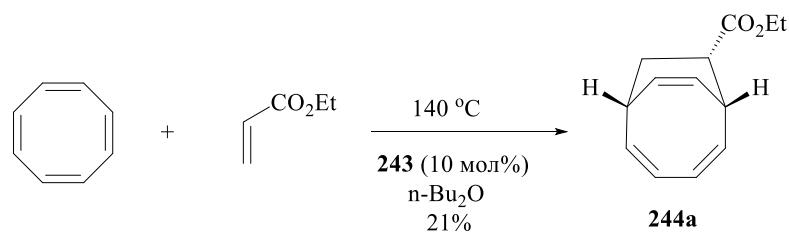


Схема 1.7.110 – Cr(0)-Катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение между этилакрилатом и ЦОТТ

В развитие исследований по изучению фотоиндуцированного циклоприсоединения ЦОТ(Т) авторы [156] осуществили реакцию комплексов **241** и **243** с 2,3-диметилбутадиеном. Оказалось, что в данном случае не реализуется [6π+4π]-циклоприсоединение, поскольку в реакции участвует только одна двойная связь исходного диена с образованием [6π+2π]-циклоаддуктов **247** и **248** в виде единственного диастереомера (схема 1.7.111).

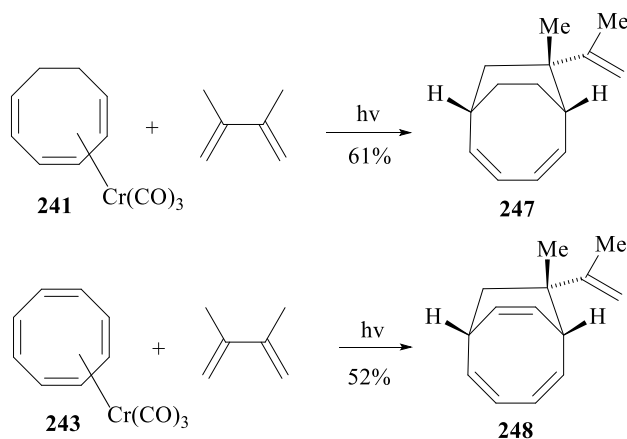


Схема 1.7.111 – Фотоиндуцированное Cr(0)-прототируемое циклоприсоединение 2,3-диметилбутадиена к Т(ЦОТ)Х и Т(ЦОТТ)Х

Аналогичным образом, по пути [6π+2π]-циклоприсоединения проходит реакция между Т(ЦОТ)Х **241** и изопреном. Но в приведенном на схеме 1.7.112 примере формируются два региоизомера **249** и **250**, имеющие *эндо*-ориентацию заместителя в боковой цепи молекулы [156] (схема 1.7.112).

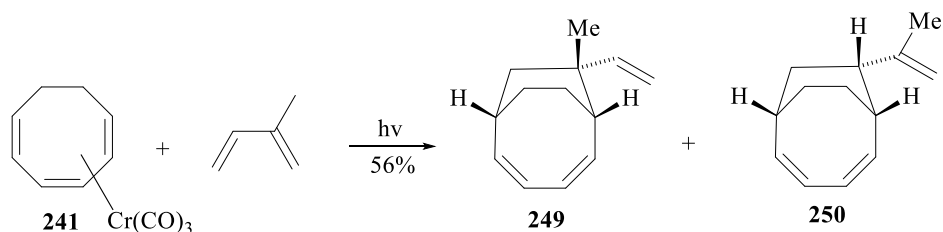


Схема 1.7.112 – Фотоиндуцированное Cr(0)-промотируемое [6π+2π]-циклоприсоединение изопрена к Т(ЦОТ)Х

В 2006 году М. Ашар и соавторы [157] опубликовали первый пример кобальт(I)-катализируемого [6+2]-циклоприсоединения алкинов к ЦОТТ и ЦОТ. Авторы показали, что циклодимеризация ЦОТТ с алкинами **251a-l** с использованием каталитической системы $\text{CoI}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ приводит к образованию бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **252a-l** с выходами 56-94% [157] (схема 1.7.113). Таким образом, указанная реакция имеет общий характер и может быть применена к алкинам, содержащим в структуре функциональные группы разной химической природы (триметилсилильная, сульфоновая, сульфонатная, карбонильная, эфирная, нитрильная, имидная группы).

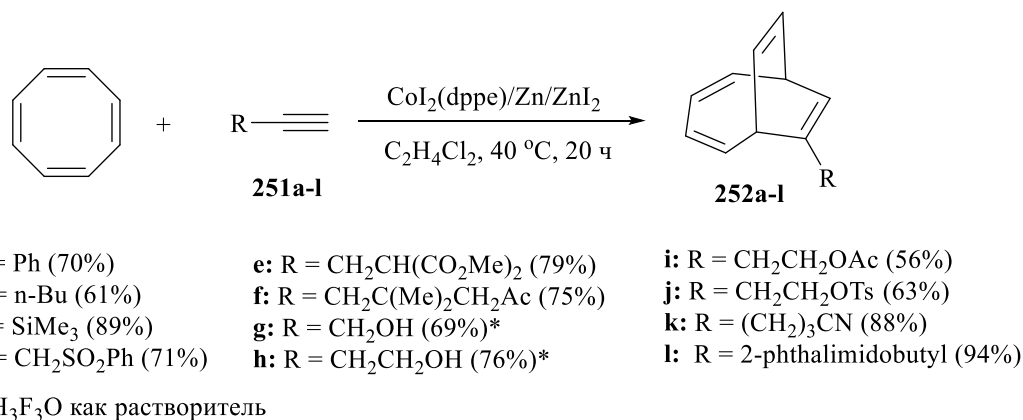


Схема 1.7.113 – Кобальт(I)-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение между алкинами и ЦОТТ

Авторы отмечают, что на реакцию ЦОТТ с алкинолами **251g,h** значительное влияние оказывает природа растворителя. Потому использование в качестве растворителя трифторэтанола позволяет получить циклоаддукты **252g,h** с выходами 69 и 76%.

Нестандартным образом проходит реакция циклоприсоединения ЦОТТ с этинилциклогексеном **251m** и пропаргилтриметилсиланом **251n**. В данном случае наряду с [6+2]-аддуктом **252m,n** формируется циклодимер **253m,n** с бицикло[4.2.1]нонановым остовом. Авторы считают, что циклоаддукт **253m,n** является продуктом формального [6+1]-циклоприсоединения, реализующегося в результате влияния электронных эффектов винильного и триметилсильного заместителей [157] (схема 1.7.114).

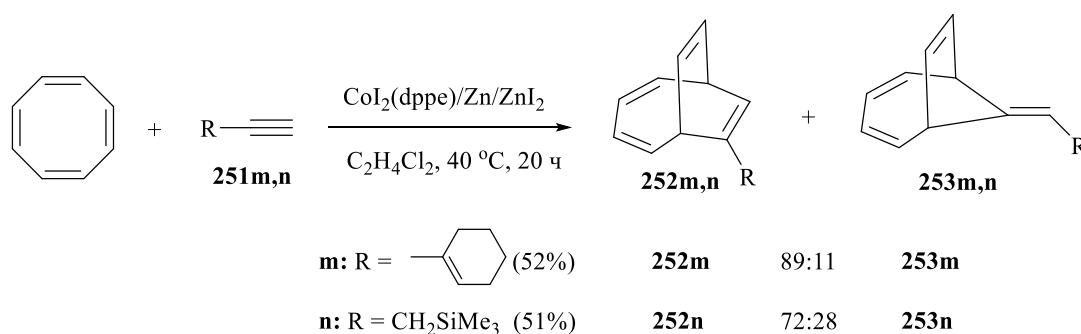


Схема 1.7.114 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ

Также ЦОТТ вступает в реакцию циклодимеризации с дизамещенными алкинами – бут-2-ин-1,4-дио́лом **254** и 1,4-дифенилбу́та-1,3-ди́ином **255** с образованием [6π+2π]-аддуктов **256** и **257** (схемы 1.7.115):

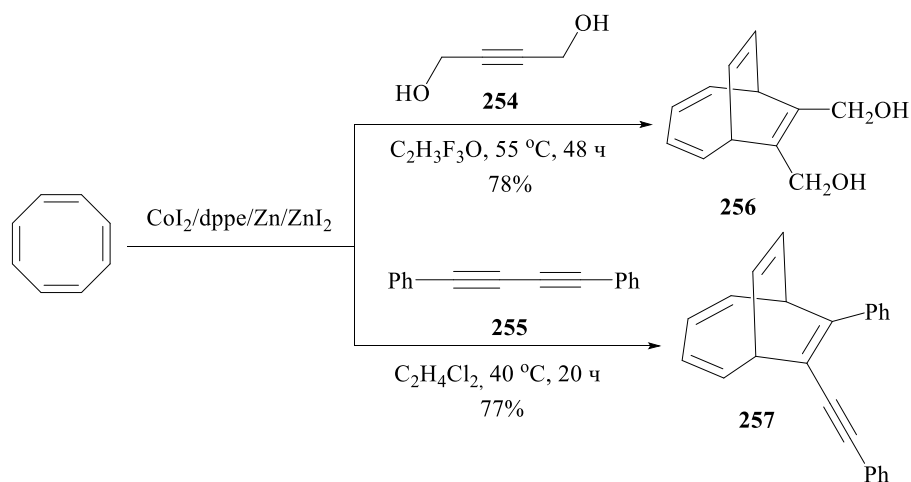


Схема 1.7.115 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение дизамещенных алкинов к ЦОТТ

Авторы [157] показали, что разработанная каталитическая система эффективна и в реакции циклоприсоединения с участием ЦОТ. Например, реакция между ЦОТ и фенилэтином **251a** под действием каталитической системы $\text{CoI}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ приводит к образованию 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триена **258a** и трициклического аддукта **259a** с общим выходом 38% в соотношении 1:1 (схема 1.7.116). Аналогичные результаты получены с алкинами **251c** и **251e**.

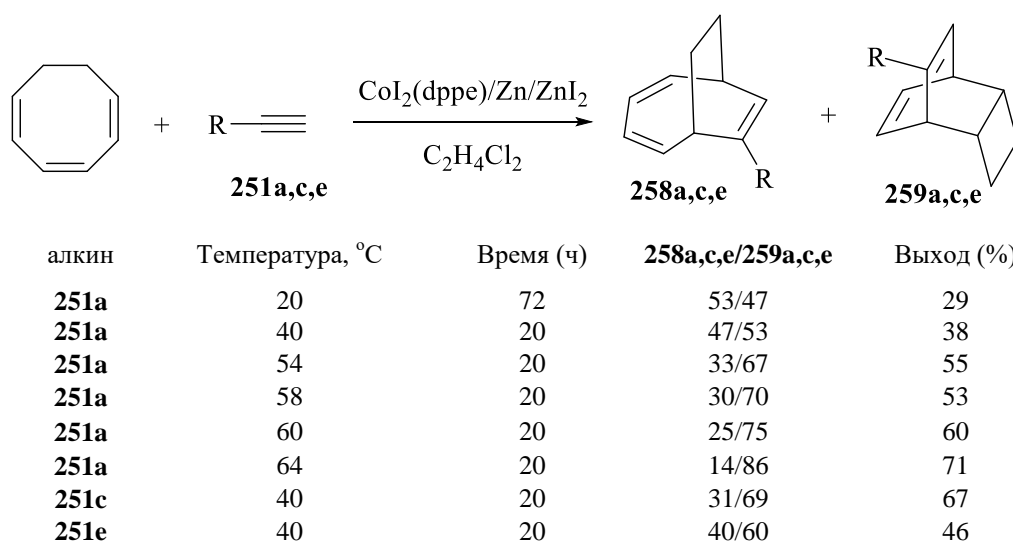


Схема 1.7.116 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение терминальных алкинов к ЦОТ

В условиях реакции циклодимеризации имеет место процесс скелетной изомеризации ЦОТ в бицикло[4.2.0]окта-2,4-диен **A** (схема 1.7.117), который и вступает в реакцию $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с алкином с образованием трициклических аддуктов **259a,c,e**.

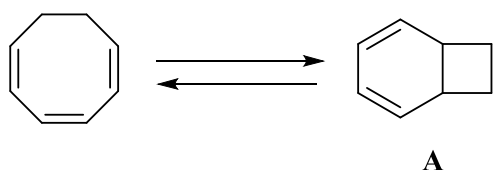


Схема 1.7.117 – Скелетная изомеризация ЦОТ в бицикло[4.2.0]окта-2,4-диен

К примеру, при 35°C соотношение ЦОТ/А в таутомерном равновесии составляет ~ 80/20. Как показывают результаты экспериментов, соотношение аддуктов **258a,c,e** и **259a,c,e** зависит от природы алкина и температуры. При этом исходное соотношение ЦОТ/А не оказывает влияния (схема 1.7.116). Согласно принципу Кертена-Гаммета, разница в количественном соотношении аддуктов **258** и **259** указывает на то, что скорость реакции зависит от относительной реакционной способности ЦОТ и бицикло[4.2.0]окта-2,4-диена **A**.

Опираясь на литературные данные [158-160], авторы [157] предлагают два вероятных механизма реакции кобальт(I)-катализируемого [6+2]-циклоприсоединения ЦОТ(Т) к алкинам. Согласно работам Дж. Шнайдера и др. [158, 159], процесс восстановления $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ цинком усиливается действием ZnI_2 . Координация полиена с комплексом $[\text{Co(I)L}_2]^+$ [161] образует $[\eta^6\text{-(ЦОТ или ЦОТТ)Co(I)L}_2]^+ \text{I}$ (схема 1.7.118).

По первому маршруту реакции происходит окислительное циклометаллирование комплекса **I** с последующей координацией алкина и формированием кобальтокарбоцикла **II**. Внедрение алкина по связи Co-C образует кобальтокарбобицикл **III**. Дальнейшее восстановительное элиминирование ионов кобальта приводит к целевому аддукту **IV** и регенерации активного комплекса $[\text{Co(I)L}_2]^+$ [157] (схема 1.7.118).

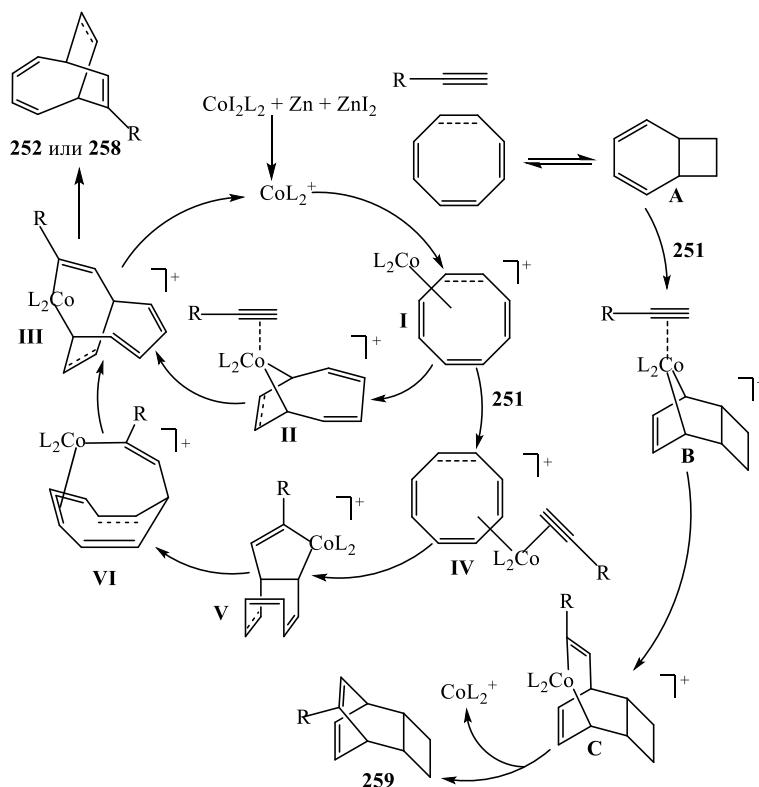


Схема 1.7.118 – Предполагаемый механизм кобальт(I)-катализируемого циклоприсоединения алкинов к ЦОТ и ЦОТТ

Второй маршрут реакции включает в себя окислительное циклометаллирование комплекса **IV**, инициированное переходом триена из формы η^6 (**I**) в η^4 (**IV**), которое способствует координации алкина и образованию η^4 - η^2 комплекса **IV**. Последующее окислительное циклометаллирование **IV** приводит к комплексу **V**, который подвергается 1,5-миграции Co-C(sp³) связи через σ - π -аллильный комплекс и формируется кобальтабидицикло-аддукт **III** [157] (схема 1.7.118).

Образование циклодимеров **259a,c,e** проходит по пути Co(I)-катализируемого [4+2]-циклоприсоединения диенов к алкинам, подробно изученное авторами [162-164]. Последовательные стадии окислительного циклометаллирования, внедрения алкина, и восстановительного элиминирования приводят к формированию **B**, **C**, и **259** [157] (схема 1.7.118).

Позднее в 2018 году в работе других авторов [165] была продемонстрирована возможность осуществления [6 π +2 π]-циклоприсоединения алкинов к ЦОТТ в присутствии каталитической системы CoBr₂(dppe)/ZnI₂/Zn с

получением бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **260a-i**. При этом обнаружено, что в данную реакцию вступает и газообразный ацетилен, с образованием циклоаддукта **260a** с выходом 84% (схема 1.7.119).

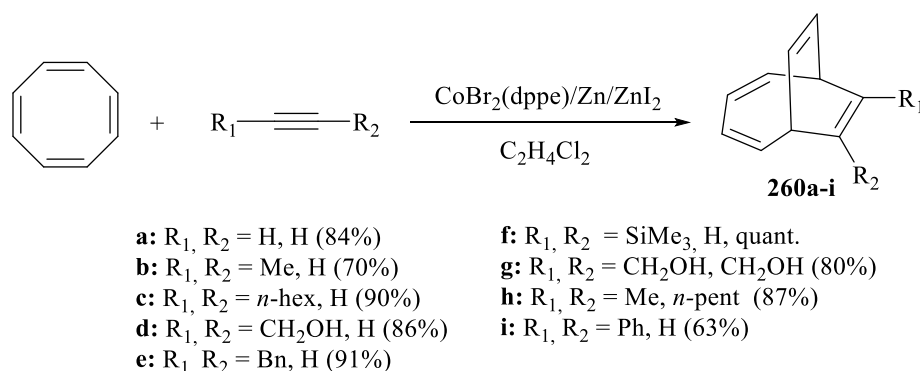


Схема 1.7.119 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение между алкинами и ЦОТТ

1.8 Заключение по литературному обзору

Согласно анализу литературных данных за последние 20–30 лет в области синтеза новых би-, три- и полициклических карбо- и гетероциклов на основе ЦГТ, ЦОТ и ЦОТТ достигнут заметный прогресс.

Как показывает обзор, в научной литературе присутствуют преимущественно публикации, посвященные изучению реакций термически и фотохимически индуцированного циклоприсоединения алкенов, 1,2-, 1,3-диенов и алкинов к Fe-, Ru- и Cr-содержащим карбонильным комплексам ЦГТ. Каталитические варианты этих превращений представлены Ti-, Co-, Cr-, Mo-, Cu- и Rh-катализируемой циклодимеризацией ЦГТ. В ходе ознакомления с литературными источниками выявляется вполне очевидный факт, что каталитические превращения с участием ЦГТ и его производных исследованы в гораздо меньшей степени. При этом сведения о реакциях каталитического циклоприсоединения с участием 1- и 7-замещенных ЦГТ в мировой литературе практически отсутствуют. Аналогичная картина характерна для малоизученных

гетеро-2,4,6-циклогептатриенов – азепинов и тиепинов, каталитическое циклоприсоединение которых представлено единственным примером Cr(0)-катализируемой реакции *N*-карбометоксиазепина с этилакрилатом.

С другой стороны практически неизученной областью исследований в химии циклотри(тетра)енов являются реакции циклоприсоединения ЦОТ и ЦОТТ. Количество публикаций по данной проблематике весьма ограничено и складывается из нескольких работ по фото- и термически индуцированному циклоприсоединению олефинов, 1,3-диенов и алкинов к Fe-, Ru- и Cr-содержащим комплексам ЦОТ и ЦОТТ. Вместе с тем еще менее изученными являются каталитические реакции указанных циклополиенов, представленные в единственной работе по кобальт-катализируемой циклосодимеризации.

Таким образом, согласно сравнительному анализу мировой литературы химия карбо- и гетерозамещенных производных ЦГТ, а также ЦОТ и ЦОТТ представляет собой мало исследованную область современного органического синтеза. По этой причине изучение реакций каталитического циклоприсоединения с участием данных мономеров носит новаторский характер и в тоже время является достаточно востребованным. Карбо- и гетероциклы, полученные на основе реакций каталитической циклосодимеризации замещенных ЦГТ, ЦОТ и ЦОТТ с алкинами и диенами, представляют несомненный интерес в качестве ключевых синтонов в направленном синтезе ценных биологически активных соединений, современных лекарственных препаратов и других практически важных веществ. Поэтому исследования в области изучения реакций каталитического циклоприсоединения с участием циклогепта(окта)триенов отличаются особой актуальностью и, несомненно, требуют дальнейшего развития. С этой целью и было предпринято настоящее диссертационное исследование.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработка эффективных методов направленного синтеза различных по структуре практически важных мостиковых полициклических соединений на основе реакций каталитического циклоприсоединения циклотри(тетра)енов - 1,3,5-циклогептатриена, 1,3,5-циклооктатриена и 1,3,5,7-циклооктатетраена относится к числу актуальных исследовательских задач в области современной фундаментальной и прикладной органической химии [10, 12, 120, 124, 152, 158]. Реакции каталитической циклосодимеризации с участием указанных циклополиенов являются эффективным способом получения ранее труднодоступных би- и полициклических карбоциклов, синтез которых классическими методами отличается многостадийностью и зачастую проходит с низкими выходами.

Однако, как свидетельствует литературный обзор (глава 1), химия ЦГТ, ЦОТ и ЦОТТ изучена весьма поверхностно. К моменту начала настоящего диссертационного исследования в мировой литературе отсутствовали какие-либо сведения о возможности осуществления реакций каталитической циклогомо- и содимеризации с использованием в качестве основных субстратов замещенных ЦГТ. Аналогично практически не изученными были реакции каталитического циклоприсоединения с участием ЦОТ, ЦОТТ и азепинов (азапроизводных ЦГТ), представленные единичными работами [18, 157]. С целью детального и обстоятельного изучения указанной области по разработке эффективных препаративных методов синтеза практически значимых мостиковых полициклических карбо- и гетероциклов на основе малоизученных циклических три(тетра)енов нами в рамках диссертационной работы была впервые запланирована программа ориентированных фундаментальных исследований по изучению реакций каталитического циклоприсоединения ЦГТ и его производных, ЦОТ, ЦОТТ и *N*-замещенных азепинов.

2.1 Гомодимеризация 1,3,5-циклогептатриенов, катализируемая комплексными соединениями Ti, Ni, Nb, Zr, Ta, Co

Повышенное внимание исследователей к разработке эффективных методов синтеза полициклических соединений заданной структуры обусловлены в первую очередь их высокой практической значимостью. Полициклические углеводороды находят широкое применение в качестве компонентов высокоэнергетических углеводородных горючих для авиационно-космических систем, а также являются ключевыми полупродуктами при получении современных противовирусных и антибактериальных препаратов.

Особое место в области синтеза полициклических соединений занимают реакции гомодимеризации ЦГТ катализируемые комплексами переходных металлов. Согласно литературному обзору (глава 1), в 1980 году К. Мах с сотрудниками осуществили каталитическую гомодимеризацию ЦГТ под действием $TiCl_4-Et_2AlCl$, проходящую через тандемное $[6\pi+2\pi]$ - и $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение и приводящую к образованию смеси двух пентациклических димеров [42]. К сожалению, препаративные возможности этого метода ограничиваются необходимостью применения растворов неустойчивого $TiCl_4$. Учитывая, что получаемые в ходе гомодимеризации ЦГТ пентациклические аддукты, являются ключевыми прекурсорами в синтезе производных диамантана и адамантана, используемых для получения эффективных противовирусных и противопаркинсонических препаратов, мы поставили перед собой задачу по разработке удобных в препаративном отношении и высокоэффективных каталитических систем регио- и стереоселективной гомодимеризации ЦГТ и его производных.

Проведенные эксперименты по гомодимеризации ЦГТ показали, что наиболее активными каталитическими системами для проведения указанной реакции являются растворимые в органических растворителях комплексы Ti, Ni, Nb, Ta, Zr в сочетании с простейшими алюминийорганическими восстановителями. На примере систем на основе титана мы изучили влияние

лигандного окружения центрального атома катализатора и природы восстановителя на выход и селективность образования гомодимеров **1** и **2** [166] (схема 2.1.1, таблица 2.1.1).

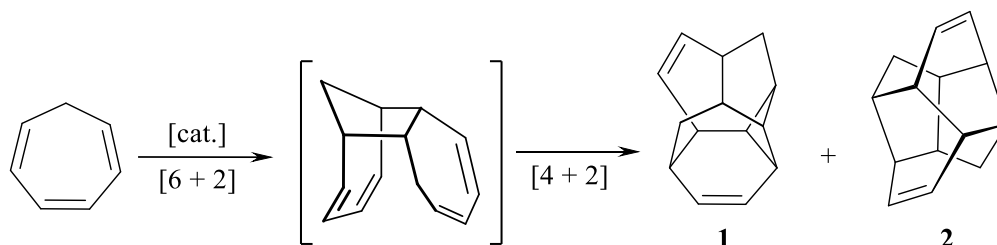


Схема 2.1.1 – Каталитическая гомодимеризация ЦГТ

Таблица 2.1.1 – Влияние структуры лигандов, комплексов Ti, восстановителя, температуры, и продолжительности реакции на выход и соотношение гомодимеров ЦГТ

Эксперимент	Катализатор	Восстановитель	Время, ч	Температура, °C	Соотношение 1:2	Общий выход 1 и 2 (%)
1	TiCl ₄ *	Et ₃ Al	6	40	9:1	81
2	TiCl ₄ *	<i>i</i> -Bu ₂ AlH	6	40	9:1	75
3	TiCl ₄ *	<i>t</i> -Bu ₃ Al	6	40	9:1	78
4	Ti(acac) ₂ Cl ₂	Et ₂ AlCl	6	40	1:2	97
5	Ti(acac) ₂ Cl ₂	Et ₂ AlCl	8	20	1:2	98
6	Ti(acac) ₂ Cl ₂	Et ₂ AlCl	72	5	1:2	88
7	(<i>i</i> -PrO) ₂ TiCl ₂ *	Et ₂ AlCl	6	40	1:1	85
8	(<i>i</i> -PrO) ₂ TiCl ₂ *	Et ₂ AlCl	24	25	1:2	80
9	(<i>i</i> -PrO) ₂ TiCl ₂ *	Et ₂ AlCl	72	9	1:2	86
10	(<i>t</i> -BuO) ₂ TiCl ₂ *	Et ₂ AlCl	6	40	2:1	82

* - реакция в ампуле, без перемешивания.

Из числа исследованных комплексов титана (Ti(acac)₂Cl₂, (*i*-PrO)₂TiCl₂, (*i*-BuO)₂TiCl₂, Cp₂TiCl₂, (TMSCp)₂TiCl₂, Ti(*i*-PrO)₄) наибольшую активность в реакции циклогомодимеризации ЦГТ проявили каталитические системы на основе Ti(acac)₂Cl₂ и (RO)₂TiCl₂ (R = *i*-Pr, *t*-Bu) (таблица 2.1.1, эксперименты 4-10). Тем не менее, по сравнению с комплексами других переходных металлов, катализатор *бис*-ацетилацетонат титандихлорид [Ti(acac)₂Cl₂] является наиболее подходящим для применения в препаративных целях, поскольку данный катализатор отличается высокой кристалличностью, устойчивостью и

обеспечивает 100% воспроизводимость результатов. Использование других π -комплексов Ti (Cp_2TiCl_2 , $(\text{MeCp})_2\text{TiCl}_2$, $(\text{TMS Cp})_2\text{TiCl}_2$) не приводит к образованию целевых пентациклических аддуктов **1** и **2**. Из таблицы 2.1.1 следует, что лигандное окружение атома титана и температура реакции оказывают значительное влияние на селективность реакции. Например, в случае гомодимеризации ЦГТ под действием $\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}$ (ЦГТ: TiCl_4 : Et_3Al = 1:0.01:0.2, бензол) формируется смесь гомодимеров в соотношении 9:1 (таблица 2.1.1, эксперименты 1-3), а при использовании $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ это соотношение меняется и становится равным 1:2 (таблица 2.1.1, эксперименты 4-6). Соотношение пентациклов **1** и **2** в гомоциклодимеризации ЦГТ, катализируемой системой $(i\text{-PrO})_2\text{TiCl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ при 40 °С составляет 1:1 (таблица 2.1.1, эксперимент 7). Однако, при понижении температуры до 9 °С селективность меняется в пользу второго гомодимера **1:2** = 1:2 (таблица 2.1.1, эксперименты 8 и 9).

Эксперименты показали, что структура алюминийорганического восстановителя Et_2AlCl , Et_3Al , $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ практически не оказывает влияния на общий выход и селективность образования гомодимеров **1** и **2**. С другой стороны при использовании бор-, магний-, литий-содержащих восстановителей ($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, NaBH , EtMgBr , BuMgBr , Et_2Mg , MeLi , BuLi , LiAlH_4) общий выход целевых пентациклов не превышает ~ 10%.

Изучение динамики накопления продуктов реакции при 40 °С показало, что в присутствии 1.5 мол% $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ полная конверсия ЦГТ достигается за 5-6 часов (таблица 2.1.1, эксперимент 4). При этом общий выход целевых циклогомодимеров **1** и **2** составляет ~97% (рисунок 2.1.1).

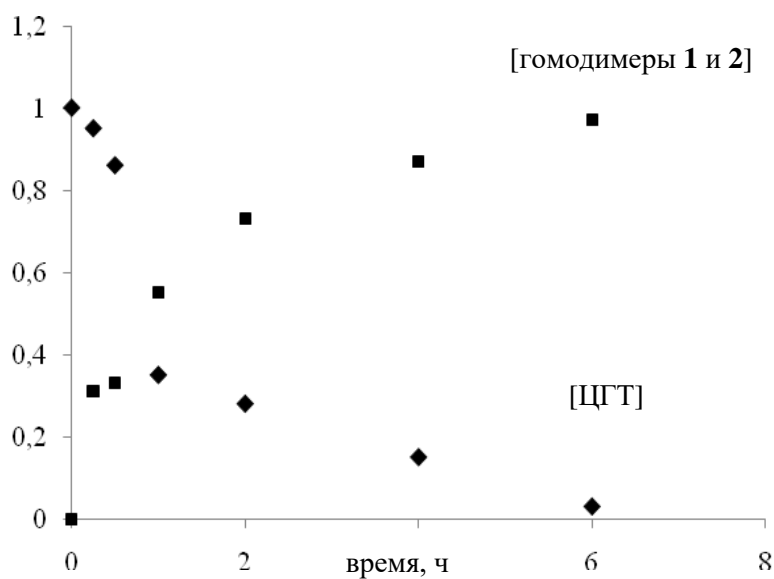


Рисунок 2.1.1 – Динамика накопления гомодимеров **1** и **2** и конверсия ЦГТ при 40 °C

При комнатной температуре (20–22 °C) полная конверсия ЦГТ достигается за 8–9 часов (таблица 2.1.1, эксперимент 5) с практически количественным образованием гомодимеров **1** и **2** (рисунок 2.1.2).

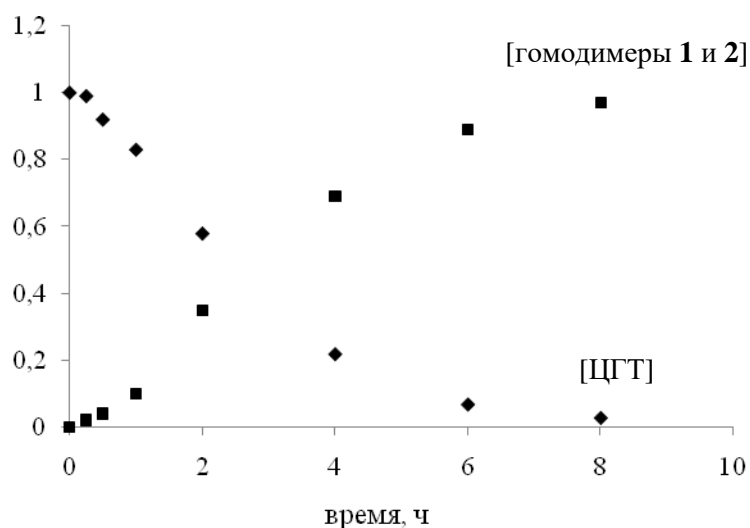


Рисунок 2.1.2 – Динамика накопления гомодимеров **1** и **2** и конверсия ЦГТ при 20 °C

Проведение реакции при температуре $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 72 часов (таблица 2.1.1, эксперимент б) приводит к целевым пентациклическим углеводородам **1** и **2** с выходом 88% (рисунок 2.1.3).

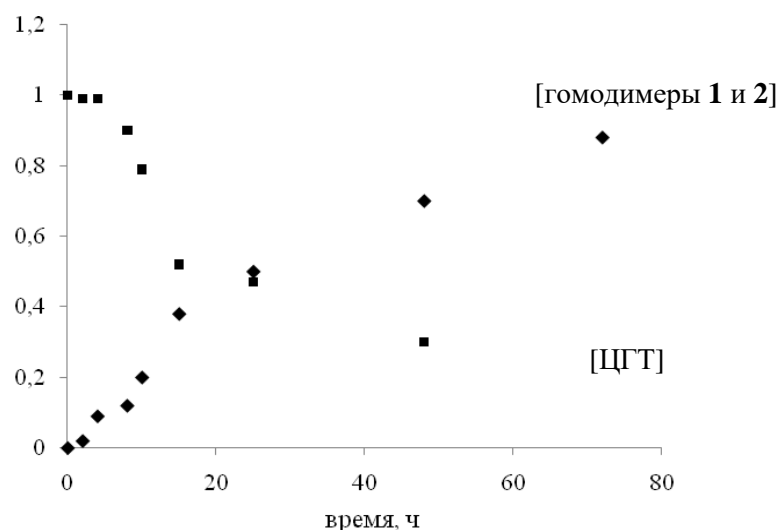


Рисунок 2.1.3 – Динамика накопления гомодимеров **1** и **2** и конверсия ЦГТ при $5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Обнаружено, что использование катализатора $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ в количестве 0.5 мол% приводит к снижению выхода гомодимеров **1** и **2**, что можно объяснить уменьшением концентрации каталитически активных центров в реакционной массе (рисунок 2.1.4).

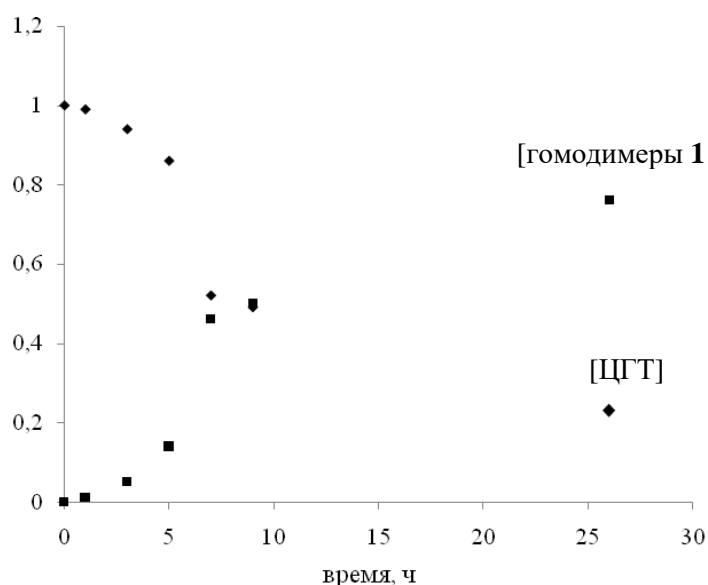


Рисунок 2.1.4 – Динамика накопления гомодимеров **1** и **2** и конверсия ЦГТ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации катализатора 0.5 мол%

Таким образом, оптимальными условиями проведения гомодимеризации ЦГТ является: 1.5 мол% катализатора $Ti(acac)_2Cl_2$, температура 40 °С и продолжительность реакции 6 ч.

В ходе дальнейшего изучения каталитической гомодимеризации ЦГТ мы установили, что природа центрального атома катализатора значительно влияет на хемоселективность реакции. К примеру, использование в качестве катализаторов $ZrCl_4$ и $Ni(acac)_2$ способствует преимущественному формированию гомодимера **2** с выходами 48% и 78%, а в опытах с $NbCl_5$ и $TaCl_5$ образуется исключительно пентацикл **1** с выходами 62% и 40% соответственно. Следует учитывать, что гомодимеризацию ЦГТ под действием указанных катализаторов необходимо проводить при более высокой температуре (~ 80 °С) в отличие от экспериментов с участием Ti-содержащих каталитических систем [166] (таблица 2.1.2).

Таблица 2.1.2 – Влияние центрального атома катализатора на общий выход и соотношение гомодимеров ЦГТ

Каталитическая система	Соотношение 1 и 2	Общий выход 1 и 2 (%)
$ZrCl_4-Et_2AlCl$	5 : 95	48
$NbCl_5-Et_2AlCl$	99 : 1	62
$TaCl_5-Et_2AlCl$	95 : 5	40
$Ni(acac)_2-Et_2AlCl$	2 : 98	78
$Fe(acac)_2-Et_2AlCl$	-	-
$Cu(acac)_2-Et_2AlCl$	-	-
$Pd(acac)_2-Et_2AlCl$	-	-
$Cp_2TiCl_2-Et_2AlCl$	-	-

Условия реакции: ЦГТ : [M] : Et_2AlCl = 1 : 0.02 : 0.7, бензол, 80 °С, 8 ч.

На примере $[Ni(acac)_2]$ -катализируемой циклогомодимеризации ЦГТ изучено влияние лигандного окружения и природы восстановителя. Нами обнаружено, что введение в состав каталитической системы $[Ni(acac)_2$ -восстановитель] фосфорсодержащих лигандов практически не влияет на выход гомодимера **2** (таблица 2.1.3). Также в качестве восстановителей можно использовать Et_3Al , $i-Bu_2AlCl$, $i-BuAlH$, $i-Bu_3Al$. Вероятно, неактивность $EtAlCl_2$ связана с повышенной устойчивостью связи металл-углерод, которая невыгодна

для протекания процесса катализа, к примеру, для стадии внедрения. Наличие двух атомов Cl в EtAlCl₂, оказывающих сильное акцепторное влияние, приводит к дополнительной стабилизации Ni–C связи, блокирующей дальнейшую реакцию [167].

Таблица 2.1.3 – Влияние структуры фосфорорганического лиганда и Al-органического восстановителя на выход гомодимера **2**

Восстановитель	Лиганд	Выход %
Et ₂ AlCl	-	78
Et ₂ AlCl	Ph ₃ P	82
Et ₂ AlCl	P(i-PrO) ₃	80
Et ₂ AlCl	C ₂ H ₄ P ₂ Ph ₄	80
Et ₃ Al	Ph ₃ P	82
i-Bu ₂ AlH	Ph ₃ P	80
i-Bu ₂ AlCl	Ph ₃ P	75
i-Bu ₃ Al	Ph ₃ P	78
EtAlCl ₂	Ph ₃ P	-

Дальнейшие исследования показали, что алкилзамещенные гомологи ЦГТ - 7-алкил-1,3,5-циклогептатриены также вступают в реакцию Ti-катализируемой гомодимеризации в разработанных условиях (C₈H₁₀:[Ti]:Et₂AlCl = 1:0.02:0.2, 80 °C, 8 ч) с образованием единственного пентациклического гомодимера **3a-c** с выходами 70-86% [166] (схема 2.1.2).

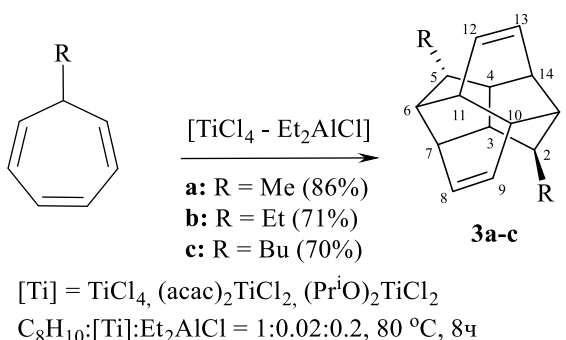


Схема 2.1.2 – Ti-Катализируемая гомодимеризация 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов

С целью определения структуры соединений **3a-c** были выполнены одномерные и двумерные эксперименты ЯМР (¹H, ¹³C, Dept 135°; COSY, HSQC,

НМВС). Структура гомодимеров **3a-c** идентифицирована в результате сравнения синтезированных образцов с известным в литературе прототипом пентацикло[7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11}]тетрадека-3,12-диена [42], полученного на основе ЦГТ.

В спектре ЯМР ¹³C гомодимера **3b** присутствуют 18 неэквивалентных сигналов, что указывает на различие в стереохимии расположения этильных групп в данной молекуле. В свою очередь, сильнопольное значение химического сдвига метиленовой группы $\delta C(15) = 24.26$ м.д. свидетельствует об *эндо*-ориентации этильной группы, приводящей к эффекту стерического сжатия с *син*-расположенным атомом двойной связи ($\delta C(9) = 128.89$ м.д.). При этом сигнал *экзо*-ориентированной этильной группы $\delta C(17) = 28.82$ м.д. находится в более слабом поле в отличие от *эндо*-заместителя. Таким образом, на основании проведенного ЯМР-анализа, а также имеющихся в литературе спектральных характеристик симметричного гомодимера ЦГТ, синтезированному соединению **3b** присвоена структура 2-*эндо*-этил-5-*экзо*-этилпентацикло[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]тетрадека-8,12-диена. Аналогично была идентифицирована структура гомодимеров **3a,c**.

С целью изучения основных закономерностей реакции гомодимеризации 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов были проведены исследования влияния природы центрального атома катализатора, лигандного окружения, структуры восстановителя, растворителя, и температуры на выход гомодимеров. В качестве модельной реакции была выбрана реакция гомодимеризации 7-этил-1,3,5-циклогептатриена.

Мы обнаружили, что TiCl₄ может быть успешно заменен на (*i*-PrO)₂TiCl₂ и Ti(асас)₂Cl₂ без значительного изменения выхода и селективности образования целевого гомодимера **3b** (таблица 2.1.4). С использованием других катализаторов на основе Ti (Cp₂TiCl₂, (*i*-PrO)₄Ti) или ряда переходных металлов (ZrCl₄, Cp₂ZrCl₂, ZrOCl₂, NiCl₂, Ni(асас)₂, CoCl₂, CoI₂, CoBr₂, Co(асас)₂, Co(асас)₃, Fe(асас)₃), широко используемых в реакциях превращений непредельных соединений, а также в отсутствие катализатора образование гомодимера не наблюдается.

Использование в составе катализатора таких лигандов, как триизопропилфосфит, трифенилфосфин, не оказывает заметного влияния на выходы целевого гомодимера.

В развитие описанных выше исследований установили, что существенное влияние на выход гомодимера **3b** оказывает природа восстановителя (таблица 2.1.4). Так, наилучшие результаты получили при использовании в качестве восстановителя Et_2AlCl . Применение EtAlCl_2 в качестве восстановителя не приводит к образованию гомодимера, в случае использования металлического магния или цинка выход целевого гомодимера не превышает 5%.

На выход гомодимера также оказывают влияние температура, продолжительность проведения эксперимента и природа растворителя. Наилучшие результаты получены при использовании ароматических растворителей (бензол, толуол), в условиях - 8 ч при 80 °С. При более высокой температуре (например, 100 °С) происходит уменьшение выхода гомодимеров, вероятно, вследствие побочных реакций разложения и полимеризации исходного мономера. При меньшей температуре (например, 20 °С) снижается скорость реакции и выход гомодимера **3b** составляет не более 66% (таблица 2.1.4).

Таблица 2.1.4 – Влияние лигандного окружения Ti, природы восстановителя, температуры и продолжительности эксперимента на выход гомодимера 7-этил-1,3,5-циклогептатриена **3b**

Катализатор	Лиганд	Восста-новитель	Раствори-тель	Время, ч	Темпера-тура, °С	Выход 3b , %
TiCl_4	-	Et_2AlCl	бензол	8	80	71
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	Et_2AlCl	бензол	8	80	71
$\text{Ti}(i\text{-PrO})_2\text{Cl}_2$	-	Et_2AlCl	бензол	8	80	70
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	Ph_3P	Et_2AlCl	бензол	8	80	70
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	$\text{P}(i\text{-PrO})_3$	Et_2AlCl	бензол	8	80	72
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	2,2'-дипиридил	Et_2AlCl	бензол	8	80	-
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	EtAlCl_2	бензол	8	80	-
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	Mg	бензол	8	80	5
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	Zn	бензол	8	80	5
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	Et_3Al	бензол	8	80	47
$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	-	Et_2AlCl	толуол	8	80	69

Продолжение таблицы 2.1.4

Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	гексан	8	80	59
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	ТГФ	8	80	-
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	дихлорметан	8	80	50
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	бензол	10	60	69
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	бензол	15	40	68
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	бензол	48	20	66
Ti(acac) ₂ Cl ₂	-	Et ₂ AlCl	бензол	8	100	57

В разработанных условиях в реакцию гомодимеризации не вступают 7-фенил(аллил)-1,3,5-циклогептатриен, а также функционально-замещенные ЦГТ – 7-этокси-1,3,5-циклогептатриен, *N,N*-диэтил-2,4,6-циклогептатриен-1-амин.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны новые эффективные каталитические системы на основе комплексов Ti, Ni, Nb, Ta и Zr, позволяющие осуществлять селективную циклогомодимеризацию 1,3,5-циклогептатриенов в пентацикло[7.5.0.02,8.05,14.07,11]тетрадека-3,12-диены и пентацикло[8.4.0.03,7.04,14.06,11]тетрадека-8,12-диены, что открывает более широкие перспективы их дальнейшего практического применения.

2.2 Титан-катализируемое циклоприсоединение 1,3-диенов и норборна-2,5-диенов к 1,3,5-циклогептатриену

В развитие исследований по созданию альтернативных методов синтеза ранее труднодоступных би- и полициклических соединений, а также принимая во внимание тот факт, что циклоаддукты ЦГТ с 1,3-диенами применяются для получения практически значимых замещенных адамантанов, мы задались целью разработки эффективных каталитических систем, позволяющих осуществлять хемоселективное циклоприсоединение 1,3-диенов и норборна-2,5-диенов к ЦГТ.

Установлено, что ЦГТ вступает в реакцию [6π+2π] циклоприсоединения с изопреном под действием каталитической системы Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl (или (*i*-PrO)₂TiCl₂-Et₂AlCl) в разработанных нами условиях (ЦГТ: изопрен:[Ti]:Al =

10:20:0.2:3, C₆H₆, 40 °С, 6 ч) с получением 7-изопропенилбицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **4** с выходом 67%. Также в этих экспериментах наряду с основным содимером образуются гомодимеры ЦГТ **1** и **2**, общий выход которых не превышает 30% [168] (схема 2.2.3):

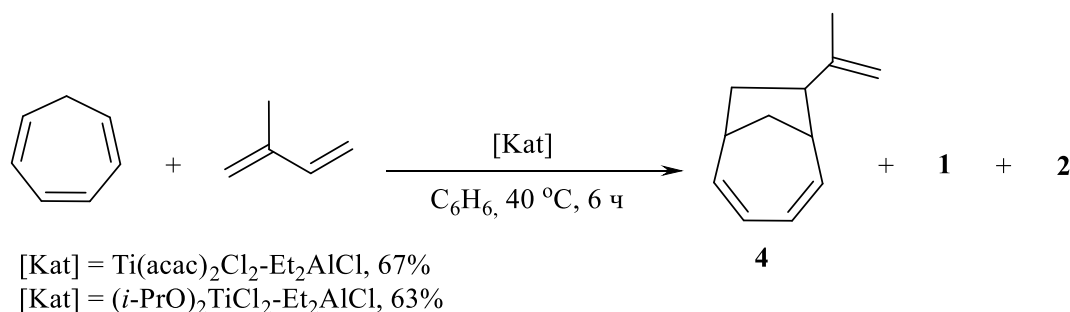


Схема 2.2.3 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение изопрена к ЦГТ

В то же время каталитические системы на основе комплексных соединений кобальта, палладия, железа, меди, цинка, никеля, циркония, ниобия, тантала, используемых для превращений алкенов, диенов и алкинов, в реакции циклосодимеризации ЦГТ с изопреном активности не проявили. В данных экспериментах образуются только гомодимеры ЦГТ **1** и **2** в незначительных количествах (10-15%).

Под действием разработанных двухкомпонентных каталитических систем Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl, (*i*-PrO)₂TiCl₂-Et₂AlCl нам удалось осуществить циклосодимеризацию ЦГТ с 1,3-бутадиеном (ЦГТ:1,3-бутадиен:[Ti]:Al = 10:20:0.2:3, C₆H₆, 40 °С, 6 ч) с формированием [6π+2π]-циклоаддукта - 7-винилбицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **5** и [4π+2π]-циклоаддукта - бицикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триена **6** в соотношении 10:1 с общим выходом 85% (схема 2.2.4).

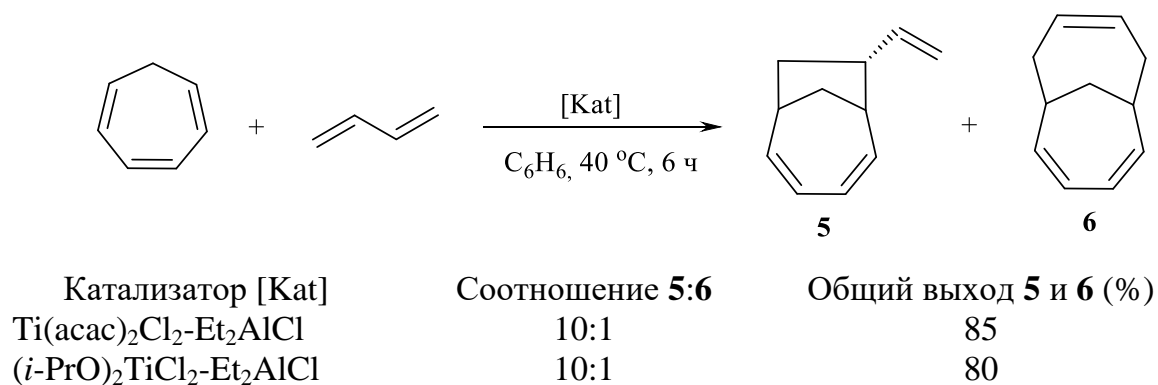
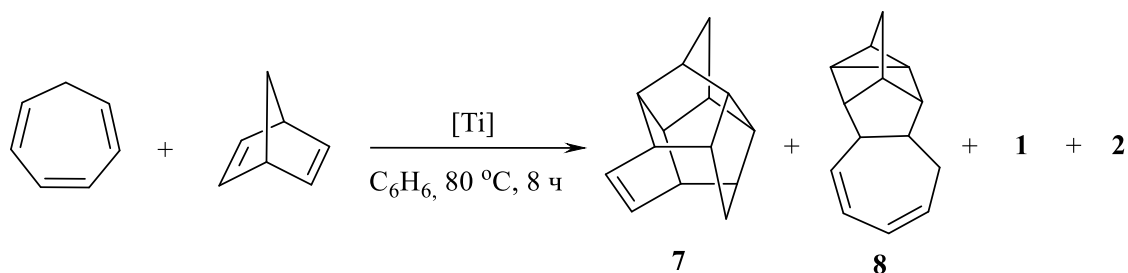


Схема 2.2.4 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение бутадиена к ЦГТ

Побочными продуктами данной реакции являются циклические тримеры бутадиена и гомодимеры ЦГТ, образующиеся в количестве не превышающим 15%.

Дальнейшие опыты показали, что арилзамещенный 1,3-диен - 1,4-дифенил-1,3-бутадиен и циклические 1,3-диены (1,3-циклогексадиен, 1,3-циклооктадиен) в разработанных условиях (ЦГТ:1,3-диен:Ti(acac)₂Cl₂:Et₂AlCl = 10:20:0.6:4, 80 °C, 6 ч, C₆H₆) в реакцию циклодимеризации с ЦГТ не вступают даже при повышенной температуре (100 °C) и более продолжительном времени проведения эксперимента (20 ч).

Мы установили, что в отличие от ациклических 1,3-диенов взаимодействие ЦГТ с норборна-2,5-диеном под действием каталитической системы Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl (ЦГТ:норборна-2,5-диен:Ti:Al = 10:20:0.2:2, 80 °C, 8 ч) проходит по пути [6π+4π]- и [2π+2π+2π]-циклоприсоединения с получением соответствующих гекса- и пентациклических углеводородов **7** и **8** в соотношении 1:1 с общим выходом 92% [168]. Побочными продуктами данной реакции являются гомодимеры ЦГТ **1** и **2** в количестве 8%. Аналогичным образом проходит циклодимеризация с использованием катализатора Ti(*i*-PrO)₂Cl₂-Et₂AlCl (схема 2.2.5).



Катализатор	Соотношение 7:8	Общий выход 7 и 8 (%)
Ti(acac) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	1:1	92
Ti(<i>i</i> -PrO) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	1:1	88

Схема 2.2.5 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение норборна-2,5-диена к ЦГТ

Между тем анализ литературных данных (глава 1) показал отсутствие какой-либо информации о возможности циклоприсоединения ЦГТ к производному норборна-2,5-диена, содержащему в структуре спироциклопропановый фрагмент. Одновременно в мировой литературе отсутствуют сведения о влиянии природы центрального атома катализатора и лигандного окружения на направление и хемоселективность указанных реакций.

С учетом вышесказанного, а также с целью синтеза напряженных полициклических углеводородов нового типа мы впервые исследовали каталитическую циклосодимеризацию ЦГТ с 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диеном.

Установлено, что взаимодействие ЦГТ и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена под действием каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl в разработанных условиях (ЦГТ:7-спироциклопропилнорборна-2,5-диен:TiCl₄:Et₂AlCl = 10:10:0.1:2, бензол, 10 ч, 80 °С) приводит к образованию 14-спироциклопропангексацикло[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]тетрадец-4-ена **9** и 6-спироциклопропанпентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диена **10** в равном соотношении с общим выходом 82% [169] (схема 2.2.6). Циклоаддукты **9** и **10** были выделены в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии (SiO₂, элюент гексан – бензол 3:1). Минорными продуктами данной реакции являются гомодимеры ЦГТ **1** и **2** (с общим выходом не более 5%).

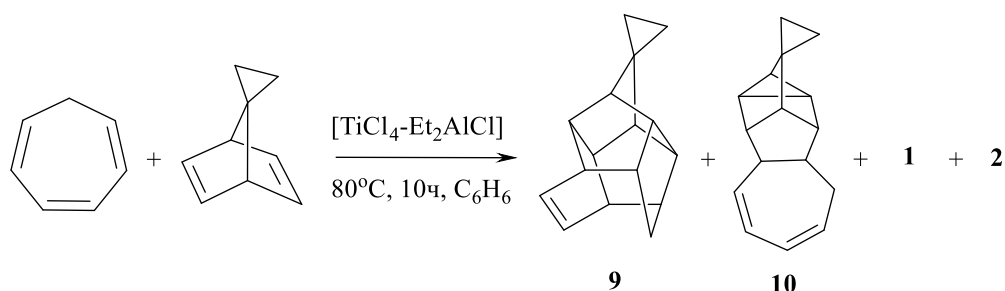


Схема 2.2.6 – Ti-Катализируемое циклоприсоединение 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена к ЦГТ

Структура полициклов **9** и **10** установлена на основании анализа одномерных (ЯМР ¹H, ¹³C, Dept 135°) и двумерных (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) спектров ЯМР. Дополнительно строение полученных соединений доказано на основании сравнения их спектральных данных с известными в литературе прототипами - гексацикло[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]тетрадец-4-еном и пентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диеном [43], синтезированных исходя из ЦГТ и норборна-2,5-диена.

Присутствие спироциклопропановых фрагментов в структуре карбоциклов **9** и **10** определенно подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹H характерных сильнополюсных AA'BB' протонных систем (δ H = 0.32–0.53 м.д. для соединения **9**) и (δ H = 0.27–0.56 м.д. для соединения **10**), а также сильнополюсными сигналами в спектрах ЯМР ¹³C (δ C = 4.97 (CH₂), 5.01 (CH₂) и 19.3 (C) м.д. для соединения **9**) и (δ C = 4.96 (CH₂), 5.66 (CH₂) и 23.8 (C) м.д. для соединения **10**).

С целью исследования основных закономерностей реакции циклоприсоединения ЦГТ к 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диену было проведено изучение влияния природы центрального атома катализатора, лигандного окружения, структуры восстановителя, растворителя, а также температуры и продолжительности проведения эксперимента на выход и соотношение циклодимеров **9** и **10** [169] (таблица 2.2.5).

В результате мы обнаружили, что катализатор TiCl₄ можно успешно заменить на (*i*-PrO)₂TiCl₂ и Ti(асас)₂Cl₂ без значительного изменения состава или выхода циклодимеров. С использованием других каталитических комплексов на основе Ti или иных переходных металлов (Cp₂TiCl₂, (*i*-PrO)₄Ti, NiCl₂, Ni(асас)₂,

CoCl₂, Co(acac)₂, Co(acac)₃, ZrCl₄, Cp₂ZrCl₂, ZrOCl₂, Fe(acac)₃, а также без участия катализатора образования продуктов реакции не происходит.

Наши дальнейшие исследования показали, что значительное влияние на соотношение циклодимеров оказывает природа восстановителя (таблица 2.2.5). Наилучшие результаты получены при использовании таких восстановителей, как Et₂AlCl, *i*-Bu₂AlCl, *i*-Bu₃Al, Et₃Al. Напротив, в случае применения EtAlCl₂, AlCl₃, BuLi, BuMgBr, BF₃·Et₂O выходы целевых полициклов **9**, **10** не превышают 10–15%.

Установлено, что для исследуемой реакции циклодимеризации ЦГТ и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена, температура, продолжительность эксперимента и растворитель влияют на общий выход содимеров, но не оказывают влияния на их соотношение.

Таблица 2.2.5 – Влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителя и восстановителя на выход и соотношение циклодимеров **9**, **10**

Восстановитель	Растворитель	Время, ч	Температура, °С	Соотношение 9:10	Общий выход 9 и 10 , %
Et ₂ AlCl	бензол	10	80	1:1	82
	толуол	10	80	1:1	75
	1,2-дихлорбензол	10	80	1:1	70
	гексан	10	80	1:1	66
	циклогексан	10	80	1:1	50
	ТГФ	10	80	-	-
<i>i</i> -Bu ₂ AlCl	бензол	6	80	1:1	71
	бензол	14	80	1:1	82
	бензол	10	40	1:1	19
	бензол	10	60	1:1	33
	бензол	10	80	1:2	82
<i>i</i> -Bu ₂ AlH	бензол	10	80	1:2	50
<i>i</i> -Bu ₃ Al	бензол	10	80	1:4	85
Et ₃ Al	бензол	10	80	1:4	80

Условия реакции: ЦГТ:7-спироциклопропилнорборна-2,5-диен:TiCl₄:восстановитель = 10:10:0.1:2, растворитель – 5 мл.

Таким образом, нами разработаны новые эффективные двухкомпонентные каталитические системы на основе комплексов Ti в сочетании с алюминийорганическими восстановителями для $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединения ЦГТ к 1,3-диенам и норборна-2,5-диенам. Впервые осуществлена [Ti]-катализируемая циклодимеризация ЦГТ и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена с образованием ранее неописанных 14-спироциклопропангексацикло[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]тетрадец-4-ена и 6-спироциклопропанпентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диена.

2.3 Каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриенам в синтезе мостиковых карбоциклов

Повышенный интерес современных химиков-синтетиков к каталитическим реакциям циклоприсоединения, в первую очередь вызван возможностью осуществления высокоэффективных, регио- и стереоселективных превращений с целью синтеза полициклических соединений заданного строения [12, 120, 158].

Согласно анализу литературных данных (глава 1) каталитическое $[6\pi+2\pi]$ - и $[6\pi+4\pi]$ -циклоприсоединение 1,3-диенов и алкинов к ЦГТ изучено достаточно хорошо [10, 41-43], и активно используется в направленном конструировании различных мостиковых би- и полициклических систем, в том числе в хемоселективном синтезе ряда практически значимых природных соединений [37, 170, 171]. В то же время к моменту начала наших исследований реакции циклоприсоединения 1,2-диенов к ЦГТ были рассмотрены в единственной публикации Дж. Ригби по фотохимическому $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединению алленов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхром(0), приводящему к образованию замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов с выходами 23–64% (схема 2.3.7) [39]. Более того, в ряде случаев описанная реакция характеризуется низкой регио- и стереоселективностью, которая, в свою очередь, в значительной степени зависит

от стерических и электронных факторов, оказываемых заместителями при алленовой группе.

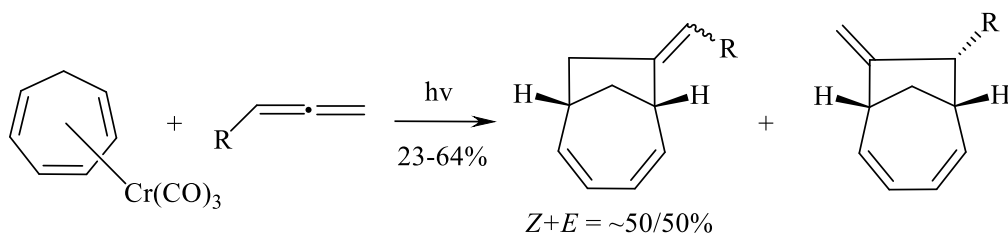


Схема 2.3.7 – Фотохимическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алленов к (η^6 -ЦГТ)трикарбонилхрому(0)

В продолжение проводимых нами ранее исследований по каталитической циклогомо- и содимеризации ЦГТ с 1,3-диенами и норборна-2,5-диенами мы впервые изучили циклоприсоединение 1,3,5-циклогептатриенов к ряду замещенных алленов под действием двухкомпонентных каталитических систем на основе комплексов Ti ($\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ и $\text{TiCl}_4\text{-R}_n\text{AlCl}_{3-n}$) [168, 172, 173].

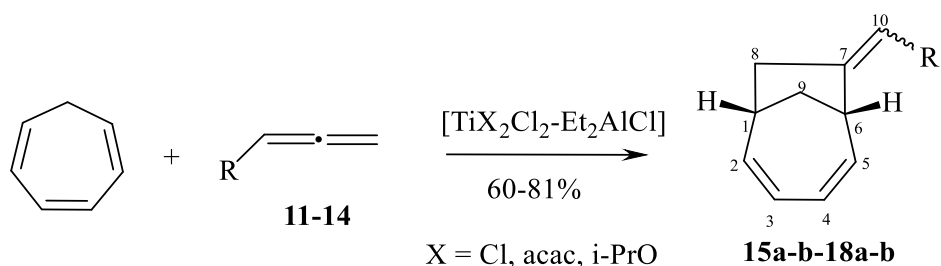
2.3.1 $[6\pi+2\pi]$ Циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену под действием комплексов титана

Первоначально в качестве объектов исследования были выбраны аллены циклического и ациклического строения. Мы обнаружили, что $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение терминальных алленов **11–14** к ЦГТ под действием катализатора TiCl_4 (1 мол%)- Et_2AlCl в условиях (ЦГТ:аллен: TiCl_4 : Et_2AlCl = 1:1.1:0.01:0.2, C_6H_6 , 8 ч, 80 °C) приводит к образованию замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **15a,b–18a,b** с выходами 60–81%, представленных в виде смеси *E/Z*-изомеров [172] (схема 2.3.1.8).

Установлено, что замена каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ на $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ или $\text{Ti}(i\text{-PrO})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ не оказывает существенного влияния на выход и соотношение циклодимеров. Однако обнаружено, что в

отличие от TiCl_4 использование $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ позволяет проводить данную реакцию в более мягких условиях – при температуре 40 °С.

В случае циклоприсоединения ЦГТ к алленам, взятым в эквимольных количествах, в разработанных выше условиях наряду с целевыми циклодимерами **15–18**, формируются гомодимеры ЦГТ [43] в количестве не более 3–5%.



1,2-диены	R	Катализатор	E/Z*	Выход %
Гепта-1,2-диен (11)	Bu	A	3:1 (15a:15b)	60
Гепта-1,2-диен (11)	Bu	B	3:1 (15a:15b)	62
Гепта-1,2-диен (11)	Bu	C	3:1 (15a:15b)	60
Нона-1,2-диен (12)	Hex	A	3:1 (16a:16b)	65
Фенилпропа-1,2-диен (13)	Ph	A	10:1 (17a:17b)	81
Бензилпропа-1,2-диен (14)	Bn	A	12:1 (18a:18b)	77

*Соотношение *E/Z*-изомеров определяли хроматографическими (ГЖХ) и спектральными (^1H ЯМР) методами анализа.

Катализатор: А – $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$, 80 °С; В – $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$, 40 °С; С – $\text{Ti}(i\text{-PrO})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$, 80 °С

Схема 2.3.1.8 – Ti-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение терминальных алленов к ЦГТ

Структура соединений **15–18** доказана с использованием методов одномерной (^1H , ^{13}C) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) спектроскопии ЯМР. Например, в спектре ЯМР ^{13}C соединения **17** присутствует двойной набор сигналов с соотношением интенсивностей 10:1, которые принадлежат двум изомерам по метилиденовой двойной связи C(7)–C(10) с *E*- и *Z*-ориентацией фенильной группы в боковой цепи молекул **17a** и **17b** [172].

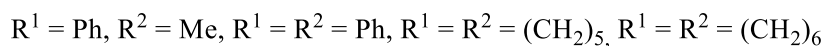
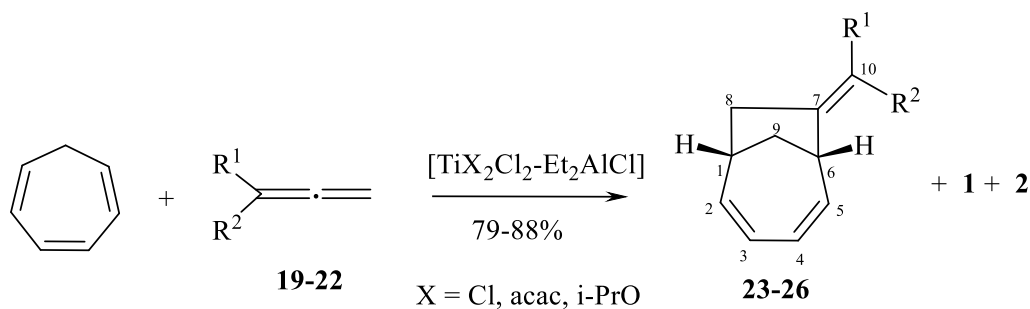
Сигналы основного и минорного изомеров с точностью до 0.1–0.2 м.д. совпадают с опубликованными [39] спектральными данными *E*- и *Z*-изомеров 7-бензилиденбицикло-[4.2.1]нона-2,4-диена, полученных ранее в соотношении 55:45.

Реперными сигналами для определения конфигурации двойной связи C(7)=C(10) служат положения линий резонанса аллильных углеродных атомов C(6) и C(8) в спектре ЯМР ^{13}C , которые в случае стерического экранирования смещаются в сильное поле: $\delta\text{C}(8)$ 43.92 м.д. **17a** в отличие от $\delta\text{C}(8)$ 48.99 м.д. **17b**, и $\delta\text{C}(6)$ 47.80 м.д. **17a** в отличие от $\delta\text{C}(6)$ 42.03 м.д. **17b**.

Необходимо также отметить, сильнополюное экранирование метиленового протона HC(6) (δ 3.50 м.д.) для основного *E*-изомера **17a**, тогда как в спектре ЯМР ^1H минорного *Z*-изомера **17b** сигнал HC(6) наблюдается при δ 3.77 м.д. и в итоге интегральная интенсивность сигналов доказывает соотношение стереоизомеров **17a:17b** = 10:1.

В случае бензил-замещенного циклоаддукта **18a,b** количество минорного компонента смеси уменьшается до соотношения **18a:18b** = 12:1. Напротив, у алкил-замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **15a,b** и **16a,b** происходит значительное изменение соотношения в пользу *Z*-стереоизомера (схема 2.3.1.8).

Реакция титан-катализируемого $[\text{6}\pi+2\pi]$ циклоприсоединения 1,1-дизамещенных алленов **19–22** к ЦГТ в разработанных выше условиях (ЦГТ:аллен:[Ti]:Et₂AlCl = 1:1.1:0.01:0.2, C₆H₆, 8 ч, 40–80°C) приводит к образованию бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **23–26** с выходами 79–88% [173] (схема 2.3.1.9).



1,2-диен	Катализатор	R ¹	R ²	E/Z*	Выход (%)
1-Метил-1-фенилпропа-1,2-диен (19)	A	Ph	Me	1:7 (23a:23b)	83
1,1-Дифенилпропа-1,2-диен (20)	A	Ph	Ph	(24)	87
1,1-Дифенилпропа-1,2-диен (20)	B	Ph	Ph	(24)	88
1,1-Дифенилпропа-1,2-диен (20)	C	Ph	Ph	(24)	85
Винилиденциклогексан (21)	A	-(CH ₂) ₅ -		(25)	79
Винилиденциклогептан (22)	A	-(CH ₂) ₆ -		(26)	81

* Соотношение полученных изомеров определяли хроматографическими (ГЖХ) и спектральными (¹H ЯМР) методами анализа.

Катализатор: А – TiCl₄-Et₂AlCl, 80 °С; В – Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl, 40 °С; С – Ti(*i*-PrO)₂Cl₂-Et₂AlCl, 80 °С

Схема 2.3.1.9 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 1,1-дизамещенных алленов к ЦГТ

В спектре NOESY соединения **23a,b** присутствующие NOE-элементы переноса поляризации с метильной группы δCH₃ = 2.07 м.д. на метиленовые протоны δH₂C(8) = 3.61 м.д. свидетельствуют о преобладании Z изомера **23b** в соотношении **23a:23b** = 1:7.

Спектральные данные индивидуальных соединений 7- (дифенилметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **24**, 7-циклогексилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **25** и 7-циклогептилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **26** идентичны известным в литературе [39].

В развитие проводимых исследований мы показали, что в разработанных выше условиях (ЦГТ:аллен:TiCl₄:Et₂AlCl = 1:1.1:0.01:0.2, C₆H₆, 8 ч, 80 °С) под действием каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl в реакцию циклодимеризации

с ЦГТ вступают Si-замещенные аллены - 2,3-бутадиенил(триметил)силан и 2-бутил-2,3-бутадиенил(триметил)силан с образованием бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **27** и **28** с выходами 81% и 85% в виде эквимольной смеси *Z*- и *E*-изомеров (схемы 2.3.1.10 и 2.3.1.11).

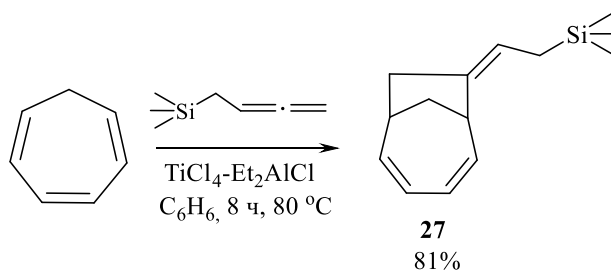


Схема 2.3.1.10 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 2,3-бутадиенил(триметил)силана к ЦГТ

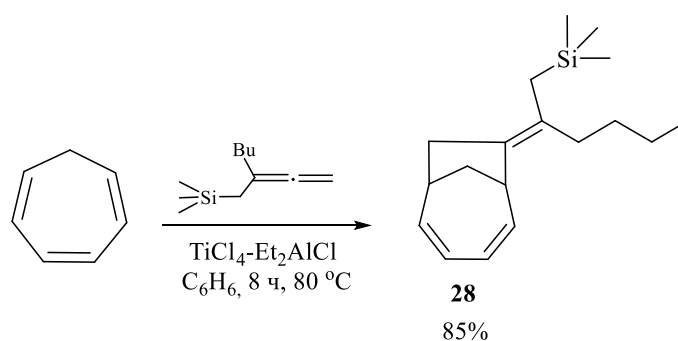


Схема 2.3.1.11 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 2-бутил-2,3-бутадиенил(триметил)силана к ЦГТ

С целью распространения разработанной методологии на циклические аллены мы впервые установили, что ЦГТ вступает в реакцию с 1,2-циклононадиеном в присутствии каталитической системы TiCl_4 (1 мол%)– Et_2AlCl в бензоле за 8 часов, при 80 °С с образованием трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2(3),12,14-триена **29** (с выходом 69%) [173]. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C трициклического аддукта присутствует один набор сигналов, которые полностью соответствуют С–Н связи протонной спиновой системы с углеродными атомами в двумерных экспериментах COSY, HSQC и HMBC (схема 2.3.1.12).

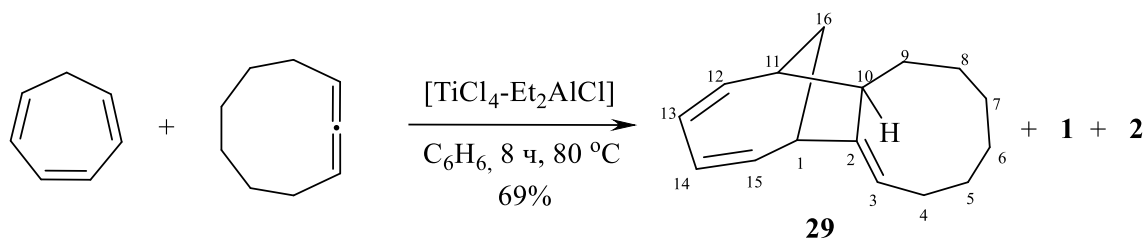


Схема 2.3.1.12 – Ti-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к ЦГТ

Конфигурацию аннелированного циклононенового фрагмента установили на основании значения константы спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{H}(9)\text{H}(10)) = 11$ Гц, которая свидетельствует о *транс*-расположении взаимодействующих протонов.

Одновременно сильнополюное экранирование мостикового атома углерода ($\delta\text{C}(16) = 30.0$ м.д.) по сравнению с химическими сдвигами соответствующих мостиковых углеродных атомов циклоаддуктов **15–18** говорит об *экзо*-связи $\text{C}(9)\text{--}\text{C}(10)$ (в случае *эндо*-присоединения атом $\text{C}(16)$ имел бы слабополюный химический сдвиг более 32 м.д.) [174, 175].

В результате изучения основных параметров реакции каталитической циклосодимеризации ЦГТ и алленов нами обнаружено, что замена бензола на другие ароматические или алифатические растворители (к примеру, толуол, 1,2-дихлорбензол, гептан, циклогексан) не приводит к существенному изменению выхода циклоаддуктов.

В качестве восстановителей могут быть использованы не только Et_2AlCl , но и $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, Et_3Al . В случае применения EtAlCl_2 , AlCl_3 , BuLi , BuMgBr , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ выходы циклосодимеров не превышают 5–10%.

При использовании других каталитических комплексов на основе Ti, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, Pd (Cp_2TiCl_2 , $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$, $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Cp_2ZrCl_2 , ZrCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , $\text{Pd}(\text{acac})_2$, PdCl_2), а также в отсутствие катализатора продукты реакции не образуются.

Увеличение температуры и продолжительности проведения эксперимента не влияют на соотношение *E*- и *Z*-изомеров, но вызывают существенное

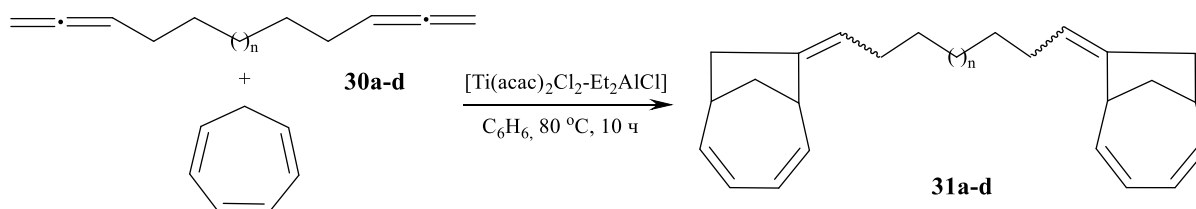
уменьшение выхода циклоаддуктов, возможно, это связано с побочными процессами разложения и полимеризации.

В развитие исследований в области синтеза новых мостиковых би- и полициклических карбоциклов с использованием реакций каталитического $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,2-диенов к ЦГТ для нас представляло особенный интерес изучение взаимодействия последнего с алифатическими α,ω -диалленами. Указанные мономеры содержат в своей структуре два реакционноспособных диеновых центра, что в свою очередь, открывает дополнительные перспективы в плане получения оригинальных и ранее неописанных полициклических соединений на их основе.

В результате выполненного эксперимента обнаружили, что взаимодействие α,ω -диалленов **30a–d** (дека-1,2,8,9-тетраен, ундека-1,2,9,10-тетраен, додека-1,2,10,11-тетраен, тетрадека-1,2,12,13-тетраен) с избытком ЦГТ в разработанных условиях (α,ω -диаллен:ЦГТ = 1:2, бензол, 80°C, 10 ч) под действием каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (3 мол%)– Et_2AlCl проходит с образованием метиленразделенных *бис*(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов) **31a–d** с выходами 70–79% (схема 2.3.1.13). *Бис*-аддукты были выделены в виде смеси *Z,Z*-, *Z,E*- и *E,E*-изомеров с помощью колоночной хроматографии.

Структура полученных соединений достоверно доказана с использованием гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, а также масс- и ИК-спектрометрии. Соотношение *Z*- и *E*-изомеров установили по анализу интегральной интенсивности сигналов аллильных протонов при C(6), C(6') в спектре ЯМР ^1H *бис*-аддуктов **31a-d**.

Обнаружено, что увеличение числа метиленовых звеньев (более 6), разделяющих алленовые связи, приводит к формированию *бис*-аддуктов **31c,d** только *E,E*-конфигурации [176] (схема 2.3.1.13).



a: n = 0; b: n = 1; c: n = 2; d: n = 4

№	α,ω -Диаллен	n	Z/E	Выход, %
1	Дека-1,2,8,9-тетраен 30a	0	1:8 (31a)	79
2	Ундека-1,2,9,10-тетраен 30b	1	1:10 (31b)	72
3	Додека-1,2,10,11-тетраен 30c	2	0:1 (31c)	77
4	Тетрадека-1,2,12,13-тетраен 30d	4	0:1 (31d)	70

Схема 2.3.1.13 – Ti-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения α,ω -диалленов к ЦГТ

Таким образом, нами впервые разработан эффективный метод селективного синтеза замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и бис(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов) на основе $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения алленов и α,ω -диалленов к ЦГТ в присутствии двухкомпонентных каталитических систем на основе комплексов титана $TiX_2Cl_2-R_nAlCl_{3-n}$ ($X = Cl, acac, i-PrO$; $R = Et, i-Bu, n = 2, 3$).

2.3.2 Циклоприсоединение 1,2-диенов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам, катализируемое $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$

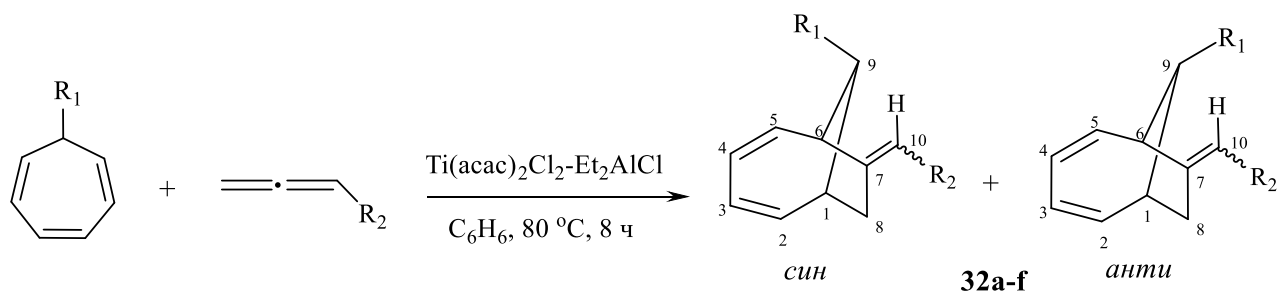
Как показал анализ литературных данных (глава 1), ЦГТ и его производные являются перспективным мономерами в синтезе практически важных мостиковых би- и трициклических соединений [120, 158]. Однако в литературе практически отсутствуют работы по изучению реакций каталитического циклоприсоединения с участием замещенных ЦГТ. Поэтому с целью подробного исследования указанной области, а также выяснения возможности осуществления каталитической циклодимеризации замещенных ЦГТ с 1,2-диенами, приводящих к получению ранее неописанных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов, мы впервые изучили каталитическое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение алленов к 7-

алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам. Необходимо отметить, что до наших исследований в литературе отсутствовали примеры данных реакций.

Первоначально, на примере модельной реакции циклодимеризации 7-метил-1,3,5-циклогептатриена с гепта-1,2-диеном изучили влияние природы растворителя, температуры и продолжительности взаимодействия исходных мономеров, а также концентрации катализатора. В качестве катализатора выбрали ранее разработанную нами двухкомпонентную каталитическую систему $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$, проявляющую высокую активность в превращениях с участием незамещенного ЦГТ.

В результате было показано, что в условиях (бензол, 8 часов, 80 °С, 2 мол% катализатора) 7-метил-1,3,5-циклогептатриен вступает в реакцию $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения с 1,2-гептадиеном с получением 9-метил-7-пентилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диена **32a** (79%) [177, 178] (схема 2.3.2.14).

Все последующие эксперименты мы проводили в разработанных выше условиях. Так, при циклодимеризации 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенов с терминальными алленами, взятыми в мольном соотношении 1:1, под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ (2 мол% $Ti(acac)_2Cl_2$, $Ti:Al = 1:20$) образуются бицикло[4.2.1]нона-2,4-диены **32a-f** с выходами 79–90%, выделенные с помощью колоночной хроматографии (элюент петролейный эфир) (схема 2.3.2.14).



R ₁	R ₂	син:анти	Выход (%)
Me	Bu	1:1 (32a)	79
Et	Ph	1:0 (32b)	83
Et	Bu	1:1 (32c)	85
Bu	Ph	1:0 (32d)	90
Ph	Ph	1:0 (32e)	88
Ph	Bu	1:0 (32f)	87

Схема 2.3.2.14 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение терминальных алленов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам

Структура соединений **32a-f** надежно доказана с привлечением современных методов спектрального (одно- и двумерных ЯМР, масс-спектропии) и рентгеноструктурного анализа. Например, для аддукта 7-фенил-1,3,5-циклогептатриена с фенилалленом **32e** выращен монокристалл, для которого проведено рентгеноструктурное исследование. Установлено, что кристалл принадлежит *орто*-ромбической системе с пространственной группой симметрии P_{bcn} (параметры ячейки: $a=19.1390$ Å, $b=8.9389$ и $c=18.2744$ Å). Кроме того, в результате проведенного анализа удалось однозначно установить исключительную *син*-ориентацию фенильного заместителя при C₉-атоме углерода с *E*-конфигурацией фенильной группы в боковой цепи молекулы [177, 178] (рисунок 2.3.2.5).

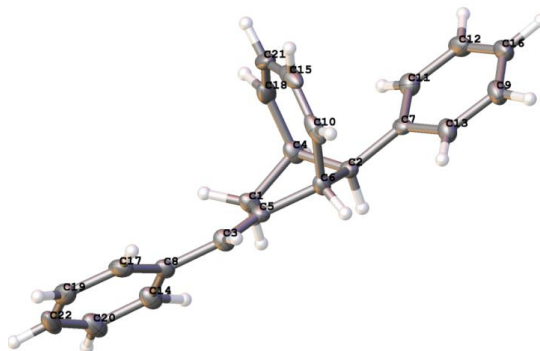


Рисунок 2.3.2.5 – Структура 9-фенил-7-фенилметиленбicyclo[4.2.1]нона-2,4-диена (**32e**) в кристалле

Опираясь на полученные данные установили, что аддукты **32b,d,f** образуются исключительно в виде *син*-изомеров. В спектрах ЯМР аддуктов **32a,c** присутствуют два набора сигналов, относящихся к двум изомерам с *син*- и *анти*-ориентацией заместителя у мостикового C₉ атома углерода с *E*-ориентацией заместителя в боковой цепи молекулы (схема 2.3.2.14). В свою очередь, *E*-конфигурация *экзо*-двойной связи C(7)-C(10) содимеров **32a-f** однозначно определяется наличием кросс-пиков в эксперименте NOESY между протоном C(10)H и сигналом узлового протона C(6)H (рисунок 2.3.2.6).

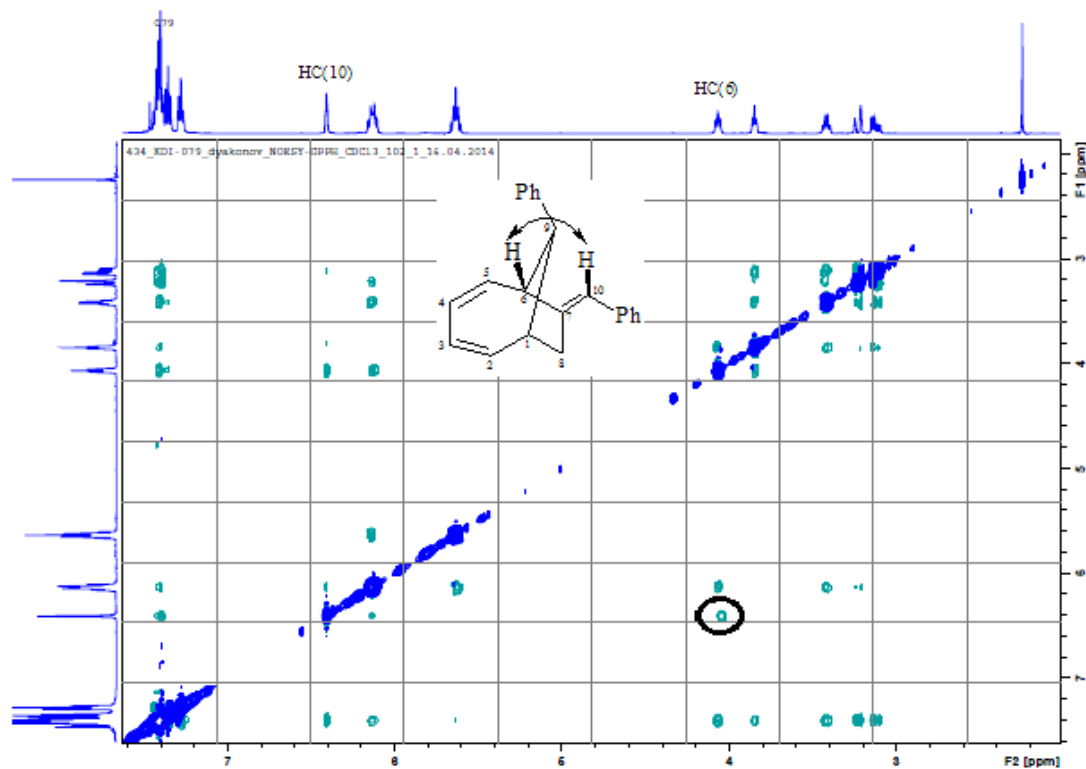
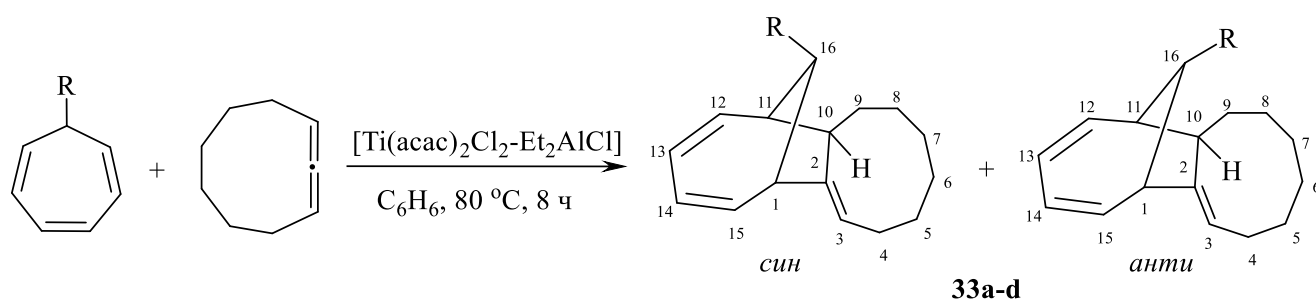


Рисунок 2.3.2.6 – Спектр ЯМР NOESY соединения **32e**

В продолжение исследования каталитической циклодимеризации замещенных циклогептатриенов с алленами различной структуры мы осуществили реакцию 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенов с 1,2-циклононадиеном в разработанных выше условиях (2 мол% $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}:\text{Al} = 1:20$, бензол, 8 часов, $80\text{ }^\circ\text{C}$) с получением изомерных трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов **33a-d** с выходами 78-85%, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C которых наблюдается два набора сигналов, относящихся к изомерам с *син*- и *анти*-ориентированными заместителями при мостиковом атоме углерода C(16) [177, 178] (схема 2.3.2.15).



	<i>син:анти</i>	Выход (%)
Me	2:1 (33a)	82
Et	3:1 (33b)	85
Bu	2:1 (33c)	83
Allyl	8:1 (33d)	78

Схема 2.3.2.15 – Ti-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенам

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C трициклов **33a-d** наблюдаются сигналы, характерные как для диенового бициклического фрагмента молекулы, так и для аннелированного цикла. Конфигурация циклононенового фрагмента определена на основании значения константы спин-спинового взаимодействия, например, в случае аддукта **33a** $^3J(\text{H}(9)\text{H}(10)) = 10\text{ Гц}$ (*син*), $^3J(\text{H}(9)\text{H}(10)) = 9\text{ Гц}$ (*анти*), что свидетельствует о *транс*-расположении взаимодействующих протонов [179]. Следовательно, аннелированный цикл при C(10) имеет *экзо*-ориентацию относительно мостикового углеродного атома C(16).

Таким образом, впервые предложен эффективный однореакторный метод синтеза новых мостиковых би- и трициклических соединений – замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов на основе $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения алленов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$.

2.3.3 Титан-катализируемая циклосодимеризация *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с 1,2-диенами

В развитие проводимых нами исследований по синтезу практически важных и уникальных по структуре мостиковых карбоциклических соединений на основе каталитического $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 1,2-диенов к замещенным ЦГТ, для нас представляло исключительный интерес изучить возможность конструирования полициклов на основе мономеров, содержащих в своей структуре одновременно два циклогептатриеновых фрагмента, а именно, *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов. Немаловажным аспектом является и то, что химия данных соединений не изучена: в литературе отсутствуют какие-либо сведения о реакциях содимеризации с участием *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов.

В структуре молекулы *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкана содержится одновременно два реакционных центра, по каждому из которых может протекать взаимодействие с мономером, что в свою очередь создает дополнительные возможности для химических модификаций и синтеза новых классов полициклических углеводородов.

Первоначально нами был синтезирован гомологический ряд *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов: 1,4-*бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)бутан **36a**, 1,6-*бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)гексан **36b** и 1,8-*бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)октан **36c** [180]. Необходимо отметить, что указанные α,ω -дитропилалканы

получены впервые по разработанной нами оригинальной методике, основанной на реакции алкилдиматнийдигалогенида **35a-c** с двухкратным избытком 7-этокси-1,3,5-циклогептатриена **34** (схема 2.3.3.16):

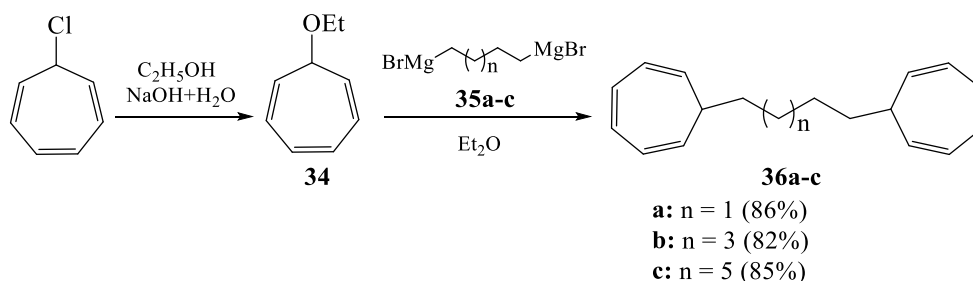


Схема 2.3.3.16 – Синтез бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов

В качестве исходных мономеров были выбраны ациклические и циклические 1,2-диены. Нами обнаружено, что при взаимодействии бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов **36a-c** с двухкратным избытком 1,1-дифенилпропа-1,2-диена под действием каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (3 мол%)– Et_2AlCl (бензол, 12 часов, 80°C) образуются соответствующие $[\text{6}\pi+2\pi]$ циклоаддукты – бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)алканы **37a-c** с выходами 80–84% (выделены с использованием колоночной хроматографии (элюент петролейный эфир (100%) → петролейный эфир:бензол – 2:1)) [180] (схема 2.3.3.17).

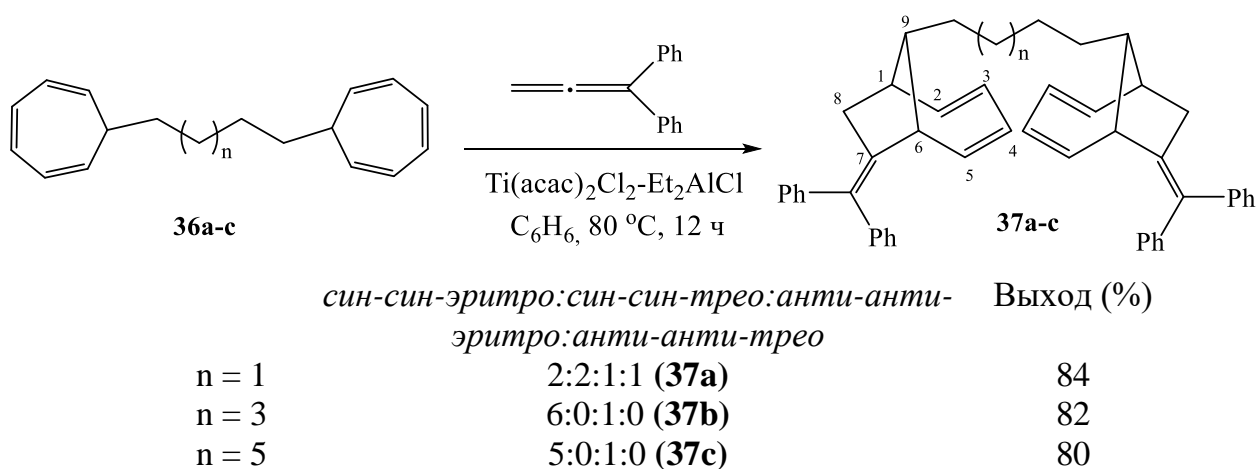


Схема 2.3.3.17 – Ti-Катализируемое $[\text{6}\pi+2\pi]$ циклоприсоединение 1,1-дифенилпропа-1,2-диена к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

Структура соединений **37a-c** надежно доказана с использованием методов одномерной (^1H , ^{13}C) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) спектроскопии ЯМР. Например, в спектре ЯМР ^{13}C соединения 1,8-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)октана **37c** наблюдается всего 8 интенсивных сигналов и 7 слабых сигналов в соотношении 5:1 в области сильного поля (27-50 м.д.), что указывает на высокую симметрию молекул не ниже одной эффективной плоскости симметрии (**37c-(1)** и **37c-(2)**) или эффективной оси симметрии второго порядка C_2 (**37c-(3)** и **37d-(4)**). При этом наблюдаемый двойной набор сигналов в спектрах ЯМР обусловлен наличием двух стереоизомеров **37c-(1)** и **37c-(2)** с *син*- и *анти*-ориентацией *окта*-метиленового мостика относительно бутадиенового каркаса молекулы. Принадлежность к *син*- или *анти*-изомерам была установлена на основании сравнения полученных ранее спектров аддуктов 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенов с алленами (раздел 2.3.2). В то же время, необходимо отметить, что различия между *эритро* **37c-(1),(2)** и *трео*-изомерами **37c-(3),(4)** теоретически не должно наблюдаться из-за большой длины октаметиленового мостика, связывающего два одинаковых фрагмента молекулы, т.е. эти изомеры являются «вырожденными» в спектрах ЯМР. Таким образом, интегрирование сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H позволяет идентифицировать полученное соединение как смесь *син-син-эритро* и *анти-анти-эритро*- изомеров в соотношении **37c-(1):37c-(2)** = 5:1 (схема 2.3.3.18).

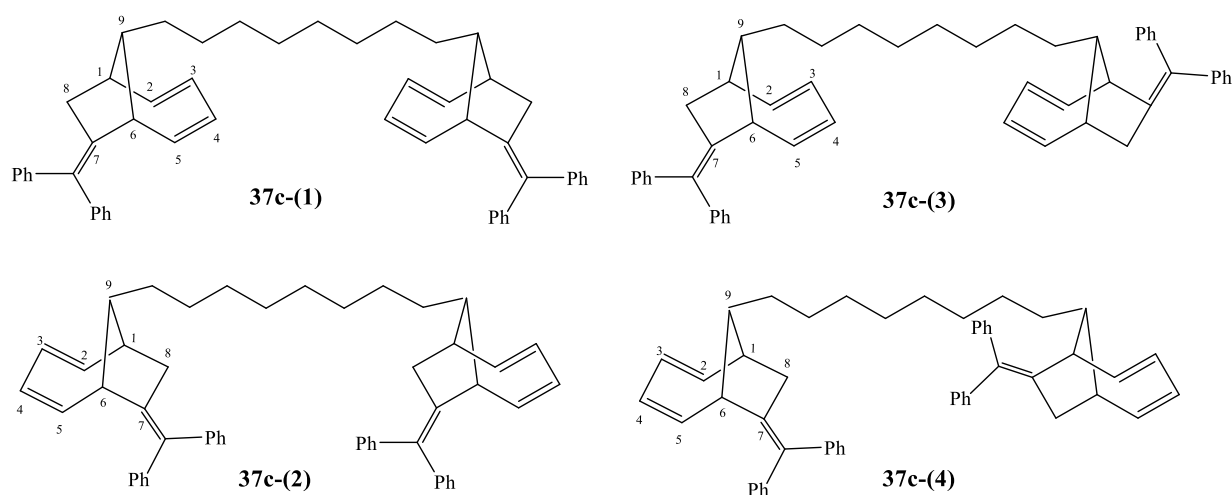


Схема 2.3.3.18 – Изомеры 1,8-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)октана **37c-(1)-(4)**

Аналогично 1,8-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)октану 1,6-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)гексан представляют собой смесь *син-син-эритро* **37b-(1)** и *анти-анти-эритро* **37b-(2)** изомеров в соотношении 6:1 (схема 2.3.3.19).

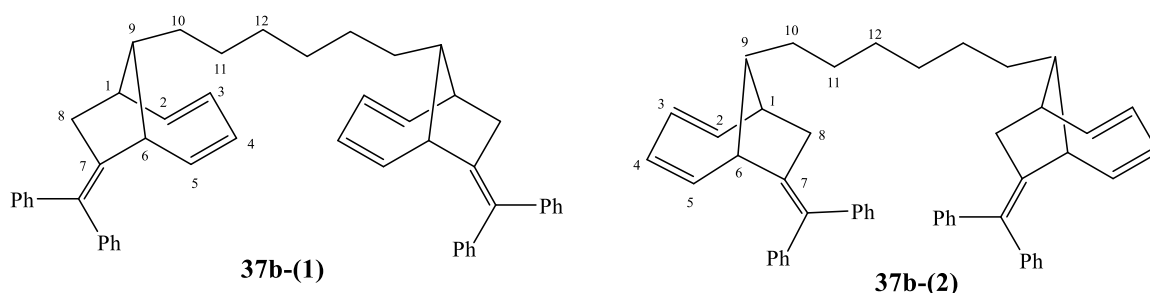


Схема 2.3.3.19 – Изомеры 1,6-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)гексана **37b-(1)** и **37b-(2)**

При изменении длины мостика до 4 метиленовых групп в 1,4-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)бутане **37a** в спектре ЯМР ^{13}C «вырождение» снимается и наблюдается характерное расщепление интенсивного сигнала ($\delta\text{C}_{9,9'} = 40.48$ и 40.52 м.д.), что говорит о наличии диастереомерных эффектов в *эритро*- **37a-(1)** и *трео*- **37a-(3)** диастереомерной паре $\Delta_{\text{диас}} = 0.04$ м.д. в равных соотношениях. Аналогичные эффекты характерны и для минорного продукта **37a-(2)** и **37a-(4)**, где расщепляется сигнал $\delta\text{C}_{10,10'} = 34.26$ и 34.37 м.д. ($\Delta_{\text{диас}} = 0.04$ м.д.) приблизительно в одинаковых соотношениях. Таким образом, с учетом распределения интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C продукты взаимодействия представляют собой диастереомерную смесь *син-син-эритро* : *син-син-трео* : *анти-анти-эритро* : *анти-анти-трео*-изомерных пар в соотношении **37a-(1):37a-(3):37a-(2):37a-(4)** $\sim 2:2:1:1$ (схема 2.3.3.20).

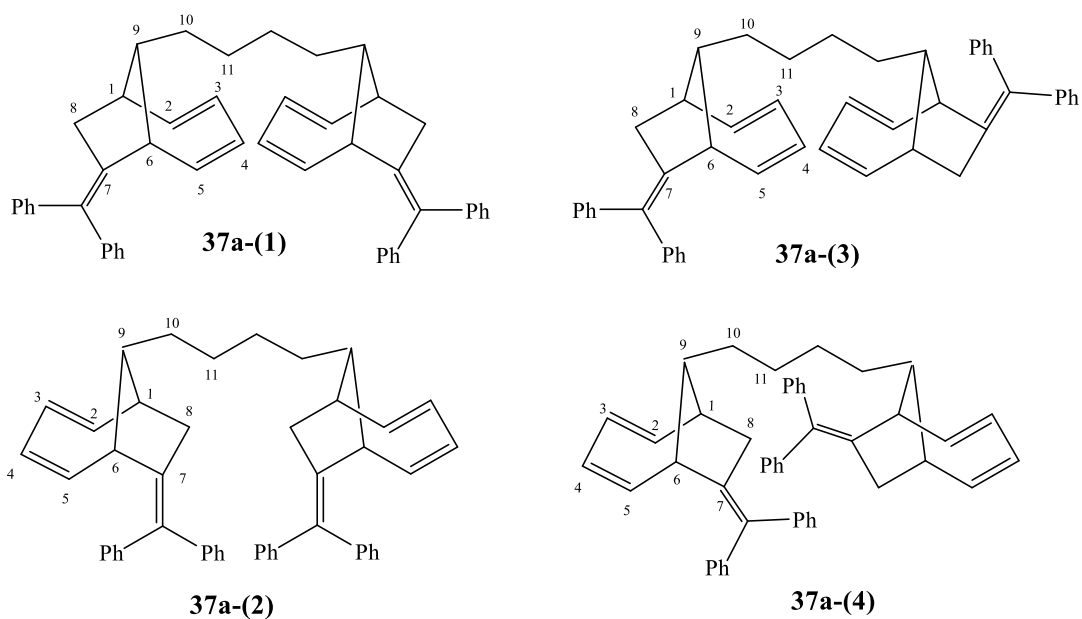
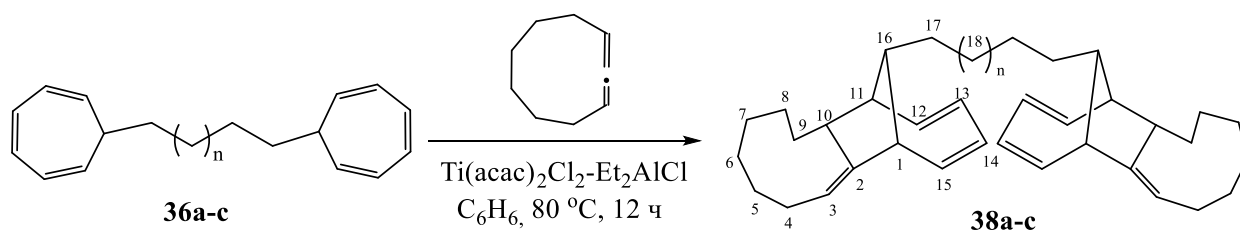


Схема 2.3.3.20 – Изомеры 1,4-бис(7-(дифенилметилден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)бутана **37a-(1)-(4)**

Аналогичные диастереомерные эффекты наблюдались ранее для каркасных соединений типа «окса-птичья клетка», связанных между собой тиа-, и дитиамоستيковыми группами [181, 182].

В продолжение проводимых исследований по синтезу напряженных полициклических углеводородов на основе реакций циклоприсоединения 1,2-диенов к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам, мы изучили циклосодимеризацию последних с 1,2-циклононадиеном [180]. Установлено, что в результате $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов **36a-c** к 1,2-циклононадиену взятому в двухкратном избытке под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ (бензол, 12 часов, $80^\circ C$) образуются бис(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]-гекса-2,12,14-триен)алканы **38a-c** с выходами 55–78% (схема 2.3.3.21).



	<i>син:анти</i>	Выход (%)
n = 1	3:1 (38a)	55
n = 3	3:1 (38b)	78
n = 5	4:1 (38c)	76

Схема 2.3.3.21 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

Отнесения сигналов в спектрах ЯМР соединений **38a-c** выполнены с использованием двумерных гомоядерных (COSY, NOESY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. В спектре ЯМР ^{13}C бис-аддуктов **38a-c** присутствует двойной набор сигналов, которые принадлежат двум стереоизомерам с *син*- и *анти*-ориентацией заместителя при мостиковом атоме углерода HC(16). На основании анализа корреляционного спектра COSY были определены значения химических сдвигов узловых атомов углерода HC(1) и HC(11) (например, для **38a син**, *анти* 2.89-2.96 м.д.), а также установлены сигналы метиновых протонов HC(16) и HC(10) (например, для **38a** δ HC(16) = 2.16–2.21 м.д. (*син*); 2.27-2.33 м.д. (*анти*) и δ HC(10) = 2.65–2.74 м.д.). Примечательно, что отличительной особенностью *анти*-изомеров является отсутствие кросс-корреляционного взаимодействия между сигналами мостикового протона HC(16) и сигналами узловых протонов HC(1), HC(11) в эксперименте COSY. Противоположная картина наблюдается в COSY спектре *син*-изомеров: сигналы протона HC(16) коррелируют с сигналами узловых протонов HC(1) и HC(11) (рисунок 2.3.3.7).

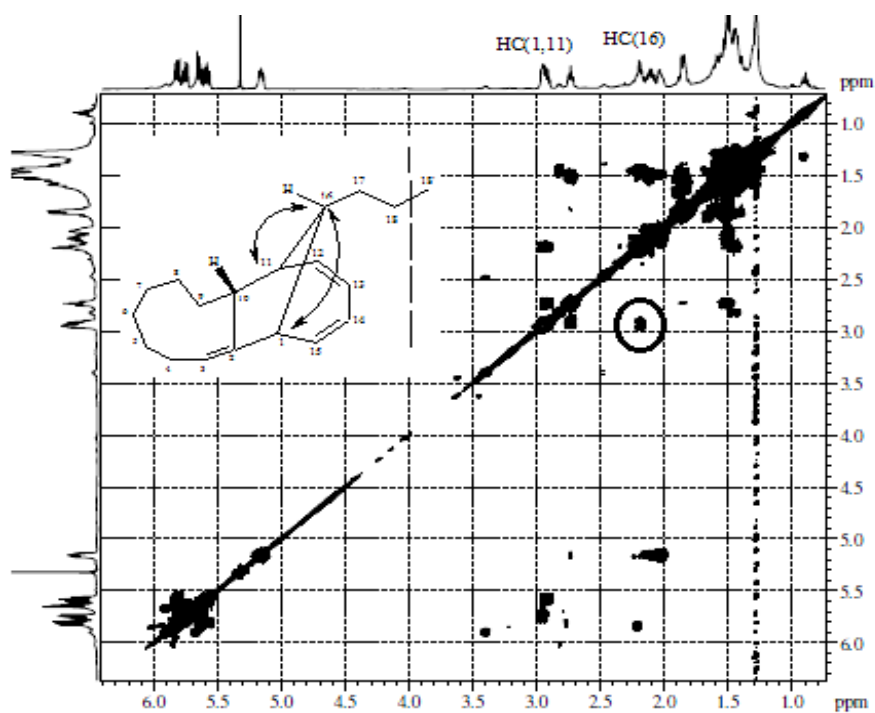


Рисунок 2.3.3.7 – Спектр ЯМР COSY соединения **38a**

В то же время, в эксперименте NOESY *син*-изомера наблюдаются кросс-пики между протонами HC(16) и HC(10). Указанный факт свидетельствует об *экзо*-ориентации *син*-изомера. Следовательно, аннелированный циклоненовый фрагмент имеет *эндо*-конфигурацию (рисунок 2.3.3.8).

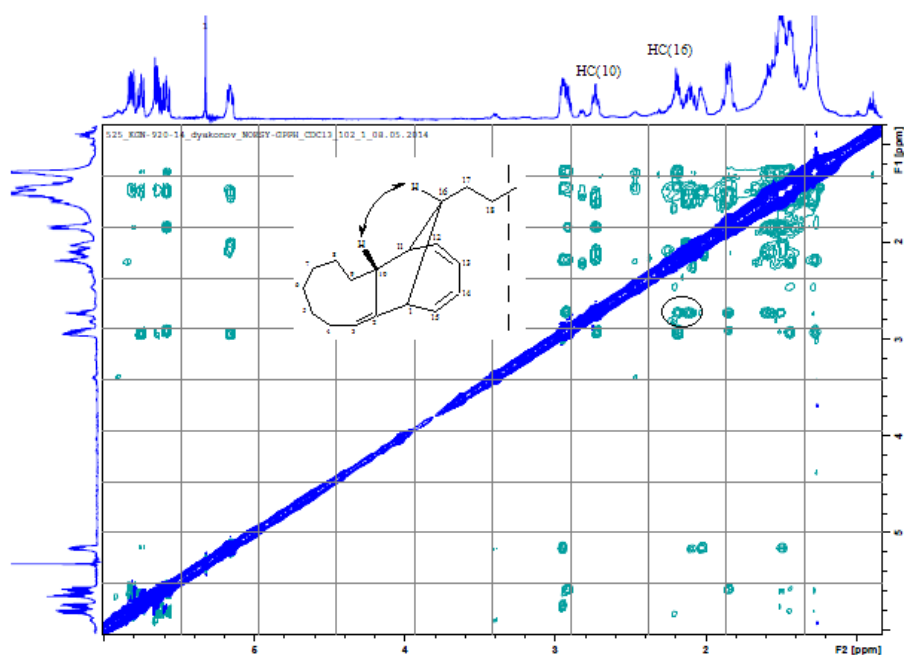


Рисунок 2.3.3.8 – Спектр ЯМР NOESY соединения **38a**

Дополнительной реперной точкой для определения стереохимии циклоненового фрагмента *син*- и *анти*-изомеров **38a-c** является триплетный характер расщепления сигнала *экзо*-ориентированного метинового протона HC(10) вследствие его взаимодействия с протонами HC(11) и HC(9).

Таким образом, нами впервые осуществлено $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение циклических и ациклических 1,2-диенов к *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам под действием двухкомпонентной каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ с получением ранее неописанных *бис*(7-(дифенилметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)алканов и *бис*(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гекса-2,12,14-триен)алканов с высокими выходами (55-84%).

2.4 Циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриенам в синтезе мостиковых карбоциклических соединений

В области инициированных нами работ по разработке эффективных методов синтеза ранее неописанных бицикло[4.2.1]нонадиенов особую актуальность представляло изучение возможности проведения каталитического циклоприсоединения 1,3,5-циклогептатриенов к алкинам, поскольку к моменту начала диссертационного исследования указанные реакции были изложены в малочисленных публикациях по Co- и Ti-катализируемой циклосодимеризации ЦГТ [41, 59]. При этом практически отсутствовали сведения о возможности осуществления каталитического циклоприсоединения функционально-замещенных алкинов к ЦГТ, имеющих в структуре гетероатом с неподеленной парой электронов.

2.4.1 Синтез бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов титан-катализируемым [6 π +2 π]-циклоприсоединением алкинов к 1,3,5-циклогептатриену

На первом этапе исследования, в качестве модельного алкина для изучения реакции циклоприсоединения с участием ЦГТ выбрали октин-4 и провели скрининг каталитических систем на основе большого числа соединений переходных металлов. Результаты показали, что из числа испытанных каталитических систем на основе солей Ti, Co, Ni, Nb, Zr, Pd, Ta, Cu наиболее активной и селективно действующей оказалась двухкомпонентная система Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl.

Важно отметить, что известная в литературе каталитическая система TiCl₄-Et₂AlCl также проявила активность в указанной реакции. Однако, с использованием TiCl₄-Et₂AlCl циклосодимеризация проходит с низкой избирательностью по целевым аддуктам из-за протекания побочной реакции циклотримеризации исходного алкина.

Обнаружено, что [6 π +2 π]-циклоприсоединение ЦГТ к октину-4 **39a** под действием разработанного нами катализатора Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl (ЦГТ:октин-4:Ti:Al = 10:20:0.6:4, бензол, 8 ч, 80 °C) проходит с образованием дизамещенного бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена **40a** с выходом 53%. Также установили, что ЦГТ вступает в реакцию циклосодимеризации с аллил- и арилзамещенными алкинами **39c,d** (схема 2.4.1.22).

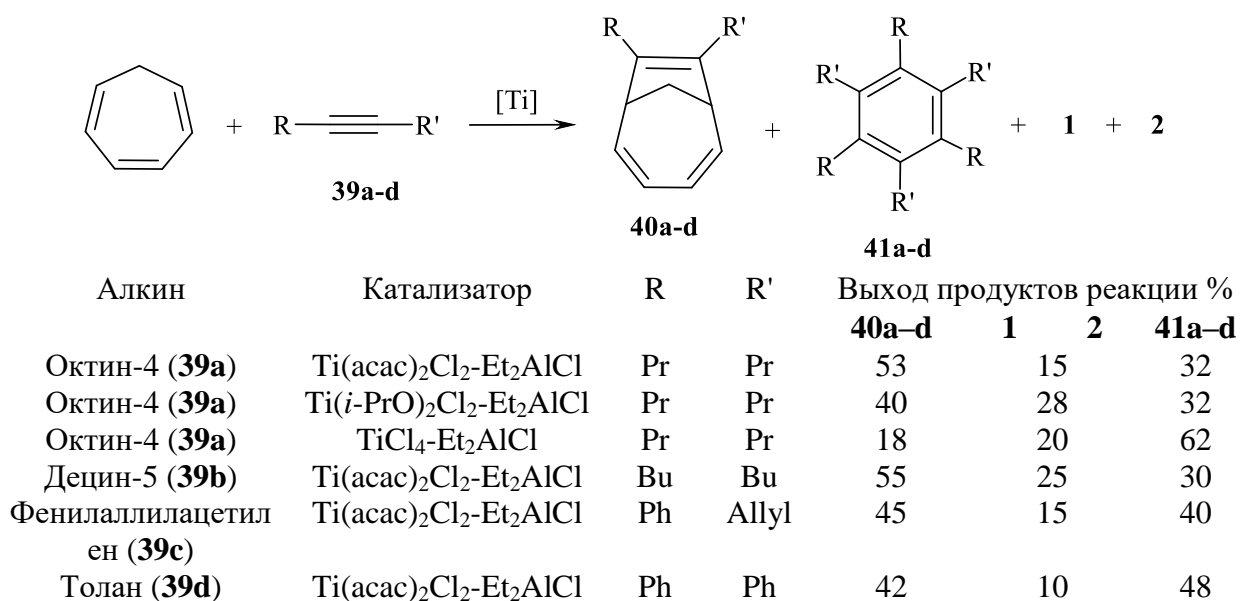


Схема 2.4.1.22 – [6π+2π]-Циклоприсоединение алкил-, аллил- и арилзамещенных алкинов к ЦГТ

В развитие дальнейших исследований нами обнаружено, что каталитическая система Ti(acac)₂Cl₂-Et₂AlCl проявляет эффективность и в реакции ЦГТ с функционально-замещенными алкинами. Так, в результате [6π+2π] циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к ЦГТ (ЦГТ:алкин:Ti(acac)₂Cl₂:Et₂AlCl = 10:20:0.6:4, бензол, 80 °С, 8 ч) образуются триметилсилил-замещенные бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **42a-d** с высокими выходами 71–84% [183] (схема 2.4.1.23).

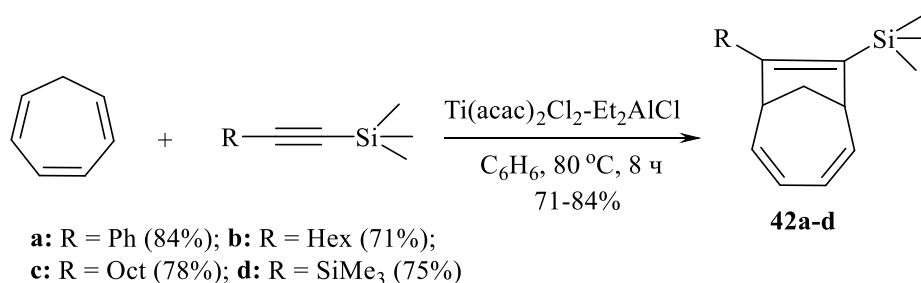


Схема 2.4.1.23 – [6π+2π] Циклоприсоединение Si-замещенных алкинов к ЦГТ

Наглядным примером высокой эффективности катализатора Ti(acac)₂Cl₂ по сравнению с другими комплексами Ti послужила реакция ЦГТ с N-содержащими

алкинами. Нами показано, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкил(фенил)замещенных пропаргиламинов к ЦГТ под действием каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ (ЦГТ:пропаргиламин:Ti:Al = 10:10:0.7 (1.4):5, бензол, 8 ч, 80 °C) проходит с образованием N-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **43a–g** (61–88%) [168] (схема 2.4.1.24). В то же время использование в данной реакции в качестве катализаторов TiCl_4 или $(\text{RO})_2\text{TiCl}_2$ (R = *i*-Pr, *t*-Bu) не приводит к получению целевых циклодимеров.

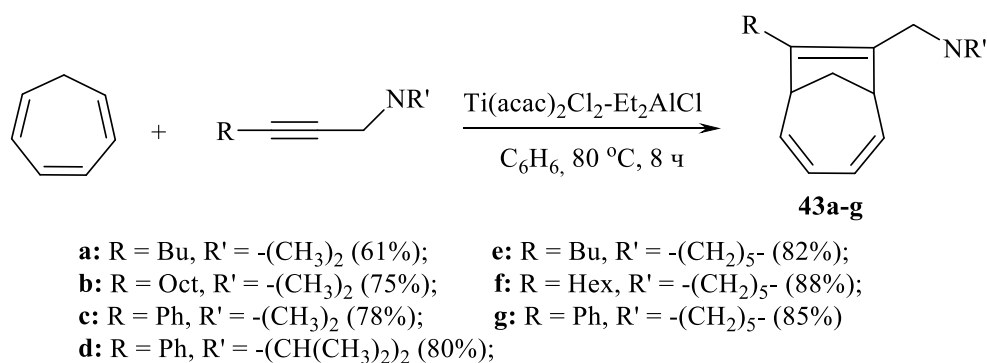


Схема 2.4.1.24 – $[6\pi+2\pi]$ Циклоприсоединение пропаргиламинов к ЦГТ

Важно отметить, что предпринятые нами исследования по реакциям циклодимеризации ЦГТ с пропаргиламинами отличаются высокой новизной, поскольку в литературе не было известно примеров данных превращений.

Структура полученных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов доказана на основании анализа одномерных (^1H , ^{13}C) и двумерных (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) экспериментов ЯМР. Спектр ЯМР ^1H и ^{13}C циклоаддукта **42a** известен в литературе [57] и соответствует приведенным в экспериментальной части работы данным. Для гексил-**42b** и октил-**42c** замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов вместо слабополюсных сигналов фенильной группы обнаруживается набор сильнополюсных сигналов в спектрах ЯМР ^1H (0.90–1.50 м.д., 2.05 и 2.08 м.д.) и ЯМР ^{13}C (14.07–31.88 м.д.). Также замена триметилсилильной группы на 1,1-диметиламинометиленовую группу в соединениях **43a–c** сопровождается появлением новых сигналов δNMe_2 в спектре ЯМР ^{13}C в диапазоне 45.43–45.55 м.д. (вместо сигнала $\delta\text{SiMe}_3 = 0.60\text{--}0.64$ м.д. в циклоаддуктах **43a–d**).

Для расширения области приложения разработанного метода синтеза новых мостиковых карбоциклов мы изучили каталитическое взаимодействие ЦГТ с α,ω -диалкинами, содержащими в структуре две тройные связи [176]. Установлено, что в результате $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения α,ω -бис(триметилсилил)диалкинов **44a–c** к ЦГТ под действием катализатора $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (3 мол%)– Et_2AlCl в условиях (α,ω -диалкин:ЦГТ = 1:2, бензол, 80 °С, 14 ч) образуются метиленразделенные бис(8-триметилсилил-эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены) **45a–c** с выходами 79–85% (схема 2.4.1.25).

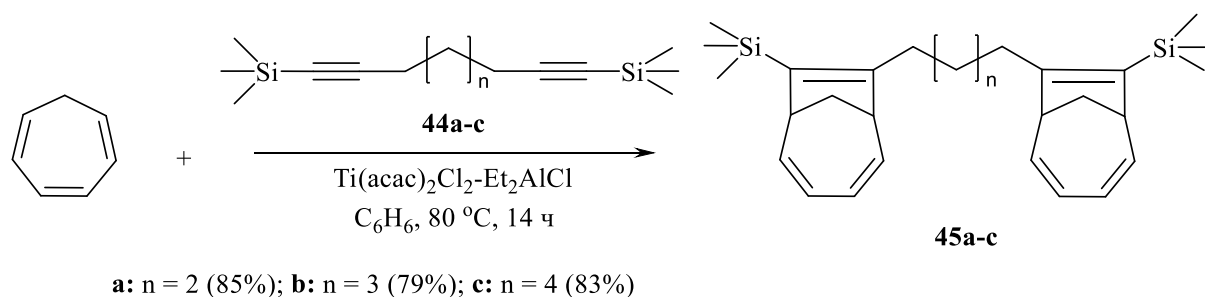


Схема 2.4.1.25 – Ti-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения α,ω -бис(триметилсилил)диалкинов к ЦГТ

Структуры синтезированных бис-аддуктов **45a–c** установлены на основе анализа одномерных и двумерных ЯМР-спектров. Так, метильные группы при атоме Si представлены характеристичными сильнополюсными сигналами в спектрах ЯМР ^1H (0.15 м.д.) и ЯМР ^{13}C (0.68 м.д. для соединений **45a,b**, 0.70 м.д. для соединения **45c**). Для бутильного-(**45a**), пентильного-(**45b**) и гексильного-(**45c**) фрагментов циклосодимеров характерен набор сильнополюсных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C в диапазоне 28.42–30.32 м.д., а также в спектрах ЯМР ^1H 2.24–2.39 м.д. При этом для ряда атомов углерода, а именно, хиральных центров С(1) и С(6) наблюдается удвоение сигналов, которое вызвано наличием в образцах *эритро*- и *трео*-диастереоизомерных пар [176].

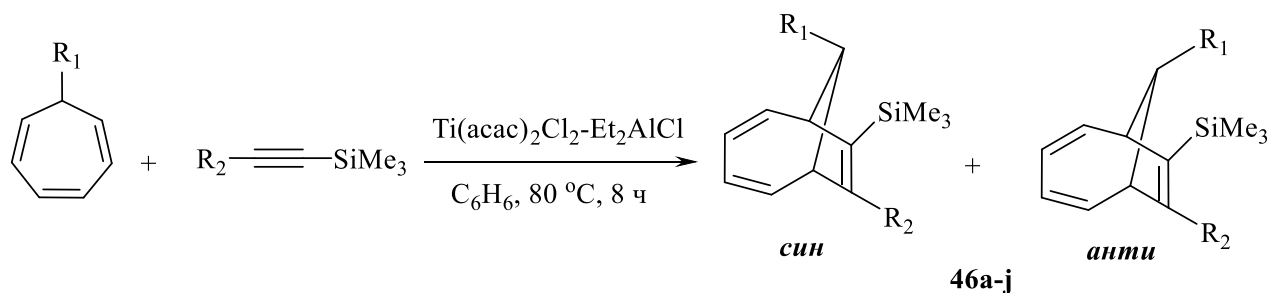
Таким образом, полученные результаты показывают, что разработанная каталитическая система $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ – Et_2AlCl позволяет с высокими выходами (61–88%) и селективностью проводить реакцию $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения

дизамещенных алкинов и α,ω -диалкинов к ЦГТ с получением новых N-, Si-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов и бис(бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов).

2.4.2 Каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение Si- и N-содержащих алкинов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам под действием $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$

В развитие проводимых исследований по разработке препаративных методов синтеза практически важных мостиковых би-, три- и полициклических соединений, основанных на реакции каталитического циклоприсоединения 1- и 7-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов, в рамках диссертационного исследования была изучена содимеризация последних с 1,2-дизамещенными алкинами, катализируемая комплексами Ti. Как ранее было отмечено, в литературе отсутствуют какие-либо данные о реакциях каталитического циклоприсоединения замещенных 1,3,5-циклогептатриенов с алкинами, в том числе содержащими функциональные группы.

Первоначально, в качестве объектов исследования были выбраны стерически затрудненные кремний-содержащие алкины. Показано, что в результате реакции 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенов с кремний-содержащими алкинами, взятыми в мольном соотношении 1:1, под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ в бензоле за 8 часов при 80 °C образуются бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **46a-j** с выходами 79–88%, выделенные с помощью колоночной хроматографии (элюент петролейный эфир) [177, 184] (схема 2.4.2.26).



R ₁	R ₂	<i>син/анти</i>	Выход, %
Me	Bu	1:1 (46a)	85
Me	Ph	2:1 (46b)	82
Et	Bu	1:0 (46c)	88
Et	Ph	1:0 (46d)	80
Bu	Bu	1:0 (46e)	81
Bu	Ph	1:0 (46f)	83
Ph	Bu	1:0 (46g)	79
Ph	Ph	1:0 (46h)	85
Allyl	Bu	1:0 (46i)	82
Allyl	Hex	1:0 (46j)	80

Схема 2.4.2.26 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение кремний-содержащих алкинов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам

Присоединение алкина к циклогептатриеновой системе проходит в стереоселективной манере, давая, главным образом, *син*-изомер. В случае этил-, бутил-, фенил- и аллилзамещенных ЦГТ селективность по *син*-изомеру составляет 100%. Мы полагаем, что наблюдаемая высокая стереоспецифичность реакции связана со стерическими факторами, возникающими вследствие наличия более объемного заместителя в 7-замещенном циклогептатриене. В случае 7-метил-1,3,5-циклогептатриена образуется смесь *анти*- и *син*-изомеров в соотношениях от 1:1 до 1:2 в зависимости от характера заместителя в кремнийорганическом ацетилене (схема 2.4.2.26).

Наряду с Ti(acac)₂Cl₂ в реакции [6π+2π] циклодимеризации замещенных ЦГТ с Si-содержащими ацетиленами могут быть с успехом использованы такие катализаторы как (*i*-PrO)₂TiCl₂ и (*t*-BuO)₂TiCl₂ или TiCl₄. В то же время комплексы Cp₂TiCl₂ или (*i*-PrO)₄Ti, а также соли и соединения других переходных металлов (ZrCl₄, Cp₂ZrCl₂, ZrOCl₂, NiCl₂, Ni(acac)₂, CoCl₂, Co(acac)₂, Co(acac)₃, Fe(acac)₃) не катализируют вышеупомянутую реакцию циклодимеризации. В отсутствие

катализатора образования циклосодимеров не наблюдалось. Замена Et_2AlCl на $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$, Bu_3Al , Et_3Al не оказывает существенного влияния на выход циклоаддуктов.

Структура бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **46a-j** установлена с помощью одно- и двумерных (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) экспериментов ЯМР. При отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C опирались на ранее полученные результаты по циклоприсоединению 1,2-диенов и алкинов к ЦГТ (см. подразделы 2.3.1 и 2.4.1). Характерной особенностью *syn*-изомеров соединений **46a-j** является триплетный характер сигналов атомов водорода при узловых атомах углерода в спектрах ЯМР ^1H с $^3J_{\text{HH}} = 7$ Гц (рисунок 2.4.2.9).

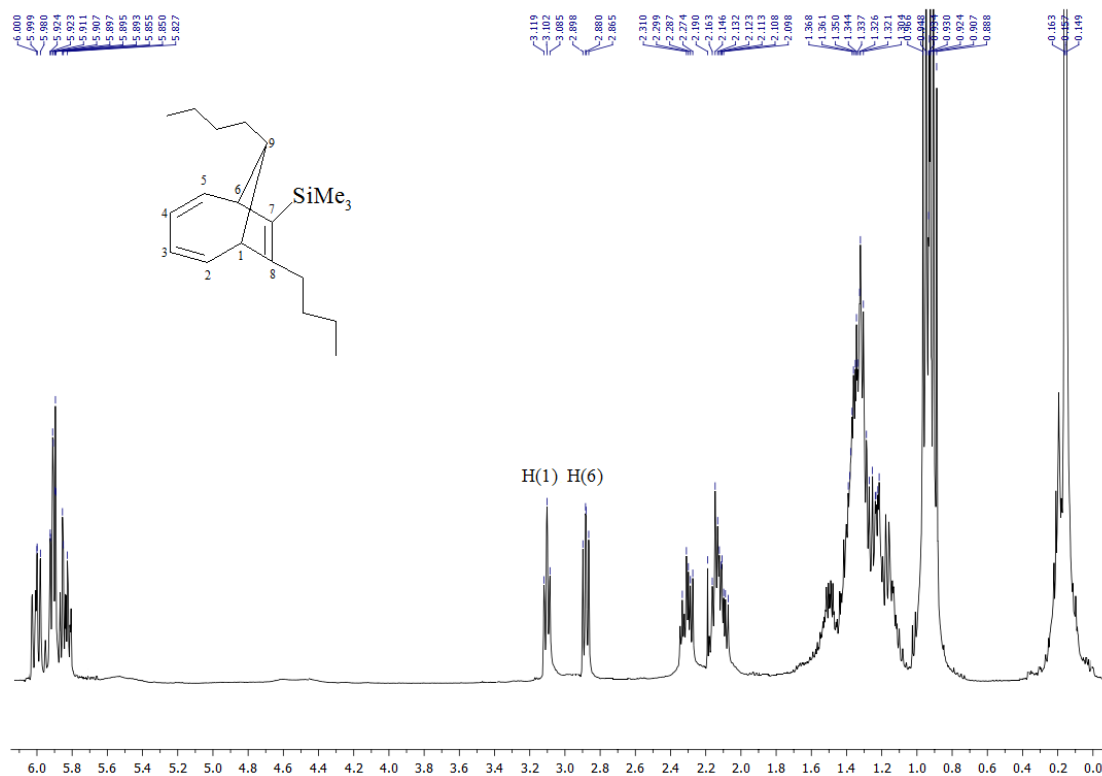


Рисунок 2.4.2.9 – Спектр ЯМР ^1H соединения **46e**

Квантово-химический расчет констант спин-спинового расщепления методом $\text{B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d,p)u+1s[H]}$ [185] в 7,8,9-триметилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триене дает для атомов водорода при узловых атомах углерода значения вицинальных КССВ $^3J_{\text{HH}}$ 5.9 и 8.0 Гц. В случае *анти*-

изомера 7,8,9-триметилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена подобный расчет констант спин-спинового расщепления дает для атомов водорода при узловых атомах углерода значения КССВ ${}^3J_{\text{HH}}$ 0.4 и 7.9 Гц. В спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ соединений **46a,b** наблюдается двойной набор сигналов с соотношением интенсивностей $\sim 1:1$ (**46a**), $\sim 1:2$ (**46b**), относящихся к *анти*- и *син*-изомерам соответственно. В полном согласии с результатами квантово-химических расчетов КССВ, *анти*-изомеры соединений **46a,b** характеризуется дублетным характером сигнала атомов водорода при узловых атомах углерода с ${}^3J_{\text{HH}} = 8$ Гц. Кроме того, сделанные нами отнесения сигналов атомов водорода и углерода в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ хорошо согласуются с результатами квантово-химического расчета тензоров ядерного магнитного экранирования методом GIAO-B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) в хлороформе с использованием сольватационной модели SMD. Для аддукта **46b** слабополюсный сигнал в области 19.73 м.д. (расчетные данные - 18.98 м.д.) отнесен к мостиковой метильной группе *анти*-изомера, а сигнал при 12.76 м.д. (расчетные данные - 12.36 м.д.) к *син*-изомеру.

В дальнейшем мы попытались осуществить $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение N-содержащих 1,2-дизамещенных алкинов – пропаргиламинов к 7-замещенным ЦГТ. Обнаружили, что содимеризация 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенов с пропаргиламинами, взятыми в мольном соотношении 1:1, в присутствии каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ в бензоле за 24 часа при 80°C приводит к получению бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **47a-g** с выходами 63–77%, выделенных в виде двух стереоизомеров с *син*- и *анти*-ориентацией заместителей при мостиковом углеродном атоме C_9 [177] (схема 2.4.2.27).

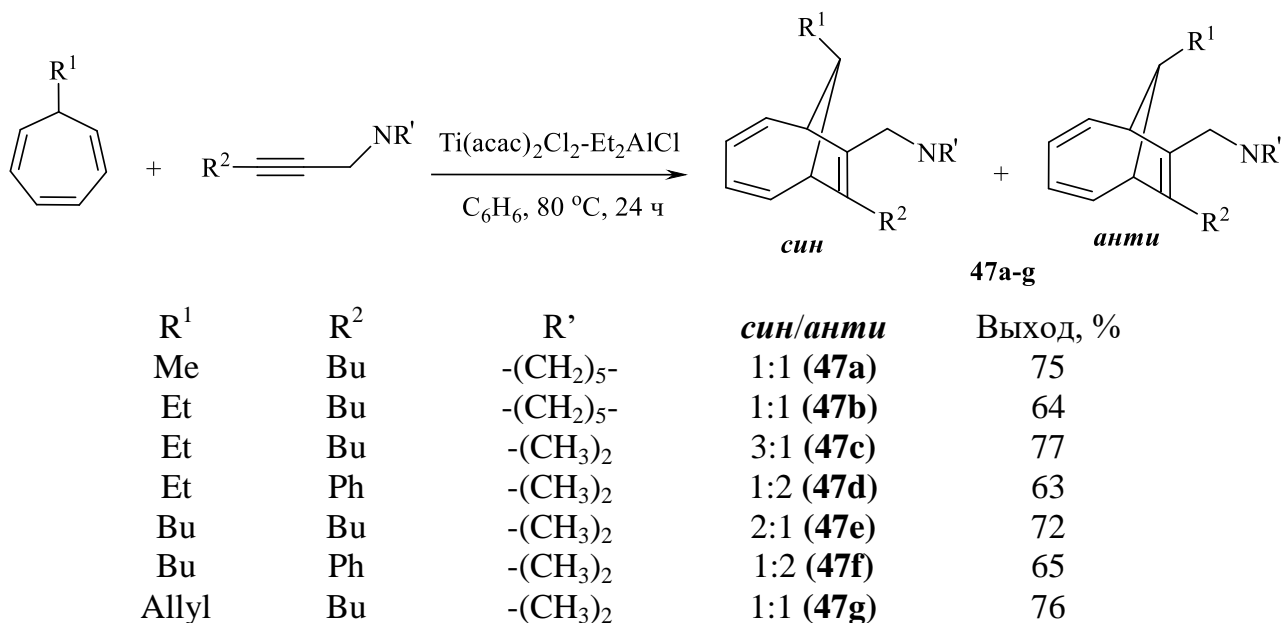


Схема 2.4.2.27 – Ti-Катализируемое [6π+2π] циклоприсоединение пропаргиламинов к 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенам

С целью прояснить механизм изучаемой выше реакции, мы провели квантово-химическое моделирование взаимодействия исходного ЦГТ и ацетилена с системой TiCl₄-Et₂AlCl методом B3LYP/6-31G(d,p) [177] (схема 2.4.2.28). Известно, что в результате взаимодействия TiCl₄ с Et₂AlCl образуется комплекс TiCl₃ с галогенидом алюминия [41, 43]. Нам не удалось с помощью метода B3LYP/6-31G(d,p) найти стационарные точки, отвечающие комплексам ЦГТ и ацетилена с TiCl₃ или с TiCl₃⁺. Мы полагаем, что в растворе толуола, в присутствии избытка Et₂AlCl, может происходить ионизация комплекса TiCl₃ - AlCl₃ с образованием ионной пары [TiCl₂]⁺[AlCl₄]⁻. Ti(III) катион является активной частицей в синдиотактической полимеризации стирола [186, 187]. Согласно расчетам, TiCl₂⁺ может одновременно координировать молекулу ЦГТ и молекулу ацетилена (комплекс А). В связи с тем, что образование [6π+2π] аддукта по концертному механизму запрещено правилами Вудварда-Хоффмана, мы предположили, что первоначально проходит окислительная циклизация на атоме титана молекулы ацетилена и бутадиенового фрагмента ЦГТ. Аналогичный механизм был предложен недавно для родий-катализируемой реакции Дильса-Альдера между 1,3-бутадиеном и ацетиленом [188]. Согласно расчетам, длина

сформировавшейся связи Ti-C в комплексе **B** составляет 2,02 Å. Вычисленное значение энергии активации реакции составляет 11,0 ккал/моль. Последующая стадия восстановительного элиминирования приводит к получению комплекса бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена с катионом $TiCl_2$ (комплекс **C**). Энергия активации этой стадии составляет 5,9 ккал/моль, что существенно ниже значения, вычисленного для первой стадии, что может быть объяснением отсутствия в реакционной массе следов интермедиатного соединения **B**. То же самое справедливо и для Ti-катализируемой реакции ЦГТ с алленами (раздел 2.3). В данном случае, вычисленные свободные энергии активации для первой и второй стадии формирования C-C связи составляют 18,7 и 1,3 ккал/моль, соответственно (схема 2.4.2.28).

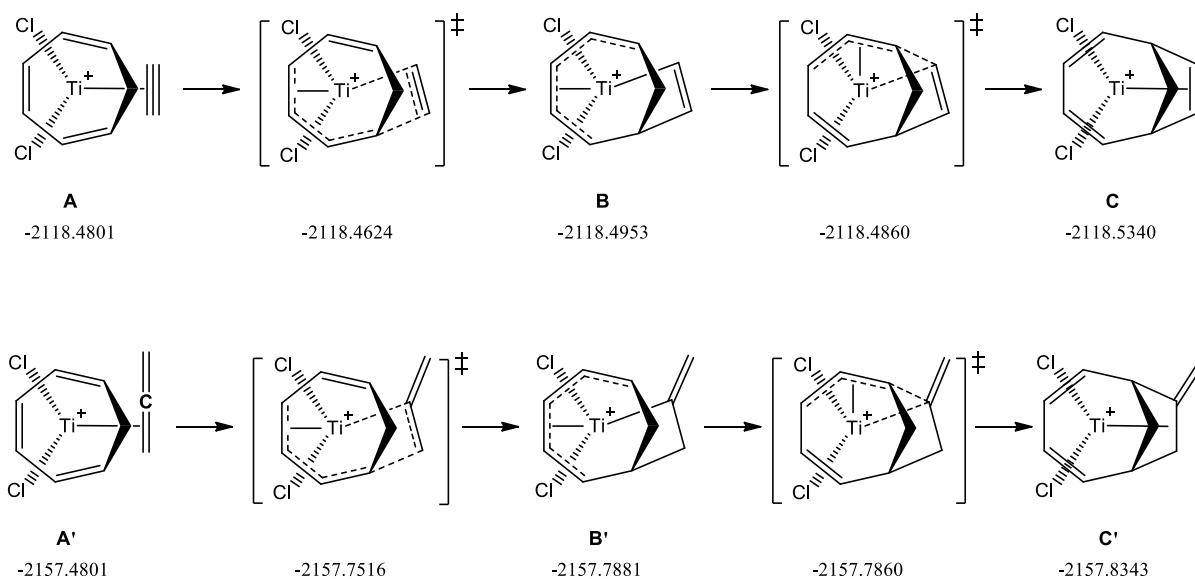


Схема 2.4.2.28 – Предполагаемый механизм Ti-катализируемого циклоприсоединения ацетилена и аллена к ЦГТ со значениями стандартных свободных энергий Гиббса при 298 К вычисленных методом B3LYP/6-31G(d,p) (Хартри)

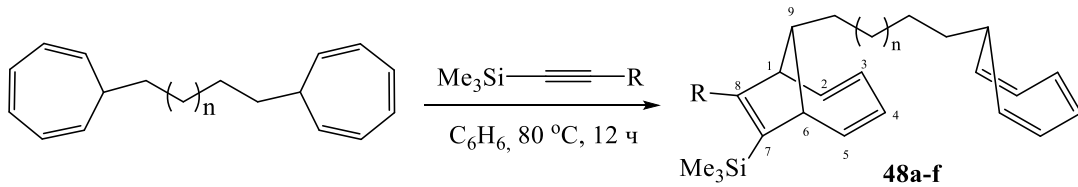
Таким образом, нами реализован комплекс исследований по изучению реакций титан-катализируемой циклодимеризации 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенов с Si- и N-содержащими алкинами с получением новых

мостиковых карбоциклов - функционально-замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с выходами 63-88%.

2.4.3 Циклосодимеризация *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с Si-содержащими алкинами в присутствии $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$

Как было показано ранее (см. подраздел 2.3.3), реакция *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с избытком 1,2-диена приводит к образованию ранее неизвестных *бис*-аддуктов с высокими выходами. В продолжение данных исследований и с целью расширения границ применения предлагаемого нами метода получения оригинальных полициклических соединений с использованием 7-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов были осуществлены реакции циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам.

На первоначальном этапе исследования было обнаружено, что в результате реакции *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с Si-содержащими алкинами, взятыми в соотношении 1:1, под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ (бензол, 12 часов, 80°C) образуются соответствующие *моно*-аддукты - {9-[4-(2,4,6-циклогептатриенил)алкил]-8-алкил(фенил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силаны **48a-f** с высокими выходами (79-85%), выделенные с помощью колоночной хроматографии (элюент петролейный эфир) [189] (схема 2.4.3.29):

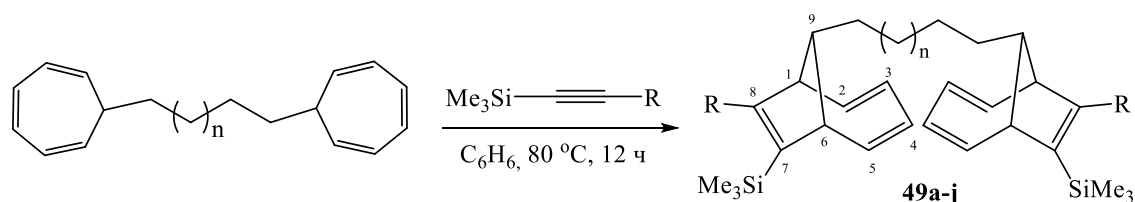


- a:** $n = 1$, $R = \text{Oct}$ (83%) **d:** $n = 3$, $R = \text{Oct}$ (85%)
b: $n = 1$, $R = \text{Ph}$ (80%) **e:** $n = 3$, $R = \text{Ph}$ (79%)
c: $n = 3$, $R = \text{Hex}$ (82%) **f:** $n = 5$, $R = \text{Ph}$ (85%)

Схема 2.4.3.29 – Титан-катализируемое моно-[6 π +2 π]-циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

Циклоприсоединение алкина к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкану проходит стереоселективно с образованием *син*-изомера (*анти*-изомер присутствует в следовых количествах). Вероятно, высокая стереоселективность реакции связана со стерическими факторами, возникающими вследствие наличия объемного заместителя (алкил-1,3,5-циклогептатриенила) при мостиковом углеродном атоме в исходном бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкане. Аналогично содимерам алкинов с 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенами (см. подраздел 2.4.2), характерной особенностью *син*-изомеров соединений **48a-f** является триплетный характер сигналов атомов водорода при узловых атомах углерода в спектрах ЯМР ^1H с $^3J_{\text{HH}} = 7$ Гц, *анти*-изомеры характеризуется дублетным характером сигнала атомов водорода при узловых атомах углерода с $^3J_{\text{HH}} = 8$ Гц.

На следующем этапе исследований в реакцию циклоприсоединения с алкинами были вовлечены оба циклогептатриеновых фрагмента исходной молекулы бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкана. Установлено, что в результате реакции бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов с двухкратным избытком Si-содержащего алкина, в присутствии каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ (бензол, 12 часов, 80°C) образуются соответствующие бис-аддукты - бис(7-триметилсилил-8-алкил(фенил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)алканы **49a-j** с выходами 78-86% в виде двух стереоизомеров с *син*-ориентацией заместителя при мостиковом углеродном атоме (*анти*-изомер присутствует в следовых количествах) [189] (схема 2.4.3.30).



- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| a: n = 1, R = Oct (80%) | f: n = 3, R = Hex (80%) |
| b: n = 1, R = Ph (79%) | g: n = 3, R = Oct (84%) |
| c: n = 1, R = Hex (85%) | h: n = 3, R = Ph (78%) |
| d: n = 1, R = Bu (86%) | i: n = 5, R = Bu (85%) |
| e: n = 3, R = Bu (83%) | j: n = 5, R = Ph (81%) |

Схема 2.4.3.30 – Титан-катализируемое бис-[6π+2π]-циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

Аналогично вышеуказанному, принадлежность к *син*- или *анти*-изомерам была установлена на основе характера расщепления сигналов протонов при узловых атомах углерода HC(1) и HC(6) (рисунок 2.4.3.10).

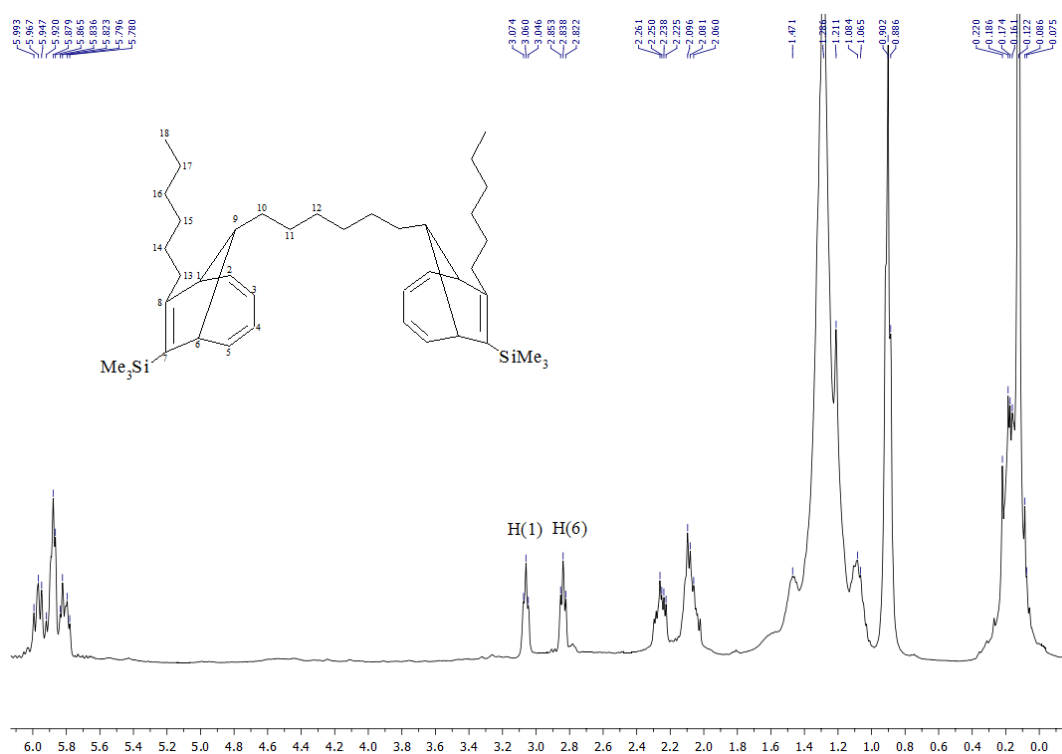


Рисунок 2.4.3.10 – Спектр ЯМР ^1H соединения **49f**

Высокая хемоселективность реакции обусловлена стерическим фактором – наличием объемного заместителя при мостиковом углеродном атоме HC(9), вследствие чего происходит преимущественное образование *син*-изомера.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами впервые осуществлено $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам в присутствии двухкомпонентной каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ с получением *моно*- и *бис*-аддуктов - {9-[4-(2,4,6-циклогептатриенил)алкил]-8-алкил(фенил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силанов и *бис*(7-триметилсилил-8-алкил(фенил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)алканов с высокими выходами (78-86%).

2.4.4 Синтез бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединением 1-замещенных 1,3,5-циклогептатриенов, катализируемым комплексами титана и кобальта

На следующем этапе выполнения диссертационной работы, а также в развитие проводимых исследований по синтезу уникальных полициклических соединений на основе малоизученных циклических триенов, мы приступили к изучению циклоприсоединения алкинов к 1-замещенным 1,3,5-циклогептатриенам. Данное направление исследований является перспективным, поскольку $[6+2]$ -циклоаддукты замещенных ЦГТ с алкинами - бицикло[4.2.1]нонтриены представляют несомненный интерес и актуальность для развития химии биологически активных и лекарственных соединений [190-199]. Бицикло[4.2.1]нонанный остов является ключевым структурным элементом таких важных терпеноидов и их метаболитов, как производные медитерранеолов А и В, лонгифолана, секо-лонгифолиндиола, обладающих выраженной противоопухолевой активностью [200-206] (рисунок 2.4.4.11). Между тем, необходимым условием широкого использования бицикло[4.2.1]нонанов в синтезе ценных биологически активных и природных соединений является разработка эффективных методов их получения, в том числе бициклононанов, содержащих в структуре реакционноспособные функциональные заместители различной природы.

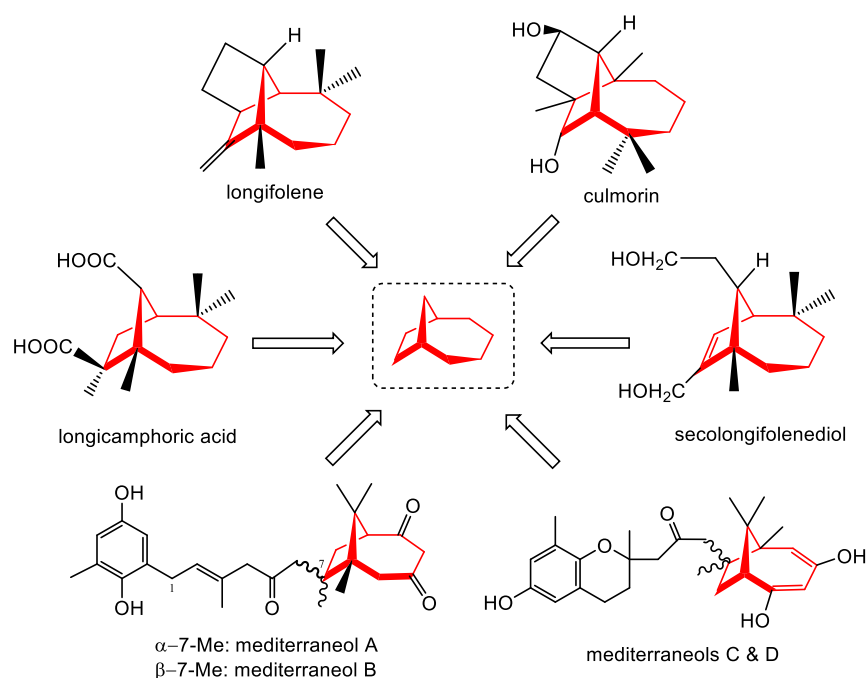
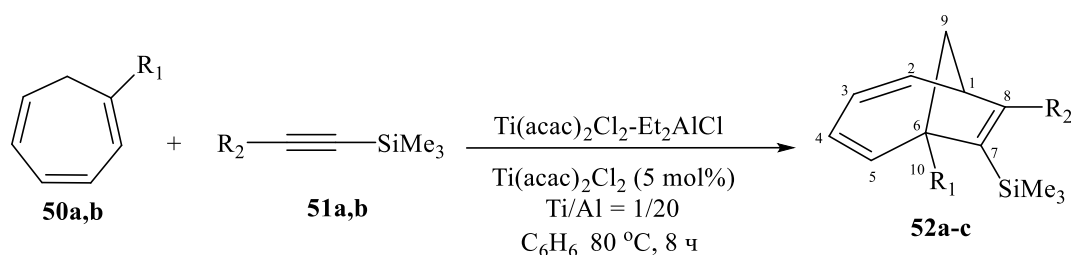


Рисунок 2.4.4.11 – Природные соединения с бицикло[4.2.1]нонановым остовом

Анализ мировой литературы показывает, что реакции циклодимеризации ЦГТ с алкинами исследованы достаточно широко, но при этом в литературе отсутствуют сведения о каталитических превращениях с участием 1-замещенных ЦГТ, за исключением единственной публикации по внутримолекулярной $PtCl_2$ -катализируемой циклизации 1-алкинил-замещенных ЦГТ [123]. С целью восполнения данного пробела, а также синтеза новых бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, в том числе функционально-замещенных, мы впервые изучили каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1-алкил-, бензил-, гидроксиметил-замещенных ЦГТ к алкинам различной структуры.

Первоначально в качестве катализатора использовали разработанную нами ранее эффективную систему на основе $Ti(acac)_2Cl_2$, проявившую высокую активность в реакциях циклоприсоединения с участием ЦГТ и его 7-замещенных производных. В качестве исходных мономеров были использованы Si-замещенные алкины. Установили, что 1-метил-1,3,5-циклогептатриен **50a** и 1-бензил-1,3,5-циклогептатриен **50b** вступают в реакцию $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с Si-содержащими алкинами **51a,b** под действием каталитической системы $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ (5 мол% $Ti(acac)_2Cl_2$, $Ti/Al = 1:20$,

C_6H_6 , 80 °С, 8 ч) с образованием замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **52a-c** в виде единственного региоизомера [207] (схема 2.4.4.31).



ЦГТ	алкин	R ₁	R ₂	аддукт	Выход (%)
50a	51a	Me	Bu	52a	86
50a	51b	Me	Ph	52b	79
50b	51b	Bn	Ph	52c	75

Схема 2.4.4.31 – Титан-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к 1-метил-, бензил-1,3,5-циклогептатриенам

Структура полученных соединений **52a-c** надежно доказана с помощью методов одномерной (1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBSC) спектроскопии ЯМР. Например, в корреляционном спектре HMBSC циклоаддукта **52a** присутствует кросс-пик между C(7) углеродным атомом и протонами метильной группы $H_3C(10)$ углеродного атома, что однозначно подтверждает указанную структуру (рисунок 2.4.4.12).

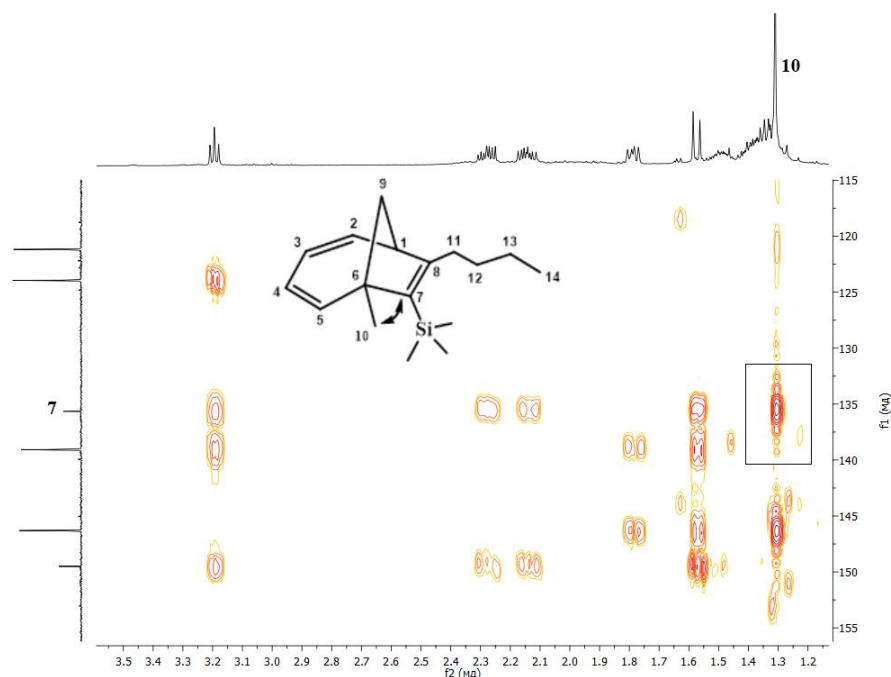


Рисунок 2.4.4.12 – Фрагмент спектра HMBSC соединения **52a**

Дополнительным доказательством структуры бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **52a-c** являются данные рентгеноструктурного анализа. Так, из числа полученных циклоаддуктов - (6-бензил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)триметилсилан **52c** является кристаллическим веществом, для которого было проведено рентгеноструктурное исследование, которое полностью доказывает структуру содимера [207] (рисунок 2.4.4.13).

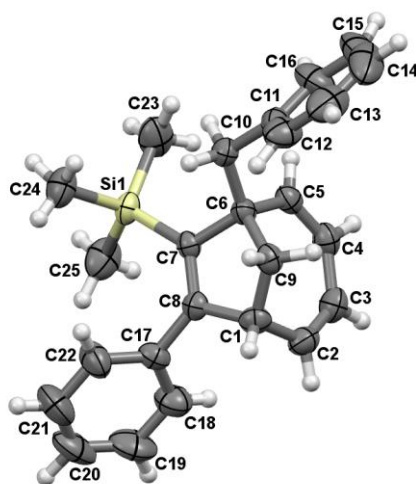
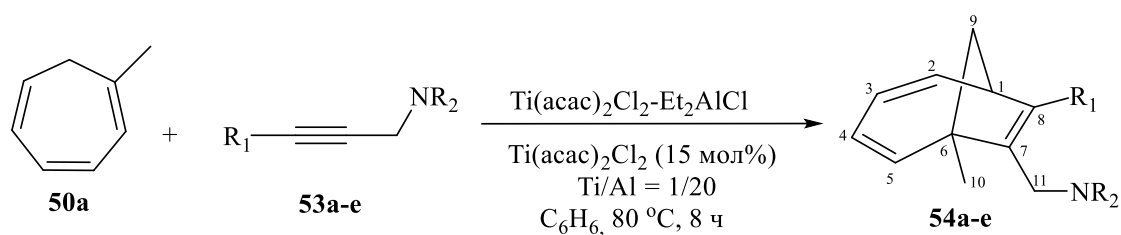


Рисунок 2.4.4.13 – Структура соединения **52c** в кристалле

Получив успешные результаты по региоселективной каталитической циклосодимеризации ЦГТ с алкинил(фенил)триметилсиланами, в продолжение этих исследований мы изучили реакцию 1-метил-1,3,5-циклогептатриена с замещенными пропаргиламинами, содержащими в структуре диметиламино- и пиперидиновую группы. Обнаружили, что наличие в составе алкина атома азота требует увеличения количества катализатора до 15 мол%, что вероятно, связано с образованием достаточно прочных комплексов исходного мономера с центральным атомом катализатора. Таким образом, в разработанных условиях (15 мол% $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}/\text{Al} = 1:20$, C_6H_6 , 80 °С, 8 ч) нам удалось осуществить циклосодимеризацию 1-метилциклогептатриена **50a** с пропаргиламинами **53a-e** под действием каталитической системы $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ с получением

азотсодержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **54a-e** с высокими выходами (76-88%) [207] (схема 2.4.4.32).



пропаргиламин	R ₁	R ₂	аддукт	Выход (%)
53a	Bu	(CH ₃) ₂	54a	85
53b	Hex	(CH ₃) ₂	54b	82
53c	Ph	(CH ₃) ₂	54c	78
53d	Bu	(CH ₂) ₅	54d	88
53e	Ph	(CH ₂) ₅	54e	76

Схема 2.4.4.32 – Титан-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение пропаргиламинов к 1-метил-1,3,5-циклогептатриену

Аналогично бициклам **52a-c** структура N-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **54a-e** доказана с помощью методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР. Расположение диметиламино- или пиперидинового заместителя у C(7) углеродного атома в циклоаддуктах **54a-e** подтверждается наличием кросс-пика между протонами H₂C(11) углеродного атома и протонами метильной группы H₃C(10) углеродного атома в двумерном спектре NOESY (рисунок 2.4.4.14).

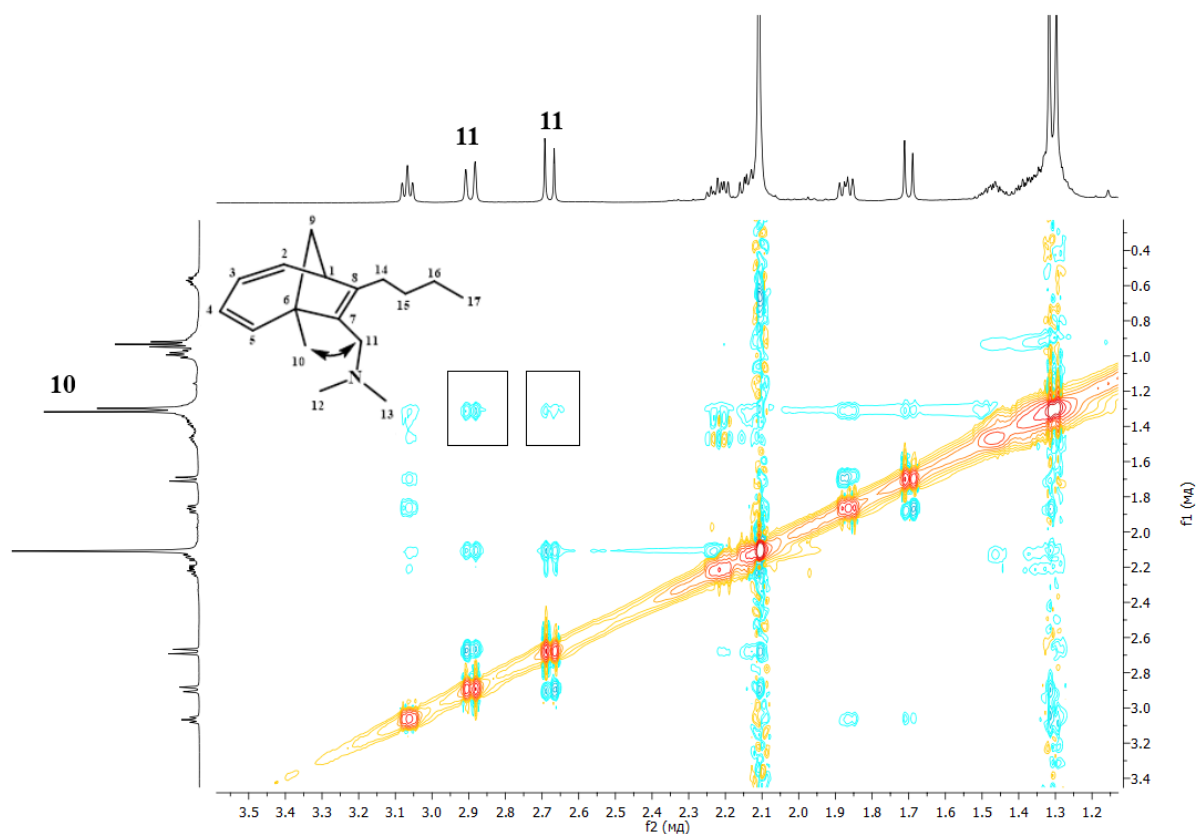


Рисунок 2.4.4.14 – Фрагмент спектра NOESY соединения **54a**

Опираясь на ранее полученные результаты по изучению Ti-катализируемой циклодимеризации ЦГТ с алкинами, мы полагаем, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1-замещенных-1,3,5-циклогептатриенов к алкинам проходит по следующему механизму [207]. Первоначально, в результате реакции $Ti(асас)_2Cl_2$ с Et_2AlCl образуется комплекс $Ti(асас)_2Cl$ с галогенидом алюминия. Следует отметить, что аналогичное взаимодействие $TiCl_4$ с Et_2AlCl было описано в работах К. Маха [43]. Вероятно, в присутствии избытка Et_2AlCl может происходить ионизация комплекса $Ti(асас)_2Cl-AlCl_3$ с образованием ионной пары $[Ti(асас)_2]^+[AlCl_4]^-$. Ti(III) катион является активной частицей в синдиотактической полимеризации стирола [186, 187]. Согласно полученным нами результатам (см. подраздел 2.4.2), катион $Ti(асас)_2^+$ может одновременно координировать молекулы ЦГТ и ацетилена (комплекс А). В связи с тем, что образование $[6\pi+2\pi]$ -аддукта по концертному механизму запрещено правилами Вудварда-Хоффмана, мы полагаем, что первоначально проходит окислительная

циклизация на атоме титана молекулы ацетилен и бутадиенового фрагмента ЦГТ. Аналогичный механизм предложен для родий-катализируемой реакции Дильса-Альдера между 1,3-бутадиеном и ацетиленом [188]. Последующая стадия восстановительного элиминирования через интермедиатное соединение **B** приводит к получению комплекса бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триена с катионом $Ti(acac)_2^+$ (комплекс **C**) (схема 2.4.4.33).

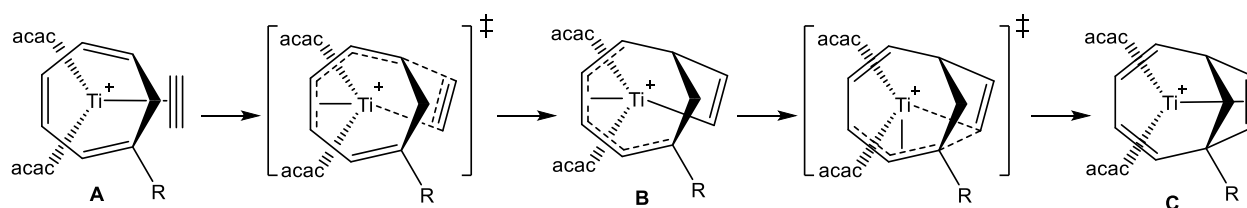


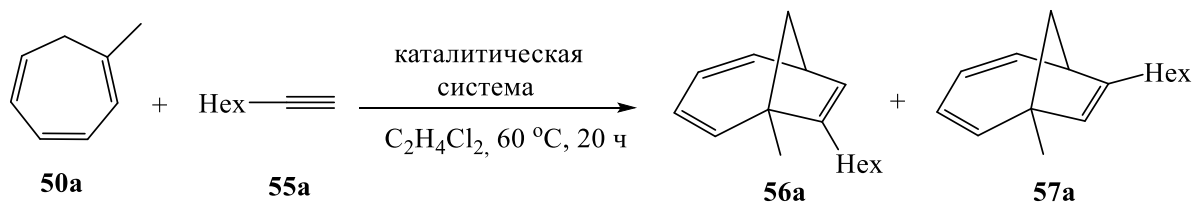
Схема 2.4.4.33 – Предполагаемый механизм Ti -катализируемого циклоприсоединения ацетилен к 1,3,5-циклогептатриену

Формально стадия превращения интермедиата **A** в интермедиат **B** представляет собой сочетание одного из этиленовых фрагментов ЦГТ с ацетиленовым соединением. Очевидно, что наличие заместителя при C_1 -атоме в молекуле ЦГТ будет препятствовать сближению тризамещенного этиленового фрагмента с алкином, что предопределяет направление внедрения ацетиленового соединения. С другой стороны, известно, что сочетание этилена с кремний- и азот-содержащими ацетиленами на металлах группы IVB происходит таким образом, когда триметилсилил- или аминотильный заместитель ориентированы в α -положение относительно атома титана [208]. Таким образом, эти два фактора определяют региоселективность присоединения алкинов **51a,b**, **53a-e** (схемы 2.4.4.31, 2.4.4.32).

Для расширения области приложения упомянутой выше реакции, а также получения новых бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов на основе 1-замещенных ЦГТ мы изучили циклодимеризацию данного мономера с терминальными алкинами, в том числе содержащими функциональные заместители [207].

Между тем, первые же эксперименты по проведению циклодимеризации 1-замещенных ЦГТ с терминальными алкинами в присутствии каталитической

системы на основе титана не привели к получению желаемых бициклических соединений, так как весь исходный алкин расходовался на побочную реакцию гомоциклотримеризации в тризамещенные бензолы [43]. Поэтому, мы обратили внимание на работы М. Ашара [59] по Co(I)-катализируемому циклоприсоединению терминальных алкинов к ЦГТ. Одновременно, мы поставили задачу по совершенствованию известной в литературе системы на основе кобальта - $\text{CoI}_2(\text{dppe})\text{Zn}/\text{ZnI}_2$. Значительным недостатком указанной каталитической системы является необходимость использования дорогостоящего катализатора - диiodo(бис-(дифенилфосфино)этан)кобальта(II), полученного на основе очень гигроскопичного иодида кобальта(II) (см. главу 1, схему 1.3.51). По этой причине первоначально перед нами стояла задача по созданию эффективной и селективнодействующей каталитической системы, включающей замену CoI_2 на более доступные и устойчивые соли кобальта, например, $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, CoBr_2 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{OAc})_2$. (схема 2.4.4.34).



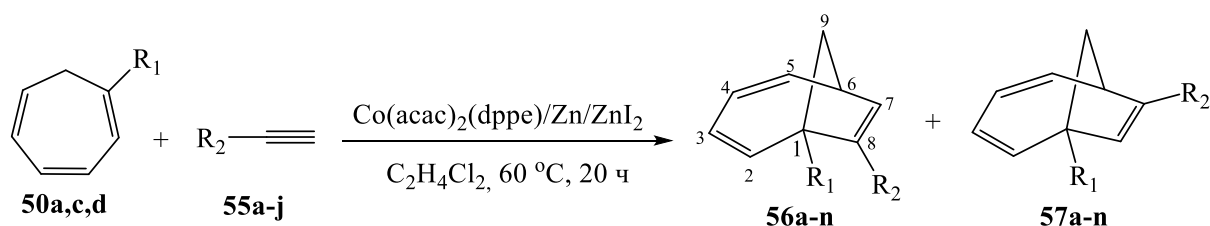
Каталитическая система	Выход (%) 56a и 57a
$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	86
$\text{Co}(\text{acac})_3(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	80
$\text{CoBr}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	78
$\text{CoCl}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	76
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	79

Схема 2.4.4.34 – Кобальт-катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение октина-1 к 1-метил-1,3,5-циклогептатриену

Согласно проведенным исследованиям наилучший результат в реакции 1-метилциклогептатриена **50a** с октином-1 **55a** получен с использованием в качестве

катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2$, при этом общий выход региоизомерных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **56a** и **57a** составил 86% (схема 2.4.4.34).

В итоге с использованием разработанной трехкомпонентной кобальт-содержащей каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$, мы впервые осуществили циклосодимеризацию 1-замещенных ЦГТ с терминальными алкинами, в том числе содержащими функциональные группы. Установили, что [6 π +2 π]-циклоприсоединение терминальных алкинов **55a-j** к ЦГТ **50a,c,d** под действием каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных условиях (10 мол% $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$, 30 мол% Zn, 20 мол% ZnI_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 60 °C, 20 ч) проходит с образованием замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **56,57a-n** в виде двух региоизомеров (с выходами 72-86%) [207] (схема 2.4.4.35).



ЦГТ	алкин	R ₁	R ₂	56a-n:57a-n	Выход (%)
50a	55a	Me	Hex	3:2 (56a:57a)	86
50a	55b	Me	Ph	2:3 (56b:57b)	72
50a	55c	Me	<i>p</i> -MePh	1:1 (56c:57c)	75
50a	55d	Me	(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	3:1 (56d:57d)	84
50a	55e	Me	(CH ₂) ₂ CN	3:1 (56e:57e)	85 ^a
50a	55f	Me	(CH ₂) ₂ OH	3:1 (56f:57f)	73 ^a
50a	55g	Me	(CH ₂) ₄ OH	2:1 (56g:57g)	80 ^a
50c	55h	Pr	(CH ₂) ₃ OH	2:1 (56h:57h)	79 ^a
50d	55e	CH ₂ OH	(CH ₂) ₂ CN	1:0 (56i:57i)	80 ^a
50d	55i	CH ₂ OH	(CH ₂) ₃ CN	1:0 (56j:57j)	83
50d	55h	CH ₂ OH	(CH ₂) ₃ OH	2:1 (56k:57k)	75 ^a
50d	55g	CH ₂ OH	(CH ₂) ₄ OH	2:1 (56l:57l)	79 ^a
50d	55j	CH ₂ OH	Bu	5:2 (56m:57m)	82
50d	55b	CH ₂ OH	Ph	1:0 (56n:57n)	72

^aCF₃CH₂OH как растворитель.

Схема 2.4.4.35 – Кобальт-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение алкинов к 1,3,5-циклогептатриенам

Структура бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **56,57a-n** была надежно установлена с привлечением спектральных методов анализа ЯМР и масс-спектрометрии. Например, в корреляционном спектре COSY преобладающего региоизомера **56a** присутствует кросс-пик между протонами HC(6) и HC(7) углеродных атомов, что указывает на расположение гексильного заместителя у C(8) углеродного атома. У минорного региоизомера **57a** соответствующий кросс-пик отсутствует.

Мы полагаем, что циклоприсоединение алкинов к 1-замещенным ЦГТ под действием соединений кобальта проходит по описанному М. Ашаром с соавторами механизму [59].

Мы обнаружили, что региоселективность реакции зависит от структуры исходного алкина (схема 2.4.4.35). Например, в реакции ЦГТ **50a** с октином-1 **55a** преобладающим циклоаддуктом является региоизомер **56a**. При этом в реакции циклоприсоединения фенилацетилена **55b** региоселективность меняется в сторону преобладания второго изомера **57b**. Вероятно, это связано со стерическим фактором, обусловленным влиянием объемного фенильного заместителя в исходном алкине **55b**. В результате в условиях реакции фенильная группа в большей степени ориентируется по направлению противоположному положению заместителя при C₁-атоме молекулы ЦГТ, что является стерически выгодным и приводит к превалирующему образованию второго региоизомера **57b** [207].

Таким образом, нами разработаны эффективные кобальт- и титан-содержащие каталитические системы, с использованием которых впервые осуществлены реакции [6π+2π]-циклоприсоединения алкинов к 1-замещенным ЦГТ с получением ранее неописанных N-, O-, Si-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с высокими выходами (72-88%). Полученные функционально-замещенные мостиковые карбоциклы перспективны в качестве ключевых прекурсоров в синтезе важных лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

2.5 Каталитическое циклоприсоединение *N*-замещенных азепинов в синтезе новых мостиковых гетероциклов

В мировой литературе опубликовано достаточное количество работ по металл-промотируемым и металл-катализируемым реакциям циклосодимеризации ЦГТ и его производных с непредельными соединениями различной структуры [12, 16, 120, 124, 158]. При этом крайне немногочисленны сведения о возможности проведения подобных превращений с участием семичленных гетероцикло-2,4,6-триенов, например, *N*-карбоэтоксiazепина и *N*-карбофеноксiazепина, приводящих к получению ранее неописанных азабициклононатриенов. В литературе представлены отдельные публикации, касающиеся реакций циклосодимеризации *N*-карбометоксiazепина с алкенами, диенами и алкинами, промотируемых ионами рутения [148], железа [148, 209] и хрома [10, 14, 18, 35, 49]. В то же время каталитические варианты данных превращений представлены единственным примером Cr(0)-катализируемого циклоприсоединения этилакрилата к *N*-карбоэтоксiazепину [18]. Сведения о реакциях каталитического циклоприсоединения с участием *N*-карбофеноксiazепина в литературе полностью отсутствуют.

Важно отметить, что указанное направление исследований по синтезу новых 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов на основе каталитического циклоприсоединения *N*-карбоэтокси(феноксiazепинов характеризуется высокой актуальностью. Так, например, 9-азабицикло[4.2.1]нонановый остов является структурным ядром таких важных алкалоидов, как анатоксин-а и его синтетические аналоги, обладающие высоким сродством к нейрональному никотиновому ацетилхолиновому рецептору и используемых в медицинских целях для исследования заболеваний, характеризующихся низким уровнем ацетилхолина [125-133, 210, 211]. Также к ценным алкалоидам, содержащим 9-азабицикло[4.2.1]нонановое ядро относятся пиннамин [134, 135], бис-гомозепабатидин [136, 137], которые являются структурными гомологами сильнодействующего анальгетика эпабатидина (рисунок 2.5.15).

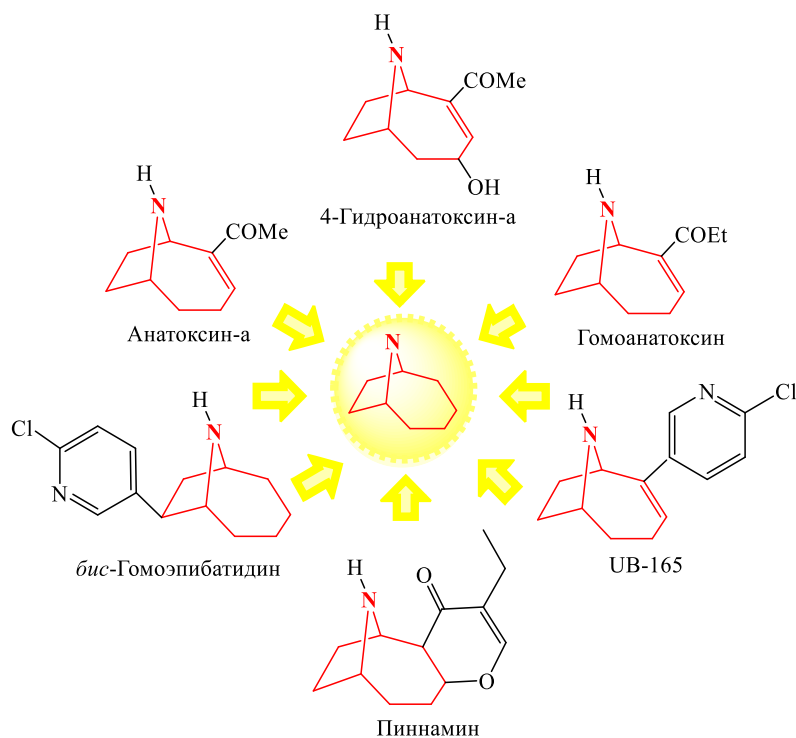
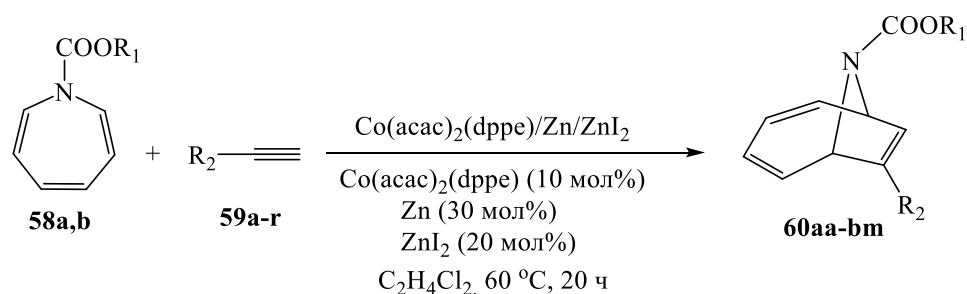


Рисунок 2.5.15 – Некоторые биологически активные азациклы, содержащие 9-азабицикло[4.2.1]нонановый остов

Указанные соединения с 9-азабицикло[4.2.1]нонановым скелетом обладают широким спектром фармакологических свойств, в частности, представляют интерес в качестве потенциальных лекарственных средств для лечения таких психических заболеваний, как депрессия, шизофрения, болезни Паркинсона и Альцгеймера. По этой причине интерес к разработке эффективных, альтернативных синтетических методов направленного конструирования практически важных 9-азабицикло[4.2.1]нонанов, растет с каждым годом [212-216].

2.5.1 Направленный синтез 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов на основе кобальт(I)-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов и 1,3-диенов к *N*-карбоэтоксифеноксизепинам

С целью разработки эффективных методов синтеза новых азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов мы впервые исследовали каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных алкинов к *N*-карбоэтоксизепину и *N*-карбофеноксизепину [212]. В качестве катализатора была использована разработанная ранее система на основе $\text{Co}(\text{acac})_2$, проявившая высокую эффективность в реакциях циклодимеризации С-1(7) замещенных ЦГТ. Обнаружено, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение *O*-, *N*-, *Hal*-, *S*-содержащих терминальных алкинов **59a-r** к *N*-карбоэтоксизепину **58a** и *N*-карбофеноксизепину **58b**, под действием трехкомпонентной каталитической системы – $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных условиях (10 мол% $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$, 30 мол% Zn , 20 мол% ZnI_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 20 ч, 60 °С) проходит с образованием замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-bm** с выходами 75-96% в виде двух *N*-(CO)OR₁ ротамеров, возникающих в результате ограниченного вращения заместителя вокруг С-N связи [18] (схема 2.5.1.36). Во всех опытах соотношение стереоизомеров составляет 1:1 и не зависит от природы исходного азепина и алкина [212].



Азепин	Алкин	R ₁	R ₂	Аддукт	Выход (%)
58a	59a	Et	Hex	60aa	93
58a	59b	Et	(CH ₂) ₂ OH ^a	60ab	85
58a	59c	Et	(CH ₂) ₃ OH	60ac	90
58a	59d	Et	(CH ₂) ₂ CN ^a	60ad	89
58a	59e	Et	(CH ₂) ₃ Br	60ae	93

58a	59f	Et	(CH ₂) ₃ St-Bu	60af	92
58a	59g	Et	(CH ₂) ₂ COOEt	60ag	95
58a	59h	Et	(CH ₂) ₃ COOMe	60ah	89
58a	59i	Et	CH(CH ₂) ₄	60ai	85
58a	59j	Et	2-phthalimidoethyl ^a	60aj	86
58a	59k	Et	4-BrC ₆ H ₄	60ak	92
58a	59l	Et	4-FC ₆ H ₄	60al	96
58a	59m	Et	1-naphthyl	60am	75
58a	59n	Et	9-phenanthrenyl	60an	88
58b	59o	Ph	Bu	60bo	94
58b	59a	Ph	Hex	60ba	92
58b	59b	Ph	(CH ₂) ₂ OH ^a	60bb	80
58b	59c	Ph	(CH ₂) ₃ OH	60bc	84
58b	59d	Ph	(CH ₂) ₂ CN ^a	60bd	79
58b	59p	Ph	(CH ₂) ₃ CN	60bp	90
58b	59e	Ph	(CH ₂) ₃ Br	60be	85
58b	59g	Ph	(CH ₂) ₂ COOEt	60bg	91
58b	59h	Ph	(CH ₂) ₃ COOMe	60bh	95
58b	59i	Ph	CH(CH ₂) ₄	60bi	86
58b	59q	Ph	CH(CH ₂) ₅	60bq	89
58b	59j	Ph	2-phthalimidoethyl ^a	60bj	88
58b	59r	Ph	2-phthalimidobutyl	60br	93
58b	59k	Ph	4-BrC ₆ H ₄	60bk	76
58b	59l	Ph	4-FC ₆ H ₄	60bl	82
58b	59m	Ph	1-naphthyl	60bm	75

^a-CF₃CH₂OH как растворитель.

Схема 2.5.1.36 – Кобальт(І)-катализируемое [6+2] циклоприсоединение алкинов к *N*-карбозтоксиязепину и *N*-карбофеноксиязепину

Как показывают полученные нами результаты, данная реакция имеет общий характер и одинаково успешно проходит с алкинами, содержащими функциональные группы разной химической природы, например, спиртовые, сложноэфирные, сульфидные, нитрильные, фталимидные, нафталиновые, фенантроновые, *p*-галогенфенильные, циклоалкановые, алкильные и фенильные.

Структура полученных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-bm** надежно доказана методами одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Из числа синтезированных циклоаддуктов *p*-фторфенилзамещенные 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **60al** и **60bl**

являются кристаллическими веществами, поэтому нам удалось вырастить кристаллы данных азабициклов и провести рентгеноструктурное исследование, которое однозначно доказывает их структуру [212] (рисунки 2.5.1.16 и 2.5.1.17).

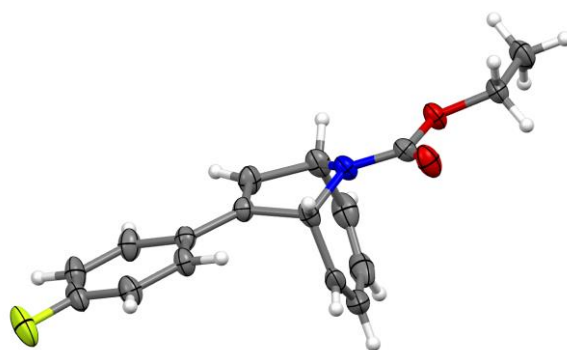


Рисунок 2.5.1.16 – Структура этил 7-(4-фторфенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилата **60aI** в кристалле (расположение эллипсоида с 50%-ой вероятностью)

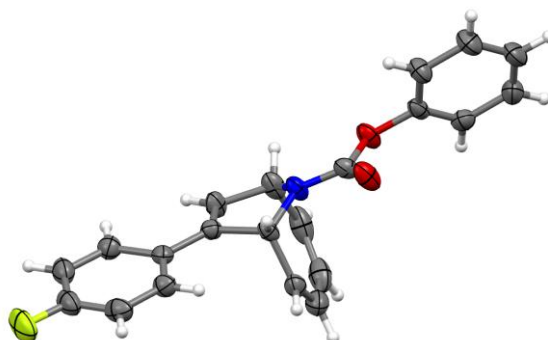
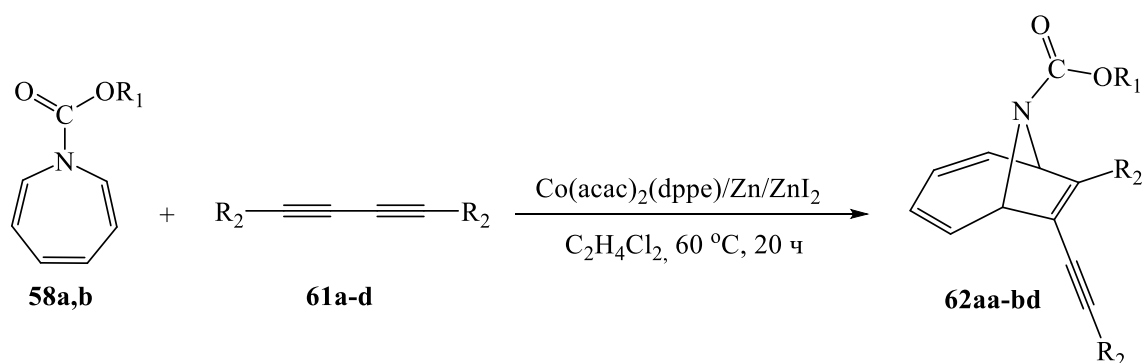


Рисунок 2.5.1.17 – Структура фенил 7-(4-фторфенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилата **60bI** в кристалле (расположение эллипсоида с 50%-ой вероятностью)

Опираясь на полученные результаты, в дальнейшем мы исследовали возможность проведения реакции каталитической циклодимеризации *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинов с 1,3-диинами в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppf})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ [213]. В качестве объектов исследования использовали симметричные сопряженные диины – алкил-, фенил-замещенные 1,3-диины, в том числе содержащие функциональные группы (спиртовые, сульфидные). Мы

установили, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,3-диенов **61a-d** к *N*-карбоэтоксиязепину **58a** и *N*-карбофеноксиязепину **58b** в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ [$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe}):\text{Zn}:\text{ZnI}_2 = 1:3:2$] проходит с образованием замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **62aa-bd** с выходами 74-92% в виде двух $\text{N}-(\text{CO})\text{OR}_1$ ротамеров. Во всех случаях соотношение конформационных изомеров составляет 1:1 и не зависит от природы исходного диена и азепина (схема 2.5.1.37).



Азепин	1,3-Диин	R ₁	R ₂	Аддукт	Выход (%)
58a	61a	Et	Bu	62aa	92
58a	61b	Et	Ph	62ab	85
58a	61c	Et	(CH ₂) ₄ OH ^a	62ac	76
58a	61d	Et	(CH ₂) ₄ <i>St</i> -Bu	62ad	79
58b	61a	Ph	Bu	62ba	89
58b	61c	Ph	(CH ₂) ₄ OH ^a	62bc	74
58b	61d	Ph	(CH ₂) ₄ <i>St</i> -Bu	62bd	80

^a-CF₃CH₂OH как растворитель.

Схема 2.5.1.37 – Кобальт(I)-катализируемое $[6+2]$ циклоприсоединение 1,3-диенов к *N*-карбоэтоксиязепину и *N*-карбофеноксиязепину

Таким образом, нами впервые разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза широкого спектра практически важных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов (74-96%) на основе $\text{Co}(\text{I})$ -катализируемого $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения функционально-замещенных терминальных алкинов и 1,3-диенов к *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинам. Синтезированные мостиковые гетероциклы представляют несомненный интерес для фармацевтической химии,

так как могут быть использованы в качестве ключевых прекурсоров в направленном поиске и конструировании новых лекарственных препаратов и других практически ценных соединений.

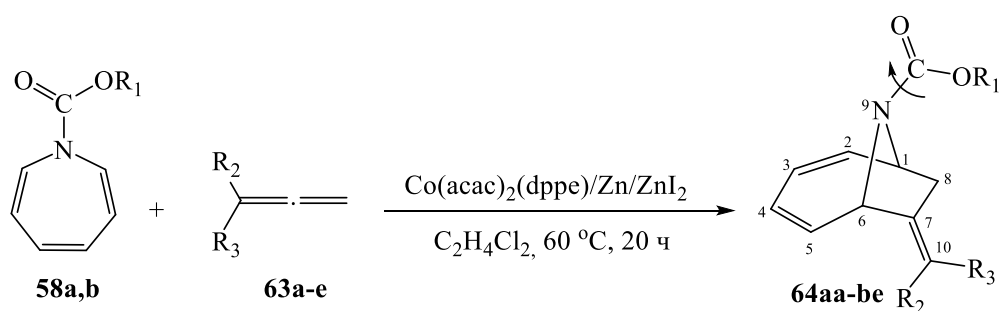
2.5.2 Кобальт(І)-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов к *N*-карбоэтоксиазепину и *N*-карбофеноксиазепину

Как уже было описано выше, 9-азабицикло[4.2.1]нонановое ядро является ключевым структурным элементом ряда практически важных алкалоидов и их синтетических производных (анатоксин-а [125-133, 210, 211], пиннамин [134, 135], бис-гомозепабатидин [136, 137], UB-165 [130-132]) (см. рисунок 2.5.15), которые известны как сильнодействующие агонисты никотиновых ацетилхолиновых рецепторов и используются в качестве эффективных препаратов сравнения для изучения холинергической передачи при исследовании заболеваний, характеризующихся низким уровнем синтеза ацетилхолина.

Ввиду высокой практической ценности 9-азабицикло[4.2.1]нонанов, являющихся перспективными и востребованными объектами исследований многих ученых-химиков и фармакологов, разработка препаративных методов их конструирования входит в число актуальных задач современного органического синтеза. С учетом вышеизложенного, а также с целью синтеза новых 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов мы впервые изучили каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов различной структуры к *N*-карбоэтоксиазепину и *N*-карбофеноксиазепину [214]. Важно отметить, что указанное исследование отличается высокой степенью новизны еще и потому, что в литературе полностью отсутствует информация по реакциям каталитической циклодимеризации *N*-карбофеноксиазепина.

Опираясь на полученные нами результаты по синтезу 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов Co(І)-катализируемым
циклоприсоединением алкинов к *N*-замещенным азепинам, мы апробировали

каталитическую систему $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в реакции азепинов с 1,2-диенами. В качестве объектов исследования были использованы терминальные и 1,1-дизамещенные 1,2-диены. Мы установили, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов **63a-e** к *N*-карбоэтоксиязепину **58a** и *N*-карбофеноксиязепину **58b** под действием каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных нами условиях (10 мол% $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$, 30 мол% Zn, 20 мол% ZnI_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 20 ч, 60 °C) проходит с образованием замещенных (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **64aa-be** с выходами 76-95% в виде двух *N*-(CO)OR₁ ротамеров, формирующихся в результате ограниченного вращения заместителя вокруг C-N связи [18] (схема 2.5.2.38). Соотношение конформационных стереоизомеров составляет 1:1 и не зависит от природы исходного азепина и 1,2-диена [214].



Азепин	1,2-Диен	R ₁	R ₂	R ₃	Аддукт	Выход (%)
58a	63a	Et	H	Hex	64aa	95
58a	63b	Et	H	Ph	64ab	88
58a	63c	Et	H	Bn	64ac	85
58a	63d	Et	H	(CH ₂) ₄ OH ^a	64ad	76
58a	63e	Et	CH ₃	Ph	64ae	78
58b	63a	Ph	H	Hex	64ba	92
58b	63c	Ph	H	Bn	64bc	83
58b	63d	Ph	H	(CH ₂) ₄ OH ^a	64bd	80
58b	63e	Ph	CH ₃	Ph	64be	77

^a-CF₃CH₂OH как растворитель.

Схема 2.5.2.38 – Кобальт(I)-катализируемое $[6+2]$ циклоприсоединение 1,2-диенов к *N*-карбоэтоксиязепину и *N*-карбофеноксиязепину

При этом для обоих ротамеров циклоаддуктов **64aa-ad,ba-bd** характерна *E*-конфигурация *экзо*-двойной связи C(7)-C(10), что подтверждается наличием кросс-пиков в спектре NOESY между *син*-ориентированным протоном HC(10) и

сигналом узлового протона HC(6) (рисунок 2.5.2.18). Подобные NOESY-эффекты наблюдаются для сигналов протонов *син*-ориентированной метильной группы при C(10) и сигнала узлового протона HC(6) в соединениях **64ae,be**, что доказывает *E*-конфигурацию *экзо*-двойной связи C(7)-C(10).

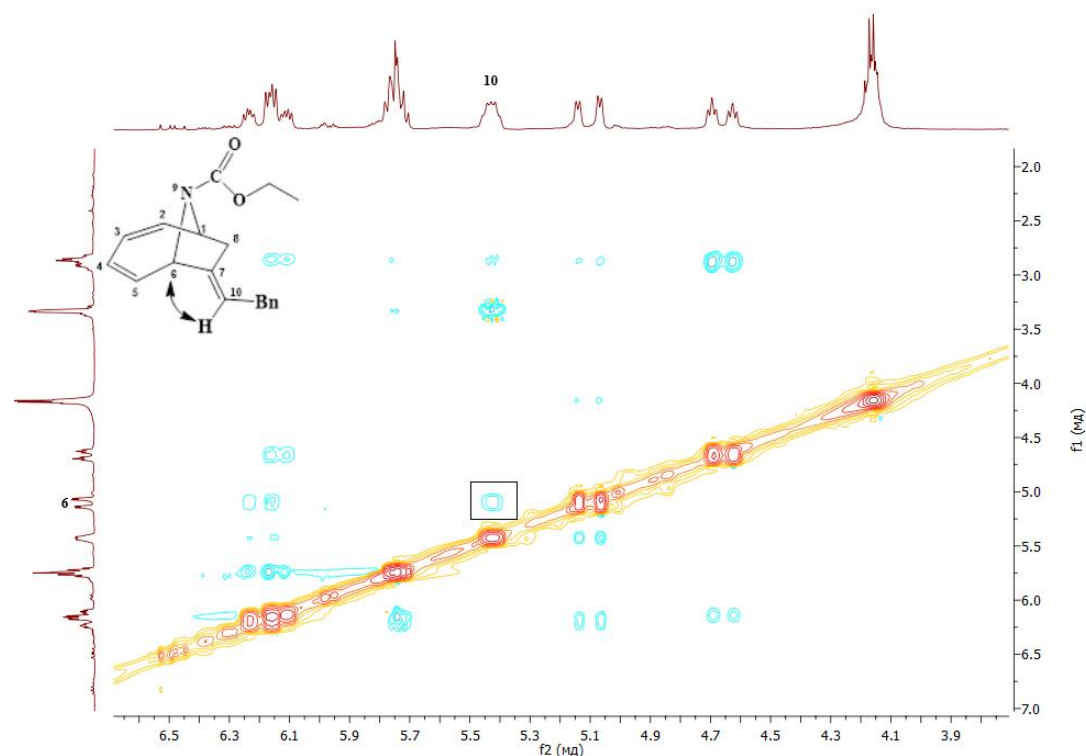


Рисунок 2.5.2.18 – Фрагмент спектра NOESY соединения **64ac**

В развитие проводимых исследований по синтезу ранее неописанных классов азакарбоциклических соединений в дальнейшем мы изучили циклодимеризацию *N*-карбоэтоксиязефина и *N*-карбоэтоксиязефина с циклическим 1,2-диеном - 1,2-циклононадиеном [214]. Установили, что *N*-карбоэтокси(фенокси)азефины **58a,b** вступают в реакцию с 1,2-циклононадиеном в разработанных условиях (10 мол% $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})$, 30 мол% Zn , 20 мол% ZnI_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 20 ч, 60 °C) с получением 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов **65a,b** (схема 2.5.2.39). Аналогично (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенам циклоаддукты **65a,b** образуются в виде двух *N*-(CO)OR ротамеров в соотношении 1:1.

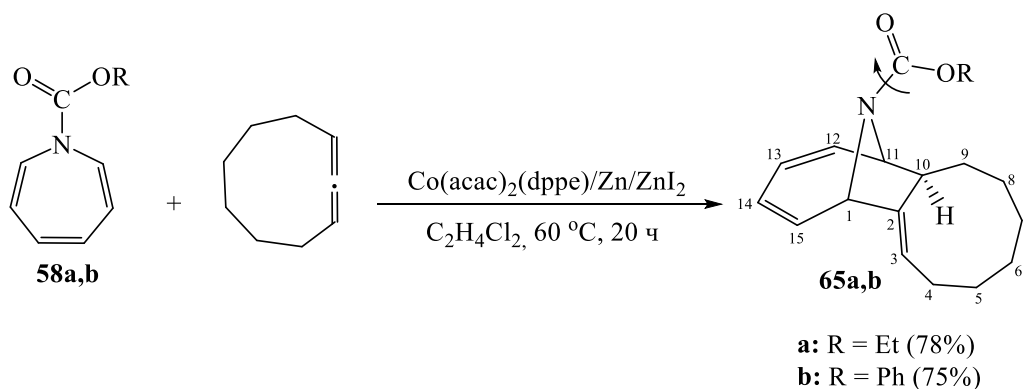


Схема 2.5.2.39 – Кобальт(I)-катализируемое [6+2] циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к *N*-карбоэтоксиязепину и *N*-карбофеноксиязепину

Структура циклоаддуктов **65a,b** доказана на основе анализа одномерной (^1H , ^{13}C) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) спектроскопии ЯМР. *Транс*-ориентация протона HC(10) подтверждается отсутствием кросс-пика между HC(11) и HC(10) в корреляционном спектре COSY, вследствие чего сигнал протона HC(11) представлен в виде дублета ($J = 5.4\text{ Hz}$). Поэтому аннелированный цикл при C(10) имеет *экзо*-ориентацию относительно мостиковой части молекулы (рисунок 2.5.2.19).

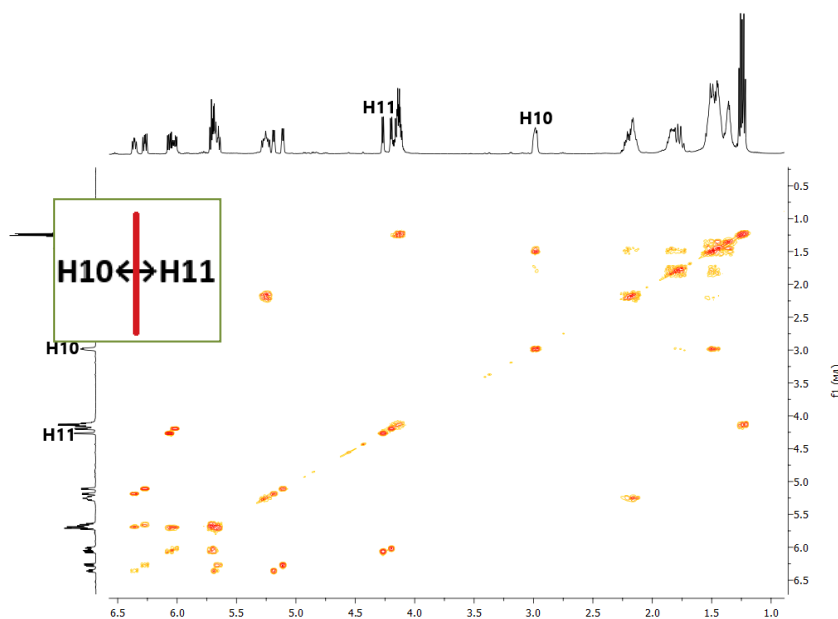


Рисунок 2.5.2.19 – Спектр COSY соединения **65a**

Дополнительным подтверждением структуры соединений **65a,b** являются данные рентгеноструктурного анализа кристаллического циклоаддукта **65b** [214] (рисунок 2.5.2.20).

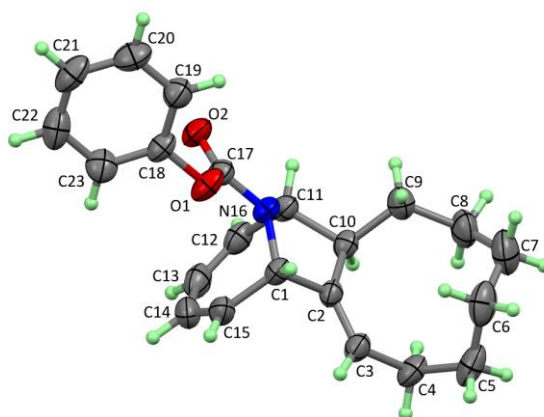


Рисунок 2.5.2.20 – Структура фенил 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен-16-карбоксилата **65b** в кристалле (расположение эллипсоида с 50%-ой вероятностью)

Таким образом, нами предложен эффективный метод синтеза ранее неописанных классов (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов, основанный на реакции [6 π +2 π] циклоприсоединения циклических и ациклических 1,2-диенов к *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинам в присутствии Co-содержащей каталитической системы.

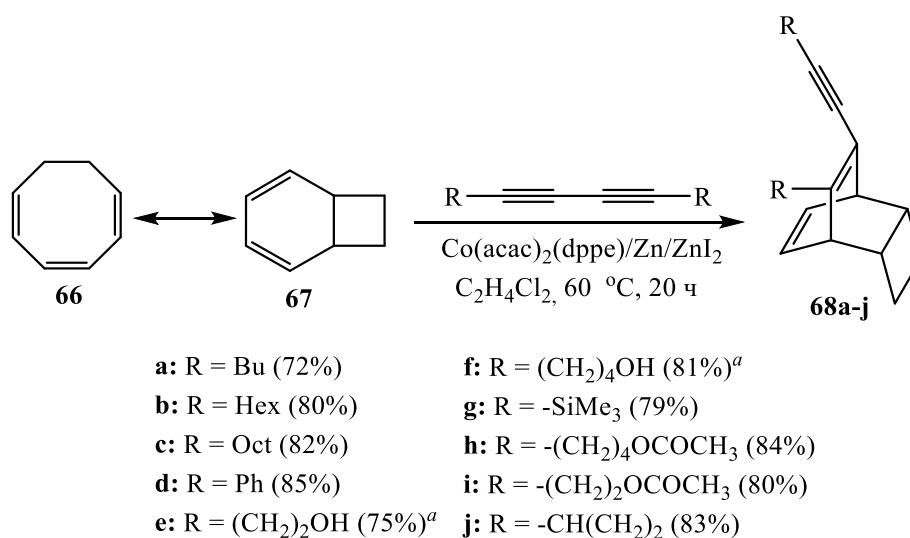
2.6 [4 π +2 π]-Циклоприсоединение 1,3,5-циклооктатриена к 1,3-диенам и α,ω -диенам под действием Co(acac)₂(dppe)/ZnI₂/Zn

С целью разработки эффективных методов получения новых классов непредельных полициклических структур, на следующем этапе диссертационного исследования мы изучили каталитическую циклосодимеризацию ЦОТ с алкадиенами, а именно, с дизамещенными 1,3-бутадиенами. Важно отметить, что к началу наших исследований в литературе было известно ограниченное число

публикаций, в которых представлены реакции циклоприсоединения с участием стехиометрических количеств малодоступных Cr- и Ru-содержащих комплексов ЦОТ [154, 156], а также каталитические превращения ЦОТ под действием соединений Co(II) [157].

В развитие указанных выше исследований по синтезу новых карбоциклических соединений на основе ЦОТ, мы впервые исследовали циклосодимеризацию последнего с алкадиинами различной структуры [217]. В качестве катализатора была использована трехкомпонентная система $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{ZnI}_2/\text{Zn}$, с успехом использованная нами в реакциях циклоприсоединения алкинов и 1,2-диенов к замещенным ЦГТ и азепинам.

Первоначально, в качестве объектов исследования мы выбрали симметричные сопряженные диены – алкил-, фенил-замещенные 1,3-бутадиины, в том числе содержащие функциональные группы (спиртовые, эфирные) и триметилсилильный заместитель. Известно, что ЦОТ **66** находится в таутомерном равновесии с бицикло[4.2.0]окта-2,4-диеном **67** [218]. В ходе проведенных исследований обнаружено, что в разработанных условиях (диин:ЦОТ:Co(acac)₂(dppe):Zn:ZnI₂ = 1:1:0.10:0.30:0.20, C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60°C) в реакцию содимеризации с 1,3-бутадиинами вступает валентный таутомер ЦОТ бицикло[4.2.0]окта-2,4-диен **67** с образованием [4π+2π]-циклоаддуктов - трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов **68a-d,g-j** 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 существенное влияние оказывает природа растворителя. В среде дихлорэтана реакция не проходит, а при использовании в качестве растворителя трифторэтанола образуются циклоаддукты **68e,f** с высокими выходами (75% и 81%) [217] (схема 2.6.40).



^a- CF₃CH₂OH как растворитель

Схема 2.6.40 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение 1,3-бутадиенов к ЦОТ

Структура соединений **68a-j** подтверждается данными одно- (¹H, ¹³C) и двумерных (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. *Анти*-ориентация циклобутанового кольца относительно замещенной мостиковой части молекулы однозначно доказана наличием кросс-пиков в эксперименте ¹H-¹H NOESY. Например, в спектре NOESY аддукта **68d** присутствуют кросс-пики между *син*-ориентированными протонами δH₂C(3), δH₂C(4) и сигналами протонов двойной связи δHC(9), δHC(10), а также кросс-пики между *орто*-протонами δHC(12), δHC(16) фенильного заместителя и протоном δHC(2) (рисунок 2.6.21).

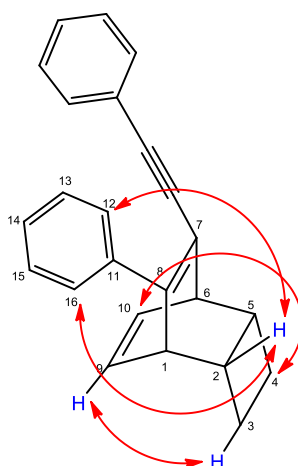


Рисунок 2.6.21 – Ключевые NOESY корреляции (↔) в соединении **68d**

С целью расширения области приложения разработанной нами реакции ЦОТ с 1,3-диинами, а также распространения данного метода конструирования трициклодекадиенов на α,ω -диацетилены мы изучили циклосодимеризацию ЦОТ с α,ω -диинами различной структуры с участием Со-содержащей каталитической системы [217]. Установили, что в разработанных условиях (диин:ЦОТ:Co(acac)₂(dppe):Zn:ZnI₂ = 1:1:0.10:0.30:0.20, C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60°C) ЦОТ не вступает в реакцию с α,ω -диинами **69c-f**. Однако, с диинами **69a,b**, в которых одна тройная связь защищена триметилсилильной группой, реакция проходит достаточно успешно. Обнаружено, что в результате реакции циклоприсоединения ЦОТ с триметил(алкадиинил)силанами **69a,b** под действием каталитической системы Co(acac)₂/dppe/Zn/ZnI₂ в дихлорэтано за 20 часов при 60°C наблюдается образование [4 π +2 π]-циклоаддуктов **70a,b** (с участием бицикло[4.2.0]окта-2,4-диена **67**) и [6 π +2 π]-циклоаддуктов **71a,b** (с участием ЦОТ **66**) в соотношении 8:1 соответственно (схема 2.6.41).

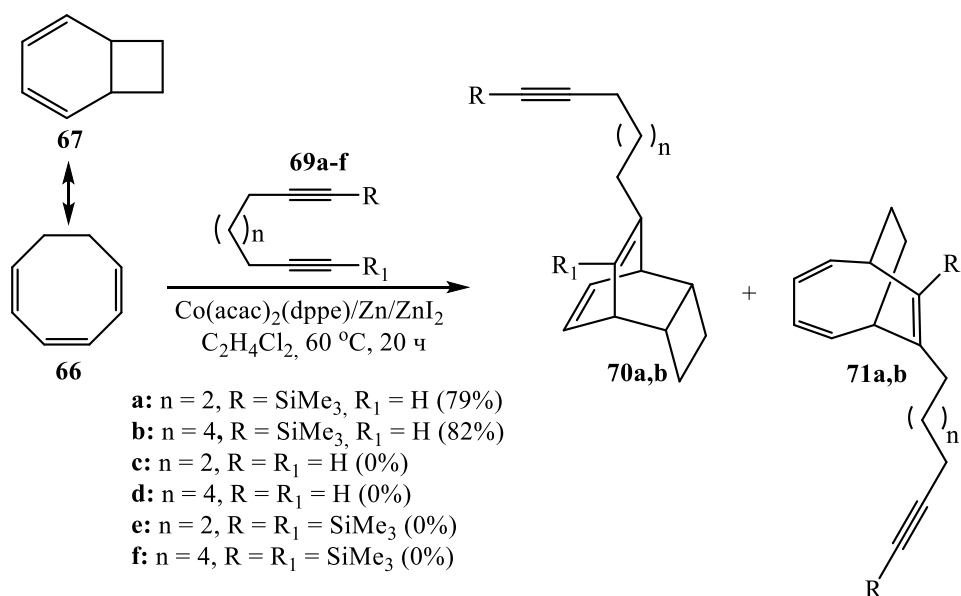


Схема 2.6.41 – Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение α,ω -диенов к ЦОТ

К сожалению, все наши попытки вовлечь вторую ацетиленовую группу в исходных 1,3- и α,ω -диинах в реакцию с ЦОТ были безуспешны. Вероятно, в условиях циклосодимеризации образующиеся циклоаддукты (**68a-j**) и (**70a,b**)

дают прочные комплексы с центральным атомом катализатора за счет участия в координационной сфере последнего одновременно ацетиленовой группы и двойных связей в бициклооктадиеновом фрагменте, что и приводит к дезактивации катализатора [217].

Согласно литературным данным [157], реакция $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов к ЦОТ может проходить по следующему механизму. На первом этапе в результате восстановления $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ с помощью цинка образуется катионный комплекс $[\text{Co(I)L}_2]^+$ (роль ZnI_2 заключается в ускорении данного процесса). Координация бицикло[4.2.0]окта-2,4-диена **67** с $[\text{Co(I)L}_2]^+$ приводит к формированию комплекса **I**. Окислительное циклометаллирование **I** с последующей координацией алкина образует кобальтокарбоцикл **II**. Дальнейшее внедрение алкина по связи Co-C формирует кобальтокарбобипцикл **III**. Затем восстановительное элиминирование кобальта приводит к образованию целевого аддукта **68** и регенерации активного комплекса $[\text{Co(I)L}_2]^+$ (схема 2.6.42).

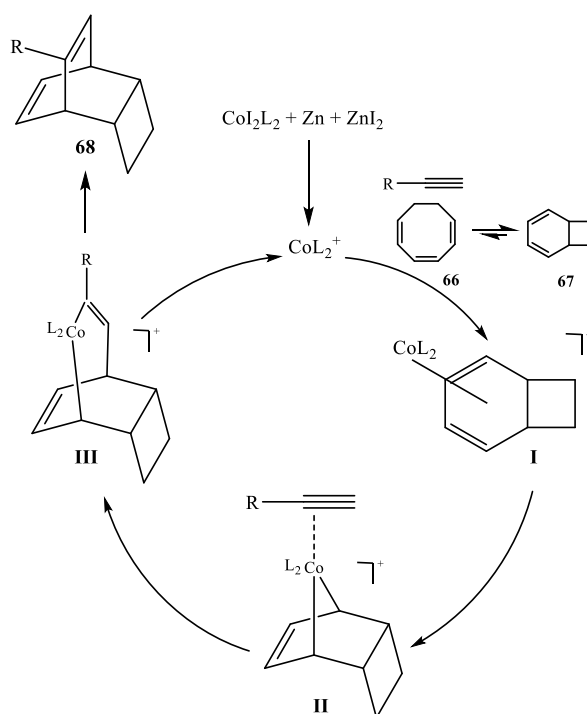


Схема 2.6.42 – Предполагаемый механизм кобальт(I)-катализируемого $[4\pi+2\pi]$ циклоприсоединения алкинов к ЦОТ

Таким образом, нами впервые обнаружено, что $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение замещенных 1,3-бутадиенов и α,ω -диенов различной структуры к ЦОТ в присутствии трехкомпонентной каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ проходит с образованием ранее неописанных мостиковых карбоциклов - трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов с высокими выходами (72-85%).

2.7 Реакции циклоприсоединения 1,3,5,7-циклооктатетраена в синтезе мостиковых карбоциклических соединений

Реакции циклоприсоединения с участием циклических полиенов (1,3,5-циклогептатриенов, 1,3,5-циклооктатриенов и 1,3,5,7-циклооктатетраенов) в присутствии комплексов переходных металлов находят широкое применение в синтезе средних карбоциклов, полициклических и каркасных соединений [120, 158]. Разработанные нами каталитические реакции и новые каталитические системы открывают доступ к ранее труднодоступным мостиковым би-, три- и полициклическим углеводородам на основе ЦГТ и его производных. В развитие проводимых исследований по конструированию мостиковых циклических систем на основе циклосодимеризации циклических полиенов с неопредельными соединениями различной структуры, а также с целью разработки эффективных препаративных методов синтеза новых классов бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов мы обратили свое внимание на ЦОТТ. Согласно литературным данным (глава 1) к моменту начала наших исследований была известна всего лишь одна работа по Со-катализируемому $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединению алкинов к ЦОТТ [157]. С целью восполнения указанного пробела, нами в рамках диссертационной работы была запланирована программа исследований по изучению реакций каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с 1,2-диенами и алкинами, в том числе содержащими функциональные группы, а также по разработке высокоэффективных и селективно действующих катализаторов для осуществления этих реакций.

2.7.1 Синтез бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов кобальт(І)-катализируемым циклоприсоединением алкинов и 1,3-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену

Реализацию запланированных исследований начали с изучения каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами. Необходимо отметить, что $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукты ЦОТТ с алкинами - бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены, представляют высокую перспективность в области развития химии каркасных углеводородов. Согласно литературным данным [165, 219-225], бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены подвергаются скелетной перегруппировке под действием различных электрофильных реагентов с образованием практически значимых бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов, а также выступают в качестве ключевых прекурсоров в синтезе труднодоступных замещенных бульваленов.

Таким образом, для успешного осуществления указанных выше направленных трансформаций бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в новые классы важных биоактивных соединений, а также ранее труднодоступных каркасных карбоциклов, необходима разработка высокоэффективных методов конструирования исходных бицикло[4.2.2]декатетраенов.

Первые публикации по изучению $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов к ЦОТТ появились более 50 лет назад, но, несмотря на это, указанная реакция исследована на примере ограниченного числа простейших исходных мономеров. Так, в мировой литературе (глава 1) известны примеры фотохимического $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения простейших ацетиленов к ЦОТТ координированному с $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [46] или $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [156], а также реакции под действием стехиометрических количеств Мо-содержащих комплексов [45].

Важно подчеркнуть, что к моменту начала диссертационного исследования практически отсутствовали сведения, касающиеся каталитической циклосодимеризации ЦОТТ с алкинами, за исключением единственной публикации М. Ашара [157]. Однако, используемый авторами [157] катализатор - диiodо(бис-(дифенилфосфино)этан)кобальт (II) достаточно дорогостоящий и к тому же получен на основе весьма гигроскопичного иодида кобальта(II) (см. главу

1, схему 1.7.113). Поэтому с целью создания эффективной и одновременно доступной каталитической системы мы изучили активность некоторых солей кобальта на примере модельной реакции циклоприсоединения фенилацетилена к ЦОТТ, а также рассмотрели различные вариации лигандов-активаторов и восстановителей [226] (схема 2.7.1.43, таблица 2.7.1.6).

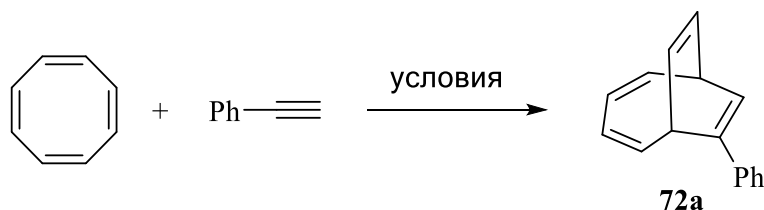


Схема 2.7.1.43 – Реакция $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения фенилацетилена к ЦОТТ

Таблица 2.7.1.6 – Изучение влияния природы и структуры компонентов каталитической системы в реакции циклодимеризации ЦОТТ с фенилацетиленом

Катализатор	Лиганд	Кислота Льюиса	Восстановитель	Выход 72a (%)
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	PPh ₃	ZnI ₂	Zn	-
Co(acac) ₂	P(OPr ^t) ₃	ZnI ₂	Zn	-
Co(OAc) ₂	dppe	ZnI ₂	Zn	70
CoBr ₂	P(OPr ^t) 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	-

Эксперименты показали, что наряду с иодидом кобальта (II) в качестве катализатора могут быть использованы ацетилацетонаты кобальта (II) и (III), а также ацетат кобальта (II). Например, в реакции катализируемой системой на основе ацетилацетоната кобальта (II) выход 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **72a** составил ~75% [226].

Немаловажным является то, что стоимость ацетилацетоната кобальта (II) на два порядка ниже по сравнению со стоимостью иодида кобальта (II), поэтому использование ацетилацетоната кобальта (II) является наиболее предпочтительным [227]. К тому же ацетилацетонат кобальта (II), находящийся на воздухе в течении 1 недели, сохраняет каталитическую активность. Напротив, в аналогичных условиях иодид кобальта (II) полностью обводняется и теряет свои каталитические свойства.

Замена восстановителя Zn на In или Mg практически не влияет на выход бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **72a** (таблица 2.7.1.6). Установлено, что в данной реакции наряду с 1,2-дихлорэтаном могут быть использованы ароматические (бензол, толуол) или алифатические растворители (гексан, гептан, октан).

На следующем этапе исследований мы осуществили [6π+2π] циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ под действием разработанной каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ (условия реакции: алкин:ЦОТТ: $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$:Zn:ZnI₂ = 1:1.2:0.1:0.3:0.2, C₂H₄Cl₂, 20 ч, 60 °C) с получением замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **72a-j** с высокими выходами 68-85% [226] (схема 2.7.1.44).

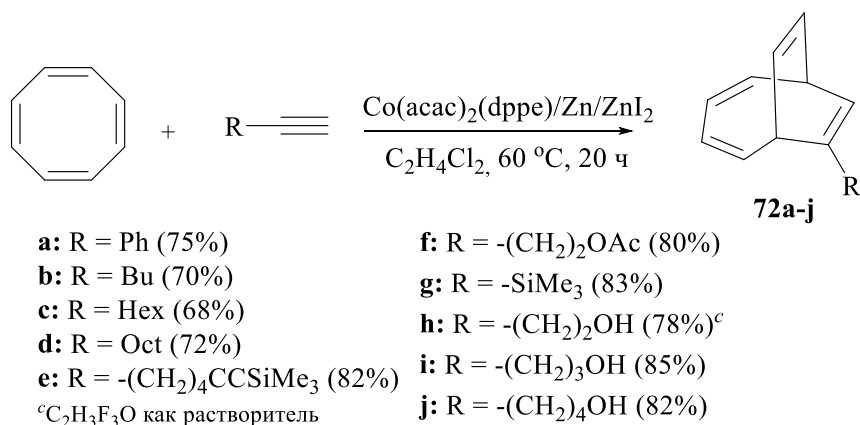
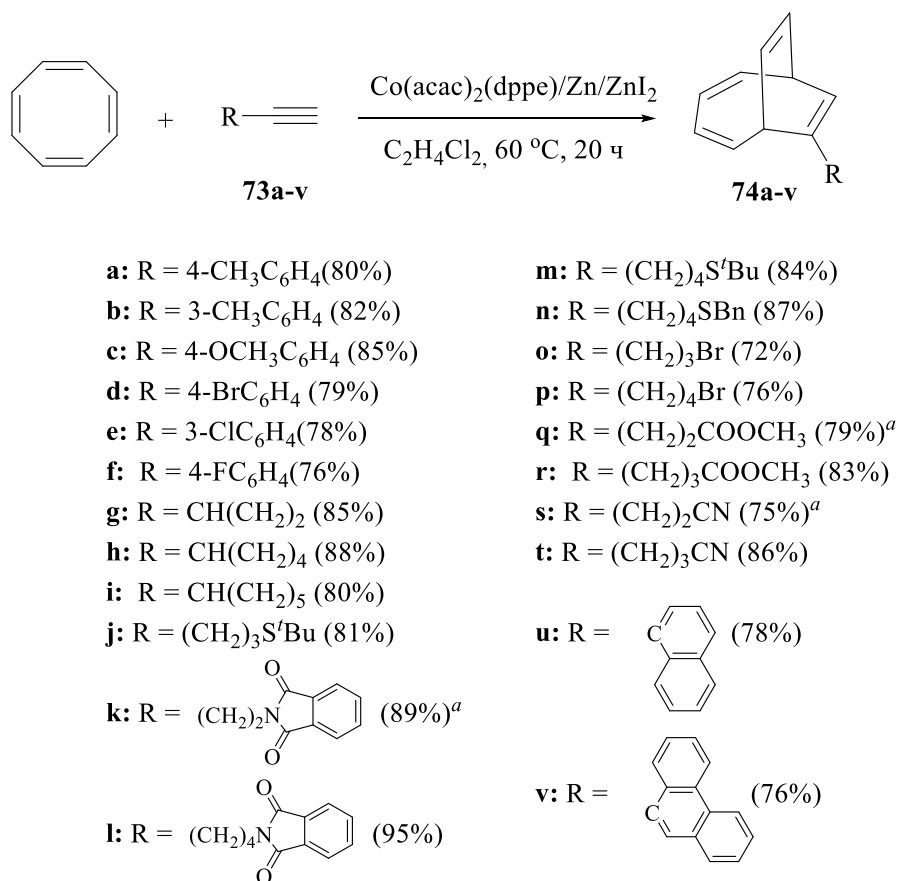


Схема 2.7.1.44 – Co(I)-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к ЦОТТ

С целью вовлечения в исследуемую реакцию мономеров с разноплановой гетероатомной функцией, мы изучили циклодимеризацию ЦОТТ с функционально-замещенными алкинами и 1,3-диинами, содержащими такие гетероатомы, как N-, O-, Si-, S-, Hal-, а также циклоалкановые и конденсированные ароматические группы [228].

Установили, что в результате взаимодействия ЦОТТ с широким спектром функционально-замещенных алкинов **73a-v** под действием комплексного катализатора – $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных условиях (алкин:ЦОТТ: $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$:Zn: ZnI_2 = 1:1.2:0.1:0.3:0.2, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 20 ч, 60 °C) образуются $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддукты - замещенные бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены **74a-v** с выходами 72-95% (схема 2.7.1.45).



^aC₂H₃F₃O как растворитель

Схема 2.7.1.45 – Co(I)-Катализируемая циклодимеризация ЦОТТ с функционально-замещенными алкинами

Обнаружено, что аналогичным образом проходит реакция [6π+2π]-циклоприсоединения алкиндиола, 1,4-бутиндиола к ЦОТТ с образованием дизамещенного бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **75** (с выходом 79%) [228] (схема 2.7.1.46).

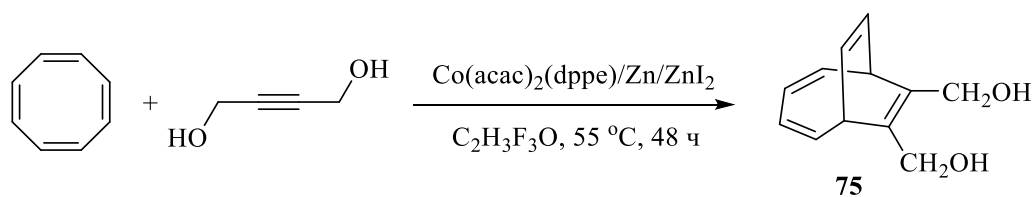


Схема 2.7.1.46 – Co(I)-Катализируемое [6π+2π]-циклоприсоединение 1,4-бутиндиола к ЦОТТ

На следующем этапе исследований мы задались вопросом выяснения возможности осуществления реакции циклодимеризации ЦОТТ с сопряженными диалкинами. С этой целью мы впервые исследовали циклоприсоединение симметричных 1,3-диенов к ЦОТТ [228]. В качестве диалкинов использовали 1,3-бутадиены, содержащие в структуре различные функциональные группы: алкильные, арильные, гидроксильные, триметилсилильные и алкилсульфидные. Установлено, что в результате взаимодействия ЦОТТ с 1,3-бутадиенами в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ в разработанных ранее условиях (1,3-диен:ЦОТТ: $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$: Zn : ZnI_2 = 1:1.2:0.1:0.3:0.2, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 20 ч, 60 °С) образуются $[6\pi+2\pi]$ -аддукты - бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены **76a-g** с высокими выходами (73-82%) (схема 2.7.1.47):

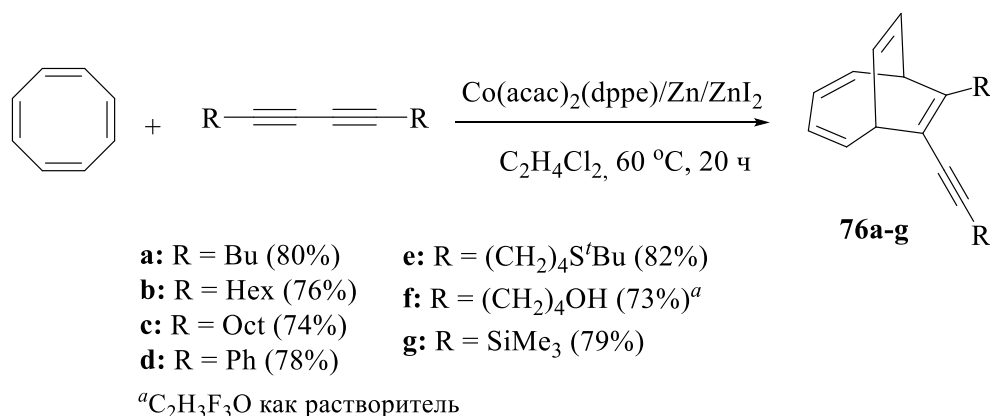


Схема 2.7.1.47 – Co(I)-Катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,3-диенов к ЦОТТ

Согласно литературным сведениям [157] и полученным нами экспериментальным данным, циклодимеризация ЦОТТ с алкинами и 1,3-диенами, предположительно, проходит по следующему механизму. На первой стадии в результате восстановления $\text{Co}(\text{II})$ с помощью цинка возникает катионный комплекс $[\text{Co}(\text{I})\text{L}_2]^+$. Одновременно роль ZnI_2 заключается в ускорении процесса восстановления. Дальнейшая координация ЦОТТ с $[\text{Co}(\text{I})\text{L}_2]^+$ приводит к образованию комплекса $[\eta^6\text{-(ЦОТТ)Co}(\text{I})\text{L}_2]^+$ **I**. Окислительное

циклометаллирование **I** с последующей координацией алкина формирует кобальтокарбоцикл **II**. Внедрение алкина по связи Co-C приводит к кобальтокарбобициклу **III**. В результате дальнейшего восстановительного элиминирования ионов кобальта образуется целевой $[6\pi+2\pi]$ -аддукт **IV** и регенерируется активный катионный комплекс $[\text{Co(I)L}_2]^+$ (схема 2.7.1.48).

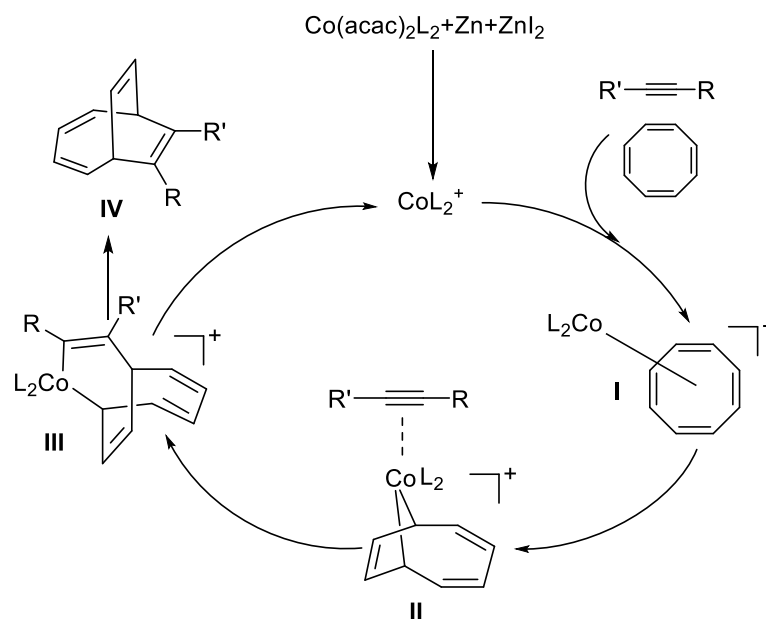


Схема 2.7.1.48 – Предположительный механизм кобальт-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов к ЦОТТ

В результате проведенных нами исследований разработана эффективная и селективно действующая трехкомпонентная каталитическая система $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$, которая позволяет осуществлять реакции $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алкинов и 1,3-бутадинов к ЦОТТ с образованием широкой серии новых гетерофункциональных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с высокими выходами (68-95%). Полученные результаты значительно расширяют и обогащают арсенал методов синтеза функционально-замещенных карбоциклов, имеющих высокую значимость для решения востребованных современной химической наукой задач.

2.7.2 Катализируемое Co(I) [6 π +2 π] циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену

Мостиковые би- и полициклические углеводороды с реакционноспособными двойными связями используются в многочисленных химических трансформациях и поэтому представляют значительный интерес для современного органического синтеза. Например, 8-, 9-членные карбоциклы, в том числе бицикло[4.2.2]декади(три)ены, широко применяются в качестве ключевых синтонов при получении практически ценных природных и синтетических биологически активных соединений благодаря возможности осуществления на их основе скелетных перегруппировок и других химических превращений [120, 229, 230].

Продолжая исследования в области разработки эффективных методов синтеза практически важных бицикло[4.2.2]декади(три)енов на основе ЦОТТ, мы изучили реакции каталитической циклодимеризации последнего с 1,2-диенами [231, 232].

На первоначальном этапе исследований в качестве исходных мономеров были использованы терминальные аллены с различной природой заместителей (алифатические, ароматические), а также Br, O, S-содержащие. Установлено, что в результате [6 π +2 π] циклоприсоединения 1,2-гептадиена **77a** к ЦОТТ под действием каталитической системы Co(acac)₂(dppe) (10 мол%)/ Zn (30 мол%) / ZnI₂ (20 мол%) (1,2-дихлорэтан, 20 часов, 60°C) образуется 9-[(*E*)пентилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен **78a** с выходом 81% (схема 2.7.2.49).

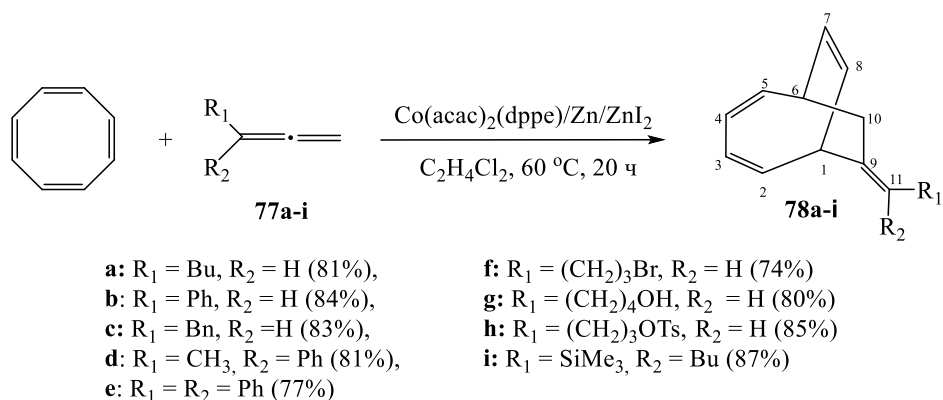


Схема 2.7.2.49 – Кобальт-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных 1,2-диенов к ЦОТТ

Дальнейшие эксперименты показали, что аналогичным образом, в реакцию циклосодимеризации с ЦОТТ вступают аллены, содержащие ароматические заместители (фенил- (**77b**), бензил- (**77c**), 1-метил-1-фенил- (**77d**), 1,1-дифенилаллены (**77e**)), а также функционально-замещенные аллены с атомами Si, O, S и Br [231, 232] (схема 2.7.2.49).

Структура бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов **78a-i** доказана на основании анализа данных одно- (^1H , ^{13}C) и двумерных (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) спектров ЯМР. Например, в гомоядерном корреляционном эксперименте COSY аддукта **78a** присутствуют все кросс-пики сигналов вицинальных протонов, начиная с $\delta_{\text{HC}}(1) = 3.38$ м.д. до $\delta_{\text{HC}}(8) = 5.94$ м.д. В свою очередь, *E*-конфигурация *экзо*-двойной связи C(9)-C(11) в соединениях **78a-d,f-h** подтверждена наличием кросс-пигов в спектре NOESY между сигналами *син*-ориентированного протона $\delta_{\text{HC}}(11)$ и узлового протона $\delta_{\text{HC}}(1)$. *E*-Конфигурация *экзо*-метиленовой двойной связи в аддукте **78b** доказана наличием кросс-корреляционного взаимодействия между сигналами протона двойной связи $\delta_{\text{HC}}(11)$ (6.27 м.д.) и метинового протона $\delta_{\text{HC}}(1)$ (3.59 м.д.). При этом *орто*-расположенные протоны фенильной группы $\delta_{\text{H}_{\text{орто}}}$ (7.29 м.д.) коррелируют с *экзо*-ориентированным протоном $\delta_{\text{HC}}(10)$ (2.69 м.д.). Аналогичные NOESY-эффекты характерны для сигналов протонов *син*-ориентированной метильной группы $\delta_{\text{H}_3\text{C}}$ (1.94 м.д.) и узлового протона $\delta_{\text{HC}}(1)$ (3.71 м.д.) в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триене **78d**.

В спектре ЯМР ^{13}C циклоаддукта **78e** в области ароматических углеродов присутствует двойной набор сигналов, возникающих вследствие *син*- и *анти*-расположения фенильных групп относительно С(9)-С(11) двойной связи по отношению к узловому атому С(1). В то же время в спектре ЯМР ^1H сигналы ароматических протонов полностью перекрываются [231, 232].

Установлено, что в отсутствие $\text{Co}(\text{acac})_2$, а также при использовании катализаторов на основе других переходных металлов (ZrCl_4 , Cp_2ZrCl_2 , ZrOCl_2 , NiI_2 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, SmI_2) продукты реакции не образуются.

В дальнейшем мы обнаружили, что ЦОТТ взаимодействует с 1,2-циклононадиеном, в разработанных выше условиях, с образованием трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена **79** (65%) [231]. Наряду с целевым аддуктом **79** формируются *бис*-аддукты **80a,b** (не более 30%), которые образуются в результате $[4\pi+2\pi]$ циклоприсоединения второй молекулы 1,2-циклононадиена к моноаддукту **79**. Данные *бис*-аддукты были выделены в виде сложной изомерной смеси с молекулярной массой компонентов $[\text{M}]^+ = 349$, характеризующихся набором четырех сигналов близкой интенсивности в спектре ЯМР ^{13}C в области четвертичных углеродных атомов (141.16, 141.33, 141.71, 142.00), разделение которых является затруднительным (схема 2.7.2.50).

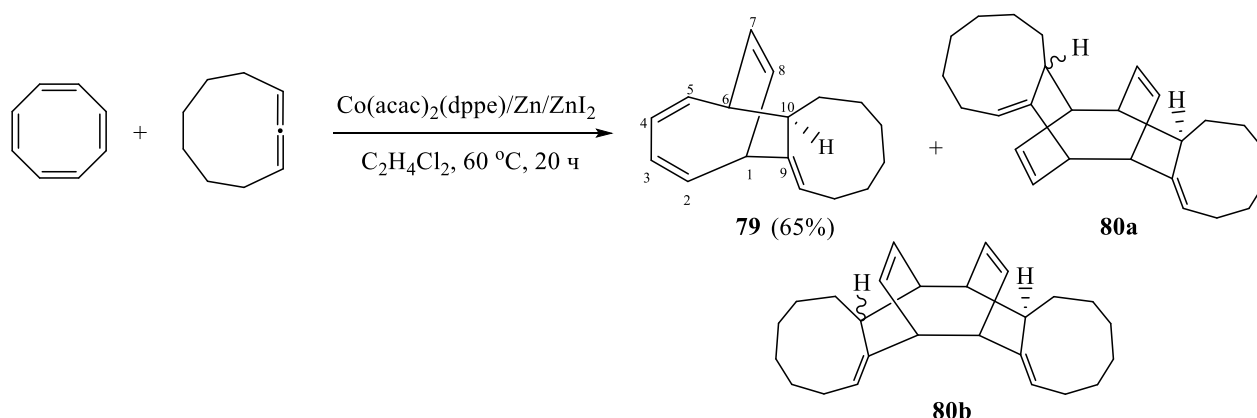


Схема 2.7.2.50 – Каталитическое циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к ЦОТТ

В спектрах ЯМР (^1H , ^{13}C) трициклического аддукта **79** присутствуют все сигналы характерные для диенового бициклического остова молекулы и

аннелированного девятичленного цикла. Большое значение константы спин-спинового взаимодействия метинового протона $\delta H(10) = 2.65$ м.д. ($^3J_{HC6,10} = 9$ Гц) доказывает его *транс*-ориентацию относительно $\delta H(6) = 3.04$ м.д. Таким образом, аннелированный цикл при С(10) *экзо*-ориентирован относительно этенового мостика С(7)-С(8) бициклического скелета молекулы.

Согласно литературным источникам [157], предположительно, реакция $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения алленов к ЦОТТ может проходить по следующему механизму. Первоначально при восстановлении Co(II) цинком формируется катионный комплекс $[Co(I)L_2]^+$. Роль ZnI_2 заключается в ускорении данного процесса. В результате координации ЦОТТ с катионом $[Co(I)L_2]^+$ образуется комплекс $[\eta^6-(ЦОТТ)Co(I)L_2]^+$ **I**. Окислительное циклометаллирование катионного комплекса **I** с последующей координацией аллена приводит к формированию кобальтокарбоцикла **II**. Внедрение аллена по связи Co-C образует кобальтокарбобицикл **III**. В результате дальнейшей стадии восстановительного элиминирования кобальта формируется целевой циклоаддукт **IV** и регенерируется активный комплекс $[Co(I)L_2]^+$ (схема 2.7.2.51).

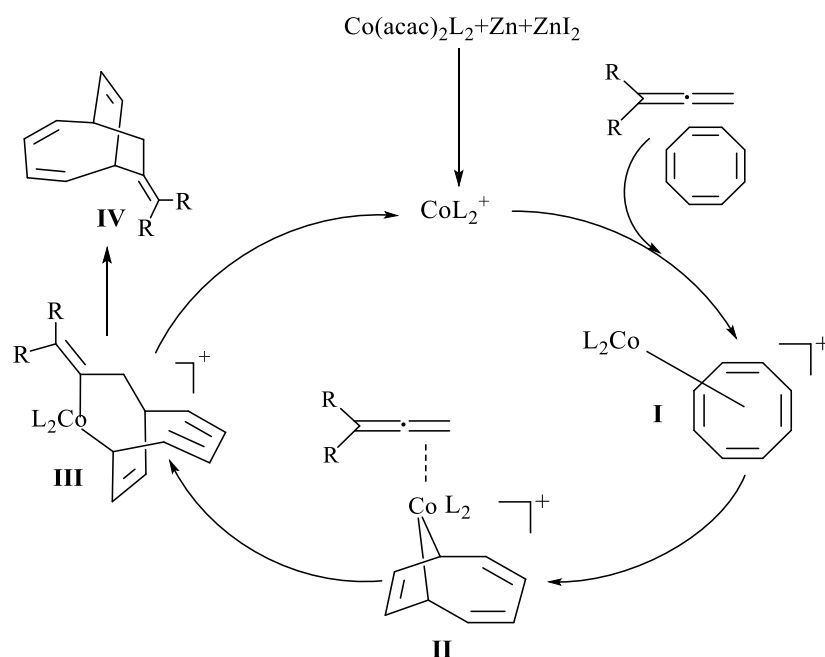


Схема 2.7.2.51 – Предполагаемый механизм Co(I)-катализируемого $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения алленов к ЦОТТ

Таким образом, нами впервые осуществлено кобальт(І)-катализируемое $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединение алленов различной структуры к ЦОТТ с получением новых 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 (65-87%).

2.8 Окислительные трансформации мостиковых карбоциклов

Структурные особенности бицикло[4.2.2]декатетраенов - $[6\pi+2\pi]$ -циклоаддуктов ЦОТТ с алкинами, позволяют осуществлять химические трансформации с широким диапазоном возможностей. Поэтому бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены обладают высоким синтетическим потенциалом в области развития химии биологически активных и лекарственных соединений.

К примеру, для бицикло[4.2.2]декатетраенов характерны реакции окислительной скелетной перегруппировки под действием различных электрофилов с образованием бицикло[4.3.1]дека-2,4,7-триенов [165, 219-225], которые, в свою очередь, могут выступать в качестве ключевых прекурсоров в синтезе ценных биоактивных соединений. Так, бицикло[4.3.1]декановый каркас является структурным остовом множества природных соединений: фомиоидрида В, паллесценсинов С и D, кариоланов, флорлидов, велветиндолинонов, накафурана-9, вибсанинов и др. [233-239], проявляющих разноплановую биологическую активность, а именно, анти-ВИЧ, противоопухолевые, антимикробные, антибактериальные и антимикотические свойства (рисунок 2.8.22) [238, 240, 241].

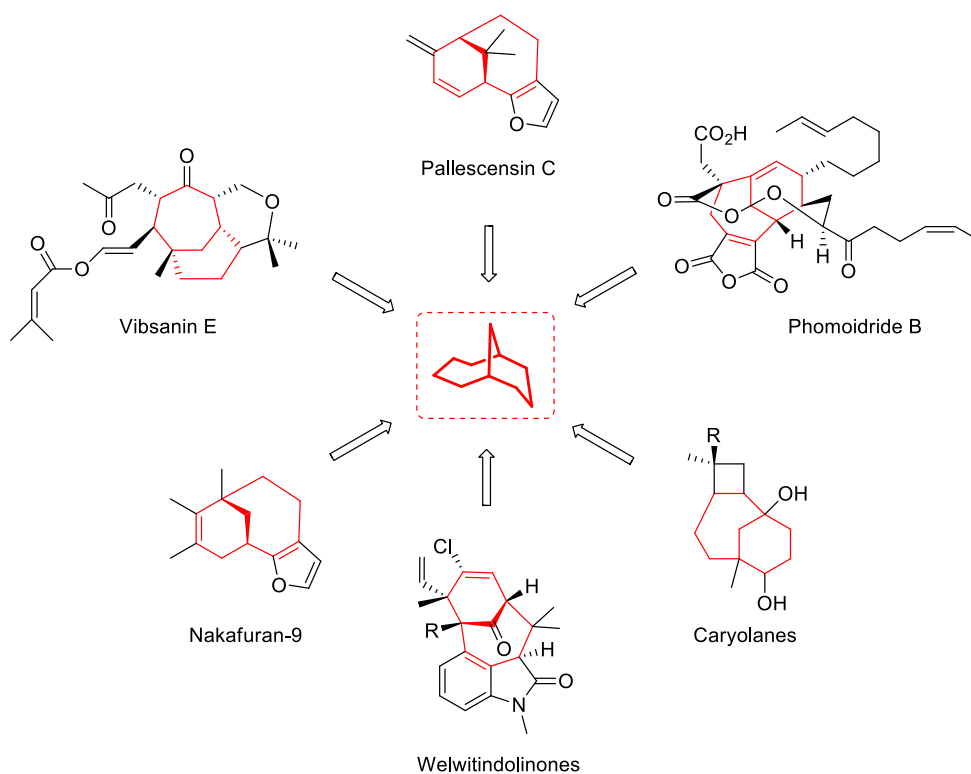


Рисунок 2.8.22 – Некоторые природные соединения, содержащие бицикло[4.3.1]декановый каркас

Структура вышеуказанных природных соединений изобилует различными асимметрическими центрами и функциональными группами, но, несмотря на это, одной из основных проблем при планировании их полного синтеза остается выбор стратегии формирования бицикло[4.3.1]деканового остова, определяющий ход последовательных превращений на пути к получению целевого продукта. Безусловно, чем разнообразнее арсенал методов синтеза рассмотренных выше бициклов в распоряжении химика, тем с большей вероятностью будет достигнута конечная задача. Широко используемыми методами получения бицикло[4.3.1]деканов являются внутримолекулярная циклизация по Дильсу-Альдеру, реакции метатезиса, Pd-катализируемого [6+3]-циклоприсоединения триметиленметана к тропонам и Cu-катализируемого [3+3]-циклоприсоединения пропаргильных эфиров к циклическим енаминам [101, 239, 242, 243]. Также бицикло[4.3.1]декановые образуются в результате электрофильного присоединения хлорсульфонил изоцианата, Br_2 , HBr и $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ к бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенам [219-221, 225].

Реакции электрофильной активации бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов обладают большими синтетическими возможностями, так как приводят к формированию бицикло[4.3.1]деканов различной структуры, содержащих реакционноспособные функциональные группы, что открывает перспективы для дальнейших целенаправленных превращений в вещества с заданными свойствами, полезными для практического использования.

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

- разработка эффективного метода синтеза бицикло[4.3.1]декатриенов на основе реакции окислительной скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием электрофильных реагентов.

- вследствие структурной тождественности синтезированных бицикло[4.3.1]деканов с природными биологически активными соединениями для нас представляло интерес изучение противоопухолевой активности *in vitro* ряда полученных образцов.

2.8.1 Окислительная скелетная перегруппировка бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты

На первом этапе исследований мы изучили скелетную изомеризацию синтезированных ранее бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в результате электрофильной активации двойных связей под действием молекулярного брома с получением целевых 7,10-дибромбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов [226]. В качестве модельной использовали реакцию взаимодействия 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **72a** с бромом в следующих условиях: $72a/Br_2 = 1/1$, $CHCl_3$, $-75\text{ }^\circ C$ (схема 2.8.1.52).

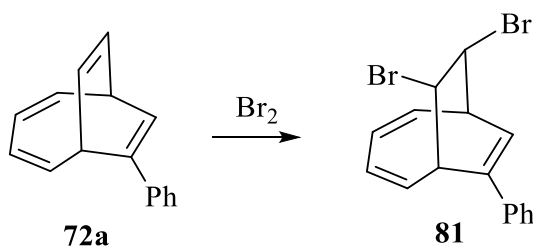


Схема 2.8.1.52 – Реакция взаимодействия 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с бромом

В итоге, вместо прогнозируемых 7,10-дибромбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов, происходит селективное образование 9,10-дибром-7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триена **81** с выходом 70% в результате присоединения брома к двойной связи C9-C10 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **72a**.

Не получив ожидаемых результатов по скелетной изомеризации замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием брома, который, в свою очередь, является слабым электрофилом, мы сделали предположение о возможности использования в данной реакции классического электрофильного реагента – *m*-хлорнадбензойной кислоты.

Так, в результате взаимодействия бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **72a-e** с *m*-хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:1.4 в разработанных условиях (CH_2Cl_2 , 0 °C (3ч), 25 °C (12 ч)), происходит образование целевых бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **82a-e**, **83b-e** с выходами более 80% в виде двух региоизомеров [226] (схема 2.8.1.53). При этом каждый из изомеров был выделен нами в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии и структура доказана методами одномерной (^1H , ^{13}C) и двумерной (HSQC, COSY, HMBC, NOESY) спектроскопии ЯМР.

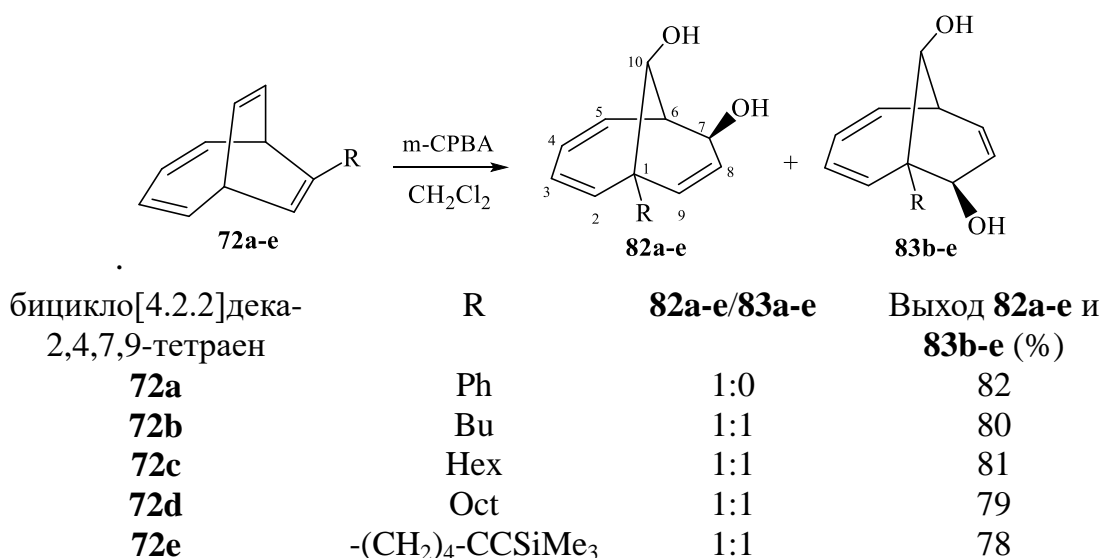


Схема 2.8.1.53 – Взаимодействие бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с *m*-хлорнадбензойной кислотой

1-Фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **82a** является кристаллическим веществом, и мы осуществили рентгеноструктурное исследование монокристаллов данного соединения. Рентгеноструктурный анализ **82a** однозначно подтверждает, что гидроксильная группа при мостиковом углеродном атоме C(10) имеет *анти*-ориентацию относительно бутадиенового каркаса молекулы, а гидроксильная группа при C(7) *экзо*-ориентирована по отношению к мостиковому фрагменту молекулы [226] (рисунок 2.8.1.23).

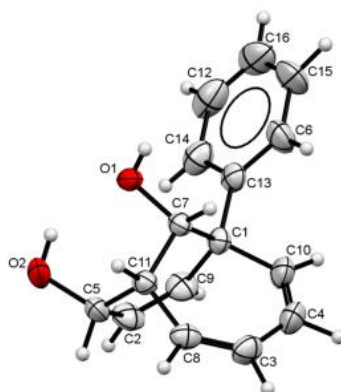


Рисунок 2.8.1.23 – Структура 1-фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **82a** в кристалле

С целью определения пространственного расположения гидроксильных групп в молекулах синтезированных бицикло[4.3.1]декатриенов были проведены двумерные эксперименты ЯМР. Например, в гомоядерном спектре NOESY 1-бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **82b** наблюдаются интенсивные кросс-пики сигналов протонов двух гидроксильных групп с одним из β -метиленовых протонов бутильного заместителя, наличие которых обусловлено переносом поляризации в трехпротонной системе, что, в свою очередь, указывает на пространственную сближенность протонов при C(10)-ОН, C(7)-ОН и C(11)-H $_{\beta}$. Таким образом, данные кросс-корреляционные взаимодействия доказывают *анти*-ориентацию гидроксильной группы при C(10) мостиковом углеродном атоме и *экзо*-ориентацию – при C(7) углеродном атоме. Согласно анализу 2D спектра NOESY второй региоизомер - 6-бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **83b** имеет аналогичную *анти*- и *экзо*-ориентацию гидроксильных групп [226] (рисунок 2.8.1.24).

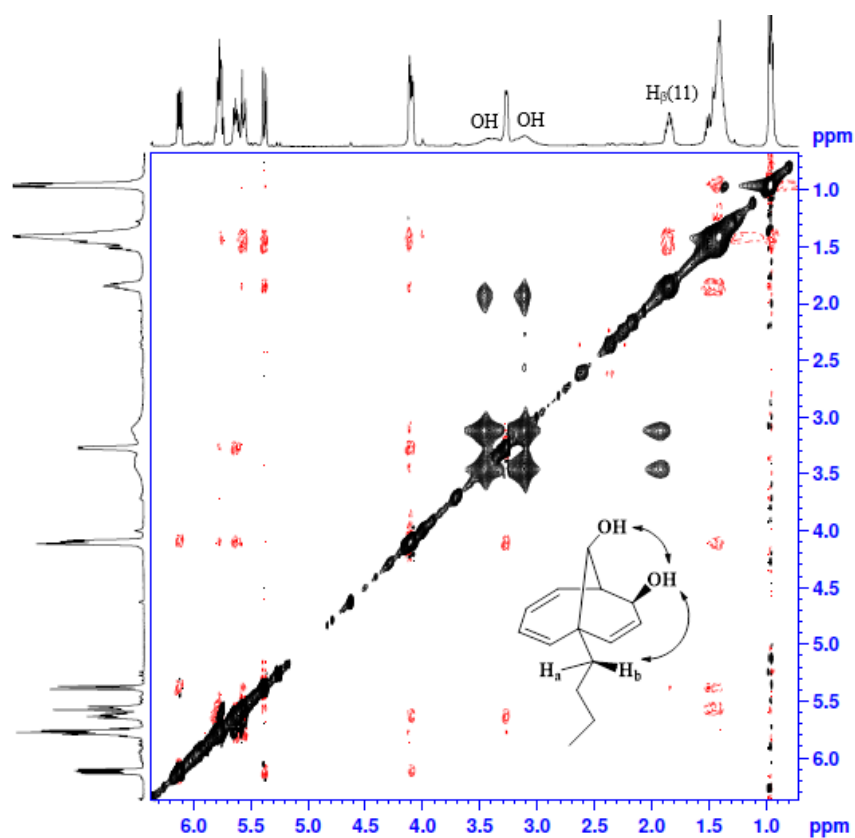


Рисунок 2.8.1.24 – Спектр ЯМР 2D NOESY-GPPH соединения **82b**

С целью исследования механизма скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены мы осуществили взаимодействие модельного соединения – 7-фенил-8-дейтеробицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена **84**, содержащего атом дейтерия, с *m*-хлорнадбензойной кислотой в разработанных ранее условиях (CH_2Cl_2 , 0 °С (3ч), 25 °С (12 ч)). В результате был получен монодейтерированный 1-фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **85** с выходом 80% [226] (схема 2.8.1.54).

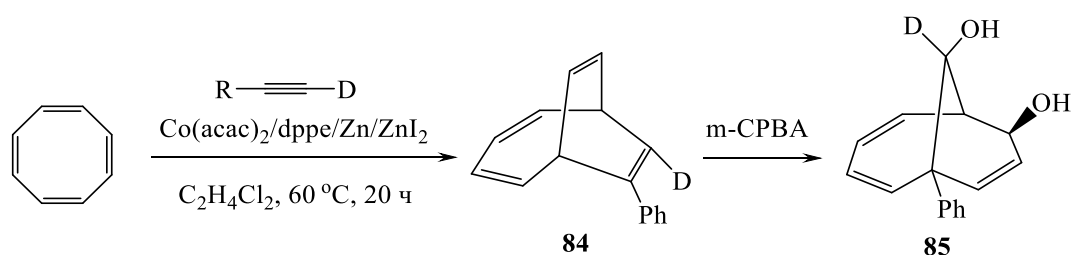


Схема 2.8.1.54 – Реакция 7-фенил-8-дейтеробицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена с *m*-хлорнадбензойной кислотой

Сравнение спектров ЯМР недедейтерированного соединения **82a** и дейтерированного 1-фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **85** показывает, что в спектрах ЯМР ^{13}C последнего сигнал мостикового углеродного атома C(10) имеет характерное триплетное расщепление, что подтверждает наличие атома дейтерия.

Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на то, какая часть углеродного скелета исходной молекулы в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраене **84** формирует мостиковый фрагмент в молекуле **85**.

Проведенные нами исследования позволяют предположить наиболее вероятную схему образования молекулы **85** из **84** под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты [226].

Известно, что скорость эпексидирования алкенов с использованием *m*-хлорнадбензойной кислоты возрастает с увеличением электронной плотности двойной связи [244, 245]. Повышению нуклеофильности замещенной двойной

связи в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраене **A** и селективному прохождению реакции эпексидирования способствует наличие алкильного или арильного заместителя в положении 7 (схема 2.8.1.55). Согласно собственным экспериментальным данным, реакция проходит стереоселективно с образованием продукта исключительно *exo*-присоединения **B**. Дальнейшее протонирование атома кислорода эпексиды приводит к увеличению его электрофильности. Вычисленные нами индексы Фукуи в базисе B3LYP/6-31G(d,p) позволили определить наиболее предпочтительные сайты нуклеофильной и электрофильной атаки в молекуле **C** (таблица 2.8.1.7). Расчеты показывают, что внутримолекулярная электрофильная атака может проходить по атомам C(2) и C(5). Также расчеты указывают на предпочтительность внутримолекулярной нуклеофильной атаки по атомам C(7), C(2) и C(5). Таким образом, раскрытие протонированного эпексидного кольца сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой с возможным образованием интермедиата **D** или **E**. При этом согласно выполненным расчетам образование интермедиата **D** является наиболее предпочтительным. Разница свободных энергий образования интермедиатов **D** и **E** составляет 14.22 ккал/моль. Любопытно, что нам не удалось локализовать на поверхности потенциальной энергии возможный карбокатион **F**, который мог бы возникнуть при раскрытии протонированного эпексидного кольца. Переход интермедиата **C** в **D** проходит практически безбарьерно через бабочко-образное переходное состояние **G** и энергия активации составляет 0.1 ккал/моль. Интермедиат **D** представляет собой замещенный *бис*-гомотропилиевый катион, обладающий гомоароматичностью [246]. Ранее в работах авторов [219-225, 247] постулировалось образование *бис*-гомотропилиевого катиона в процессах перегруппировки бицикло[4.3.1]декатриена и его производных. Согласно значениям индексов Фукуи положения при атомах C(7), C(9), C(3) и C(5) в карбокатионе **D** являются наиболее предпочтительными для нуклеофильной атаки. Тем не менее нуклеофильная атака по атомам C(3) и C(5) термодинамически невыгодна, так как приводит к формированию напряженных структур со циклопропановым фрагментом. Присоединение молекулы воды по

положениям при атомах C(7) или C(9) образует дигидроксипроизводные **H** или **I**, соответственно. При этом несмотря на большее значение индекса Фукуи $f(+)$ атома C(9) в интермедиате **D**, наличие заместителя при C(1) уменьшает пространственную доступность электрофильного атома углерода. Поэтому в случае объемного фенильного заместителя реакция проходит только по C(7) с образованием бицикло[4.3.1]декатриена **H**. Между тем алкилзамещенный бис-гомотропилиевый катион дает смесь продуктов – C(7) (**H**)- и C(9) (**I**)-присоединения в соотношении $\sim 1:1$, что указывает на сопоставимость энергетических барьеров их образования [226].

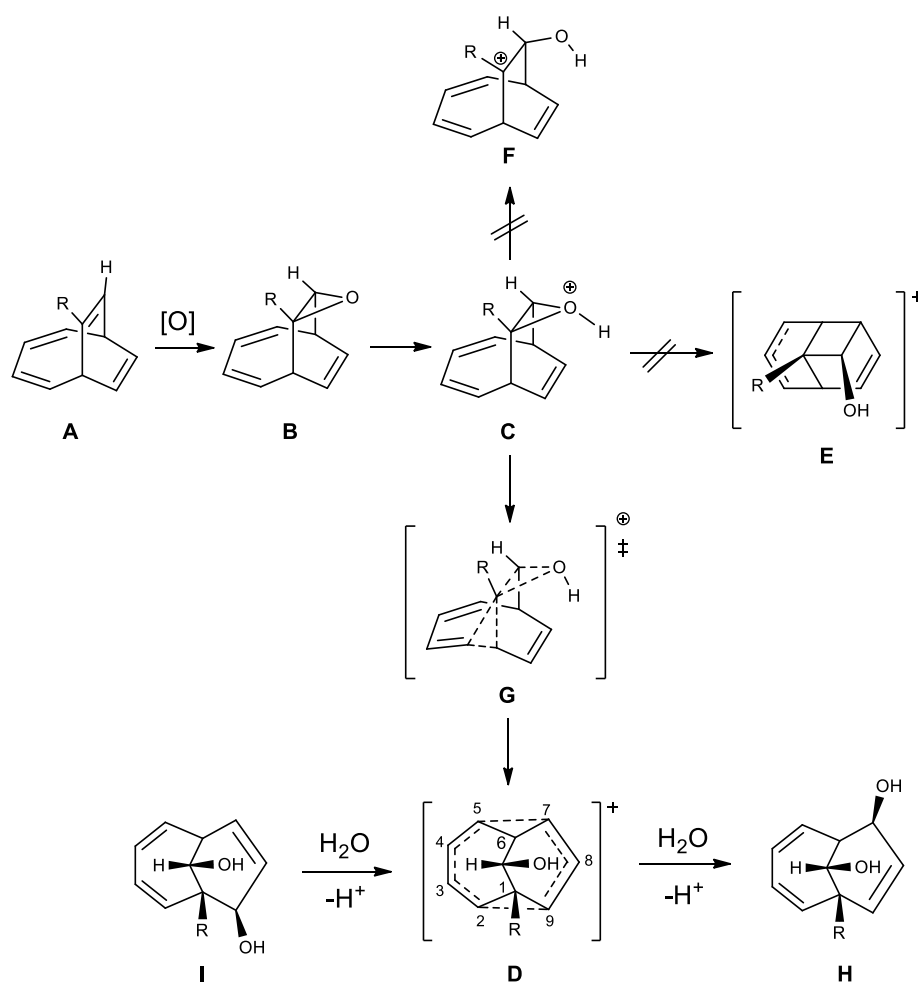


Схема 2.8.1.55 – Предполагаемый механизм окислительной скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты

Таблица 2.8.1.7 – Индексы Фукуи для интермедиатов **C** и **D** (R = Me), вычисленные методом B3LYP/6-31G(d,p)

Номер атома	Интермедиат C		Интермедиат D
	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	-

Другие нетривиальные результаты были получены при окислении гидроксилалкил-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов. Обнаружено, что взаимодействие бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **72h-j** с *m*-хлорнадбензойной кислотой сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием оксатрициклических спиртов **86** и **87** [226] (схема 2.8.1.56).

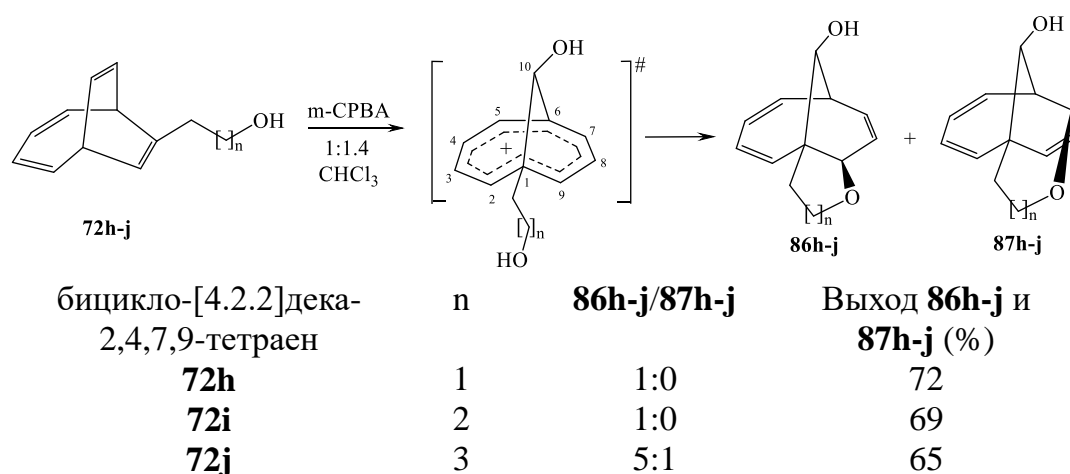


Схема 2.8.1.56 – Реакция 7-(ω-гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с *m*-хлорнадбензойной кислотой

5-Оксатрицикло[7.4.1.0^{1,6}]тетрадека-7,10,12-триен-14-ол **86i** является кристаллическим веществом, для которого было проведено рентгеноструктурное

исследование. Рентгеноструктурный анализ четко подтверждает *экзо*-ориентацию тетрагидропиранового фрагмента относительно мостиковой части молекулы и *анти*-ориентацию гидроксильной группы при мостиковом углеродном атоме относительно бутадиенового каркаса молекулы [226] (рисунок 2.8.1.25).

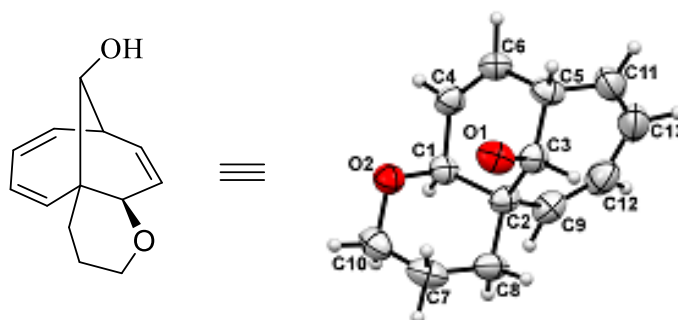


Рисунок 2.8.1.25 – Структура 5-оксатрицикло[7.4.1.0^{1,6}]тетрадека-7,10,12-триен-14-ола **86i** в кристалле

Прохождение реакции по данной схеме вызвано тем, что молекула исходного аддукта содержит в своей структуре реакционноспособную гидроксильную группу, которая является хорошим нуклеофилом. Как было рассмотрено выше, в ходе реакции образуется *бис*-гомотропилиевый катион. Благодаря нуклеофильным свойствам гидроксильная группа атакует электрофильный центр *бис*-гомотропилиевого катиона и в результате этого взаимодействия формируется трех-, четырех- или пятичленный цикл. Необходимо подчеркнуть, что в случае циклоаддуктов **72h,i** гидроксильная группа присоединяется исключительно по положению при атоме C(9). Напротив, содимер **72j** с бутанольным заместителем реагирует не только по C(9), но и по C(7) с формированием оксатрициклических спиртов **86j** и **87j** в соотношении 5:1. Возможно, в данном случае гидроксильная группа находится в более благоприятном расположении для нуклеофильной атаки по отношению к электрофильному центру C(7), нежели в случае содимеров с этанольным и пропанольным заместителями [226].

Гидроксильные группы, находящиеся в структуре бицикло[4.3.1]-2,4,8-триен-7,10-диола, являются активными реакционными центрами и поэтому

несут в себе огромный синтетический потенциал в плане их дальнейших трансформаций. К примеру, реакция окисления бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **82a,b,d,e**, **83b,d** реактивом Саретта (комплекс оксида хрома с пиридином $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Pyridin}$) приводит к образованию ранее неописанных бициклических кетонов - бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дионов **88a,b,d,e**, **89b,d** с количественными выходами [226] (схема 2.8.1.57).

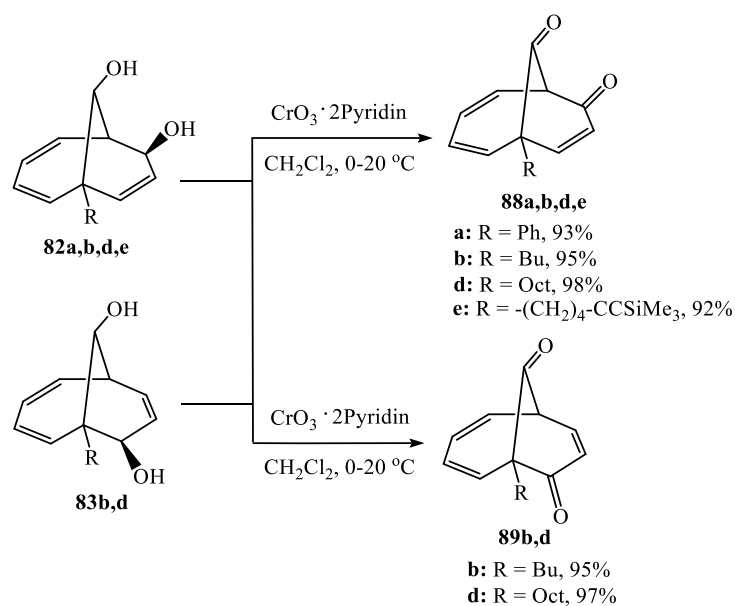
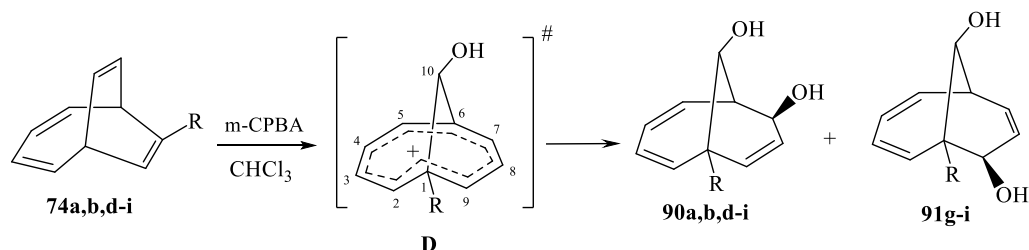


Схема 2.8.1.57 – Реакция окисления бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов реактивом Саретта

С целью расширения границ синтетического применения открытой нами скелетной перегруппировки мы осуществили реакцию окисления *m*-хлорнадбензойной кислотой целого ряда полученных ранее функционально-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, содержащих циклоалкильную, толильную, метоксифенильную, бром(хлор,фтор)фенильную, нафтильную и фенантренильную группы [248]. Обнаружено, что взаимодействие арил-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **74a,b,d-f** с *m*-хлорнадбензойной кислотой в разработанных условиях (CHCl_3 , 0°C (3 ч), 40°C (3 ч), 25°C (12 ч)) проходит с образованием бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **90a,b,d-f** в виде единственного регио- и стереоизомера с высокими выходами (78-85%). Напротив, в результате окисления бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **74g-i**

содержащих в структуре циклоалкильный заместитель формируются региоизомерные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **90g-i** и **91g-i** в соотношении 3:1 соответственно (схема 2.8.1.58).



бицикло[4.2.2]дека- 2,4,7,9-тетраен	R	90a,b,d-i/91g-i	Выход 90a,b,d-i, 91g-i, %
74a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1:0	83
74b	3-CH ₃ C ₆ H ₄	1:0	81
74d	4-BrC ₆ H ₄	1:0	79
74e	3-ClC ₆ H ₄	1:0	78
74f	4-FC ₆ H ₄	1:0	85
74g	CH(CH ₂) ₂	3:1	76
74h	CH(CH ₂) ₄	3:1	78
74i	CH(CH ₂) ₅	3:1	82

Схема 2.8.1.58 – Окисление функционально-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов *m*-хлорнадбензойной кислотой

Согласно приведенному выше предполагаемому механизму (схема 2.8.1.55), окисление бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с помощью *m*-хлорнадбензойной кислоты сопровождается перегруппировкой углеродного скелета молекулы и проходит через образование интермедиата **D** - замещенного бис-гомотропилиевого катиона. В свою очередь, присутствие объемного фенильного заместителя при C(1) в бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенах **74a,b,d-f** уменьшает стерическую доступность электрофильного атома углерода. По этой причине реакция идет только по атому C(7) с формированием единственного региоизомера **90a,b,d-f**. В примерах с циклоалкилзамещенным бис-гомотропилиевым катионом стерический фактор влияет в меньшей степени и вследствие этого нуклеофил

атакует не только положение при атоме С(7), но и при С(9) с образованием двух региоизомеров **90g-i** и **91g-i** [248].

Также исследования показали, что нафтил- и фенантренилзамещенные бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены **74u,v** не подвергаются окислительной скелетной изомеризации. По-видимому, наличие объемных ароматических электроноакцепторных групп в исходных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенах **74u,v** не только снижает реакционную способность замещенной двойной связи по отношению к надкислоте, но и стерически блокирует подход электрофильного реагента. Поэтому в данном случае реакция окисления не проходит.

Структура полученных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов достоверно подтверждена с использованием методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, а также рентгеноструктурного анализа. Из числа синтезированных бициклических диолов *p*-фторфенилзамещенный бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол **90f** является кристаллическим веществом, для которого было выполнено рентгеноструктурное исследование. Согласно данным рентгеноструктурного анализа установлено, что гидроксильная группа при мостиковом атоме углерода имеет *анти*-ориентацию относительно бутадиенового фрагмента молекулы, а гидроксильная группа при атоме С(7) - *экзо*-ориентацию по отношению к мостиковой части молекулы [248] (рисунок 2.8.1.26).

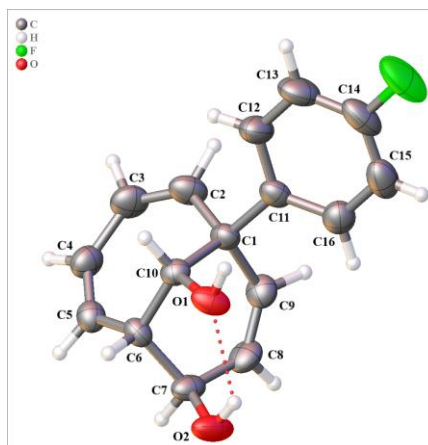


Рисунок 2.8.1.26 – Структура соединения **90f** в кристалле

Аналогичным образом для бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола **91i** (рисунок 2.8.1.27) на основании рентгеноструктурного анализа монокристаллов доказана *анти*-ориентация гидроксильной группы при мостиковом углеродном атоме и *экзо*-ориентация гидроксильной группы при C(7) атоме углерода. Согласно анализу двумерных экспериментов ЯМР (HSQC, COSY, HMBC, NOESY) второй региоизомер **90i** также имеет *анти*- и *экзо*-ориентацию гидроксильных групп [248].

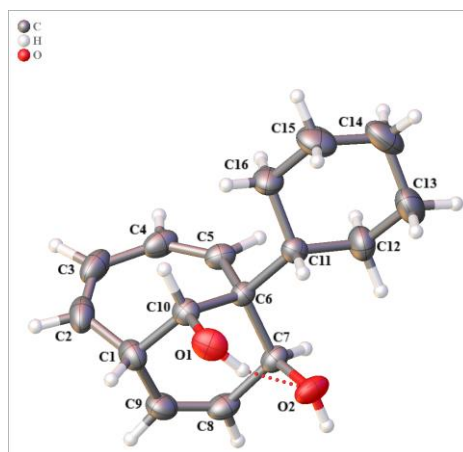


Рисунок 2.8.1.27 – Структура соединения **91i** в кристалле

Таким образом, нами впервые обнаружено явление окислительной скелетной перегруппировки замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты, приводящее к образованию ранее неописанных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов с высокими выходами (65-85%). Разработанный нами метод синтеза бицикло[4.3.1]декатриенов обладает большими синтетическими возможностями, поскольку способствует одновременному введению в молекулу реакционноспособных функциональных групп, что открывает перспективы для дальнейших направленных трансформаций в важнейшие биологически активные соединения и другие полезные вещества с заданными свойствами.

2.8.2 Эпоксидирование бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов с использованием *m*-хлорнадбензойной кислоты

Исследования в области разработки новых методов синтеза и направленных трансформаций каркасных би-, три- и полициклических соединений являются одной из наиболее динамично развивающихся областей современной органической и медицинской химии. Получив оригинальные результаты по изучению окислительной скелетной перегруппировки замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, на следующем этапе диссертационной работы мы задались целью исследования реакции окисления данных циклоаддуктов с помощью избытка *m*-хлорнадбензойной кислоты. Мы обнаружили, что в результате окисления алкил- и фенилзамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **72a-c,f** *m*-хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:5, в разработанных условиях (CH_2Cl_2 , 0 °С (3ч), 25 °С (12 ч)), образуются пентациклические эпоксиды **92-94a-c,f** в соотношении 1:2:1. Примечательно, что во всех случаях одна двойная связь остается незатронутой [249] (схема 2.8.2.59).

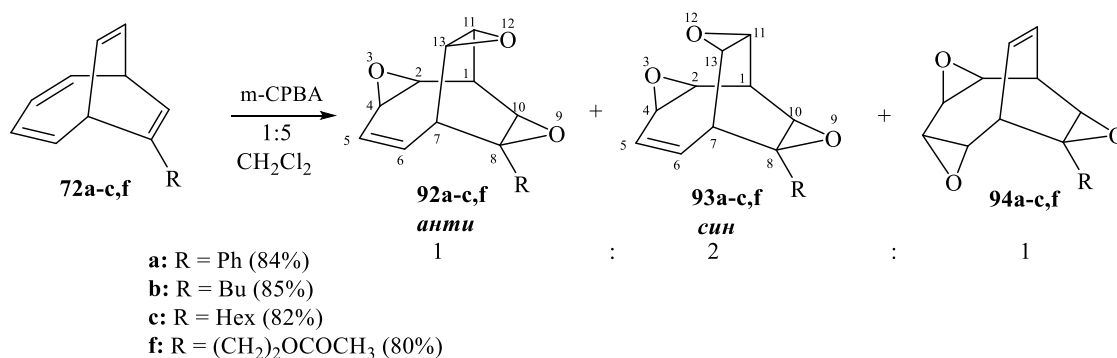


Схема 2.8.2.59 – Эпоксидирование алкил- и фенилзамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком *m*-хлорнадбензойной кислоты

Структура синтезированных эпоксидов надежно доказана с использованием методов одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Например, в гомоядерном спектре COSY эпоксидов

92,93a-c,f присутствует цепь коррелирующих 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 указывает на расположение 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. Для эпоксида **92a-c,f** характерна *анти*-ориентация эпоксидной группы O(12) в отличие от его *син*-стереоизомера **93a-c,f**. Доказательством *син*-конфигурации эпоксидного цикла стереоизомера **93a-c,f** служит наличие кросс-пика в спектре COSY, которое соответствует корреляции протонов $H_{11} \leftrightarrow H_{10}$ с константой спин-спинового взаимодействия ${}^4J_{11,10} = 2.5$ Гц. При этом в спектре COSY *анти*-стереоизомера **92a-c,f** аналогичной корреляции нет [249] (рисунок 2.8.2.28).

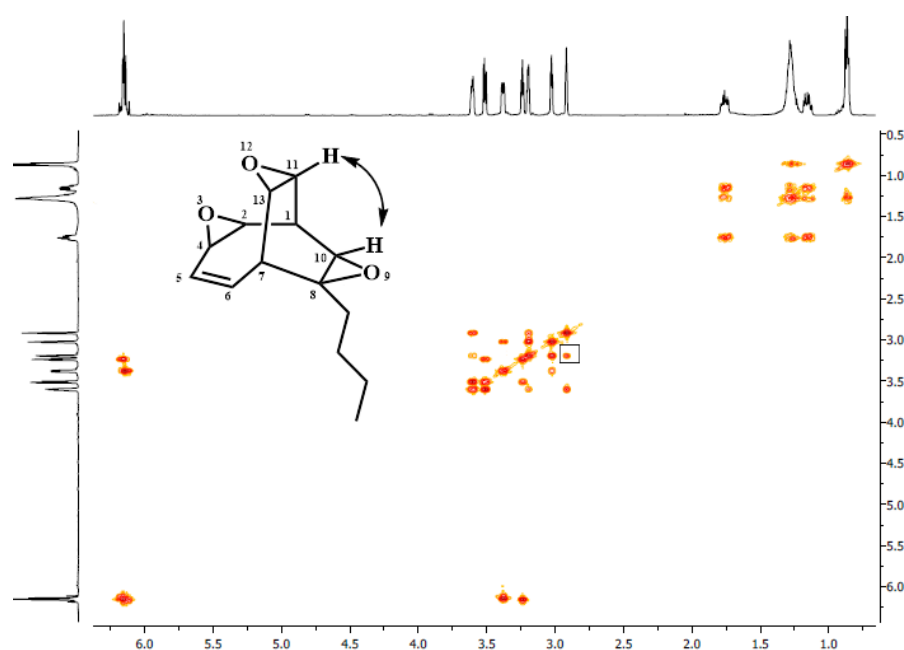


Рисунок 2.8.2.28 – Спектр ЯМР COSY соединения **93b**

Для более надежного доказательства молекулярной структуры полученных эпоксидов нам удалось вырастить монокристаллы соединений **92a** и **94a**, пригодные для рентгеноструктурного исследования (рисунки 2.8.2.29 и 2.8.2.30). Согласно данным рентгеноструктурного анализа молекула **92a** состоит из бициклического каркаса, в котором эпоксидная группа O(12) *анти*-ориентирована

по отношению к двойной связи C(5)–C(6), в то время как O(9) и O(12) эпоксидные группы *син*-ориентированы друг относительно друга, при этом плоскость оксиранового фрагмента C(11)–O(12)–C(13) почти параллельна плоскости C(8)–O(9)–C(10) (угол между ними составляет порядка 6.44°). Фенильный фрагмент связан с C(8) атомом бициклического каркаса, а двойная связь находится при C(5)–C(6) атомах [249]. Длины всех связей соединения **92a** хорошо согласуются с литературными данными и не выходят за пределы ожидаемых значений [250]. Молекулы соединения **92a** стабилизированы в кристалле с помощью бифуркатных C(4)–H(4)...O(9)/C–H_(phenolic)...O(9) и C–H_(phenolic)...O(12)/C(1)–H(1)...O(12), а также трифуркатных C(13)–H(13)...O(3)/C(7)–H(7)...O(3)/C(6)–H(6)...O(3) межмолекулярных взаимодействий [251, 252]. Длина расстояний H...O в них находится в пределах 2.4–2.8 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода. В конечном счете, это приводит к P2₁/c пространственной группе кристаллической решетки оксирана **92a** (рисунок 2.8.2.29). В свою очередь, согласно данным рентгеноструктурного анализа в молекуле **94a** двойная связь локализована при C(12)–C(13) атомах бициклического каркаса в отличие от соединения **92a** (рисунок 2.8.2.30). Это привело к тому, что O(3) и O(6) атомы стали *анти*-ориентированными друг относительно друга. Молекулы соединения **94a** в кристалле стабилизированы за счет C(7)–H(7)...O(10), бифуркатных C(3)–H(3)...O(6)/C(11)–H(11)...O(6) и трифуркатных C–H_(phenolic)...O(3) межмолекулярных взаимодействий, в которых расстояние H...O варьируется в пределах 2.4–2.8 Å. В результате этого, кристаллы соединения **94a** относятся к P2₁/c пространственной группе [249].

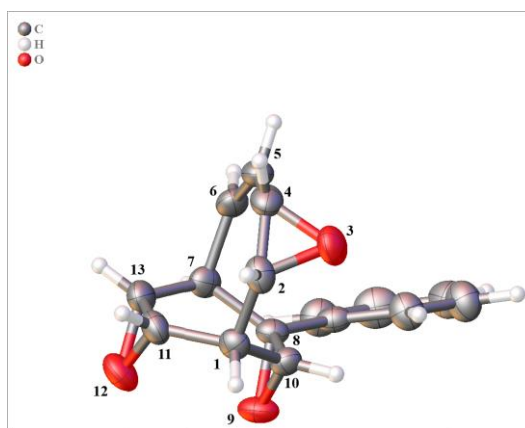


Рисунок 2.8.2.29 – Структура эпоксида **92a** в кристалле

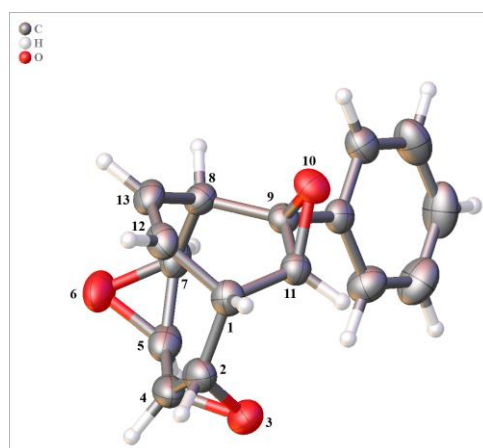


Рисунок 2.8.2.30 – Структура эпоксида **94a** в кристалле

В развитие исследований по синтезу ранее неописанных полициклических оксиранов мы впервые изучили окисление бензилиден- и алкилиден-замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, полученных циклодимеризацией ЦОТТ с 1,2-диенами [249]. Установлено, что взаимодействие гексил- и фенилзамещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов с избытком *m*-хлорнадбензойной кислоты (условия реакции: бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен:*m*-CPBA = 1:5, CH₂Cl₂, 0 °С (3ч), 25 °С (12 ч)) приводит к образованию эпоксидов **95,96a,b** в соотношении 1:1 с высокими выходами (80-82%) (схема 2.8.2.60).

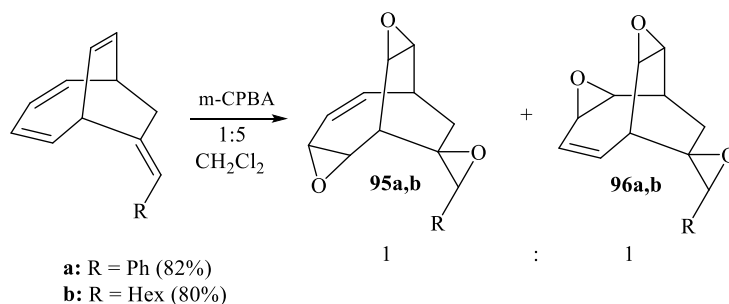


Схема 2.8.2.60 – Эпоксидирование бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов избытком *m*-хлорнадбензойной кислоты

Эпоксид **96a** - 3'-фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-12,2'-оксиран] является кристаллическим веществом. На рисунке 2.8.2.31 изображена структура 3'-фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-12,2'-оксирана] в кристалле [249]. В молекуле соединения **96a**, согласно рентгеноструктурному анализу, O(1') эпоксидная группа локализована за пределами бициклического каркаса, в то время как O(3) и O(9) эпоксидные группы *анти*-ориентированы друг относительно друга. К тому же, O(9) группа *анти*-ориентирована по отношению к двойной связи C(5)–C(6) бициклического каркаса. Молекулы соединения **96a** стабилизированы в кристалле с помощью бифуркатных C–H...O межмолекулярных взаимодействий между атомами кислорода эпоксидных групп и атомами водорода бициклического каркаса, что в результате приводит к P_{bca} пространственной группе (рисунок 2.8.2.31).

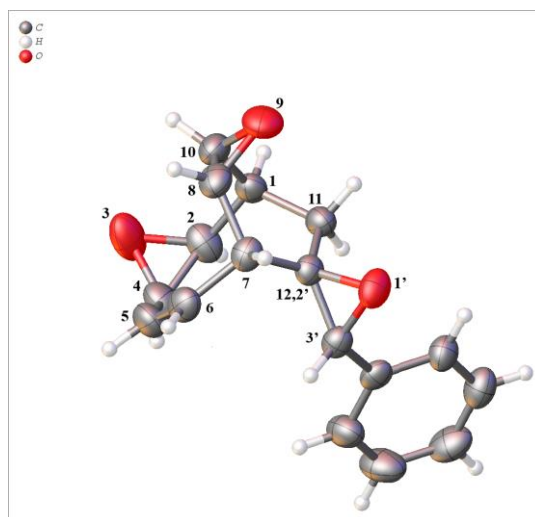


Рисунок 2.8.2.31 – Структура 3'-фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-12,2'-оксирана] **96a** в кристалле

Установлено, что в результате реакции эпоксидирования трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена (циклоаддукт ЦОТТ с 1,2-циклононадиеном) *m*-хлорнадбензойной кислотой, взятых в соотношении 1:5, в разработанных условиях: CH₂Cl₂, 0 °С (3ч), 25 °С (12 ч), происходит селективное образование 3,16,19-триоксагексацикло[10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}]икос-13-ена **97** с выходом 80% [249] (схема 2.8.2.61).

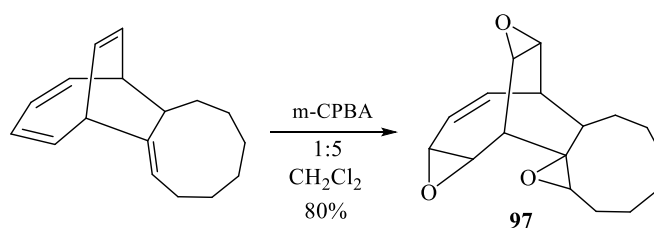


Схема 2.8.2.61 – Эпоксидирование трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена *m*-хлорнадбензойной кислотой

Поскольку синтезированный эпоксид **97** является кристаллическим веществом, нами были подготовлены монокристаллы для проведения рентгеноструктурного исследования. Кристаллическая структура 3,16,19-триоксагексацикло[10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}]икос-13-ена **97** представлена на

рисунок 2.8.2.32. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле соединения **97** бициклический каркас имеет спиро-сочленение с циклононановым фрагментом вдоль C(11)–C(2) связи, O(3) эпоксидная группа находится за пределами бициклического каркаса, а O(16) и O(19) эпоксидные группы *анти*-ориентированы друг относительно друга. К тому же, O(19) группа *анти*-ориентирована по отношению к C(14)–C(13) двойной связи в бициклическом фрагменте. Молекулы соединения **97** стабилизируются в кристалле при помощи C(4)–H(4)...O(3), C(1)–H(1)...O(19) и бифуркатных C(20)–H(20)...O(16)/C(14)–H(14)...O(16) межмолекулярных взаимодействий, что приводит к P2₁/c пространственной группе [249] (рисунок 2.8.2.32).

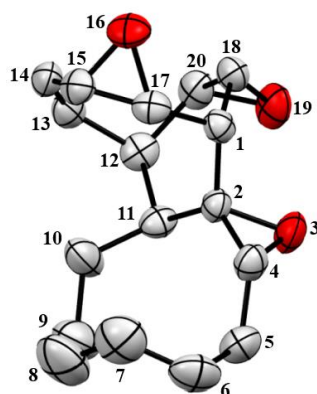


Рисунок 2.8.2.32 – Структура 3,16,19-триоксагексацикло [10.5.3.0^{2,4}.0^{2,11}.0^{15,17}.0^{18,20}] икос-13-ена **97** в кристалле

Таким образом, нами впервые изучены реакции эпоксидирования замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена с использованием избытка *m*-хлорнадбензойной кислоты с получением ранее неописанных полициклических оксиранов, которые могут представлять интерес в качестве перспективных прекурсоров для создания современных лекарственных препаратов.

2.9 Противоопухолевая активность бицикло[4.2.1]нонатириенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов

Принимая во внимание тот факт, что бицикло[4.2.1]нонатовый остов является структурным ядром важных терпеноидов (медитерранеолы А и В, лонгифолан, секо-лонгифолиндиол) (см. рисунок 2.4.4.11), обладающих выраженной противоопухолевой активностью, нам представлялось интересным изучить цитотоксическую активность *in vitro* синтезированных в рамках диссертационной работы ранее неописанных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **52a-c**, **54a-e**, **56,57a-g,i,k,l** в отношении опухолевых линий U937, K562, Jurkat и HL60 [207].

Результаты изучения цитотоксичности бициклов приведены в таблице 2.9.8. На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что наибольшей активностью из числа синтезированных соединений по отношению ко всем выбранным клеточным линиям обладают аддукты **52b,c**, полученные циклоприсоединением 1-фенил-2-триметилсилилацетилену к 1-метил(бензил)-1,3,5-циклогептатриенам.

Кроме того, наблюдается значительное увеличение цитотоксичности при введении арильных групп в молекулу бицикла, например, цитотоксичность соединений **54c** и **54e**, значительно превышает цитотоксичность остальных бициклов этой серии.

Таблица 2.9.8 – Цитотоксическая активность бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **52a-c**, **54a-e**, **56,57a-g,i,k,l** в отношении опухолевых клеточных линий

Аддукт	IC ₅₀ (μM)			
	Jurkat	K562	U937	HL60
52a	0.054±0.002	0.076±0.002	0.049±0.001	0.037±0.001
52b	0.016±0.001	0.037±0.001	0.012±0.001	0.014±0.001
52c	0.020±0.001	0.026±0.002	0.017±0.001	0.011±0.001
54a	0.246±0.004	0.289±0.003	0.189±0.003	0.137±0.004
54b	0.209±0.004	0.239±0.004	0.185±0.004	0.175±0.004
54c	0.029±0.002	0.025±0.002	0.029±0.002	0.023±0.002

Продолжение таблицы 2.9.8

54d	0.043±0.001	0.052±0.001	0.039±0.001	0.037±0.001
54e	0.022±0.002	0.024±0.002	0.021±0.002	0.017±0.002
56,57a	0.023±0.001	0.092±0.002	0.022±0.001	0.022±0.001
56,57b	0.163±0.003	0.240±0.004	0.129±0.003	0.117±0.003
56,57c	0.067±0.002	0.079±0.002	0.064±0.002	0.059±0.002
56,57d	0.046±0.002	0.083±0.002	0.041±0.002	0.038±0.002
56,57e	0.428±0.005	0.517±0.007	0.394±0.005	0.388±0.005
56,57f	0.049±0.001	0.083±0.003	0.052±0.002	0.048±0.002
56,57g	0.065±0.002	0.073±0.002	0.059±0.003	0.061±0.002
56,57i	0.957±0.008	>1	0.824±0.007	0.784±0.007
56,57k	0.757±0.006	>1	0.617±0.005	0.594±0.004
56,57l	0.342±0.005	0.441±0.005	0.321±0.005	0.287±0.005

Наименее цитотоксичными оказались аддукты на основе 1-гидроксиметил-1,3,5-циклогептатриена.

Следует отметить, что синтезированные соединения проявили от умеренного до высокого индекса селективности по отношению ко всем раковым клеткам с SI 5-9 ($SI = IC_{50} \text{ фибробласты} / IC_{50} \text{ раковые клетки}$).

Для циклоаддукта **52c**, проявившего наибольшую цитотоксичность к исследуемым клеточным линиям, с привлечением современных методов проточной цитофлуориметрии показано, что гибель клеток наступает через индукцию апоптоза [207].

С целью расширения ассортимента субстанций, представляющих интерес в качестве основы для разработки новых лекарственных препаратов для лечения онкологических заболеваний, мы изучили цитотоксическую активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-bm** в отношении опухолевых клеток Jurkat, K562, U937, HL60 и нормальных фибробластов [212]. Полученные данные по цитотоксичности азабициклов приведены в таблице 2.9.9.

Таблица 2.9.9 – Цитотоксическая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-bm** в отношении опухолевых клеточных линий и нормальных фибробластов

Аддукт	IC ₅₀ (μM)				
	Jurkat	K562	U937	HL60	Фибробласты
60aa	0.524±0.029	0.546±0.031	0.573±0.031	0.498±0.023	1.791±0.104
60ab	0.181±0.017	0.335±0.028	0.198±0.019	0.174±0.018	0.862±0.086
60ac	0.311±0.019	0.942±0.042	0.376±0.022	0.311±0.019	1.168±0.094
60ad	0.037±0.002	0.149±0.012	0.042±0.004	0.032±0.002	0.416±0.075
60ae	0.064±0.007	0.268±0.019	0.061±0.006	0.059±0.005	0.611±0.069
60af	0.155±0.012	0.341±0.021	0.134±0.011	0.139±0.010	1.082±0.084
60ag	0.069±0.006	0.247±0.018	0.076±0.007	0.071±0.005	0.563±0.041
60ah	0.172±0.014	0.386±0.024	0.069±0.005	0.164±0.012	0.619±0.054
60ai	0.528±0.031	0.596±0.036	0.515±0.027	0.502±0.029	1.217±0.098
60aj	0.075±0.005	0.282±0.019	0.082±0.005	0.071±0.006	0.654±0.057
60ak	0.577±0.037	0.659±0.041	0.549±0.032	0.524±0.028	2.164±0.105
60al	0.701±0.041	0.879±0.048	0.676±0.041	0.687±0.039	2.894±0.127
60am	0.032±0.002	0.062±0.005	0.059±0.005	0.034±0.002	0.357±0.029
60an	0.027±0.002	0.053±0.004	0.049±0.004	0.025±0.003	0.296±0.027
60bo	0.067±0.005	0.098±0.015	0.064±0.005	0.061±0.004	0.543±0.044
60ba	0.031±0.003	0.064±0.007	0.029±0.003	0.028±0.002	0.226±0.019
60bb	0.053±0.004	0.173±0.011	0.057±0.005	0.049±0.003	0.438±0.034
60bc	0.136±0.019	0.336±0.019	0.169±0.022	0.111±0.017	1.089±0.092
60bd	0.068±0.005	0.097±0.009	0.074±0.007	0.059±0.004	0.841±0.068
60bp	0.114±0.013	0.167±0.021	0.131±0.015	0.108±0.012	1.134±0.096
60be	0.028±0.002	0.042±0.005	0.029±0.002	0.024±0.002	0.305±0.021
60bg	0.029±0.003	0.061±0.007	0.031±0.003	0.027±0.003	0.327±0.026
60bh	0.294±0.024	0.369±0.026	0.309±0.026	0.262±0.021	1.357±0.097
60bi	0.032±0.003	0.049±0.005	0.037±0.004	0.029±0.002	0.326±0.029
60bq	0.062±0.005	0.104±0.016	0.059±0.005	0.057±0.004	0.583±0.043
60bj	0.024±0.002	0.047±0.004	0.029±0.003	0.026±0.002	0.206±0.027
60br	0.017±0.002	0.028±0.003	0.019±0.001	0.015±0.002	0.153±0.019
60bk	0.256±0.027	0.376±0.029	0.277±0.031	0.224±0.019	1.067±0.059
60bl	0.225±0.019	0.288±0.021	0.243±0.021	0.201±0.014	0.926±0.061
60bm	0.021±0.003	0.034±0.007	0.026±0.004	0.022±0.002	0.198±0.024

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что азабициклы **60bo-bm**, содержащие феноксикарбонильную группу при мостиковом атоме азота проявляют более высокую противоопухолевую активность (IC₅₀ = 0.015±0.002–0.376±0.029 μM) по сравнению с 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенами **60aa-an** с этоксикарбонильным заместителем (IC₅₀ = 0.025±0.003–0.879±0.048 μM). Высокую цитотоксическую активность по отношению ко всем используемым клеточным культурам среди феноксикарбонил-замещенных 9-

азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60bo-bm** проявили циклоаддукты **60br** и **60bm**, содержащие 2-фталимидобутильный и 1-нафтильный заместители ($IC_{50} = 0.015 \pm 0.002 - 0.034 \pm 0.007 \mu M$). В серии этоксикарбонил-замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-an** высокую противоопухолевую активность проявили бициклы **60an,am** с фенантренильной и нафтильной группами ($IC_{50} = 0.025 \pm 0.003 - 0.062 \pm 0.005 \mu M$). При этом наличие в структуре аддуктов **60ak,al** и **60bk,bl** галогенфенильного заместителя приводит к резкому снижению цитотоксичности соединений ($IC_{50} = 0.201 \pm 0.014 - 0.879 \pm 0.048 \mu M$).

Установлено, что цитотоксическая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **60aa-bm** по отношению к клеткам Jurkat, U937, и HL60 выше по сравнению с цитотоксичностью к клеткам K562.

Индексы селективности ($SI = IC_{50} \text{ фибробласты} / IC_{50} \text{ опухолевые клетки}$) синтезированных соединений имеют значения от умеренного до высокого (SI 4-12) по отношению ко всем опухолевым клеткам, что делает этот класс соединений весьма привлекательным для последующего изучения в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов [212].

Среди циклоаддуктов *N*-карбозтокси(фенокси)азепинов с 1,3-диинами - 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **62aa-bd** наибольшую цитотоксическую активность проявил дибутил-замещенный 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен **62ba**, содержащий феноксикарбонильную группу при мостиковом атоме азота ($IC_{50} = 0.006 \pm 0.001 - 0.029 \pm 0.003 \mu M$) [213] (таблица 2.9.10). При этом введение функциональной группы в структуру азабициклов оказывает заметное влияние на величину ингибирующей концентрации. Так, цитотоксическая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **62ac,bc** с бутанольным заместителем ($IC_{50} = 0.045 \pm 0.004 - 0.311 \pm 0.028 \mu M$) выше по сравнению с аддуктами **62ad,bd**, содержащими в структуре *трет*-бутилсульфидную группу ($IC_{50} = 1.068 \pm 0.092 - 2.691 \pm 0.238 \mu M$). В целом 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **62ad,bd** показали наименьшую противоопухолевую активность в исследуемой серии азабициклов (таблица 2.9.10).

Таблица 2.9.10 – Цитотоксическая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **62aa-bd** в отношении опухолевых клеточных линий и нормальных фибробластов

Соединение	IC ₅₀ (μM)				
	Jurkat	K562	U937	HL60	Фибробласты
62aa	0.305±0.029	0.693±0.061	0.611±0.054	0.298±0.024	2.376±0.212
62ab	0.014±0.001	0.025±0.004	0.037±0.003	0.013±0.001	0.179±0.016
62ac	0.056±0.005	0.311±0.028	0.278±0.026	0.051±0.005	1.064±0.098
62ad	1.167±0.097	1.456±0.124	1.964±0.167	1.068±0.092	5.679±0.456
62ba	0.007±0.001	0.029±0.003	0.024±0.002	0.006±0.001	0.078±0.007
62bc	0.049±0.004	0.148±0.013	0.122±0.011	0.045±0.004	0.566±0.052
62bd	1.812±0.163	2.691±0.238	2.478±0.212	1.729±0.164	7.964±0.537

В развитие проводимых исследований, а также с целью поиска новых азациклических соединений, представляющих интерес в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов, мы изучили цитотоксическую активность синтезированных (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **64aa-be** и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов **65a,b** на четырех опухолевых клеточных линиях Jurkat, K562, U937 и HL60 и нормальных фибробластах [214] (таблица 2.9.11).

Таблица 2.9.11 – Цитотоксическая активность (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **64aa-be** и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов **65a,b** в отношении опухолевых клеточных линий и нормальных фибробластов

Аддукт	IC ₅₀ (μM)				
	Jurkat	K562	U937	HL60	Фибробласты
64aa	0.007±0.001	0.045±0.003	0.017±0.002	0.006±0.001	0.098±0.008
64ab	0.036±0.003	0.089±0.008	0.042±0.004	0.031±0.003	0.279±0.021
64ac	0.016±0.002	0.046±0.004	0.037±0.003	0.014±0.001	0.171±0.016
64ad	0.074±0.007	0.121±0.011	0.046±0.004	0.068±0.006	0.397±0.034
64ae	0.034±0.002	0.082±0.007	0.067±0.005	0.029±0.002	0.256±0.018
64ba	0.004±0.001	0.027±0.002	0.011±0.005	0.004±0.001	0.104±0.010
64bc	0.026±0.002	0.044±0.004	0.029±0.003	0.024±0.002	0.127±0.011
64bd	0.061±0.006	0.094±0.008	0.097±0.009	0.058±0.006	0.421±0.039
64be	0.006±0.001	0.031±0.004	0.029±0.003	0.005±0.001	0.089±0.008
65a	0.017±0.001	0.053±0.005	0.036±0.003	0.015±0.001	0.168±0.015
65b	0.059±0.005	0.091±0.009	0.084±0.008	0.056±0.005	0.408±0.036

Анализ полученных данных показал, что наибольшую цитотоксическую активность проявил гексил-замещенный 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен **64ba**, содержащий феноксикарбонильную группу при мостиковом атоме азота ($IC_{50} = 0.004 \pm 0.001 - 0.027 \pm 0.002 \text{ } \mu\text{M}$). Наряду с азабициклом **64ba** высокую цитотоксическую активность проявили 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диены **64be** и **64aa** ($IC_{50} = 0.005 \pm 0.001 - 0.045 \pm 0.003 \text{ } \mu\text{M}$). Введение бутанольного заместителя в структуру аддуктов **64ad** и **64bd** приводит к заметному снижению цитотоксичности соединений ($IC_{50} = 0.046 \pm 0.004 - 0.121 \pm 0.011 \text{ } \mu\text{M}$). В целом противоопухолевая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **64aa-be** убывает в ряду **64ba > 64be > 64aa > 64ac > 64bc > 64ae > 64ab > 64bd > 64ad**. Следует отметить, что подобные взаимосвязи «структура-биоактивность» характерны и для рассмотренных выше замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов (см. таблицу 2.9.8). Например, аналогично циклоаддуктам **64ba,be** арил-замещенные бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены **54c,e** проявляют высокую противоопухолевую активность. Кроме того, подобно азабициклам **64ad** и **64bd** наличие в структуре бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **56,57i-n** гидроксильной группы приводит к снижению цитотоксичности данных соединений.

16-Азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен **65a**, содержащий этоксикарбонильный заместитель показал более высокую цитотоксическую активность ($IC_{50} = 0.015 \pm 0.001 - 0.053 \pm 0.005 \text{ } \mu\text{M}$), нежели азатрицикл **65b** ($IC_{50} = 0.056 \pm 0.005 - 0.091 \pm 0.009 \text{ } \mu\text{M}$) [214].

Таким образом, в результате выполненных исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* синтезированных бицикло[4.2.1]нонади(три)енов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов в отношении опухолевых клеточных линий K562, Jurkat, U937 и HL60.

2.10 Противоопухолевая активность бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов

Безусловно, некоторые производные природных веществ проявляют значительно более высокую биологическую активность, чем их предшественники. Следовательно, учитывая тождественность структуры бицикло[4.3.1]деканов и бицикло[4.2.2]деканов с некоторыми природными соединениями (см. раздел 2.8, рисунок 2.8.22), проявляющими широкий спектр фармакологической активности, для нас представляло особый интерес изучить цитотоксическую активность синтезированных образцов и тем самым выяснить возможность использования разработанного нами метода в направленном конструировании потенциальных противоопухолевых лекарственных средств.

Первоначально, в соответствии с намеченной целью, мы исследовали противоопухолевую активность *in vitro* полученных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **74a-v**, **75** и **76a-g** с использованием клеточных линий Jurkat, K562, U937, а также изучили влияния структуры и природы заместителей в указанных циклоаддуктах на проявляемые противоопухолевые свойства.

Обнаружено, что высокой цитотоксической активностью по отношению ко всем тестируемым клеточным линиям обладают циклоалкил-замещенные бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены **74g-i**. В данном случае противоопухолевая активность убывает в ряду $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ (**74g**) < $\text{CH}(\text{CH}_2)_5$ (**74i**) < $\text{CH}(\text{CH}_2)_4$ (**74h**). Наличие атома галогена в ароматическом заместителе бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **74d-f** приводит к увеличению цитотоксичности: *m*-Cl (**74e**) < *p*-Br (**74d**) < *p*-F (**74f**). Для бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **75**, **76f**, содержащих в структуре гидроксильную группу, наблюдается значительное уменьшение противоопухолевых свойств: $(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (**76f**) < CH_2OH (**75**) (таблица 2.10.12).

Таблица 2.10.12 – Цитотоксическая активность бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **74a-v**, **75**, **76a-g** в отношении опухолевых клеточных линий

Соединение	IC ₅₀ (μM)		
	Jurkat	K562	U937
74a	0.14±0.04	0.36±0.01	0.16±0.01
74b	0.36±0.04	0.05±0.01	0.04±0.01
74c	0.21±0.02	0.47±0.04	0.27±0.03
74d	0.11±0.03	0.07±0.02	0.06±0.01
74e	0.17±0.03	0.10±0.01	0.12±0.02
74f	0.08±0.05	0.04±0.01	0.07±0.01
74g	0.07±0.02	0.15±0.02	0.12±0.02
74h	0.04±0.01	0.05±0.01	0.07±0.01
74i	0.06±0.01	0.08±0.03	0.07±0.01
74j	0.13±0.02	0.18±0.04	0.10±0.04
74k	0.83±0.03	0.21±0.02	0.17±0.03
74l	0.91±0.04	0.09±0.02	0.77±0.03
74m	0.41±0.01	0.51±0.03	0.05±0.01
74n	0.13±0.01	0.25±0.02	0.16±0.02
74o	0.10±0.01	0.21±0.02	0.19±0.02
74p	0.12±0.02	0.25±0.01	0.24±0.03
74q	0.83±0.03	0.09±0.03	0.19±0.02
74r	1.28±0.12	0.10±0.02	0.08±0.01
74s	0.55±0.04	1.09±0.03	0.78±0.03
74t	0.10±0.01	0.38±0.02	0.34±0.02
74u	0.53±0.04	0.11±0.05	0.13±0.04
74v	0.25±0.02	0.19±0.02	0.15±0.02
75	2.01±0.12	1.43±0.14	1.15±0.08
76a	0.22±0.01	0.29±0.02	0.27±0.03
76b	0.08±0.02	0.14±0.02	0.19±0.03
76c	0.09±0.05	0.19±0.01	0.22±0.02
76d	0.47±0.01	0.10±0.02	0.08±0.01
76e	0.02±0.01	0.11±0.03	0.12±0.02
76f	2.71±0.09	2.11±0.04	1.45±0.09
76g	0.67±0.01	0.07±0.03	0.17±0.04

Изучение цитотоксических свойств бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов показало, что клеточные линии Jurkat, НЕК293, K562 и A549 различаются по степени чувствительности к исследуемой серии бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **82a,b** и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дионон **88a,b** [226]. Таким образом, различия в значениях ингибирующей концентрации (IC₅₀) для используемых в эксперименте опухолевых клеточных линий служат основным фактором, подтверждающим специфическую противоопухолевую активность

протестированных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов, а не их неспецифическую токсичность. Иначе ингибирующие концентрации IC_{50} , полученные нами для различных клеточных опухолевых культур, были бы близки по значению [253]. Обнаружено, что для исследуемых бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов значения ингибирующей концентрации IC_{50} находятся в интервале $0.24 \pm 0.02 - 2.11 \pm 0.04 \mu M$. Вместе с тем фенил-замещенный бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-дион **88a**, содержащий фенильную группу, проявил свойства наиболее активного ингибитора роста опухолевых клеток Jurkat, НЕК293, К562 и А549. Следует отметить, что указанный бициклический дикетон **88a** оказывает цитотоксическое действие, находясь в более низкой концентрации ($IC_{50} 0.24 \pm 0.02 - 0.58 \pm 0.05 \mu M$), чем, к примеру, этопозид ($IC_{50} 19.45 \pm 0.8 - 74.5 \pm 1.8 \mu M$) или камптотецин ($IC_{50} 25.17 \pm 0.9 - 82.9 \pm 1.3 \mu M$). Установлено, что диол **82a** обладает более слабыми противоопухолевыми свойствами ($IC_{50} 0.84 \pm 0.09 - 1.74 \pm 0.18 \mu M$ (Jurkat, НЕК293 и К562)). Аналогично бициклы **82b** и **88b** проявили слабую цитотоксическую активность ($IC_{50} 1.12 \pm 0.11 - 2.1 \pm 0.2 \mu M$) [226].

С целью дальнейшего развития исследований по изучению влияния природы заместителя в полученных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолах на проявляемые ими противоопухолевые свойства мы изучили цитотоксическую активность соединений **90a,b,d-i**, и **91g-i** с использованием опухолевых культур HL-60, Jurkat, U937 и К562 [248].

Обнаружено, что бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы **90a** и **90b** с толильными заместителями обладают практически одинаковой цитотоксичностью по отношению ко всем видам протестированных опухолевых клеток (таблица 2.10.13). Вместе с тем присутствие атома галогена в ароматическом фрагменте диолов **90d-f** сопровождается значительным ростом их цитотоксичности: *m*-Cl (**90e**) < *p*-Br (**90d**) < *p*-F (**90f**). Также эксперименты показали, что среди региоизомерных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **90g-i** и **91g-i** наибольшей противоопухолевой активностью в каждой паре соединений обладают изомеры **91g-i**. При этом наибольшую цитотоксическую активность

имеют бициклические диолы, содержащие в структуре цикlopentanовую (**90h**, **91h**) и циклогексановую (**90i**, **91i**) группы.

Таблица 2.10.13 – Цитотоксическая активность бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов **90a,b,d-i**, **91g-i** в отношении опухолевых клеточных линий

Соединение	IC ₅₀ (μM)			
	Jurkat	K562	U937	HL-60
90a	1.27±0.046	0.76±0.031	1.26±0.029	0.52±0.048
90b	1.28±0.022	0.78±0.024	1.29±0.038	0.54±0.012
90d	0.06±0.041	0.22±0.028	0.14±0.011	0.07±0.029
90e	0.09±0.023	0.25±0.021	0.22±0.024	0.18±0.042
90f	0.03±0.014	0.16±0.045	0.10±0.032	0.04±0.017
90g	0.10±0.042	0.47±0.019	0.58±0.029	0.09±0.012
91g	0.07±0.018	0.21±0.023	0.22±0.016	0.06±0.026
90h	0.05±0.012	0.28±0.021	0.32±0.012	0.05±0.042
91h	0.04±0.014	0.16±0.026	0.13±0.025	0.04±0.017
90i	0.08±0.026	0.14±0.019	0.11±0.031	0.07±0.031
91i	0.06±0.011	0.07±0.027	0.08±0.029	0.05±0.019

Таким образом, нами впервые обнаружено, что полученные бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраены и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триены проявляют высокую противоопухолевую активность *in vitro* в отношении опухолевых клеточных линий K562, U937, Jurkat, HL-60, HEK293 и A549.

2.11 Исследование противоопухолевых свойств триэпоксидов

Учитывая тот факт, что эпоксиды встречаются в некоторых природных соединениях (например, алкалоид скопин), а также входят в состав отдельных противоопухолевых препаратов, мы провели *in vitro* тестирование синтезированных триэпоксидов **92a-c,f-94a-c,f**, и **95,96a,b**, **97** на опухолевых клеточных линиях Jurkat, K562, U937 с целью выявления наиболее активных образцов [249].

Было установлено, что среди пентациклических эпоксидов, полученных на основе бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов, высокую противоопухолевую

активность на всех используемых клеточных линиях проявил гексил-замещенный эпоксид **93c** (*syn*) (IC_{50} 0.19 ± 0.0046 - 0.33 ± 0.0042 μ M), при этом введение метоксикарбонильного заместителя в структуру эпоксида приводит к уменьшению цитотоксичности. Таким образом, для данного класса эпоксидов цитотоксическая активность убывает в ряду $(CH_2)_2OSCOCH_3$ (**94f**) < $(CH_2)_2OSCOCH_3$ (*anti*) (**92f**) < Ph (**94a**) < $(CH_2)_2OSCOCH_3$ (*syn*) (**93f**) < Ph (*syn*) (**93a**) < Hex (**94c**) < Ph (*anti*) (**92a**) < Hex (*anti*) (**93c**) < Hex (*syn*) (**93c**). Изучение противопухолевого действия тетрациклических эпоксидов **95,96a,b**, показало, что наибольшую цитотоксическую активность проявляет фенил-замещенный эпоксид **95a** (IC_{50} 0.14 ± 0.0018 - 0.22 ± 0.0024 μ M), и цитотоксичность тетрациклов убывает в ряду Ph (**96a**) < Hex (**95b**) < Hex (**96b**) < Ph (**95a**) (таблица 2.11.14).

Таблица 2.11.14 – Цитотоксическая активность триэпоксидов **92a-c,f-94a-c,f, 95a,b, 96a,b, 97** в отношении опухолевых клеточных линий

Соединение	IC_{50} (μ M)			
	Jurkat	K562	U937	Фибробласты
92a	0.38 ± 0.042	0.47 ± 0.024	0.81 ± 0.049	3.12 ± 0.114
93a	0.78 ± 0.026	0.94 ± 0.049	1.61 ± 0.019	5.34 ± 0.232
94a	1.21 ± 0.035	1.44 ± 0.012	1.63 ± 0.038	7.86 ± 0.237
92b	0.36 ± 0.033	0.45 ± 0.025	0.39 ± 0.019	2.93 ± 0.389
93b	0.24 ± 0.030	0.27 ± 0.010	0.38 ± 0.034	1.31 ± 0.120
94b	0.50 ± 0.036	0.56 ± 0.029	0.54 ± 0.021	3.12 ± 0.277
92c	0.47 ± 0.029	0.52 ± 0.033	0.42 ± 0.036	3.98 ± 0.411
93c	0.19 ± 0.046	0.25 ± 0.005	0.33 ± 0.042	1.28 ± 0.124
94c	0.43 ± 0.049	0.53 ± 0.019	0.49 ± 0.024	2.93 ± 0.283
92f	3.78 ± 0.021	3.03 ± 0.003	3.07 ± 0.019	12.98 ± 0.726
93f	1.46 ± 0.041	1.10 ± 0.023	0.78 ± 0.041	6.87 ± 0.348
94f	4.16 ± 0.033	3.28 ± 0.041	3.46 ± 0.021	14.96 ± 0.374
95a	0.20 ± 0.014	0.22 ± 0.024	0.14 ± 0.018	1.24 ± 0.127
96a	0.37 ± 0.031	0.45 ± 0.014	0.80 ± 0.003	1.97 ± 0.135
95b	0.36 ± 0.023	0.40 ± 0.042	0.43 ± 0.016	2.06 ± 0.229
96b	0.38 ± 0.023	0.37 ± 0.032	0.41 ± 0.034	1.88 ± 0.128
97	0.36 ± 0.049	0.33 ± 0.043	0.07 ± 0.029	2.11 ± 0.179

Следует отметить, что индексы селективности ($SI = IC_{50}$ фибробласты / IC_{50} опухолевые клетки) полученных триэпоксидов имеют значения от умеренного до высокого по отношению ко всем раковым клеткам (SI 4-11), что делает этот класс

соединений весьма привлекательным для последующего изучения в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

ГЛАВА 3. 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 °С со скоростью 8 °С/мин. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на спектрометрах “Bruker Avance-400” (100 МГц для ^{13}C и 400 МГц для ^1H) и “Bruker Avance-500” (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H), химические сдвиги даны относительно тетраметилсилана. Хромато-масс-спектральный 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°C, 70эВ), а также с использованием прибора MALDI TOF/TOF Autoflex-III Bruker с матрицей 2,5-дигидроксибензойной кислоты (2,5-DHB) и α -циано-4-гидроксикоричной кислоты (HCCA) в отражательном режиме со съемкой положительных ионов. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измерены на приборе Bruker maXis (с ионизацией электроспреем (ESI)). Для растворов в MeCN-H₂O использовали инъекцию шприцом (скорость потока 5 мл/мин). Азот подавали в виде сухого газа; температура интерфейса была установлена на 180 °С. Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре XCaliburEos (графитовый монохроматор, MoK α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 62^\circ$). 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 [254]. 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.

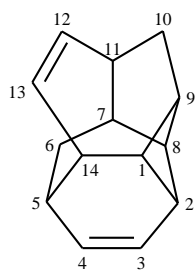
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей

В работе использованы мономеры чистотой не менее 90%. Эфирные растворители выдерживали над КОН, затем кипятили с натриевой стружкой и перегоняли в токе аргона над LiAlH_4 . Ароматические растворители кипятили с натриевыми стружками и перегоняли в токе аргона. Дихлорэтан осушали над P_2O_5 . Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки "чистый" (ГОСТ 10157-73). Использовали коммерчески доступные ЦГТ, ЦОТТ, TiCl_4 , $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$, $(t\text{-BuO})_4\text{Ti}$, ZrCl_4 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$, NbCl_5 , TaCl_5 , Et_3Al (98%), EtAlCl_2 (95%), Et_2AlCl (90%), $i\text{-BuAlCl}_2$ (96%), $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (83%), $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (92%), $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, CoBr_2 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{OAc})_2$, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, Zn , ZnI_2 , алкины, алкинолы, бут-2-ин-1,4-диол, *m*-хлорнадбензойную кислоту (70-75%). Исходные соединения: С-1 и С-7 замещённые ЦГТ, ЦОТ, *N*-карбоэтоксизепин, *N*-карбофеноксизепин, 1,2-диены, 1,3-бутадиины, триметилсилилацетилены, пропаргиламины, бромалкины, алкиноаты, сульфанилалкины синтезированы по методикам, описанным в литературе [255-264]. Катализаторы на основе титана и кобальта ($(i\text{-PrO})_2\text{TiCl}_2$, $(t\text{-BuO})_2\text{TiCl}_2$ и $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})$) получали согласно методикам [265, 266].

3.2 Методика каталитической гомодимеризации 1,3,5-циклогептатриенов

В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при перемешивании загружали 1 ммоль 1,3,5-циклогептатриена (или 7-алкил-1,3,5-циклогептатриена), 0.02 ммоль катализатора (см. таблицы 2.1.1, 2.1.2, схемы 2.1.1, 2.1.2), 3 мл сухого бензола и 0.2 ммоль Et_2AlCl (0.7 ммоль для ZrCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$). Смесь перемешивали при температуре 40–80 °С в течение 6–8 ч (см. таблицы 2.1.1, 2.1.2, схемы 2.1.1, 2.1.2). Затем реакционную массу обрабатывали 7–10% раствором HCl . Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO_4 . Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (элюент петролейный эфир 100%) [166].

Пентацикло[7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11}]тетрадека-3,12-диен (1),

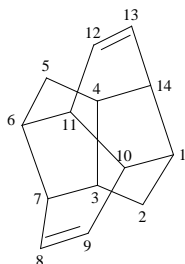


Белые кристаллы, т.пл. 217–218 °С, $R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено (%): С 91.20, Н 8.76. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$. Вычислено (%): С 91.24, Н 8.77.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.68–1.75 (м, 2H, C(6) H_2); 1.82–1.98 (м, 1H, C(11)H); 2.51–2.57 (м, 1H, C(7)H); 2.73–3.00 (м, 7H, C(1,5,8,9,14)H, C(10) H_2); 3.21 (к, 1H, C(2)H, $J = 9$ Гц); 5.27 (т, 1H, C(13)H, $J = 10$ Гц); 5.56 (т, 1H, C(4)H, $J = 10$ Гц); 6.03 (т, 1H, C(12)H, $J = 10$ Гц); 6.24 (т, 1H, C(3)H, $J = 10$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.43 (C(6)); 35.18 (C(11)); 39.48 (C(2)); 40.16 (C(14)); 40.22 (C(10)); 40.57 (C(9)); 50.12 (C(7)); 53.22 (C(8)); 127.78 (C(13)); 128.28 (C(4)); 133.53 (C(12)); 139.59 (C(3)). ИК спектр, cm^{-1} : 3057, 3013, 2947, 2913, 2853, 1653, 1623, 1446, 1436, 1393, 1341, 1330, 1293, 1283, 1267, 1243, 1233, 1222, 1193, 1180, 1159, 1123, 1085, 1053, 1031, 1005, 985, 947, 900, 875, 839, 827,

814, 794, 783, 767, 743, 711, 700, 682, 670, 617, 477. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 184 $[M]^+$ (9), 142 (8), 129 (8), 117 (11), 115 (7), 106 (8), 93 (23), 92 (100), 91 (79).

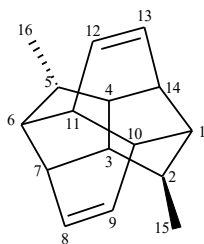
Пентацикло[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]тетрадека-8,12-диен (2),



Белые кристаллы, т.пл. 219-220 °С, $R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено (%): С 91.20, Н 8.76. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$. Вычислено (%): С 91.24, Н 8.77.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.11–1.16 (м, 2Н, $\text{C}(2,5)\text{H}_2$); 1.28 (д, 2Н, $\text{C}(2,5)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 1.80–1.81 (м, 2Н, $\text{C}(1,6)\text{H}$); 1.99 (т, 2Н, $\text{C}(10,11)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 2.24–2.26 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 2.60 (к, 2Н, $\text{C}(7,14)\text{H}$, $J = 8$ Гц); 5.90 (т, 2Н, $\text{C}(13,8)\text{H}$, $J = 8$ Гц); 6.08 (т, 2Н, $\text{C}(9,12)\text{H}$, $J = 8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.63 ($\text{C}(2,5)$); 36.07 ($\text{C}(1,6)$); 38.67 ($\text{C}(10,11)$); 40.14 ($\text{C}(3,4)$); 43.33 ($\text{C}(7,14)$); 128.96 ($\text{C}(13,8)$); 132.33 ($\text{C}(9,12)$). ИК спектр, cm^{-1} : 3032, 2960, 2930, 2857, 1625, 1450, 1380, 1370, 1327, 1303, 1280, 1259, 1217, 1185, 1150, 1053, 1047, 997, 970, 880, 840, 830, 813, 797, 760, 748, 713, 677, 580, 547. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 184 $[M]^+$ (31), 142 (13), 129 (11), 117 (13), 115 (11), 106 (15), 93 (30), 92 (100), 91 (74).

2-эндо-Метил-5-экзо-метилпентацикло[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]тетрадека-8,12-диен (3а)

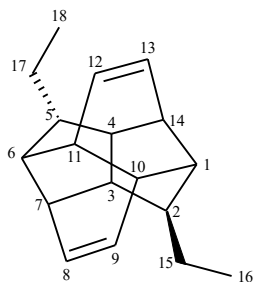


Прозрачная маслянистая жидкость, $R_f = 0.41$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 86%. Найдено (%): С, 90.29; Н, 9.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С 90.51, Н 9.49.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 (д, 3Н, $\text{C}(16)\text{H}_3$, $J = 7.3$ Гц), 1.06 (д, 3Н, $\text{C}(15)\text{H}_3$,

$J = 7.0$ Гц), 2.02 (к, 1Н, C(10)H, $J = 7.3$ Гц), 2.21–2.31 (м, 2Н, C(1,6)H), 2.67–2.74 (м, 2Н, C(7,9)H), 2.77 (к, 1Н, C(5)H, $J = 9.0$ Гц), 2.82–2.91 (м, 2Н, C(8,11)H), 3.04 (к, 1Н, C(14)H, $J = 10.2$ Гц), 3.17 (к, 1Н, C(2)H, $J = 9.6$ Гц), 5.39–5.44 (м, 1Н, C(3)H), 5.54–5.60 (м, 1Н, C(12)H), 5.71–5.76 (м, 1Н, C(4)H), 5.97–6.02 (м, 1Н, C(13)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.38 (C(15)), 22.08 (C(16)), 37.42 (C(10)), 37.64 (C(6)), 37.70 (C(11)), 38.91 (C(2)), 40.29 (C(8)), 45.96 (C(14)), 47.35 (C(9)), 49.03 (C(5)), 55.24 (C(7)), 56.23 (C(1)), 128.79 (C(12)), 129.83 (C(3)), 132.05 (C(4)), 132.86 (C(13)).

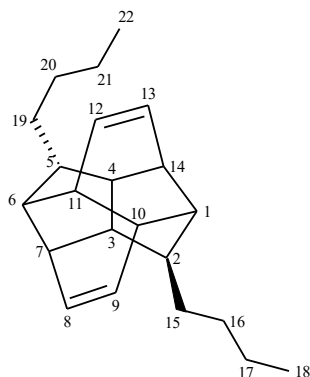
2-эндо-Этил-5-экзо-этилпентацикло[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]тетрадека-8,12-диен (3b),



Прозрачная маслянистая жидкость, $R_f = 0.50$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 71%. Найдено (%): С, 89.71; Н, 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С 89.94, Н 10.06.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.88–1.06 (м, 6Н, C(16,18)H₃); 1.40–1.57 (м, 4Н, C(15,17)H₂); 1.68–1.72 (м, 2Н, C(1,6)H); 1.79–1.88 (м, 2Н, C(2,5)H); 1.98–2.02 (м, 2Н, C(3,4)H); 2.42–2.50 (м, 2Н, C(7,14)H); 2.75–3.28 (м, 2Н, C(10,11)H); 5.39 (дд, 1Н, C(12)H, $J = 9$ Гц, $J = 11$ Гц); 5.57 (дд, 1Н, C(9)H, $J = 9$ Гц, $J = 11$ Гц); 5.80 (т, 1Н, C(13)H, $J = 10$ Гц); 6.00 (т, 1Н, C(8)H, $J = 10$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 12.55 (C(18)); 13.16 (C(16)); 24.26 (C(15)); 28.82 (C(17)); 37.57 (C(2)); 39.10 (C(5)); 40.37 (C(1,6)); 45.31 (C(10)); 45.72 (C(11)); 46.04 (C(3)); 47.27 (C(4)); 53.69 (C(7)); 54.10 (C(14)); 128.89 (C(9)); 129.82 (C(12)); 131.78 (C(13)); 132.98 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): $[\text{M}]^+$ 240 (4), 211 (5), 157 (2), 141 (3), 129 (6), 119 (18), 105 (14), 91 (100), 79 (10), 65 (6), 55 (3), 41 (7).

2-эндо-Бутил-5-экзо-бутилпентацикло[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]тетрадека-8,12-диен (3с),



Прозрачная маслянистая жидкость. Выход 70%. $R_f = 0.61$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено (%): С, 88.90; Н, 10.78. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}$. Вычислено (%): С 89.12, Н 10.88.

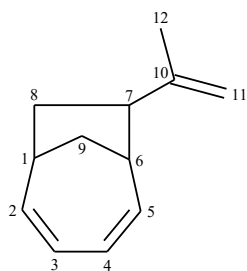
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 (т, 6H, C(18,22) H_3 , $J = 6.8$ Гц), 1.18 (к, 2H, C(19) H_2 , $J = 7.2$ Гц), 1.20–1.41 (м, 8H, C(16,17,20,21) H_2), 1.49 (к, 2H, C(15) H_2 , $J = 7.4$ Гц), 1.82 (т, 1H, C(10)H, $J = 7.3$ Гц), 2.03 – 2.12 (м, 1H, C(6)H), 2.29 (дд, 1H, C(1)H, $J = 11.4$ Гц, $J = 6.0$ Гц), 2.69 (дд, 1H, C(9)H, $J = 12.1$ Гц, $J = 6.5$ Гц), 2.75–2.93 (м, 4H, C(5,7,8,11)H), 3.01 (дд, 1H, C(14)H, $J = 20.7$ Гц, $J = 9.8$ Гц), 3.12–3.22 (м, 1H, C(2)H), 5.31–5.38 (м, 1H, C(3)H), 5.49–5.56 (м, 1H, C(12)H), 5.70–5.77 (м, 1H, C(4)H), 5.91–5.98 (м, 1H, C(13)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.28 (C(18,22)), 22.98 (C(17)), 23.12 (C(21)), 30.35 (C(20)), 31.05 (C(16)), 31.11 (C(15)), 35.96 (C(19)), 37.65 (C(8)), 39.16 (C(2)), 40.37 (C(11)), 43.21 (C(10)), 44.05 (C(6)), 45.69 (C(7,14)), 47.43 (C(5)), 54.01 (C(9)), 54.38 (C(1)), 128.78 (C(12)), 129.68 (C(3)), 131.79 (C(4)), 132.82 (C(13)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): $[\text{M}]^+$ 296 (9), 239 (7), 147 (13), 129 (9), 117 (10), 105 (23), 91 (100), 79 (14), 67 (5), 57 (7), 41 (16).

3.3 Методика циклоприсоединения 1,3-диенов к 1,3,5-циклогептатриену

В термостатированную (~ 0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 10.0 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 20.0 ммоль 1,3-диена, 0.22 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ (или 0,50 ммоль $(i\text{-OPr})_2\text{TiCl}_2$) и 5 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 3 ммоль

Et_2AlCl в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 40°C в течение 6 ч, ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали 7–10% раствором HCl . Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO_4 . Легкие растворители удаляли под вакуумом, продукты реакции выделяли фракционной перегонкой [168].

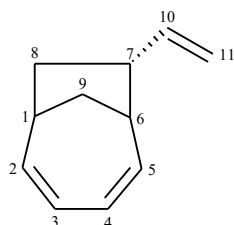
7-Изопропенилбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (4),



Бесцветная вязкая жидкость, т.кип. = $86\text{--}89^\circ\text{C}$ (10 мм.рт.ст.). Выход 67%. Найдено %: С 89.91, Н 10.07. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$. Вычислено %: С 89.93, Н 10.08.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.83 (д, 3H, C(12)H₃); 1.88–1.97 (м, 3H, C(8,9)H₂); 2.18–2.23 (м, 1H, C(9)H₂); 2.73–2.75 (м, 1H, C(1)H); 2.81–2.84 (м, 2H, C(6,7)H); 4.77 (с, 1H, C(11)H₂); 4.84 (д, 1H, C(11)H₂, $J = 1$ Гц); 5.58–5.62 (м, 1H, C(3)H); 5.66–5.72 (м, 1H, C(5)H); 5.79–5.84 (м, 1H, C(4)H); 6.16–6.21 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.91 (C(12)); 33.38 (C(1)); 35.69 (C(6)); 37.40 (C(8)); 44.16 (C(9)); 63.28 (C(7)); 109.76 (C(11)); 123.38 (C(4)); 126.17 (C(3)); 134.90 (C(2)); 141.63 (C(5)); 144.12 (C(10)). ИК спектр, cm^{-1} : 3086, 3013, 2923, 2858, 1643, 1595, 1443, 1373, 866, 831, 724, 688, 561, 546, 513.

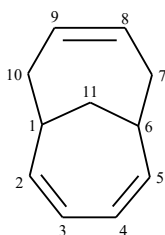
7-Винилбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (5),



Бесцветная вязкая жидкость, т.кип. = $71\text{--}75^\circ\text{C}$ (10 мм.рт.ст.). Выход 77%. Найдено %: С 90.30, Н 9.66. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Вычислено %: С 90.34, Н 9.67.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.64–1.97 (м, 3H, C(8,9)H₂); 2.18–2.20 (м, 1H, C(9)H₂); 2.64–2.75 (м, 2H, C(1,6)H); 2.83–2.88 (м, 1H, C(7)H); 4.91–4.97 (м, 1H, C(11)H₂); 5.00–5.04 (м, 1H, C(11)H₂); 5.58–5.63 (м, 1H, C(2)H); 5.68–5.75 (м, 1H, C(5)H); 5.78–5.84 (м, 1H, C(4)H); 6.02–6.09 (м, 1H, C(10)H); 6.12–6.17 (м, 1H, C(3)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 33.51 (C(1)); 36.86 (C(6)); 41.50 (C(8)); 46.42 (C(9)); 61.34 (C(7)); 114.55 (C(11)); 123.38 (C(4)); 126.19 (C(3)); 134.90 (C(2)); 139.43 (C(5)); 141.10 (C(10)). ИК спектр, cm^{-1} : 3075, 3056, 3023, 3016, 2976, 2952, 2932, 2864, 1639, 1595, 1445, 1423, 1392, 1020, 998, 911, 870, 833, 790, 713, 630, 481. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 146 [M]⁺ (7), 131 (4), 128 (2), 118 (3), 117 (8), 105 (7), 104 (6), 92 (100), 91 (89), 80 (10), 79 (20), 77 (10), 68 (21), 65 (12), 51 (6), 41 (6), 39 (14).

Бицикло[4.4.1]ундека-2,4,8-триен (6),



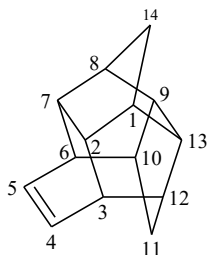
Бесцветная вязкая жидкость, т.кип. = 71–75 °С (10 мм.рт.ст.). Выход 8%.
Найдено %: С 90.30, Н 9.66. C₁₁H₁₄.
Вычислено %: С 90.34, Н 9.67.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.18 (т, 2H, C(11)H₂, $J = 4$ Гц); 2.26–2.42 (м, 4H, C(1,6)H, C(7,10)H₂); 2.75–2.85 (м, 2H, C(7,10)H₂); 5.53–5.68 (м, 2H, C(8,9)H); 5.70–5.89 (м, 4H, C(2–5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.15 (C(1,6)); 37.00 (C(7,10)); 38.30 (C(11)); 124.79 (C(3,4)); 132.11 (C(8,9)); 138.24 (C(2,5)). ИК спектр, cm^{-1} : 3015, 3007, 2922, 2883, 2859, 2837, 1688, 1653, 1637, 1613, 1449, 1434, 1394, 1266, 1258, 1202, 1054, 1045, 968, 958, 920, 906, 887, 880, 824, 815, 717, 695, 665, 515. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 146 [M]⁺ (9), 131 (8), 128 (3), 118 (4), 117 (9), 115 (5), 105 (9), 104 (16), 92 (100), 91 (95), 80 (16), 79 (19), 77 (12), 68 (18), 65 (14), 51 (8), 41 (7), 39 (16).

3.4 Циклоприсоединение норборна-2,5-диенов к 1,3,5-циклогептатриену

В термостатированную ($\sim 0^\circ\text{C}$) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 10.0 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 20.0 ммоль норборна-2,5-диена (10 ммоль 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена), 0.2 ммоль R_2TiCl_2 ($\text{R} = \text{Cl}$, асас, *i*-Pr) и 5 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали при температуре жидкого азота, загружали 2 ммоль R_2AlCl ($\text{R} = \text{Et}$, *i*-Bu) или R_3Al ($\text{R} = \text{Et}$, *i*-Bu) в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при $60\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 8–10 ч (см. схемы 2.2.5, 2.2.6., таблицу 2.2.5), ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 элюент (гексан-бензол – 3:1) [168, 169].

Гексацикло-[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]-тетрадец-4-ен (7),

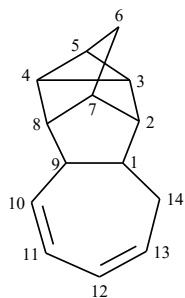


Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.49$ (SiO_2 , гексан-бензол, 3:1). Выход 46%. Найдено (%): С 91.20, Н 8.75. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$. Вычислено (%): С 91.23, Н 8.77.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.24 (д, 1H, C(14) H_2 , $J = 12$ Гц); 1.27–1.34 (м, 1H, C(14) H_2); 1.71 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 10$ Гц); 1.81 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 10$ Гц); 1.85–2.00 (м, 2H, C(2,7)H); 2.00–2.10 (м, 2H, C(9,13)H); 2.12–2.25 (м, 2H, C(10,12)H); 2.42–2.50 (м, 2H, C(1,8)H); 2.65–2.66 (м, 2H, C(3,6)H); 5.99–6.02 (м, 2H, C(4,5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 35.4 (C(14)); 39.5 (C(11)); 41.8 (2C, C(10,12)); 42.9 (2C, C(3,6)); 43.1 (2C, C(9,13)); 47.0 (2C, C(2,7)); 53.7 (2C, C(1,8)); 130.8 (2C, C(4,5)). ИК спектр, cm^{-1} : 3035, 2940, 2865, 1624, 1455, 1444, 1384, 1374, 1326, 1313, 1287, 1246, 1087, 938, 912, 858, 837, 812, 782, 766, 758, 734, 692, 525. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 184 $[\text{M}]^+$ (30), 169 (17), 156 (12), 155 (18), 143 (23), 142 (17), 141 (30), 130 (23), 129 (35), 128 (32), 118

(45), 117 (83), 116 (23), 115 (38), 106 (23), 105 (25), 104 (14), 93 (28), 92 (46), 91 (100), 80 (16), 79 (26), 78 (22), 77 (33), 66 (13), 65 (21), 63 (10), 51 (15), 41 (13), 39 (24).

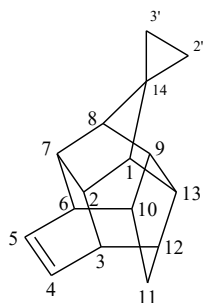
Пентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диен (8),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.51$ (SiO_2 , гексан-бензол, 3:1). Выход 46%. Найдено (%): С 91.20, Н 8.75. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$. Вычислено (%): С 91.23, Н 8.77.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93–1.05 (м, 1H, C(5)H); 1.15–1.40 (м, 2H, C(2,8)H); 1.47 (т, 2H, C(6)H₂, $J = 2$ Гц); 1.68–1.81 (м, 2H, C(3,4)H); 2.09–2.17 (м, 1H, C(9)H); 2.18–2.31 (м, 2H, C(14)H₂); 2.68–2.70 (м, 2H, C(1,7)H); 5.72–5.95 (м, 2H, C(11,13)H); 6.03–6.17 (м, 2H, C(10,12)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.8 (C(4)); 11.6 (C(3)); 14.3 (C(5)); 30.7 (C(6)); 31.4 (C(14)); 40.0 (C(1)); 42.6 (C(2)); 49.2 (C(8)); 49.9 (C(9)); 56.0 (C(7)); 125.6 (C(12)); 128.1 (C(11)); 133.8 (C(13)); 137.0 (C(10)). ИК спектр, cm^{-1} : 3056, 3017, 3000, 2920, 2860, 2840, 1759, 1740, 1598, 1452, 1436, 1340, 1316, 1306, 1246, 1200, 959, 851, 824, 795, 785, 723, 681, 606, 578, 506. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 184[M]⁺ (38), 169 (19), 156 (10), 155 (15), 143 (23), 142 (18), 141 (23), 130 (22), 129 (34), 128 (31), 118 (45), 117 (81), 116 (21), 115 (38), 106 (21), 105 (25), 104 (15), 103 (9), 93 (32), 92 (42), 91 (100), 80 (18), 79 (27), 78 (25), 77 (33), 66 (13), 65 (21), 63 (9), 51 (14), 41 (12), 39 (23).

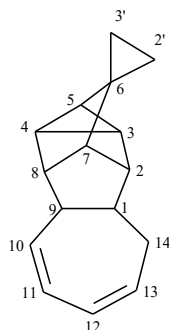
14-Спироциклопропилгексацикло-[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]-тетрадец-4-ен (9),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.53$ (SiO_2 , гексан-бензол, 3:1). Выход 41%. Найдено (%): С 91.19, Н 8.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С 91.37, Н 8.63.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.27–0.56 (м, 4H, $\text{C}(2',3')\text{H}_2$); 1.16–1.34 (м, 2H, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 1.50 (м, 2H, $\text{C}(2,7)\text{H}$); 2.15 (м, 2H, $\text{C}(9,13)\text{H}$); 2.20 (м, 2H, $\text{C}(10,12)\text{H}$); 2.65 (м, 2H, $\text{C}(3,6)\text{H}$); 2.72 (м, 2H, $\text{C}(1,8)\text{H}$); 6.01 (дд, 2H, $\text{C}(4,5)\text{H}$, $J = 3$ Гц, $J = 5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 4.9 ($\text{C}(2')$); 5.7 ($\text{C}(3')$); 23.8 ($\text{C}(14)$); 34.9 ($\text{C}(11)$); 41.7 ($\text{C}(10)$, $\text{C}(12)$); 42.7 ($\text{C}(3)$, $\text{C}(6)$); 47.5 ($\text{C}(9)$, $\text{C}(13)$); 49.4 ($\text{C}(2)$, $\text{C}(7)$); 53.9 ($\text{C}(1)$, $\text{C}(8)$); 130.6 ($\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$). ИК спектр, cm^{-1} : 3050, 3015, 3000, 2930, 2850, 1760, 1745, 1600, 1450, 1430, 1340, 1310, 1200, 960, 850, 820, 790, 710, 680, 600, 510. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 210 $[\text{M}]^+$ (3), 195 (9), 181 (11), 167 (17), 155 (13), 143 (31), 129 (48), 117 (100), 105 (17), 91 (82), 77 (18).

6-Спироциклопропилпентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]-тетрадека-10,12-диен (10),



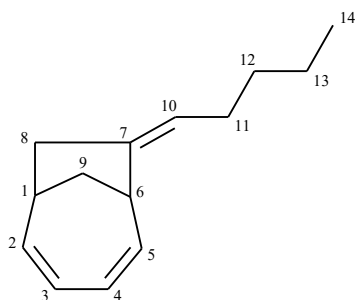
Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.55$ (SiO_2 , гексан-бензол, 3:1). Выход 41%. Найдено (%): С 91.19, Н 8.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С 91.37, Н 8.63.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.32–0.53 (м, 4H, $\text{C}(2',3')\text{H}_2$); 0.77 (т, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$, $^3J = 5$ Гц); 1.10 (м, 2H, $\text{C}(2,8)\text{H}$); 1.22 (м, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$); 1.29 (м, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$); 2.17 (м,

1H, C(9)H); 2.18 (м, 1H, C(14)H₂); 2.30 (м, 1H, C(14)H₂); 2.69 (м, 2H, C(1,7)H); 5.87 (м, 1H, C(13)H); 5.93 (м, 1H, C(11)H); 6.10 (д, 1H, C(10)H, $J = 12$ Гц); 6.14 (м, 1H, C(12)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 4.9 (C(2')); 5.0 (C(3')); 12.6 (C(4)); 13.4 (C(3)); 15.4 (C(5)); 19.3 (C(6)); 31.1 (C(14)); 42.6 (C(1)); 47.6 (C(2)); 49.5 (C(8)); 50.1 (C(9)); 55.9 (C(7)); 125.7 (C(12)); 128.1 (C(11)); 133.7 (C(13)); 136.8 (C(10)). ИК спектр, см⁻¹: 3075, 3065, 3030, 2930, 1660, 1545, 1480, 1450, 1370, 1310, 1100, 1010, 960, 850, 840, 760, 710, 690, 650, 590, 530, 505. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 210 [M]⁺ (91), 195 (15), 181 (29), 167 (23), 143 (72), 129 (100), 117 (96), 91 (92), 77 (24).

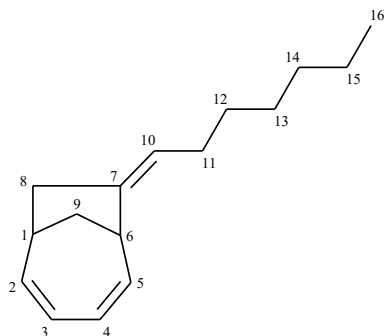
3.5 Методика циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену

В термостатированную (~0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 10 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 11 ммоль 1,2-диена, 0.1 ммоль TiX₂Cl₂ (X = Cl, асас, *i*-PrO) (см. схему 2.3.8) и 4 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали Et₂AlCl (2 ммоль в 1 мл бензола) и запаивали. После нагревания при 80 °С (40 °С в случае использования Ti(асас)₂Cl₂) в течение 8 ч, ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали C₂H₅OH. Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂ элюент (петролейный эфир, 100%), для отделения смесей *E*- и *Z*-изомеров от минорных сопродуктов реакций [168, 172, 173, 183].

7-Пентилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (*E:Z* / 3:1) (15),

Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.64$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 60%. Найдено (%): С 89.15, Н 10.69. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С 89.29, Н 10.71.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91 (т, 3Н, CH_3 , $J = 7$ Гц); 1.16–1.25 (м, 4Н, $\text{C}(12,13)\text{H}_2$); 1.31–1.33 (м, 1Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 1.92–1.94 (м, 1Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 1.93 (д, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 2.21 (дт, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 2.46 (дд, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}_2$, $J = 7$ Гц); 2.54 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}_2$, $J = 16$ Гц); 2.77 (к, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8$ Гц); (*E*) 3.29–3.31 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); (*Z*) 3.42–3.44 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); 5.15 (т, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.60–5.62 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.04–6.07 (м, 2Н, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 14.08 ($\text{C}(14)$); 22.63 ($\text{C}(13)$); 31.73 ($\text{C}(12)$); 32.19 ($\text{C}(9)$); 32.14 ($\text{C}(11)$); 38.56 ($\text{C}(1)$); 42.24 ($\text{C}(8)$); 45.46 ($\text{C}(6)$); 120.92 ($\text{C}(10)$); 123.09 ($\text{C}(4)$); 123.47 ($\text{C}(3)$); 138.2 ($\text{C}(5)$); 138.80 ($\text{C}(2)$); 151.31 ($\text{C}(7)$). / (*Z*): 14.08 ($\text{C}(14)$); 22.63 ($\text{C}(13)$); 31.53 ($\text{C}(11)$); 31.73 ($\text{C}(12)$); 32.91 ($\text{C}(9)$); 39.16 ($\text{C}(1)$); 47.31 ($\text{C}(8)$); 43.13 ($\text{C}(6)$); 118.98 ($\text{C}(10)$); 123.64 ($\text{C}(4)$); 124.30 ($\text{C}(3)$); 136.67 ($\text{C}(5)$); 137.93 ($\text{C}(2)$); 149.52 ($\text{C}(7)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3010, 2925, 2858, 1732, 1675, 1598, 1458, 1379, 987, 890, 750, 720. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 188 $[\text{M}]^+$ (31), 145 (37), 131 (48), 117 (62), 105 (19), 91 (100), 77 (21), 67 (23).

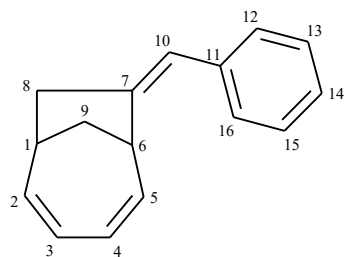
7-Гептилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (*E:Z* / 3:1) (16),

Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.62$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 65%. Найдено (%): С 88.76, Н 11.16. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С 88.82, Н 11.18.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.9 (т, 3Н, CH_3 , $J = 7$ Гц); 1.18–1.29 (м, 8Н, $\text{C}(12-$

15)H₂); 1.30–1.32 (м, 1H, C(11)H₂); 1.91–1.92 (м, 1H, C(11)H₂); 1.94 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 12$ Гц); 2.22 (дт, 1H, C(9)H₂, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 2.46 (дд, 1H, C(8)H₂, $J = 7$ Гц); 2.56 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 16$ Гц); 2.75 (к, C(1)H, $J = 8$ Гц); (*E*) 3.27–3.29 (м, 1H, C(6)H); (*Z*) 3.41–3.42 (м, 1H, C(6)H); 5.14 (т, 1H, C(10)H, $J = 7$ Гц); 5.60–5.63 (м, 2H, C(3,4)H); 6.01–6.02 (м, 2H, C(2,5)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*E*): 14.09 (C(16)); 22.66 (C(15)); 29.40 (C(13)); 29.46 (C(12)); 31.78 (C(14)); 32.18 (C(9), C(11)); 38.59 (C(1)); 42.24 (C(8)); 45.47 (C(6)); 120.93 (C(10)); 123.09 (C(4)); 123.47 (C(3)); 138.2 (C(5)); 138.80 (C(2)); 151.3 (C(7)). / (*Z*): 14.09 (C(16)), 22.66 (C(15)); 29.40 (C(13)); 29.46 (C(12)); 31.51 (C(11)); 31.78 (C(14)); 32.93 (C(9)); 39.18 (C(1)); 47.30 (C(8)); 43.11 (C(6)); 118.95 (C(10)); 123.64 (C(4)); 124.30 (C(3)); 136.67 (C(5)); 137.93 (C(2)); 149.50 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3015, 2925, 2855, 1732, 1671, 1599, 1458, 1377, 987, 890, 752, 720. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 216 [M]⁺ (23), 175 (22), 145 (41), 131 (42), 117 (68), 105 (23), 91 (100), 79 (23), 67 (23).

7-Бензилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (*E:Z* / 10:1) (17),

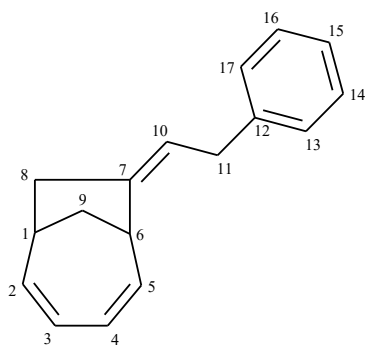


Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.53$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Выход 81%. Найдено (%): С 92.09, Н 7.75. C₁₆H₁₆. Вычислено (%): С 92.26, Н 7.74.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.03 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 12$ Гц); 2.31 (дт, 1H, C(9)H₂, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 2.81–2.83 (м, 1H, C(8)H₂); 2.85–2.88 (м, C(1)H); 3.00 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 16$ Гц); (*E*) 3.49–3.51 (м, 1H, C(6)H); (*Z*) 3.69–3.72 (м, 1H, C(6)H); 5.66–5.69 (м, 2H, C(3,4)H); 6.05–6.06 (м, 2H, C(2,5)H); 6.25 (с, 1H, C(10)H); 7.18–7.37 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*E*): 31.25 (C(9)); 39.22 (C(1)); 43.92 (C(8)); 47.80 (C(6)); 120.81 (C(10)); 123.69 (C(4)); 123.87 (C(3)); 125.84 (C(14)); 128.14 (C(12, 16)); 128.16 (C(13, 15)); 137.09 (C(5)); 138.45 (C(11)); 138.80 (C(2)); 154.31 (C(7)). / (*Z*): 33.47 (C(9)); 37.43 (C(1)); 42.03 (C(6)); 48.99

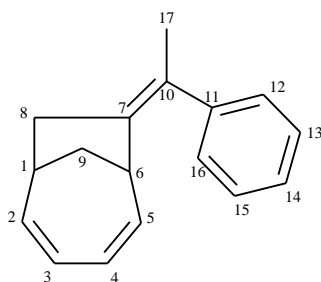
(C(8)); 120.73 (C(10)); 124.40 (C(4)); 123.87 (C(3)); 125.84 (C(14)); 127.59 (C(12)); 128.14 (C(16)); 128.16 (C(13, 15)); 134.86 (C(5)); 138.35 (C(11)); 138.42 (C(2)); 152.16 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3022, 2928, 2248, 1946, 1722, 1681, 1598, 1493, 1448, 1317, 910, 733, 698, 649, 599, 515. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 208 $[\text{M}]^+$ (89), 193 (30), 179 (29), 167 (44), 154 (25), 129 (45), 117 (99), 115 (96), 91 (100), 89 (26), 77 (21), 65, (18).

7-(2-Фенилэтилиден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (*E:Z* / 12:1) (18),



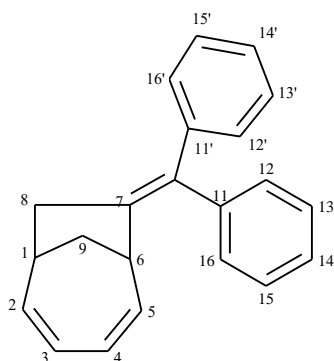
Бесцветная вязкая жидкость, R_f = 0.49 (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 77%. Найдено (%): С 91.73, Н 8.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$. Вычислено (%): С 91.84, Н 8.16.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.03 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 12$ Гц); 2.32 (дт, 1H, C(9) H_2 , $J_d = 12$, $J_T = 7$ Гц); 2.61 (дд, 1H, C(8) H_2 , $J = 17$, $J = 7$ Гц); 2.78 (д, 1H, C(8) H_2 , $J = 17$ Гц); 2.87 (т, C(1)H, $J = 8$ Гц); 3.34 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 7$ Гц); (*E*) 3.39–3.41 (м, 1H, C(6)H); (*Z*) 3.60–3.62 (м, 1H, C(6)H); 5.40 (т, 1H, C(10)H, $J = 7$ Гц); 5.68–5.74 (м, 2H, C(3,4)H); 6.04–6.09 (м, 2H, C(2,5)H); 7.21–7.34 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 32.24 (C(9)); 35.69 (C(11)); 38.64 (C(1)); 42.45 (C(8)); 45.44 (C(6)); 119.31 (C(10)); 123.41 (C(4)); 123.66 (C(3)); 125.80 (C(15)); 128.32 (C(13, 17)); 128.37 (C(14, 16)); 137.90 (C(5)); 138.71 (C(2)); 141.36 (C(12)); 152.48 (C(7)). / (*Z*): 33.00 (C(9)); 35.05 (C(11)); 37.69 (C(1)); 41.37 (C(6)); 47.40 (C(8)); 119.45 (C(10)); 123.55 (C(4)); 123.75 (C(3)); 125.86 (C(15)); 127.20 (C(13, 17)); 128.37 (C(14,16)); 136.20 (C(5)); 138.02 (C(2)); 140.39 (C(12)); 150.74 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3025, 2931, 2248, 1949, 1723, 1681, 1596, 1493, 1448, 1319, 910, 735, 698, 652, 599, 518. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 222 $[\text{M}]^+$ (39), 193 (6), 181 (100), 179 (12), 167 (16), 153 (8), 131 (53), 129 (40), 115 (22), 91 (87), 77 (13), 65 (13).

7-(1-Фенилэтилиден)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (*E:Z* / 1:7) (23),


Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.55$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 83%. Найдено %: С 91.81, Н 8.17. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 91.83, Н 8.18.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.04 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 12$ Гц); 2.07 (с, 2H, C(17) H_2); 2.36 (дт, 1H, C(9) H_2 , $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); (*E*) 2.57–2.61 (м, 1H, C(6)H); (*Z*) 2.70–2.74 (м, 1H, C(6)H); 3.61 (т, 2H, C(8) H_2 , $J = 7$ Гц); 5.66–5.70 (м, 1H, C(4)H); 5.71–5.73 (м, 1H, C(3)H); 5.96–5.99 (м, 1H, C(5)H); 6.20–6.25 (м, 1H, C(2)H); 7.24–7.28 (м, 3H, C(12,14,16)H); 7.33–7.39 (м, 2H, C(13,15)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 23.00 (C(17)); 32.75 (C(9)); 39.88 (C(1)); 43.31 (C(8)); 46.06 (C(6)); 123.57 (C(4)); 123.87 (C(3)); 125.90 (C(14)); 127.80 (C(12,16)); 127.96 (C(13,15)); 136.16 (C(2)); 137.91 (C(5)); 138.64 (C(11)); 144.37 (C(10)); 146.56 (C(7)). / (*Z*): 21.33 (C(17)); 32.75 (C(9)); 38.39 (C(1)); 43.31 (C(8)); 44.56 (C(6)); 123.57 (C(4)); 123.87 (C(3)); 125.90 (C(14)); 127.80 (C(12,16)); 127.96 (C(13,15)); 136.16 (C(2)); 137.91 (C(5)); 138.64 (C(11)); 144.37 (C(10)); 146.56 (C(7)).

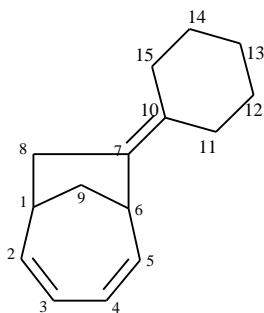
7-(Дифенилметилен)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (24),


Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.53$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 87%. Найдено (%): С 92.88, Н 7.07. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С 92.91, Н 7.10.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.91 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 12$ Гц); 2.23–2.29 (м, 1H, C(9) H_2); 2.64 (дд, 1H, C(8) H_2 , $J = 17$, $J = 8$ Гц); 2.72–2.78 (м, 1H, C(6)H); 2.76 (д, 1H, C(8) H_2 , $J = 17$ Гц); 3.43 (т, 1H, C(1)H, $J = 6$ Гц); 5.57–5.70 (м, 3H,

C(3,4,5)H); 6.02 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10$, $J = 8$ Гц); 7.13–7.32 (м, 10H, Ph).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.3 (C(9)); 38.41 (C(6)); 43.98 (C(1)); 44.66 (C(7));
123.54 (C(3)); 126.11 (C(4)); 126.30 (C(14,14')); 128.00 (C(13,15)); 128.02
(C(13',15')); 128.92 (C(12,16)); 129.03 (C(12',16')); 132.89 (C(10)); 136.96 (C(5));
138.52 (C(2)); 142.49 (C(11)); 144.11 (C(11')); 150.33 (C(8)).

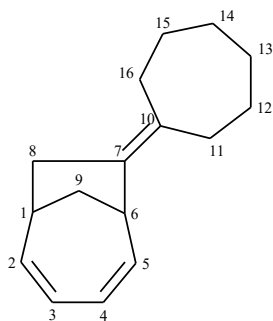
7-Циклогексилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (25),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.80$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 79%. Найдено %: C 89.88, H 10.06. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$. Вычислено %: C 89.93, H 10.08.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.40–1.60 (м, 6H, C(12,13,14)H₂); 1.93 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 12$, $J = 2$ Гц); 2.01–2.26 (м, 5H, C(9,11,15)H₂); 2.46 (дд, 1H, C(8)H₂, $J = 16$, $J = 8$ Гц); 2.60 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 16$ Гц); 2.67–2.74 (м, 1H, C(6)H); 3.42 (т, 1H, C(1)H, $J = 8$ Гц); 5.53–5.66 (м, 2H, C(2,5)H); 5.93–6.06 (м, 2H, C(3,4)H).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.71 (C(13)); 27.50 (C(14)); 27.63 (C(12)); 31.24 (C(15)); 32.72 (C(11)); 33.55 (C(9)); 39.10 (C(6)); 42.10 (C(1)); 44.18 (C(8)); 122.91 (C(3)); 123.33 (C(4)); 129.25 (C(10)); 137.29 (C(5)); 138.44 (C(2)); 140.77 (C(7)).

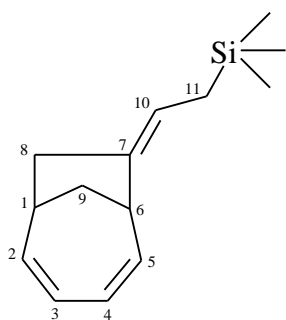
7-Циклогептилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (26),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.79$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 81%. Найдено %: C 89.61, H 10.36. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Вычислено %: C 89.65, H 10.37.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38–1.52 (м, 8H, C(12–15)H₂); 1.89 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 12$, $J = 2$ Гц); 2.02–2.27 (м, 5H, C(9,11,16)H₂); 2.36 (дд, 1H, C(8)H₂, $J = 16$, $J = 8$ Гц); 2.59 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 16$ Гц); 2.57–2.72 (м, 1H, C(6)H); 3.44 (т, 1H, C(1)H, $J = 8$ Гц); 5.53–5.67 (м, 2H, C(2,5)H); 5.99–6.05 (м, 2H, C(3,4)H).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.80 (C(13)); 27.55 (C(14)); 27.68 (C(12)); 28.40 (C(15)); 31.33 (C(16)); 32.85 (C(11)); 33.67 (C(9)); 39.15 (C(6)); 42.48 (C(1)); 44.10 (C(8)); 122.90 (C(3)); 123.00 (C(4)); 129.36 (C(10)); 137.17 (C(5)); 138.58 (C(2)); 140.93 (C(7)).

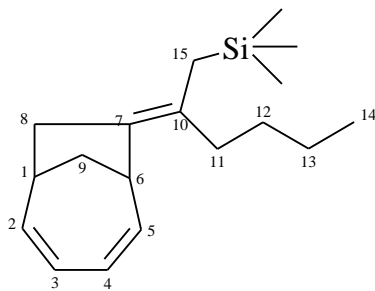
(2-Бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-7-илиденэтил)(триметил)силан (*E:Z* / 1:1) (27),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.62$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Выход 81%. Найдено %: С 76.94, Н 10.15. С₁₄Н₂₂Si. Вычислено %: С 76.98, Н 10.17.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 (с, 9H, SiMe₃); 1.35 (д, 2H, C(11)H₂, $J = 8$ Гц); 1.54 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 11$ Гц); 1.97 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 12$ Гц); 2.42–2.53 (м, 2H, C(8)H₂); 2.71–2.75 (м, 1H, C(1)H); 3.19–3.29 (м, 1H, C(6)H); 5.18 (т, 1H, C(10)H, $J = 8$ Гц); 5.56–5.88 (м, 2H, C(3,4)H); 5.96–6.24 (м, 2H, C(2,5)H).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): -1.55 (SiMe₃); 22.60 (C(11)); 31.69 (C(9)); 38.85 (C(1)); 42.31 (C(6)); 45.52 (C(8)); 118.16 (C(10)); 122.85 (C(3)); 123.58 (C(4)); 138.74 (C(5)); 139.49 (C(2)); 149.21 (C(7)). / (*Z*): -1.65 (SiMe₃); 20.16 (C(11)); 32.41 (C(9)); 39.22 (C(1)); 43.04 (C(6)); 46.06 (C(8)); 116.64 (C(10)); 123.41 (C(3)); 124.35 (C(4)); 134.46 (C(5)); 139.36 (C(2)); 144.15 (C(7)).

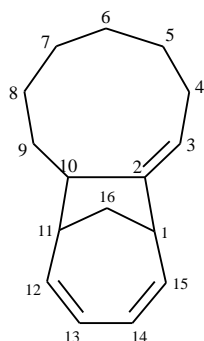
(2-Бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-7-илиденгексил)(триметил)силан (*E:Z* / 1:1) (28),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.64$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 85%. Найдено %: С 78.70, Н 11.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Si}$. Вычислено %: С 78.75, Н 11.04.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.05 (с, 9Н, SiMe_3); 0.93–0.99 (м, 2Н, $\text{C}(14)\text{H}_2$); 1.30–1.64 (м, 6Н, $\text{C}(12,13,15)\text{H}_2$); 1.93–2.13 (м, 1Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 2.17–2.27 (м, 2Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 2.42–2.63 (м, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}_2$); 2.72–2.74 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$); 3.45–3.49 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); 5.57–5.68 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 5.97–6.14 (м, 2Н, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): –0.32 (SiMe_3); 14.13 ($\text{C}(14)$); 22.77 ($\text{C}(13)$); 24.59 ($\text{C}(15)$); 30.34 ($\text{C}(12)$); 32.79 ($\text{C}(9)$); 36.29 ($\text{C}(11)$); 39.28 ($\text{C}(1)$); 42.95 ($\text{C}(6)$); 45.13 ($\text{C}(8)$); 122.92 ($\text{C}(4)$); 123.46 ($\text{C}(3)$); 127.65 ($\text{C}(10)$); 138.14 ($\text{C}(2)$); 137.31 ($\text{C}(5)$); 141.56 ($\text{C}(7)$). / (*Z*): –0.26 (SiMe_3); 14.07 ($\text{C}(14)$); 22.20 ($\text{C}(13)$); 23.01 ($\text{C}(15)$); 30.04 ($\text{C}(12)$); 33.02 ($\text{C}(9)$); 33.99 ($\text{C}(11)$); 39.35 ($\text{C}(1)$); 42.38 ($\text{C}(6)$); 43.93 ($\text{C}(8)$); 123.35 ($\text{C}(4)$); 123.53 ($\text{C}(3)$); 127.65 ($\text{C}(10)$); 136.63 ($\text{C}(5)$); 138.06 ($\text{C}(2)$); 141.56 ($\text{C}(7)$).

Трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (29),



Бесцветная вязкая жидкость, $R_f = 0.59$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 69%. Найдено (%): С 89.59, Н 10.36. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Вычислено (%): С 89.65, Н 10.35.

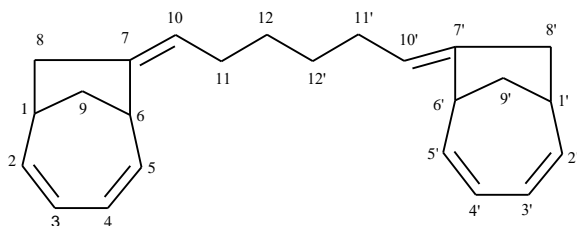
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.28–1.59 (м, 8Н, CH_2); 1.37–1.38 (м, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 1.61–1.63 (м, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 1.86 (д, 1Н, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 2.11–2.13 (м, 1Н, $\text{C}(4)\text{H}_2$); 2.24–2.26 (м, 1Н, $\text{C}(4)\text{H}_2$); 2.33–2.35 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$); 2.43 (дт, 1Н, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $J_d = 12$, $J_T = 7$ Гц); 2.87 (д, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 11$ Гц); 3.50 (т, 1Н,

C(11)H); 5.22 (к, 1H, C(3)H, $J = 6$ Гц); 5.60–5.62 (м, 1H, C(13)H); 5.64–5.66 (м, 1H, C(14)H); 5.97–5.99 (м, 1H, C(15)H); 6.16–6.18 (м, 1H, C(12)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.5 (C(8)); 27.6 (C(6)); 27.7 (C(7)); 29.2 (C(4)); 30.0 (C(16)); 30.5 (C(5)); 33.84 (C(9)); 43.57 (C(11)); 50.26 (C(1)); 58.76 (C(10)); 123.01 (C(3)); 123.25 (C(13,14)); 137.62 (C(15)); 139.82 (C(12)); 155.94 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3014, 2922, 2863, 1727, 1682, 1449, 1293, 1018, 982, 718, 699. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 214 $[\text{M}]^+$ (39), 157 (11), 143 (24), 129 (53), 117 (80), 104 (19), 91 (100), 79 (28), 67 (18).

3.6 Циклоприсоединение α,ω -диалленов и α,ω -диалкинов к 1,3,5-циклогептатриену

В термостатированную (~ 0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 2 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 1 ммоль α,ω -диаллена (или α,ω -диалкина), 0.03 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 0.6 ммоль Et_2AlCl в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80 °С в течение 10 ч (14 ч для α,ω -диалкинов) ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали 7–10% раствором HCl . Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO_4 . Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 . Элюент – петролейный эфир-бензол (10:1 \rightarrow 1:1) [176].

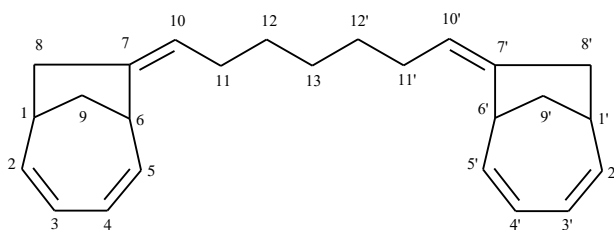
1,6-Диилиден-бис-(бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенил)гексан (*E:Z* / 8:1) (31a),



Прозрачная вязкая маслянистая жидкость. Выход 79%. $R_f = 0.76$ (SiO_2 , петролейный эфир-бензол 1:1). Найдено %: С 90.39, Н 9.47. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$. Вычислено %: С 90.51, Н 9.49.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.18–1.37 (м, 4Н, C(12,12')H₂); 1.89–1.97 (м, 4Н, C(11,11')H₂); 1.93 (д, 2Н, C(9,9')H₂, $J = 12$ Гц); 2.23 (дт, 2Н, C(9,9')H₂, $J_{\text{д}} = 12$, $J_{\text{т}} = 7$ Гц); 2.47 (дд, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.58 (д, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.73–2.78 (м, 2Н, C(1,1')H); 3.26–3.30 (м, 2Н, C(6,6')H); 5.13 (т, 2Н, C(10,10'), $J = 7$ Гц); 5.59–5.66 (м, 4Н, C(3,3',4,4')H); 5.97–6.05 (м, 4Н, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 29.07 C(11,11'); 29.27 C(12,12'); 32.18 C(9,9'); 38.58 C(1,1'); 42.23 C(8,8'); 45.50 C(6,6'); 120.79 C(10,10'); 123.12 C(4,4'); 123.49 C(3,3'); 138.13 C(5,5'); 138.78 C(2,2'); 151.33 C(7,7'). / (*Z*): 29.05 C(11,11'); 29.32 C(12,12'); 32.94 C(9,9'); 39.19 C(1,1'); 43.13 C(6,6'); 47.30 C(8,8'); 119.05 C(10,10'); 123.38 C(4,4'); 124.33 C(3,3'); 136.61 C(5,5'); 137.91 C(2,2'); 149.52 C(7,7').

1,7-Диилден-бис-(бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенил)гептан (*E:Z* / 10:1) (31b),

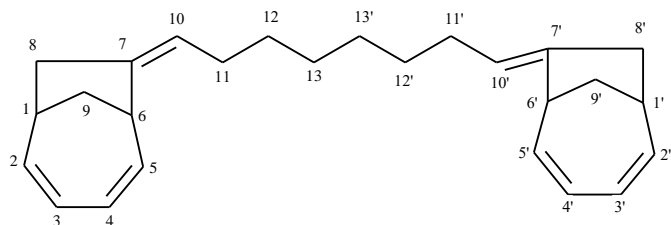


Прозрачная вязкая маслянистая жидкость. Выход 72%. $R_f = 0.76$ (SiO₂, петролейный эфир-бензол 1:1). Найдено (%): С 90.17, Н 9.69. C₂₅H₃₂. Вычислено (%): С 90.30, Н 9.70.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26–1.40 (м, 4Н, C(13,13')H₂); 1.88–1.98 (м, 4Н, C(11,11')H₂); 1.95 (д, 2Н, C(9,9')H₂, $J = 12$ Гц); 2.04–2.11 (м, 4Н, C(12,12')H₂); 2.25 (дт, C(9,9')H₂, $J_{\text{д}} = 12$, $J_{\text{т}} = 7$ Гц); 2.43–2.51 (м, 2Н, C(1,1')H₂); 2.49 (дд, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.56 (д, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 3.14–3.26 (м, 2Н, C(6,6')H); 5.11 (т, 2Н, C(10,10'), $J = 7$ Гц); 5.55–5.66 (м, 4Н, C(3,3',4,4')H); 5.87–6.04 (м, 4Н, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 29.08 C(11,11'); 29.25 C(12,12'); 29.87 C(13); 32.26 C(9,9'); 38.58 C(1,1'); 42.37 C(8,8'); 45.47 C(6,6'); 120.98 C(10,10'); 123.10 C(4,4'); 123.43 C(3,3'); 138.16 C(5,5'); 138.61 C(2,2'); 151.22 C(7,7'). / (*Z*): 29.06 C(11,11'); 29.32 C(12,12'); 29.99 C(13); 32.18 C(1,1');

32.90 C(9,9'); 43.11 C(6,6'); 47.77 (8,8'); 119.10 C(10,10'); 123.43 C(4,4'); 124.21 C(3,3'); 136.61 C(5,5'); 138.80 C(2,2'); 148.50 C(7,7').

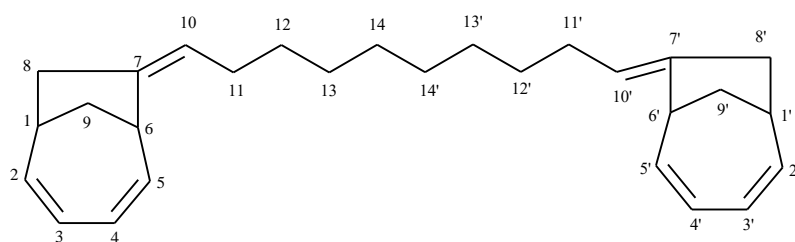
1,8-Диилиден-бис-(бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенил)октан (*E:Z* / 1:0) (31c),



Прозрачная вязкая маслянистая жидкость. Выход 77%. $R_f = 0.75$ (SiO_2 , петролейный эфир-бензол 1:1). Найдено (%): С 89.98, Н 9.87. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}$. Вычислено (%): С 90.11, Н 9.89.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10–1.29 (м, 4H, C(13,13')H₂); 1.19–1.37 (м, 4H, C(12,12')H₂); 1.91–1.96 (м, 4H, C(11,11')H₂); 1.93 (д, 2H, C(9,9')H₂, $J = 12$ Гц); 2.23 (дт, 2H, C(9,9')H₂, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 2.46 (дд, 2H, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.58 (д, 2H, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.74–2.76 (м, 2H, C(1,1')H); 3.13–3.26 (м, 2H, C(6,6')H); 5.14 (т, 2H, C(10,10')H, $J = 7$ Гц); 5.58–5.70 (м, 2H, C(3,3',4,4')H); 5.97–6.08 (м, 4H, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*): 29.09 C(11,11'); 29.28 C(12,12'); 29.87 C(13,13'); 32.28 C(9,9'); 38.58 C(1,1'); 42.24 C(8,8'); 45.47 C(6,6'); 120.89 C(10,10'); 123.10 C(4,4'); 123.47 C(3,3'); 138.15 C(5,5'); 138.79 C(2,2'); 151.28 C(7,7'). / (*Z*): 29.05 C(11,11'); 29.36 C(12,12'); 29.99 C(13,13'); 32.93 C(9,9'); 39.18 C(1,1'); 43.11 C(6,6'); 47.29 C(8,8'); 119.00 C(10,10'); 123.37 C(3,3'); 123.47 C(4,4'); 136.64 C(5,5'); 137.93 C(2,2'); 149.50 C(7,7').

1,10-Диилиден-бис-(бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенил)декан (*E:Z* / 1:0) (31d),

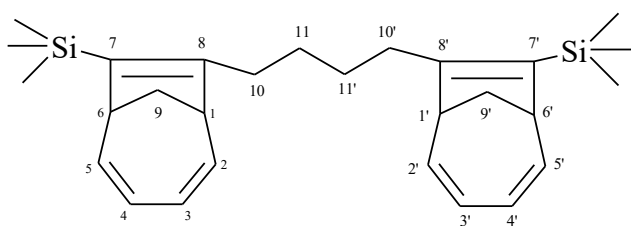


Прозрачная вязкая маслянистая жидкость. Выход 70%. $R_f = 0.73$ (SiO_2 , петролейный эфир-бензол 1:1). Найдено (%): С 89.65, Н 10.21. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}$.

Вычислено (%): С 89.78, Н
10.22.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10–1.30 (м, 4Н, C(13,13')H₂); 1.19–1.37 (м, 4Н, C(12,12')H₂); 1.25–1.31 (м, 4Н, C(14,14')H₂); 1.91–1.96 (м, 4Н, C(11,11')H₂); 1.93 (д, 2Н, C(9,9')H₂, $J = 12$ Гц); 2.23 (дт, 2Н, C(9,9')H₂, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 2.36 (дд, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.43 (д, 2Н, C(8,8')H₂, $J = 16$ Гц); 2.49–2.54 (м, 2Н, C(1,1')H); 3.15–3.19 (м, 2Н, C(6,6')H); 5.13 (2Н, C(10,10')H), $J = 7$ Гц); 5.54–5.61 (м, 4Н, C(3,3,4,4')H); 5.91–6.01 (м, 4Н, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 29.09 C(11,11'); 29.28 C(12,12'); 29.86 C(13,13'); 30.02 C(14,14'); 32.29 C(9,9'); 38.58 C(1,1'); 42.22 C(8,8'); 45.49 C(6,6'); 120.87 C(10,10'); 123.11 C(4,4'); 123.43 C(3,3'); 138.15 C(5,5'); 138.70 C(2,2'); 151.30 C(7,7'). / (Z): 29.05 C(11,11'); 29.36 C(12,12'); 29.99 C(13,13'); 30.09 C(14,14'); 32.93 C(9,9'); 39.19 C(1,1'); 43.14 C(6,6'); 47.25 C(8,8'); 119.00 C(10,10'); 123.33 C(3,3'); 123.43 C(4,4'); 136.64 C(5,5'); 137.91 C(2,2'); 149.53 C(7,7').

Триметил(8-{4-[8-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]бутил}бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (45а),

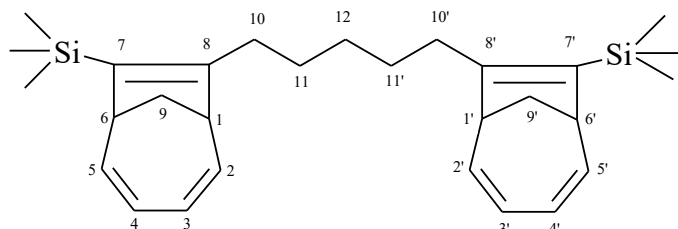


Прозрачная вязкая маслянистая
жидкость. Выход 85%. $R_f = 0.76$
(SiO₂, петролейный эфир-
бензол 1:1). Найдено %: С
77.30, Н 9.71. C₂₈H₄₂Si₂.
Вычислено %: С 77.34, Н
7 .

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 (с, 18Н, 2SiMe₃); 1.42–1.60 (м, 2Н, C(9,9')H₂); 2.11–2.20 (м, 2Н, C(9,9')H₂); 2.30–2.39 (м, 8Н, C(10,10',11,11')H₂); 3.00 (3.15) (т, 2Н, C(1,1')H, $J = 7$ Гц); 3.09 (3.25) (т, 2Н, C(6,6')H, $J = 7$ Гц); 5.70–5.89 (м, 4Н, C(3,3',4,4')H); 6.06–6.24 (м, 4Н, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.68 (6С, 2SiMe₃); 28.51 (C(11,11')); 30.13 (C(10,10')); 31.45 (31.51) (C(9,9')); 43.12

(46.11) (C(1,1')); 48.28 (48.37) (C(6,6')); 123.06 (123.38) (C(3,3')); 124.34 (C(4,4')); 138.62 (C(7,7')); 139.08 (C(8,8')); 139.35 (C(5,5')); 139.95 (C(2,2')).

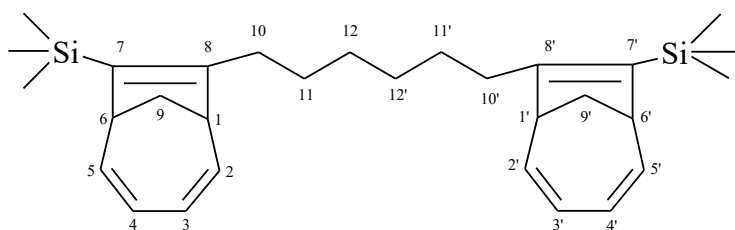
Триметил(8-{5-[8-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]пентил}бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (45b),



Прозрачная вязкая
маслянистая жидкость. Выход
79%. $R_f = 0.74$ (SiO₂,
петролейный эфир-бензол
1:1). Найдено %: С 77.55, Н
9.84. C₂₉H₄₄Si₂. Вычислено %:
С 77.60, Н 9.90.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.15 (с, 18H, 2SiMe₃); 1.38–1.66 (м, 2H, C(9,9')H₂); 2.05–2.20 (м, 2H, C(9,9')H₂); 2.24–2.35 (м, 10H, C(10,10',11,11',12)H₂); 3.00 (3.14) (т, 2H, C(1,1')H, $J = 7$ Гц); 3.08 (3.25) (т, 2H, C(6,6')H, $J = 7$ Гц); 5.70–5.88 (м, 4H, C(3,3',4,4')H); 6.07–6.23 (м, 4H, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 0.68 (6C, 2SiMe₃); 28.50 (C(11,11')); 29.43 (C(12)); 30.14 (C(10,10')); 31.45 (31.50) (C(9,9')); 43.11 (46.14) (C(1,1')); 48.30 (48.36) (C(6,6')); 123.06 (123.38) (C(3,3')); 124.35 (C(4,4')); 138.62 (C(7,7')); 139.12 (C(8,8')); 139.36 (C(5,5')); 139.94 (C(2,2')).

Триметил(8-{6-[8-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]гексил}бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (45c),



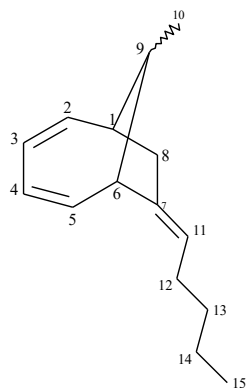
Прозрачная вязкая
маслянистая жидкость.
Выход 83%. $R_f = 0.73$ (SiO₂,
петролейный эфир-бензол
1:1). Найдено %: С 77.79, Н
10.01. C₃₀H₄₆Si₂. Вычислено

%: C 77.84, H 1 .04.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.15 (с, 18H, 2SiMe₃); 1.37–1.57 (м, 2H, C(9,9')H₂); 2.08–2.21 (м, 2H, C(9,9')H₂); 2.25–2.32 (м, 12H, C(10,10',11,11',12,12')H₂); 3.00 (3.15) (т, 2H, C(1,1')H, $J = 7$ Гц); 3.09 (3.26) (т, 2H, C(6,6')H, $J = 7$ Гц); 5.71–5.88 (м, 4H, C(3,3',4,4')H); 6.06–6.24 (м, 4H, C(2,2',5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.70 (6C, 2SiMe₃); 28.58 (C(11,11')); 29.48 (C(12,12')); 30.32 (C(10,10')); 31.45 (31.51) (C(9,9')); 43.12 (46.14) (C(1,1')); 48.30 (48.36) (C(6,6')); 123.06 (123.39) (C(3,3')); 124.34 (C(4,4')); 138.63 (C(7,7')); 139.12 (C(8,8')); 139.36 (C(5,5')); 139.94 (C(2,2')).

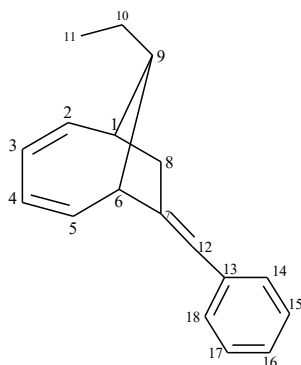
3.7 Циклоприсоединение 1,2-диенов к 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам

В термостатированную (~ 0 °C) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1 ммоль 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриена, 1 ммоль 1,2-диена, 0.02 ммоль Ti(acac)₂Cl₂ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 0.4 ммоль Et₂AlCl (90.2%) в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80°C в течение 8 ч, ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали 7-10% раствором HCl. Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO₄. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир 100%) [177, 178].

9-Метил-7-пентиленденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32a) (*син:анти* / 1:1),

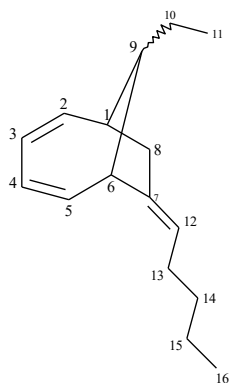
Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.53$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 79%. Найдено %: С, 88.92; Н, 10.93. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Вычислено %: С, 89.04; Н, 10.96.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.92 (т, 3H, C(15) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.08 (д, 3H, C(10) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.32–1.34 (м, 4H, C(13,14) H_2), 1.91–2.00 (м, 2H, C(12) H_2), 2.43–2.47 (м, 1H, C(9)H), 2.53–2.65 (м, 3H, C(1)H, C(8) H_2), 3.11 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 5.10–5.13 (м, 1H, C(11)H), 5.69–5.74 (м, 2H, C(3,4)H), 5.75–5.79 (м, 1H, C(5)H), 5.80–5.90 (м, 1H, C(2)H); (*анти*) 0.92 (т, 3H, C(15) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.02 (д, 3H, C(10) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.32–1.34 (м, 4H, C(13,14) H_2), 1.91–2.00 (м, 2H, C(12) H_2), 2.30 (т, 1H, C(1)H, $J = 8$ Гц), 2.43–2.47 (м, 1H, C(9)H), 2.53–2.65 (м, 2H, C(8) H_2), 2.82 (д, 1H, C(6)H, $J = 8$ Гц), 5.15–5.18 (м, 1H, C(11)H), 5.55–5.60 (м, 2H, C(3,4)H), 5.80–5.90 (м, 1H, C(5)H), 5.95–6.05 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*): 12.96 C(10), 14.04 C(15), 22.35 C(14), 28.65 C(12), 31.71 C(13), 33.98 C(9), 43.25 C(8), 43.40 C(1), 50.48 C(6), 120.85 C(11), 124.77 C(4), 124.93 C(3), 134.38 C(5), 135.58 C(2), 151.84 C(7); (*анти*) 14.04 C(15), 20.03 C(10), 22.35 C(14), 29.13 C(12), 31.74 C(13), 38.14 C(9), 39.47 C(8), 44.96 C(1), 53.51 C(6), 121.53 C(11), 122.74 C(4), 123.09 C(3), 136.79 C(5), 138.29 C(2), 150.97 C(7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 202 $[\text{M}]^+$ (59), 187 (5), 173 (8), 159 (40), 145 (36), 131 (54), 117 (58), 91 (100), 77 (22), 67 (18), 55 (24), 41 (27).

9-Этил-7-фенилметиленбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32b) (син-изомер),

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 83%. $R_f = 0.59$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено (%): С, 91.29; Н, 8.50. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$. Вычислено (%): С, 91.47; Н, 8.53.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.99 (т, 3H, C(11) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.47-1.60 (м, 2H, C(10) H_2), 2.27-2.33 (м, 1H, C(9)H), 2.77 (кв, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 2.87-2.94 (м, 1H, C(8) H_2), 3.00 (д, 1H, C(8) H_2 , $J = 17$ Гц), 3.41 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 5.73–5.81 (м, 2H, C(3,4)H), 5.88-5.98 (м, 2H, C(2,5)H), 6.23 (с, 1H, C(16)H), 7.17–7.21 (м, 1H, C(16)H), 7.28–7.41 (м, 4H, C(14,15,17,18)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.42 C(11), 20.88 C(10), 41.19 C(9), 42.06 C(1), 44.78 C(8), 51.04 C(6), 120.88 C(12), 125.29 C(3), 125.57 C(4), 128.80 C(16), 128.16 C(14,15,17,18), 133.49 C(5), 135.65 C(2), 138.44 C(13), 154.60 C(7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 236 [$\text{M}]^+$ (90), 221 (5), 207 (45), 179 (22), 167 (51), 145 (24), 129 (40), 115 (28), 91 (100), 77 (11), 65 (9), 41 (4).

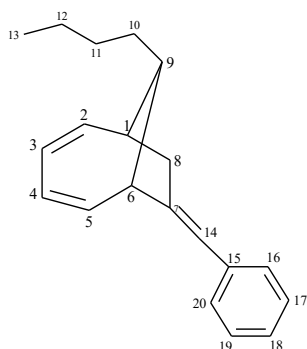
9-Этил-7-пентилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32c) (син:анти / 1:1),

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 85%. $R_f = 0.49$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 88.71; Н, 11.15. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$. Вычислено %: С, 88.82; Н, 11.18.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (син) 0.90-0.95 (м, 6H, C(11,16) H_3), 1.31-1.48 (м, 6H, C(10,14,15) H_2), 1.92-1.96 (м, 2H, C(13) H_2), 2.20-2.22 (м, 1H, C(9)H), 2.55-2.58 (м, 2H, C(8) H_2), 2.61–2.63 (м, 1H, C(1)H), 3.19 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 5.11–5.15 (м, 1H, C(12)H), 5.67–5.72 (м, 2H, C(3,4)H), 5.79-5.83 (м, 1H, C(5)H), 5.85-

5.92 (м, 1H, C(2)H); (*анти*) 0.90-0.95 (м, 3H, C(16)H₃), 0.99 (т, 3H, C(11)H₃, $J = 7$ Гц), 1.31-1.48 (м, 6H, C(10,14,15)H₂), 1.92-1.96 (м, 2H, C(13)H₂), 2.15 (т, 1H, C(9)H, $J = 7$ Гц), 2.43–2.45 (м, 1H, C(1)H), 2.55-2.58 (м, 2H, C(8)H₂), 2.96 (д, 1H, C(6)H, $J = 8$ Гц), 5.11–5.15 (м, 1H, C(12)H), 5.56–5.61 (м, 2H, C(3,4)H), 5.85-5.92 (м, 1H, C(5)H), 5.98-6.00 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*син*): 13.37 C(11), 14.04 C(16), 20.96 C(10), 22.36 C(15), 28.67 C(13), 31.72 C(14), 41.51 C(1), 42.16 C(9), 42.81 C(8), 48.73 C(6), 120.85 C(12), 124.82 C(4), 124.98 C(3), 134.37 C(5), 135.64 C(2), 151.49 C(7); (*анти*) 12.58 C(11), 14.04 C(16), 22.36 C(15), 26.69 C(10), 29.13 C(13), 31.76 C(14), 39.58 C(8), 42.85 C(1), 45.68 C(9), 51.28 C(6), 121.27 C(12), 122.78 C(4), 123.14 C(3), 136.86 C(5), 138.31 C(2), 151.03 C(7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 216 [M]⁺ (12), 173 (4), 159 (7), 145 (8), 131 (26), 117 (60), 105 (19), 91 (100), 79 (23), 67 (26), 55 (14), 41 (88).

9-Бутил-7-фенилметиленбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32d) (*син*-изомер),

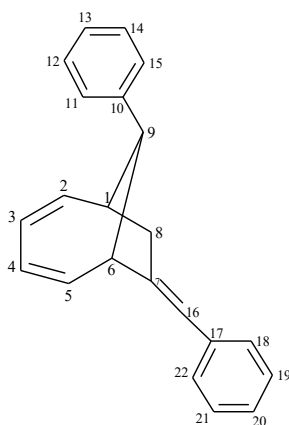


Прозрачная вязкая жидкость. Выход 90%. $R_f = 0.62$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 90.79; Н, 9.14. C₂₀H₂₄. Вычислено %: С, 90.85; Н, 9.15.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.95 (т, 3H, C(13)H₃, $J = 7$ Гц), 1.33-1.52 (м, 6H, C(10,11,12)H₂), 2.36 (т, 1H, C(9)H, $J = 7$ Гц), 2.73 (кв, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 2.88 (ддд, 1H, C(8)H₂, $J = 3$ Гц, $J = 8$ Гц, $J = 17$ Гц), 2.98 (д, 1H, C(8)H₂, $J = 18$ Гц), 3.39 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 5.73-5.79 (м, 2H, C(3,4)H), 5.84-5.94 (м, 2H, C(2,5)H), 6.22 (с, 1H, C(14)H), 7.18 (т, 1H, C(18)H, $J = 7$ Гц), 7.28–7.41 (м, 4H, C(16,17,19,20)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.22 C(13), 23.12 C(12), 27.57 C(11), 31.34 C(10), 39.20 C(9), 42.26 C(1), 44.75 C(8), 51.28 C(6), 120.84 C(14),

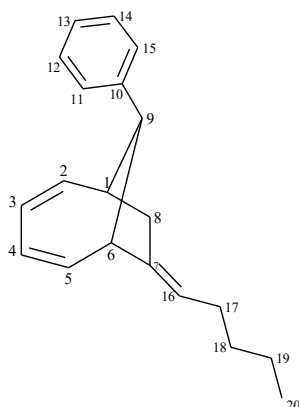
125.28 C(3), 125.57 C(4), 125.79 C(18), 128.15 C(19,20), 128.18 C(16,17), 133.57 C(5), 135.74 C(2), 138.44 C(15), 154.63 C(7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 264 $[M]^+$ (18), 207 (8), 193 (3), 179 (7), 167 (15), 141 (6), 129 (30), 115 (39), 91 (100), 77 (17), 65 (14), 41 (37).

9-Фенил-7-фенилметиленбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32e) (син-изомер),



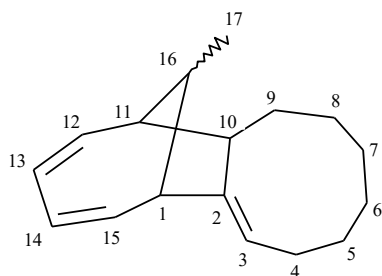
Бесцветные игольчатые кристаллы. т.пл. = 117-118 °С, R_f = 0.51 (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Выход 88%. Найдено (%): С, 92.79; Н, 7.06. С₂₂Н₂₀. Вычислено (%): С, 92.91; Н, 7.09.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.11 (ддд, 1Н, C(8)H₂, J = 3 Гц, J = 8 Гц, J = 18 Гц), 3.21 (д, 1Н, C(8)H₂, J = 17 Гц), 3.41 (кв, 1Н, C(1)H, J = 7 Гц), 3.85 (т, 1Н, C(9)H, J = 6 Гц), 4.07 (т, 1Н, C(6)H, J = 7 Гц), 5.61-5.66 (м, 2Н, C(3,4)H), 6.11-6.16 (м, 2Н, C(2,5)H), 6.41 (с, 1Н, C(16)H), 7.28 (т, 2Н, C(13,20)H, J = 7 Гц), 7.36 (т, 2Н, C(11,15)H, J = 7 Гц), 7.39-7.46 (м, 6Н, C(12,14,18,19, 21,22)H). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 41.51 C(1), 44.44 C(8), 44.48 C(9), 50.53 C(6), 121.55 C(16), 125.62 C(3), 125.69 C(4), 125.79 C(20), 126.12 C(13), 127.49 C(11,15), 128.27 C(12,14), 128.31 C(18,22), 128.35 C(19,21), 134.34 C(5), 136.32 C(2), 138.28 C(17), 141.14 C(10), 153.07 C(7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 284 $[M]^+$ (100), 269 (7), 255 (5), 230 (25), 217 (5), 193 (86), 178 (65), 167 (89), 152 (25), 128 (26), 115 (78), 103 (6), 91 (66), 77 (13), 65 (10), 51 (6).

9-Фенил-7-пентилиденбицикло[4.2.1]нона-2,4-диен (32f) (*син*-изомер),

Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.50$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 87%. Найдено (%): С, 90.79; Н, 9.14. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С, 90.85; Н, 9.15.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.97 (д, 3H, $\text{C}(20)\text{H}_3$, $J = 7$ Гц), 1.38-1.41 (м, 4H, $\text{C}(18,19)\text{H}_2$), 1.99–2.03 (м, 2H, $\text{C}(17)\text{H}_2$), 2.71-2.83 (м, 2H, $\text{C}(8)\text{H}_2$), 3.30 (кв, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц), 3.75 (т, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 6$ Гц), 3.85 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц), 5.29 (т, 1H, $\text{C}(16)\text{H}$, $J = 7$ Гц), 5.50–5.59 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$), 5.99-6.03 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$), 6.05-6.10 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$), 7.19-7.23 (м, 1H, $\text{C}(13)\text{H}$), 7.27-7.42 (м, 4H, $\text{C}(11,12,14,15)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.11 $\text{C}(20)$, 22.43 $\text{C}(19)$, 28.76 $\text{C}(17)$, 31.72 $\text{C}(18)$, 40.86 $\text{C}(1)$, 42.59 $\text{C}(8)$, 45.34 $\text{C}(9)$, 48.35 $\text{C}(6)$, 121.70 $\text{C}(16)$, 124.99 $\text{C}(4)$, 125.35 $\text{C}(3)$, 125.47 $\text{C}(13)$, 127.35 $\text{C}(12,14)$, 128.14 $\text{C}(11,15)$, 135.40 $\text{C}(5)$, 136.24 $\text{C}(2)$, 141.53 $\text{C}(10)$, 150.15 $\text{C}(7)$. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 264 $[\text{M}]^+$ (21), 221 (6), 207 (16), 193 (11), 165 (11), 141 (7), 129 (28), 117 (47), 91 (100), 77 (13), 41 (15).

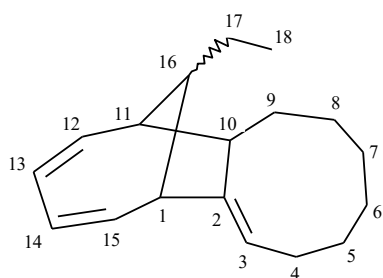
16-Метилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (33a) (*син:анти* / 2:1),

Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.53$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 82%. Найдено (%): С, 89.35; Н, 10.58. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С, 89.41; Н, 10.59.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 1.02 (д, 3H, $\text{C}(17)\text{H}_3$, $J = 8$ Гц), 1.33–1.60 (м, 9H, $\text{C}(5-9)\text{H}_2$), 1.66–1.73 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$), 2.10–2.29 (м, 3H, $\text{C}(4)\text{H}_2$, $\text{C}(11)\text{H}$), 2.63-

2.71 (м, 1H, C(16)H), 2.85 (д, 1H, C(10)H, $J = 10$ Гц), 3.37 (т, 1H, C(1)H, $J = 8$ Гц), 5.17-5.24 (м, 1H, C(3)H), 5.67-5.75 (м, 2H, C(13,14)H), 5.82-5.92 (м, 2H, C(12,15)H); (*анти*) 1.28 (д, 3H, C(17)H₃, $J = 8$ Гц), 1.33–1.60 (м, 5H, C(6,8,9)H₂), 1.89–1.92 (м, 5H, C(5,7,9)H₂), 2.10–2.29 (м, 3H, C(4)H₂, C(11)H), 2.47 (кв, 1H, C(16)H, $J = 7$ Гц), 2.92 (д, 1H, C(10)H, $J = 9$ Гц), 3.10 (д, 1H, C(1)H, $J = 9$ Гц), 5.17-5.24 (м, 1H, C(3)H), 5.52-5.59 (м, 2H, C(13,14)H), 5.98-6.08 (м, 2H, C(12,15)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (*син*): 12.83 C(17), 21.35 C(6), 27.75 C(7), 27.92 C(5), 29.64 C(8), 29.85 C(4), 31.46 C(16), 34.34 C(9), 48.73 C(1), 55.69 C(11), 59.38 C(10), 123.04 C(3), 124.25 C(13), 125.03 C(14), 135.01 C(12), 135.25 C(15), 157.41 C(2); (*анти*) 21.59 C(6), 21.69 C(17), 28.16 C(7), 28.59 C(5), 29.79 C(8), 30.72 C(4), 35.81 C(9), 38.06 C(16), 54.96 C(1), 56.92 C(11), 58.09 C(10), 122.14 C(3), 122.24 C(13), 122.33 C(14), 138.27 C(12), 138.92 C(15), 158.14 C(2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 228 [M]⁺ (47), 207 (24), 185 (7), 174 (14), 157 (11), 143 (24), 131 (77), 117 (36), 105 (32), 91 (100), 77 (23), 55 (19), 41 (29).

16-Этилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (33b) (*син:анти* / 3:1),

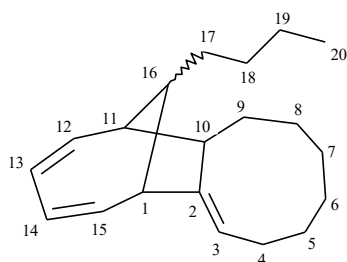


Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.48$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Выход 85%. Найдено (%): C, 89.07; H, 10.78. C₁₈H₂₆. Вычислено (%): C, 89.19; H, 10.81.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (*син, анти'*) 0.89-0.97 (м, 6H, C(18,18')H₃), 1.48–1.56 (м, 16H, C(5,5',6,6',8,8',17,17')H₂), 1.84–1.89 (м, 8H, C(7,7',9,9')H₂), 2.03–2.26 (м, 6H, C(4,4')H₂, C(16,16')H), 2.70-2.87 (м, 4H, C(1',10,10',11')H), 2.94-3.00 (м, 2H, C(1,11)H), 5.16-5.20 (м, 2H, C(3,3')H), 5.54-5.69 (м, 4H, C(12,12',14,14')H), 5.75-5.87 (м, 4H, C(13,13',15,15')H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (*син*): 13.27 C(18), 20.84 C(17), 21.05 C(6), 27.88 C(7), 28.50 C(8), 28.69 C(4), 30.38 C(9), 30.91 C(5), 41.47 C(16), 46.94 C(11), 53.07 C(1), 53.58 C(10), 118.87 C(3),

124.34 C(14), 127.46 C(13), 132.10 C(12), 133.56 C(15), 153.85 C(2); (*анти*) 12.60 C(18), 25.46 C(17), 26.17 C(6), 26.47 C(7), 28.03 C(8), 29.01 C(4), 30.65 C(9), 30.98 C(5), 45.02 C(16), 48.84 C(10), 50.63 C(11), 54.71 C(1), 119.96 C(3), 122.84 C(14), 125.83 C(13), 135.56 C(15), 137.27 C(12), 152.70 C(2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 242 $[M]^+$ (46), 213 (15), 199 (6), 188 (17), 157 (16), 145 (71), 129 (49), 117 (48), 105 (18), 91 (100), 79 (21), 55 (18).

16-Бутилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (33с) (*син:анти* / 2:1),

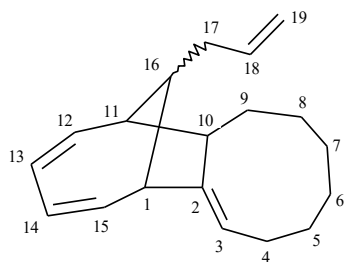


Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.64$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 83%. Найдено (%): С, 88.71; Н, 11.15. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$. Вычислено (%): С, 88.82; Н, 11.18.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.92 (д, 3H, C(20) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.27–1.58 (м, 15H, C(5-9,17-19) H_2), 1.65–1.70 (м, 1H, C(9) H_2), 2.10–2.30 (м, 3H, C(4) H_2 , C(11)H), 2.46–2.51 (м, 1H, C(16)H), 2.83 (д, 1H, C(10)H, $J = 10$ Гц), 3.42 (т, 1H, C(1)H, $J = 8$ Гц), 5.17–5.21 (м, 1H, C(3)H), 5.65–5.71 (м, 2H, C(13,14)H), 5.84–5.88 (м, 1H, C(12)H), 5.90–5.94 (м, 1H, C(15)H); (*анти*) 0.92 (д, 3H, C(20) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.27–1.58 (м, 11H, C(6,8,9,17-19) H_2), 1.82–1.93 (м, 5H, C(5,7,9) H_2), 2.10–2.30 (м, 4H, C(4) H_2 , C(11,16)H), 2.90 (д, 1H, C(10)H, $J = 10$ Гц), 3.18 (д, 1H, C(1)H, $J = 9$ Гц), 5.17–5.21 (м, 1H, C(3)H), 5.52–5.58 (м, 2H, C(13,14)H), 6.01–6.08 (м, 2H, C(12,15)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*): 14.21 C(20), 21.33 C(6), 23.13 C(19), 27.50 C(18), 27.75 C(7), 27.90 C(5), 29.64 C(8), 29.87 C(4), 31.44 C(17), 34.40 C(9), 37.70 C(16), 47.22 C(1), 54.13 C(11), 58.93 C(10), 123.01 C(3), 124.29 C(13), 125.00 C(14), 135.23 C(12), 135.31 C(15), 157.09 C(2); (*анти*) 14.21 C(20), 21.54 C(6), 22.83 C(19), 28.15 C(7), 28.55 C(5), 29.78 C(8), 30.70 C(4), 30.96 C(18), 35.24 C(17), 35.41 C(9), 43.89 C(16), 53.23 C(1), 54.72 C(11), 58.03 C(10), 122.18 C(3), 122.24 C(13), 122.32 C(14), 138.33 C(12),

139.09 C(15), 157.96 C(2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 270 $[M]^+$ (45), 227 (15), 213 (31), 199 (7), 173 (19), 157 (9), 143 (24), 129 (47), 117 (71), 105 (26), 91 (100), 79 (24), 67 (20), 55 (28), 41 (36).

16-Аллилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (33d) (син:анти / 8:1),



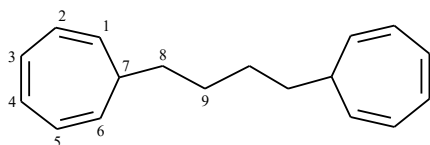
Прозрачная вязкая жидкость, $R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Выход 78%. Найдено (%): C, 89.64; H, 10.29. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}$. Вычислено (%): C, 89.70; H, 10.30.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (син, анти') 1.28-1.61 (м, 12H, C(5-9,6')H₂), 1.83-1.89 (м, 8H, C(5',7',8',9')H₂), 2.00-2.15 (м, 5H, C(4,4')H₂, C(16')H), 2.19-2.22 (м, 4H, C(17,17')H₂), 2.28-2.30 (м, 1H, C(16)H), 2.70-2.77 (м, 2H, C(10,10')H), 2.91-2.95 (м, 2H, C(11,11')H), 2.96-2.98 (м, 2H, C(1,1')H), 4.93-5.06 (м, 4H, C(19,19')H₂), 5.15-5.18 (м, 2H, C(3,3')H), 5.56-5.61 (м, 2H, C(12,12')H), 5.65-5.69 (м, 2H, C(14,14')H), 5.74-5.78 (м, 2H, C(15,15')H), 5.80-5.88 (м, 4H, C(13,13',18,18')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (син): 21.04 C(6), 27.83 C(5), 28.44 C(7), 28.66 C(4), 30.35 C(8), 30.87 C(9), 32.51 C(17), 39.05 C(16), 47.03 C(11), 52.96 C(1), 53.60 C(10), 114.88 C(19), 119.15 C(11), 124.44 C(14), 127.51 C(13), 132.00 C(12), 133.32 C(15), 138.64 C(18), 153.46 C(2); (анти) 20.81 C(6), 27.99 C(5), 29.03 C(7), 30.64 C(8), 30.74 C(4), 30.95 C(9), 37.61 C(17), 40.86 C(16), 48.33 C(11), 50.59 C(1), 54.58 C(10), 115.58 C(19), 117.58 C(3), 122.93 C(14), 125.32 C(13), 134.62 C(12), 135.33 C(15), 135.71 C(18), 152.35 C(2). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 254 $[M]^+$ (16), 213 (46), 157 (8), 143 (16), 129 (54), 117 (44), 105 (17), 91 (100), 79 (27), 67 (23), 55 (23), 41 (33).

3.8 Методика синтеза бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканов

К раствору алкилдимагнийдидбромида, полученному из 50 ммоль α,ω -дибромалкана и 200 ммоль магния в 50 мл диэтилового эфира, в атмосфере сухого аргона при перемешивании ($\sim 0^\circ\text{C}$) прибавляли 100 ммоль 7-этоксид-1,3,5-циклогептатриена. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3ч, обрабатывали 7-10%-ным раствором соляной кислоты, продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили MgSO_4 и очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта [180, 189].

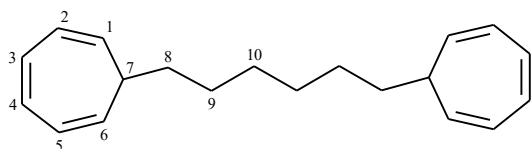
1,4-Бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)бутан (36a),



Кристаллическое вещество бледно-желтого цвета, т.пл. $65-66^\circ\text{C}$. Выход 86%. Найдено (%): С 90.52, Н 9.21. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$. Вычислено (%): С 90.70, Н 9.30.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48–1.63 (м, 3H, C(7)H, C(9)H₂), 1.71–1.85 (м, 2H, C(8)H₂), 5.17 (дд, 2H, C(1,6)H, $J = 9.0$ Гц, $J = 5.5$ Гц), 6.13–6.21 (м, 2H, C(2,5)H), 6.61–6.69 (м, 2H, C(3,4)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.43 (C(9)), 33.52 (C(8)), 38.92 (C(7)), 124.66 (C(2,5)), 126.43 (C(1,6)), 130.84 (C(3,4)). MALDI-TOF: 238 [M]⁺.

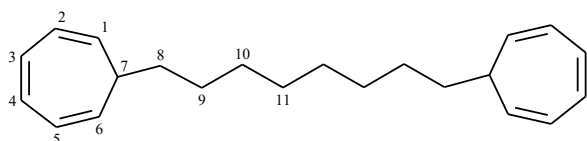
1,6-Бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)гексан (36b),



Кристаллическое вещество бледно-желтого цвета, т.пл. $67-68^\circ\text{C}$. Выход 82%. Найдено (%): С 89.95, Н 9.72. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$. Вычислено (%): С 90.16, Н 9.84.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.30–1.43 (м, 2H, C(10)H₂), 1.46–1.63 (м, 3H, C(7)H, C(9)H₂), 1.76 (к, 2H, C(8)H₂, $J = 7.5$ Гц), 5.17 (дд, 2H, C(1,6)H, $J = 9.1$ Гц, $J = 5.5$ Гц), 6.13–6.20 (м, 2H, C(2,5)H), 6.62 – 6.69 (м, 2H, C(3,4)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.36 (C(10)), 29.73 (C(9)), 33.58 (C(8)), 38.97 (C(7)), 124.63 (C(2,5)), 126.49 (C(1,6)), 130.83 (C(3,4)). MALDI-TOF: 266 [M]⁺.

1,8-Бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)октан (36с),



Кристаллическое вещество бледно-желтого цвета, т.пл. 69-70 °С. Выход 85%. Найдено (%): С 89.54, Н 10.16. С₂₂Н₃₀. Вычислено (%): С 89.73, Н 10.27.

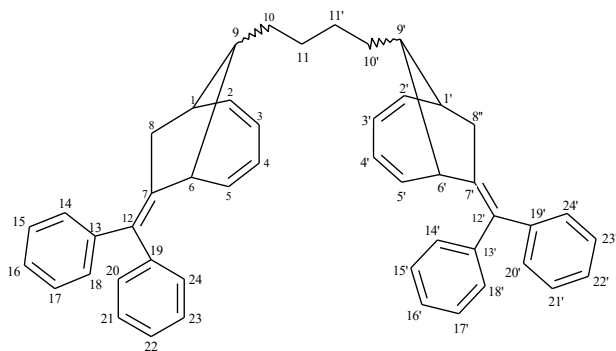
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.29–1.41 (м, 4H, C(10,11)H₂), 1.43–1.54 (м, 2H, C(9)H₂), 1.53–1.62 (м, 1H, C(7)H), 1.75 (к, 2H, C(8)H₂, $J = 7.6$ Гц), 5.17 (дд, 2H, C(1,6)H, $J = 9.1$ Гц, $J = 5.5$ Гц), 6.12–6.22 (м, 2H, C(2,5)H), 6.61–6.70 (м, 2H, C(3,4)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.38 (C(11)), 29.64 (C(10)), 29.72 (C(9)), 33.56 (C(8)), 38.98 (C(7)), 124.59 (C(2,5)), 126.58 (C(1,6)), 130.83 (C(3,4)). MALDI-TOF: 294 [M]⁺.

3.9 Циклоприсоединение 1,2-диенов к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

В термостатированную (~ 0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 2.2 ммоль 1,2-диена, 1 ммоль бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкана, 0.03 ммоль Ti(асас)₂Cl₂ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 0.6 ммоль Et₂AlCl в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80 °С в течение 12 ч ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали 7–10% раствором HCl. Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO₄. Легкие растворители удаляли

под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂ элюент (петролейный эфир (100%) → петролейный эфир:бензол – 2:1) [180].

1,4-Бис(7-(дифенилметилен)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)бутан (37a)
(син-син-эритро:син-син-трео:анти-анти-эритро:анти-анти-трео
2:2:1:1),

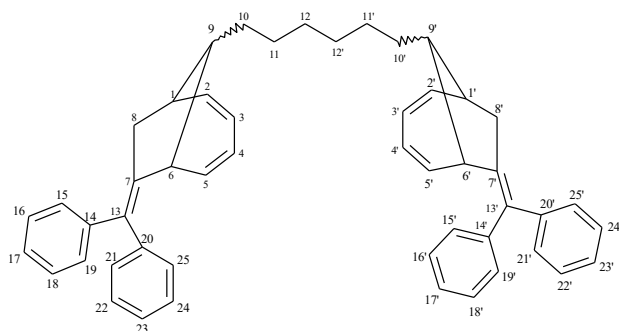


Вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Выход 84%. $R_f = 0.60$ (SiO₂, петролейный эфир:бензол – 2:1). Найдено (%): С 92.50, Н 7.43. С₄₈Н₄₆. Вычислено (%): С 92.56, Н 7.44.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: (*син-син-эритро,син-син-трео*) 1.40–1.74 (м, 8Н, С(10,10',11,11')H₂), 2.50–2.70 (м, 2Н, С(9,9')H), 2.79–2.90 (м, 2Н, С(1,1')H), 2.92–3.03 (м, 4Н, С(8,8')H₂), 3.54–3.66 (м, 2Н, С(6,6')H), 5.69–5.79 (м, 2Н, С(5,5')H), 5.98–6.03 (м, 4Н, С(3,3',4,4')H), 6.06–6.17 (м, 2Н, С(2,2')H), 7.28–7.59 (м, 20Н, С(14,14'-18,18',20,20'-24,24')H); (*анти-анти-эритро,анти-анти-трео*) 1.40–1.74 (м, 8Н, С(10,10',11,11')H₂), 2.39–2.48 (м, 2Н, С(9,9')H), 2.50–2.70 (м, 2Н, С(1,1')H), 2.92–3.03 (м, 4Н, С(8,8')H₂), 3.35–3.44 (м, 2Н, С(6,6')H), 5.80–5.90 (м, 6Н, С(3,3'-5,5')H), 6.24–6.34 (м, 2Н, С(2,2')H), 7.28–7.59 (м, 20Н, С(14,14'-18,18',20,20'-24,24')H). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: (*син-син-эритро(син-син-трео)*) 28.17 (С(10,10')), 29.54 (С(11,11')), 40.48 (40.52) (С(9,9')), 41.68 (С(1,1')), 45.60 (С(8,8')), 47.75 (С(6,6')), 125.38 (С(3,3')), 125.61 (С(4,4')), 126.38 (С(16,16')), 126.57 (С(22,22')), 128.32 (С(14,14',18,18',20,20',24,24')), 129.22 (С(15,15',17,17')), 129.30 (С(21,21',23,23')), 133.04 (С(12,12')), 133.50 (С(5,5')), 135.81 (С(2,2')), 142.55 (С(13,13')), 144.29 (С(19,19')), 150.64 (С(7,7')); (*анти-анти-эритро(анти-анти-трео)*) 28.61 (С(11,11')), 34.26 (34.37) (С(10,10')), 40.52 (С(9,9')), 43.02 (С(1,1')), 41.60 (С(8,8')), 50.39 (С(6,6')), 123.47 (С(3,3')), 123.86 (С(4,4')),

126.38 ((C(16,16')), 126.57 ((C(22,22')), 128.25 (C(14,14',18,18')), 128.41 (C(20,20',24,24')), 129.16 (C(15,15',17,17')), 129.30 (C(21,21',23,23')), 133.15 (C(12,12')), 135.16 (C(5,5')), 138.86 (C(2,2')), 142.36 (C(13,13')), 144.09 (C(19,19')), 150.64 (C(7,7')). MALDI-TOF: 622 [M]⁺.

1,6-Бис(7-(дифенилметилен)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)гексан (37b)
(*син* / *анти* 6:1),

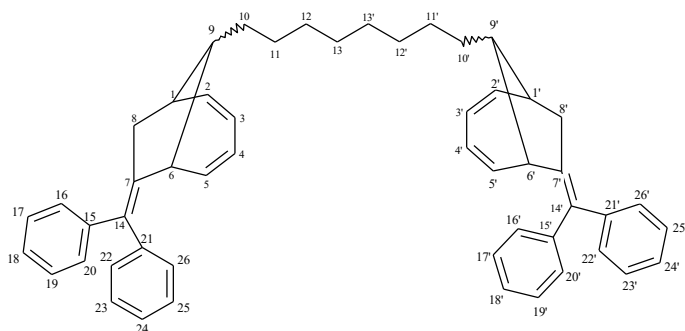


Вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Выход 82%. $R_f = 0.58$ (SiO₂, петролейный эфир:бензол – 2:1). Найдено (%): С 92.14, Н 7.70. C₅₀H₅₀. Вычислено (%): С 92.26, Н 7.74.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (*син*) 1.28–1.54 (м, 12H, C(10,10'-12,12')H₂), 2.36–2.41 (м, 2H, C(9,9')H), 2.66–2.70 (м, 2H, C(1,1')H), 2.75–2.85 (м, 4H, C(8,8')H₂), 3.37–3.40 (м, 2H, C(6,6')H), 5.52–5.56 (м, 2H, C(5,5')H), 5.79–5.85 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 5.92–5.96 (м, 2H, C(2,2')H), 7.23–7.49 (м, 20H, C(15,15'-19,19',21,21'-25,25')H); (*анти*) 1.28–1.54 (м, 12H, C(10,10'-12,12')H₂), 2.23–2.26 (м, 2H, C(9,9')H), 2.49–2.51 (м, 2H, C(1,1')H), 2.75–2.85 (м, 4H, C(8,8')H₂), 3.18–3.20 (м, 2H, C(6,6')H), 5.63–5.67 (м, 2H, C(5,5')H), 5.71–5.74 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 6.10–6.15 (м, 2H, C(2,2')H), 7.23–7.49 (м, 20H, C(15,15'-19,19',21,21'-25,25')H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (*син*) 27.96 (C(10,10')), 28.94 (C(11,11')), 30.04 (C(12,12')), 40.36 (C(9,9')), 41.51 (C(1,1')), 45.43 (C(8,8')), 47.55 (C(6,6')), 125.15 (C(3,3')), 125.40 (C(4,4')), 126.17 (C(17,17')), 126.35 (C(23,23')), 128.11 (C(15,15',19,19',21,21',25,25')), 129.02 (C(16,16',18,18')), 129.11 (C(22,22',24,24')), 132.82 (C(13,13')), 133.35 (C(5,5')), 135.65 (C(2,2')), 142.41 (C(14,14')), 144.11 (C(20,20')), 150.50 (C(7,7')); (*анти*) 28.10 (C(11,11')), 29.85 (C(12,12')), 34.15 (C(10,10')), 41.51 (C(8,8')), 42.90 (C(1,1')), 43.60 (C(9,9')), 50.21 (C(6,6')), 123.65 (C(3,3')), 124.38 (C(4,4')), 126.17

((C(17,17')), 126.35 ((C(23,23')), 128.05 (C(15,15',19,19'), 128.21 (C(21,21',25,25')), 128.96 (C(16,16',18,18')), 129.20 (C(22,22',24,24')), 133.05 (C(13,13')), 135.10 (C(5,5')), 138.78 (C(2,2')), 142.54 (C(14,14')), 144.10 (C(20,20')), 150.50 (C(7,7')). MALDI-TOF: 650 [M]⁺.

1,8-Бис(7-(дифенилметилен)бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)октан (37с) (*син* / *анти* 4:1),

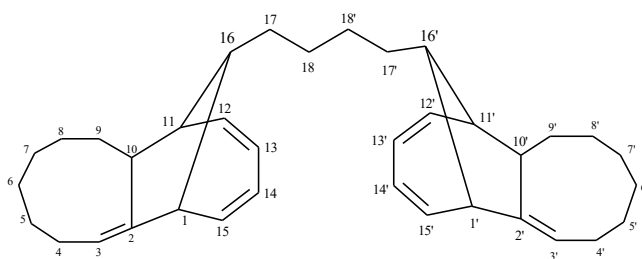


Вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Выход 80%. $R_f = 0.56$ (SiO₂, петролейный эфир:бензол – 2:1). Найдено (%): С 91.80, Н 7.98. C₅₂H₅₄. Вычислено (%): С 91.98, Н 8.02.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (*син*) 1.32–1.55 (м, 16H, C(10,10'-13,13')H₂), 2.35–2.39 (м, 2H, C(9,9')H), 2.64–2.68 (м, 2H, C(1,1')H), 2.73–2.86 (м, 4H, C(8,8')H₂), 3.35–3.37 (м, 2H, C(6,6')H), 5.50–5.54 (м, 2H, C(5,5')H), 5.78–5.82 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 5.90–5.94 (м, 2H, C(2,2')H), 7.20–7.43 (м, 20H, C(16,16'-20,20',22,22'-26,26')H); (*анти*) 1.32–1.55 (м, 16H, C(10,10'-13,13')H₂), 2.21–2.24 (м, 2H, C(9,9')H), 2.46–2.49 (м, 2H, C(1,1')H), 2.73–2.86 (м, 4H, C(8,8')H₂), 3.16–3.17 (м, 2H, C(6,6')H), 5.59–5.64 (м, 2H, C(5,5')H), 5.69–5.71 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 6.10–6.12 (м, 2H, C(2,2')H), 7.20–7.43 (м, 20H, C(16,16'-20,20',22,22'-26,26')H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (*син*) 27.94 (C(10,10')), 28.93 (C(11,11')), 29.64 (C(13,13')), 30.06 (C(12,12')), 40.32 (C(9,9')), 41.48 (C(1,1')), 45.39 (C(8,8')), 47.51 (C(6,6')), 125.12 (C(3,3')), 125.36 (C(4,4')), 126.14 (C(18,18')), 126.31 (C(24,24')), 128.08 (C(16,16',20,20',22,22',26,26')), 128.99 (C(17,17',19,19')), 129.08 (C(23,23',25,25')), 132.78 (C(14,14')), 133.32 (C(5,5')), 135.62 (C(2,2')), 142.39 (C(15,15')), 144.08 (C(21,21')), 150.48 (C(7,7')); (*анти*) 28.05 (C(11,11')), 29.71 (C(13,13')), 29.84 (C(12,12')), 34.12 (C(10,10')), 41.48 (C(8,8')), 42.83 (C(1,1')), 43.55 (C(9,9')), 50.14 (C(6,6')),

123.20 (C(3,3')), 123.56 (C(4,4')), 126.14 ((C(18,18')), 126.31 ((C(24,24')), 128.02 (C(16,16',20,20')), 128.17 (C(22,22',26,26')), 128.93 (C(17,17',19,19')), 129.08 (C(23,23',25,25')), 133.00 (C(14,14')), 135.09 (C(5,5')), 138.67 (C(2,2')), 142.25 (C(15,15')), 144.08 (C(21,21')), 150.48 (C(7,7')). MALDI-TOF: 678 [M]⁺.

1,4-Бис(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен)бутан (38a) (*син* / *анти* 3:1),

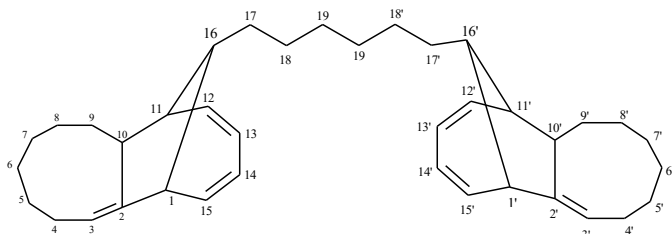


Бледно-желтое кристаллическое вещество, т.пл. 114-116 °С. Выход 55%. $R_f = 0.51$ (SiO₂, петролейный эфир:бензол – 2:1). Найдено (%): С 89.46, Н 10.39. С₃₆Н₅₀. Вычислено (%): С 89.56, Н 10.44.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: (*син*) 1.24–1.64 (м, 20Н, C(17,17',18,18',6,6'-8,8')H₂); 1.80–1.83 (м, 8Н, C(5,5',9,9')H₂); 2.16–2.21 (м, 6Н, C(16,16')H, C(4,4')H₂); 2.65–2.74 (м, 2Н, C(10,10')H); 2.89–2.96 (м, 4Н, C(1,1',11,11')H), 5.10–5.14 (м, 2Н, C(3,3')H); 5.49–5.64 (м, 4Н, C(15,15',14,14')H); 5.69–5.98 (м, 4Н, C(13,13',12,12')H); (*анти*) 1.24–1.64 (м, 20Н, C(17,17',18,18',6,6'-8,8')H₂); 1.80–1.83 (м, 8Н, C(5,5',9,9')H₂); 1.99–2.15 (м, 4Н, C(4,4')H₂); 2.27–2.33 (м, 2Н, C(16,16')H); 2.65–2.74 (м, 6Н, C(1,1',11,11',10,10')H); 5.10–5.14 (м, 2Н, C(3,3')H); 5.49–5.64 (м, 4Н, C(14,14',13,13')H); 5.69–5.98 (м, 4Н, C(15,15',12,12')H). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: (*син*) 21.05 (C(6,6')); 27.87 (C(5,5')); 28.51 (C(18,18')); 28.69 (C(7,7')); 29.04 (C(4,4')); 29.32 (C(8,8')); 30.37 (C(17,17')); 30.90 (C(9,9')); 39.46 (C(16,16')); 47.14 (C(11,11')); 53.32 (C(1,1')); 53.55 (C(10,10')); 118.81 (C(3,3')); 124.35 (C(14,14')); 127.43 (C(13,13')); 132.25 (C(15,15')); 133.64 (C(12,12')); 153.89 (C(2,2')); (*анти*) 20.87 (C(6,6')); 28.02 (C(5,5')); 28.51 (C(18,18')); 28.69 (C(7,7')); 29.04 (C(4,4')); 29.32 (C(8,8')); 30.37 (C(17,17')); 30.97 (C(9,9')); 49.03 (C(10,10')); 43.06 (C(16,16')); 50.67 (C(11,11')); 55.13 (C(1,1')); 119.93 (C(3,3')); 122.80

(C(14,14')); 125.16 (C(13,13')); 136.05 (C(15,15')); 135.66 (C(12,12')); 152.79 (C(2,2')). MALDI-TOF: 482 [M]⁺.

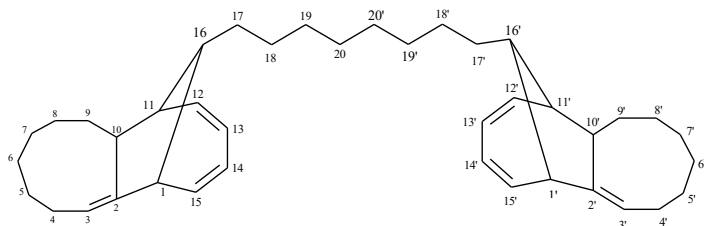
1,6-Бис(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен)гексан (38b) (*син* / *анти* 3:1),



Вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Выход 78%. $R_f = 0.55$ (SiO₂, петролейный эфир:бензол – 2:1). Найдено (%): С 89.20, Н 10.59. C₃₈H₅₄. Вычислено (%): С 89.35, Н 10.65.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (*син*) 1.23–1.65 (м, 24H, C(17,17'-19,19',6,6'-8,8')H₂); 1.75–1.82 (м, 8H, C(5,5',9,9')H₂); 1.98–2.26 (м, 6H, C(16,16')H, C(4,4')H₂); 2.64–2.73 (м, 2H, C(10,10')H); 2.85–2.97 (м, 4H, C(1,1',11,11')H), 5.10–5.14 (м, 2H, C(3,3')H); 5.48–5.65 (м, 4H, C(12,12',13,13')H); 5.68–5.86 (м, 4H, C(14,14',15,15')H); (*анти*) 1.23–1.65 (м, 24H, C(17,17'-19,19',6,6'-8,8')H₂); 1.75–1.82 (м, 8H, C(5,5',9,9')H₂); 1.98–2.26 (м, 6H, C(16,16')H, C(4,4')H₂); 2.64–2.73 (м, 6H, C(11,11',1,1',10,10')H); 5.10–5.14 (м, 2H, C(3,3')H); 5.48–5.65 (м, 4H, C(13,13',14,14')H); 5.68–5.86 (м, 4H, C(12,12',15,15')H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (*син*) 21.03 (C(6,6')); 27.84 (C(5,5')); 28.48 (C(18,18')); 28.66 (C(7,7')); 28.89 (C(19,19',4,4')); 29.70 (C(8,8')); 30.35 (C(17,17')); 30.88 (C(9,9')); 39.43 (C(16,16')); 47.16 (C(11,11')); 53.30 (C(1,1')); 53.54 (C(10,10')); 118.82 (C(3,3')); 124.34 (C(13,13')); 127.41 (C(14,14')); 132.27 (C(12,12')); 133.63 (C(15,15')); 153.91 (C(2,2')); (*анти*) 20.84 (C(6,6')); 27.84 (C(5,5')); 28.48 (C(18,18')); 28.66 (C(7,7')); 28.89 (C(19,19',4,4')); 29.70 (C(8,8')); 30.03 (C(17,17')); 31.96 (C(9,9')); 49.06 (C(10,10')); 43.08 (C(16,16')); 50.66 (C(11,11')); 55.11 (C(1,1')); 119.95 (C(3,3')); 122.79 (C(13,13')); 125.12 (C(14,14')); 135.68 (C(15,15')); 136.09 (C(12,12')); 152.77 (C(2,2')). MALDI-TOF: 510 [M]⁺.

1,8-Бис(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен)октан (38с) (*син* / *анти* 4:1),



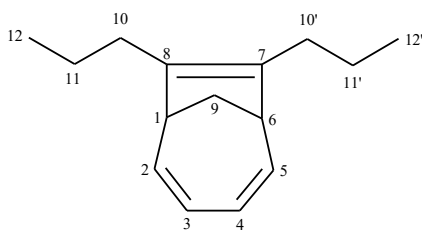
Вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Выход 76%. $R_f = 0.60$ (SiO_2 , петролейный эфир:бензол – 2:1). $\text{C}_{40}\text{H}_{58}$. Вычислено (%): С 89.15, Н 10.85.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 1.27–1.62 (м, 32H, C(17,17'-20,20',5,5'-8,8')H₂); 1.80–1.89 (м, 4H, C(9,9')H₂); 1.98–2.19 (м, 6H, C(10,10')H, C(4,4')H₂); 2.69–2.78 (м, 2H, C(16,16')H); 2.90-2.97 (м, 4H, C(1,1',11,11')H), 5.14-5.19 (м, 2H, C(3,3')H); 5.54-5.68 (м, 4H, C(15,15',14,14')H); 5.73-5.94 (м, 4H, C(13,13',12,12')H); (*анти*) 1.27–1.62 (м, 32H, C(17,17'-20,20',5,5'-8,8')H₂); 1.80–1.89 (м, 4H, C(9,9')H₂); 1.98–2.19 (м, 4H, C(4,4')H₂); 2.27–2.33 (м, 2H, C(16,16')H); 2.69–2.78 (м, 6H, C(1,1',11,11',10,10')H); 5.14-5.19 (м, 2H, C(3,3')H); 5.54-5.68 (м, 4H, C(14,14',13,13')H); 5.73-5.94 (м, 4H, C(15,15',12,12')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 21.03 (C(6,6')); 27.81 (C(20,20')); 27.85 (C(5,5')); 28.48 (C(18,18')); 28.67 (C(7,7')); 28.89 (C(4,4')); 29.67 (C(8,8')); 30.03 (C(19,19')); 30.36 (C(17,17')); 30.88 (C(9,9')); 39.42 (C(10,10)); 47.15 (C(16,16')); 53.31 (C(1,1')); 53.54 (C(11,11')); 118.82 (C(3,3')); 124.34 (C(14,14')); 127.41 (C(13,13')); 132.26 (C(15,15')); 133.63 (C(12,12')); 153.91 (C(2,2')); (*анти*) 20.84 (C(6,6')); 28.00; 28.15; 29.02; 29.80; 30.63; 30.95; 33.53 (C(4,4',5,5',7,7',8,8',9,9',17,17'-20,20')); 43.07 (C(10,10')); 49.06 (C(16,16')); 50.66 (C(1,1')); 55.11 (C(11,11')); 119.94 (C(3,3')); 122.79 (C(14,14')); 125.13 (C(13,13')); 135.69 (C(15,15')); 136.09 (C(12,12')); 152.76 (C(2,2')). MALDI-TOF: 538 [M]⁺.

3.10 Циклоприсоединение дизамещенных алкинов к 1,3,5-циклогептатриену

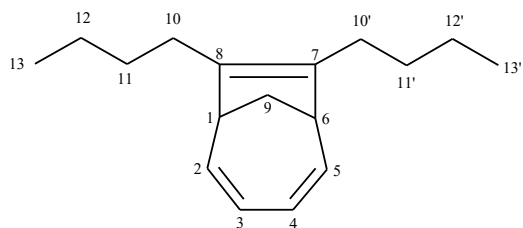
В термостатированную ($\sim 0^\circ\text{C}$) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 2 ммоль алкина, 0.06 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали Et_2AlCl (0.4 ммоль в 1 мл бензола) и запаивали. После нагревания при 80°C в течение 8 ч, ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 элюент (петролейный эфир, 100%) [168, 183].

7,8-Дипропилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (40а),



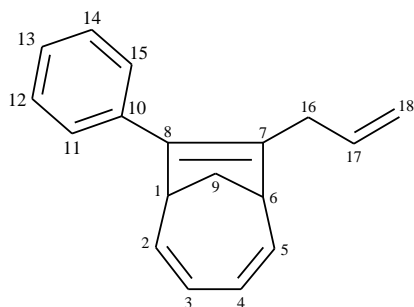
Прозрачная вязкая жидкость. Выход 53%. $R_f = 0.59$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 89.00, Н 10.97. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Вычислено %: С 89.03, Н 10.98.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 (т, 6H, $\text{C}(13,13')\text{H}_3$, $J = 6$ Гц); 1.39–1.52 (м, 8H, $\text{C}(11,11',12,12')\text{H}_2$); 1.59 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 1.88–2.11 (м, 4H, $\text{C}(10,10')\text{H}_2$); 2.21–2.34 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 3.36 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 3.54 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.62–5.84 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.15–6.28 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.92 ($\text{C}(12,12')$); 22.08 ($\text{C}(11,11')$); 31.52 ($\text{C}(9)$); 31.82 ($\text{C}(10,10')$); 48.25 ($\text{C}(1)$); 48.39 ($\text{C}(6)$); 123.51 ($\text{C}(3)$); 124.48 ($\text{C}(4)$); 132.55 ($\text{C}(7)$); 138.36 ($\text{C}(5)$); 139.80 ($\text{C}(2)$); 149.77 ($\text{C}(8)$).

7,8-Дибутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (40b),

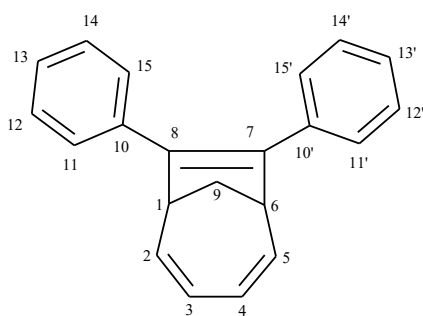
Прозрачная вязкая жидкость. Выход 55%. $R_f = 0.63$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 88.57, Н 11.38. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}$. Вычислено %: С 88.62, Н 11.40.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 (т, 6H, $\text{C}(13,13')\text{H}_3$, $J = 6$ Гц); 1.39–1.52 (м, 8H, $\text{C}(11,11',12,12')\text{H}_2$); 1.59 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 1.88–2.11 (м, 4H, $\text{C}(10,10')\text{H}_2$); 2.21–2.34 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 3.36 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 3.54 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.62–5.84 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.15–6.28 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.92 ($\text{C}(12,12')$); 22.08 ($\text{C}(11,11')$); 31.52 ($\text{C}(9)$); 31.82 ($\text{C}(10,10')$); 48.25 ($\text{C}(1)$); 48.39 ($\text{C}(6)$); 123.51 ($\text{C}(3)$); 124.48 ($\text{C}(4)$); 132.55 ($\text{C}(7)$); 138.36 ($\text{C}(5)$); 139.80 ($\text{C}(2)$); 149.77 ($\text{C}(8)$).

7-Аллил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (40c),

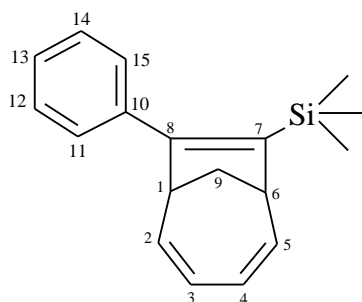
Прозрачная вязкая жидкость. Выход 45%. $R_f = 0.48$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 92.21, Н 7.74. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 92.25, Н 7.76.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.67 (д, 1H, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $J = 8$ Гц); 1.74 (д, 1H, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $J = 11$ Гц); 2.87–3.08 (м, 2H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 3.33 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 3.47 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.04–5.13 (м, 2H, $\text{C}(18)\text{H}_2$), 5.82–5.94 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.18–6.22 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.29–6.31 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$); 7.20–7.39 (м, 6H, $\text{C}(11-15,17)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.27 ($\text{C}(16)$); 34.05 ($\text{C}(9)$); 46.90 ($\text{C}(6)$); 48.44 ($\text{C}(1)$); 115.37 ($\text{C}(18)$); 124.23 ($\text{C}(3)$); 124.60 ($\text{C}(4)$); 128.05 ($\text{C}(12,14)$); 128.87 ($\text{C}(11,15)$); 129.79 ($\text{C}(17)$); 135.31 ($\text{C}(13)$); 136.84 ($\text{C}(10)$); 139.53 ($\text{C}(5)$); 140.13 ($\text{C}(2)$); 141.30 ($\text{C}(7)$); 143.61 ($\text{C}(8)$).

7,8-Дифенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (40d),

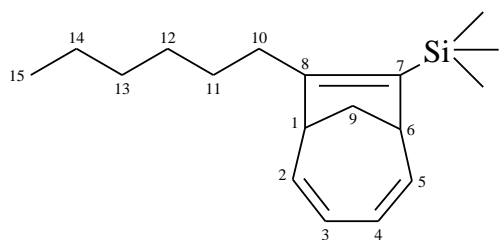
Кристаллическое вещество белого цвета, т.пл. 53-54 °С. Выход 42%. $R_f = 0.55$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 93.24, Н 6.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 93.28, Н 6.72.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.81 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 11$ Гц); 2.58 (м, 1H, C(9)H₂); 3.62 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 3.69 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 5.88–5.91 (м, 2H, C(3,4)H); 6.10–6.15 (м, 1H, C(5)H); 6.20–6.26 (м, 1H, C(2)H); 7.18–7.29 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.50 (C(9)); 49.23 (C(1,6)); 124.62 (C(3,4)); 126.51 (C(13,13')); 127.97 (C(12,12',14,14')); 129.11 (C(11,11',15,15')); 135.93 (C(10,10')); 136.65 (C(2,5)); 139.23 (C(7,8)).

Триметил(8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (42a),

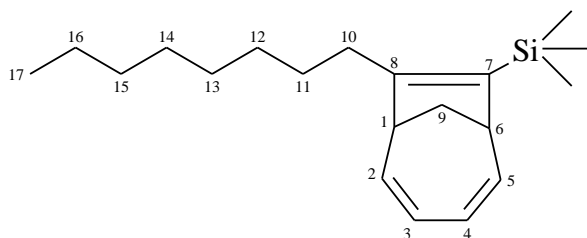
Прозрачная вязкая жидкость. Выход 84%. $R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 81.10, Н 8.33. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Si}$. Вычислено %: С 81.13, Н 8.34.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: -0.73 (с, 9H, SiMe_3); 1.69 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 12$ Гц); 2.33 (дт, 1H, C(9)H₂, $J_d = 12$, $J_t = 7$ Гц); 3.31 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 3.54 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 5.84–5.91 (м, 2H, C(3,4)H); 5.99–6.04 (м, 1H, C(5)H); 6.20–6.24 (м, 1H, C(2)H); 7.17–7.30 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.60 ((SiMe_3)); 31.64 (C(9)); 49.22 (C(1)); 51.62 (C(6)); 123.63 (C(3)); 124.70 (C(4)); 126.89 (C(13)); 127.49 (C(12,14)); 129.10 (C(11,15)); 135.20 (C(10)); 138.01 (C(5)); 139.00 (C(2)); 147.24 (C(7,8)). Масс-спектр, m/z : 266 $[\text{M}]^+$.

Триметил(8-гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (42b),

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 71%. $R_f = 0.59$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 78.69, Н 11.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Si}$. Вычислено %: С 78.75, Н 11.04.

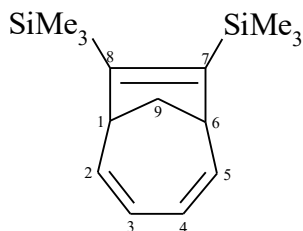
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.17 (с, 9H, SiMe_3); 0.91 (т, 3H, CH_3 , $J = 6$ Гц); 1.20–1.46 (м, 8H, $\text{C}(11-14)\text{H}_2$); 1.56 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 2.08–2.14 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$); 2.23–2.32 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 3.08 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 3.26 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.70–5.83 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.05–6.17 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.63 (3C, SiMe_3); 14.07 (C(15)); 22.64 (C(14)); 29.49 (C(11)); 29.57 (C(12)); 30.30 (C(13)); 31.44 (C(9)); 31.83 (C(10)); 48.31 (C(1)); 48.36 (C(6)); 123.05 (C(3)); 124.32 (C(4)); 132.61 (C(7)); 138.62 (C(5)); 139.91 (C(2)); 149.87 (C(8)). Масс-спектр, m/z : 274 $[\text{M}]^+$.

Триметил(8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (42c),

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 78%. $R_f = 0.63$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 79.35, Н 11.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Si}$. Вычислено %: С 79.39, Н 11.35.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.17 (с, 9H, SiMe_3); 0.91 (т, 3H, CH_3 , $J = 6$ Гц); 1.21–1.48 (м, 12H, $\text{C}(11-16)\text{H}_2$); 1.56 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 12$ Гц); 2.05–2.14 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$); 2.22–2.33 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 3.08 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 3.25 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.70–5.83 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.05–6.17 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.64 (3C, SiMe_3); 14.10 (C(17)); 22.67 (C(16)); 29.48 (C(11)); 29.91 (C(13)); 29.57 (C(12)); 29.91 (C(13)); 30.33 (C(15)); 31.44 (C(9)); 31.88 (C(10)); 48.30 (C(1)); 48.35 (C(6)); 123.03 (C(3)); 124.31 (C(4)); 132.61 (C(7)); 138.65 (C(5)); 139.94 (C(2)). Масс-спектр, m/z : 302 $[\text{M}]^+$.

Триметил[8-(триметилсилил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]силан (42d),



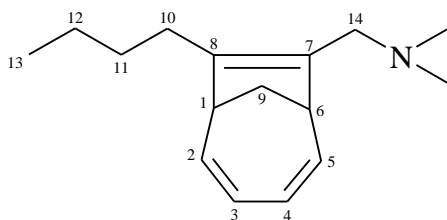
Прозрачная вязкая жидкость. Выход 75%. $R_f = 0.49$ (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 68.59, Н 9.98. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}_2$. Вычислено %: С 68.62, Н 10.00.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.16 (с, 18H, 2SiMe_3); 1.42 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 11$ Гц); 1.94 (дд, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 11$ Гц, $J = 6$ Гц); 3.31–3.41 (м, 2H, $\text{C}(1,6)\text{H}$); 5.61–6.22 (м, 4H, $\text{C}(2,5,3,4)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.79 (2SiMe_3); 30.11 ($\text{C}(1,6)$); 51.87 ($\text{C}(9)$); 123.91 ($\text{C}(3,4)$); 137.84 ($\text{C}(2,5)$); 146.49 ($\text{C}(7,8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 262 $[\text{M}]^+$.

3.11 Методика циклоприсоединения пропаргиламинов к 1,3,5-циклогептатриену

В стеклянный реактор в атмосфере сухого аргона при перемешивании загружали 1 ммоль 1,3,5-циклогептатриена, 1 ммоль пропаргиламина, 0.07 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ для алкилзамещенных пропаргиламинов, 0.14 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ для пиперидинзамещенных пропаргиламинов, 3 мл сухого бензола и 0.5 ммоль Et_2AlCl . Смесь перемешивали при температуре 80 °С в течение 8 ч. Затем реакционную массу обрабатывали водным раствором КОН (25%). Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над КОН, целевые соединения выделяли фракционной перегонкой [168, 183].

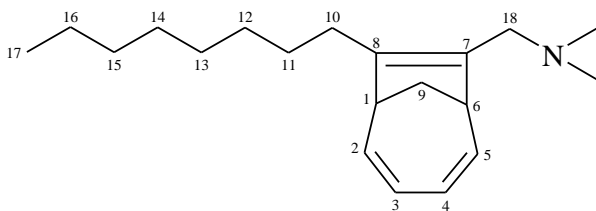
***N*-[(8-Бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (43a),**



Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 115–118 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 61%. Найдено %: С 82.97, Н 10.89, N 6.01. $C_{16}H_{25}N$. Вычислено %: С 83.05, Н 10.91, N 6.05.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.91 (т, 3H, CH_3 , $J = 7$ Гц); 1.28–1.46 (м, 6H, $C(10,11,12)H_2$); 1.62 (д, 1H, $C(9)H_2$, $J = 11$ Гц); 2.19 (с, 6H, $(CH_3)_2N$); 2.23–2.30 (м, 1H, $C(9)H_2$); 2.69 (д, 1H, $C(14)H_2$, $J = 13$ Гц), 3.13 (т, 1H, $C(6)H$, $J = 7$ Гц); 3.19 (д, 1H, $C(14)H_2$, $J = 13$ Гц); 3.29 (т, 1H, $C(1)H$, $J = 7$ Гц); 5.73–5.78 (м, 2H, $C(3,4)H$); 6.14–6.18 (м, 1H, $C(5)H$); 6.24–6.27 (м, 1H, $C(2)H$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.03 ($C(13)$); 22.71 ($C(12)$); 25.87 ($C(11)$); 30.61 ($C(9)$); 31.84 ($C(10)$); 45.43 ($(CH_3)_2N$); 45.47 ($C(6)$); 46.75 ($C(1)$); 54.59 ($C(14)$); 123.76 ($C(4)$); 124.06 ($C(3)$); 132.86 ($C(7)$); 139.02 ($C(8)$); 139.81 ($C(5)$); 140.80 ($C(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 231 $[M]^+$ (28), 186 (100), 171 (16), 157 (67), 143 (60), 131 (53), 129 (66), 117 (21), 105 (21), 91 (42), 58 (52).

***N,N*-Диметил-*N*-[(8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]амин (43b),**

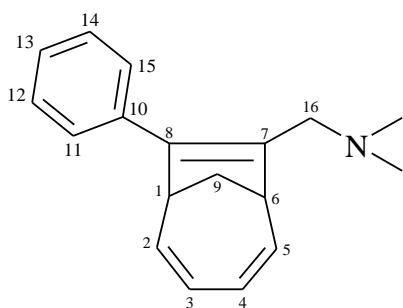


Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. = 161–164 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 75%. Найдено %: С 83.49, Н 11.52, N 4.81. $C_{20}H_{33}N$. Вычислено %: С 83.55, Н 11.59, N 4.87.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, CH_3 , $J = 7$ Гц); 1.28–1.46 (м, 14H, $C(10-16)H_2$); 1.61 (д, 1H, $C(9)H_2$, $J = 12$ Гц); 2.20 (с, 6H, $(CH_3)_2N$); 2.22–2.29 (м, 1H, $C(9)H_2$); 2.66 (д, 1H, $C(18)H_2$, $J = 13$ Гц), 3.12 (т, 1H, $C(6)H$, $J = 7$ Гц); 3.19 (д, 1H, $C(18)H_2$, $J = 13$ Гц); 3.28 (т, 1H, $C(1)H$, $J = 7$ Гц); 5.72–5.75 (м, 2H,

C(3,4)H); 6.13–6.17 (м, 1H, C(5)H); 6.22–6.26 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.09 (C(17)); 22.66 (C(16)); 26.11 (C(11)); 29.28 (C(14)); 29.50 (C(13)); 29.62 (C(12)); 30.61 (C(9)); 31.83 (C(10)); 31.88 (C(15)); 45.52 ((CH₃)₂N); 44.11 (C(6)); 46.77 (C(1)); 54.69 (C(18)); 123.71 (C(4)); 124.06 (C(3)); 132.85 (C(7)); 139.00 (C(8)); 139.78 (C(5)); 140.79 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 287 [M]⁺ (31), 242 (100), 171 (17), 157 (48), 143 (39), 131 (54), 129 (55), 117 (22), 105 (12), 91 (29), 58 (35).

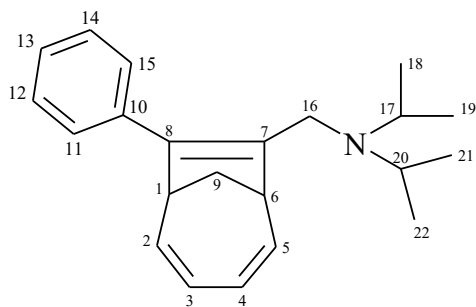
***N,N*-Диметил-*N*-[(8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]амин (43с),**



Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 145–148 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 78%. Найдено %: С 85.92, Н 8.42, N 2.73. С₁₈Н₂₁N. Вычислено %: С 86.00, Н 8.44, N 2.78.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 12$ Гц); 2.18 (с, 6H, (CH₃)₂N); 2.40–2.43 (м, 1H, C(9)H₂); 2.75 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 12$ Гц); 3.31 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 16$ Гц), 3.50 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 3.55 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 5.81–5.90 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17 (т, 1H, C(5)H, $J = 8$ Гц); 6.31 (т, 1H, C(2)H, $J = 8$ Гц); 7.24–7.39 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.61 (C(9)); 45.55 ((CH₃)₂N); 45.93 (C(1)); 48.96 (C(6)); 55.01 (C(16)); 124.40 (C(3,4)); 126.69 (C(13)); 127.94 (C(12,14)); 129.28 (C(11,15)); 135.16 (C(10)); 136.44 (C(8)); 137.60 (C(7)); 139.59 (C(5)); 139.93 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 251 [M]⁺ (30), 236 (12), 208 (100), 193 (15), 179 (22), 167 (37), 165 (25), 154 (15), 142 (14), 129 (19), 115 (21), 91 (37), 58 (66).

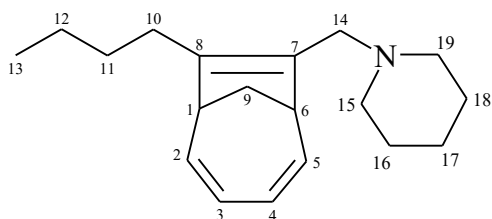
***N,N*-Диизопропил-*N*-[(8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]амин (43d),**



Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 181–184 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 80%. Найдено %: С 85.91, Н 9.50, N 4.52. $C_{22}H_{29}N$. Вычислено %: С 85.93, Н 9.53, N 4.55.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.90 (д, 6H, C(18,19)H₃, $J = 7$ Гц); 1.01 (д, 6H, C(21,22)H₃, $J = 7$ Гц); 1.73 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 11$ Гц); 2.35–2.41 (м, 1H, C(9)H₂); 2.96–3.04 (м, 2H, C(17,20)H); 3.09 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 14$ Гц); 3.29 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 14$ Гц), 3.49 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 3.60 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 5.81–5.87 (м, 2H, C(3,4)H); 6.16–6.25 (м, 1H, C(5)H); 6.27–6.32 (м, 1H, C(2)H); 7.23–7.35 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.35 (C(18,19)); 21.98 (C(21,22)); 30.67 (C(9)); 39.79 (C(16)); 45.66 (C(1)); 47.12 (C(17,20)); 49.39 (C(6)); 123.81 (C(4)); 124.23 (C(3)); 126.43 (C(13)); 127.87 (C(12,14)); 129.12 (C(11,15)); 131.45 (C(8)); 136.17 (C(10)); 139.18 (C(7)); 139.86 (C(5)); 140.52 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 307 [M]⁺ (39), 292 (9), 264 (9), 216 (7), 208 (60), 207 (100), 192 (11), 179 (38), 167 (32), 165 (47), 129 (47), 115 (19), 91 (82).

1-[(8-Бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (43e),

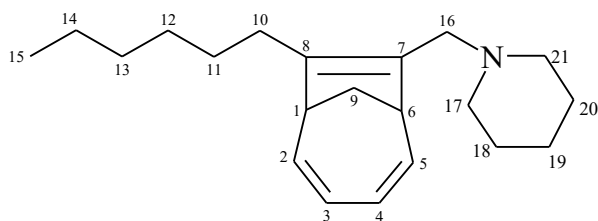


Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 159–162 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 82%. Найдено %: С 84.00, Н 10.71, N 2.51. $C_{19}H_{29}N$. Вычислено %: С 84.07, Н 10.79, N 2.58.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.91 (т, 3H, CH₃, $J = 7$ Гц); 1.26–1.43 (м, 6H, C(10–12)H₂); 1.54–1.60 (м, 1H, C(9)H₂); 2.14–2.18 (м, 10H, C(15–19)H₂); 2.23–2.30

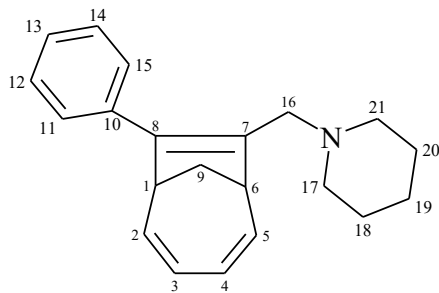
(м, 1H, C(9)H₂); 2.75 (д, 2H, C(14)H₂, $J = 13$ Гц), 3.12 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 3.25 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 5.69–5.74 (м, 2H, C(3,4)H); 6.13–6.17 (м, 1H, C(5)H); 6.22–6.27 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.05 (C(13)); 22.73 (C(12)); 24.54 (C(17)); 25.84 (C(16,18)); 25.98 (C(11)); 30.72 (C(10)); 31.87 (C(9)); 45.92 (C(6)); 46.79 (C(1)); 54.35 (C(14)); 54.69 (C(15,19)); 123.19 (C(4)); 124.05 (C(3)); 133.04 (C(7)); 139.08 (C(8)); 139.71 (C(5)); 141.19 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 271 [M]⁺ (42), 186 (34), 171 (15), 157 (48), 146 (27), 143 (34), 131 (100), 129 (51), 117 (29), 105 (29), 91 (47), 84 (67).

1-[(8-Гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (43f),



Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 181–184 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 88%. Найдено %: С 84.16, 11.08, N 2.28. С₂₁Н₃₃N. Вычислено %: С 84.21, Н 11.13, N 2.34.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 (т, 3H, CH₃, $J = 7$ Гц); 1.28–1.43 (м, 10H, C(10–14)H₂); 1.53–1.60 (м, 1H, C(9)H₂); 2.03–2.20 (м, 10H, C(17–21)H₂); 2.23–2.29 (м, 1H, C(9)H₂); 2.74 (д, 2H, C(16)H₂, $J = 13$ Гц), 3.10 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 3.25 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 5.69–5.76 (м, 2H, C(3,4)H); 6.13–6.18 (м, 1H, C(5)H); 6.22–6.27 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.11 (C(15)); 22.67 (C(14)); 24.59 (C(19)); 26.06 (C(18,20)); 26.09 (C(11)); 29.32 (C(12)); 29.61 (C(10)); 30.74 (C(9)); 31.79 (C(13)); 45.94 (C(6)); 46.80 (C(1)); 54.42 (C(16)); 54.76 (C(17,21)); 123.16 (C(4)); 124.05 (C(3)); 133.22 (C(7)); 138.99 (C(8)); 139.74 (C(5)); 141.21 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 299 [M]⁺ (47), 214 (42), 173 (20), 157 (47), 146 (29), 143 (35), 131 (100), 129 (51), 117 (32), 105 (31), 91 (46), 84 (64).

16-[(8-Фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (43g),

Вязкая жидкость желтого цвета, т.кип. 188–191 °С (1 мм.рт.ст.). Выход 85%. Найдено %: С 86.49, Н 8.60, N 4.75. $C_{21}H_{25}N$. Вычислено %: С 86.54, Н 8.66, N 4.80.

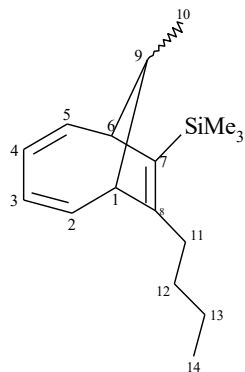
Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.37–1.48 (м, 2H, C(19)H₂); 1.57–1.70 (м, 4H, C(18,20)H₂); 1.82 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 11$ Гц); 2.32–2.50 (м, 5H, C(9,17,21)H₂); 2.92 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 13$ Гц); 3.34 (д, 1H, C(16)H₂, $J = 13$ Гц); 3.54 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц); 3.59 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц); 5.87–5.94 (м, 2H, C(3,4)H); 6.21–6.29 (м, 1H, C(5)H); 6.31–6.42 (м, 1H, C(2)H); 7.20–7.48 (м, 5H, Ph).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.54 (C(19)); 26.14 (C(18,20)); 30.79 (C(9)); 46.49 (C(1)); 49.09 (C(6)); 54.78 (C(17,21)); 54.82 (C(16)); 124.00 (C(4)); 124.49 (C(3)); 126.58 (C(13)); 128.03 (C(12,14)); 129.33 (C(11,15)); 135.84 (C(10)); 136.75 (C(8)); 137.59 (C(7)); 139.55 (C(5)); 140.35 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 291 [M]⁺ (32), 208 (100), 193 (28), 179 (30), 167 (85), 154 (34), 142 (27), 129 (21), 117 (24), 115 (26), 98 (22), 91 (40), 84 (38).

3.12 Методика циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриенам

В термостатированную (~0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1 ммоль 7-алкил(фенил,аллил)-1,3,5-циклогептатриена, 1 ммоль Si-содержащего алкина, 0.02 ммоль $Ti(асас)_2Cl_2$ и 4 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 0.4 ммоль Et_2AlCl (90.2%) в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80°С в течение 8 ч, ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали 7-10% раствором HCl. Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над $MgSO_4$. Растворитель удаляли под

вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир 100%) [168, 177, 183, 184].

Триметил(8-бутил-9-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46a)
(*син/анти* 1:1),



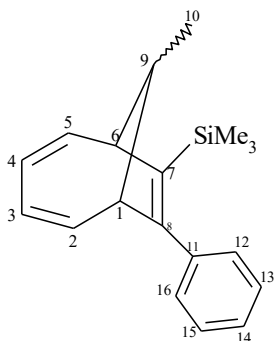
Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 85%. $R_f = 0.55$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C 78.38, H 10.83. C₁₇H₂₈Si.

Вычислено %: C 78.17, H 10.79.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: (*син*) 0.14 (с, 9H, SiMe₃), 0.79 (д, 3H, C(10)H₃, $J = 7.1$ Гц), 0.95 (т, 3H, C(14)H₃, $J = 7.0$ Гц), 1.27–1.43 (м, 3H, C(12,13)H₂), 1.43–1.55 (м, 1H, C(12)H₂), 2.05–2.17 (м, 1H, C(11)H₂), 2.24–2.33 (м, 2H, C(11)H₂, C(9)H), 2.80 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.6$ Гц), 3.02 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.2$ Гц), 5.78–5.90 (м, 3H, C(2,3,4)H), 5.91–5.97 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.15 (с, 9H, SiMe₃), 0.94 (т, 3H, C(14)H₃, $J = 7.0$ Гц), 0.97 (д, 3H, C(10)H₃, $J = 6.8$ Гц), 1.27–1.43 (м, 3H, C(12,13)H₂), 1.43–1.55 (м, 1H, C(12)H₂), 2.02 (к, 1H, C(9)H, $J = 6.8$ Гц), 2.05–2.17 (м, 1H, C(11)H₂), 2.24–2.33 (м, 2H, C(11)H₂), 2.59 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.5$ Гц), 2.79 (д, 1H, C(1)H, $J = 7.8$ Гц), 5.61–5.67 (м, 1H, C(4)H), 5.68–5.74 (м, 1H, C(3)H), 5.97–6.04 (м, 1H, C(2)H), 6.05–6.12 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*син*) 0.83 (SiMe₃), 12.93 (C(10)), 14.18 (C(14)), 22.99 (C(13)), 29.76 (C(11)), 32.60 (C(9,12)), 52.53 (C(6)), 52.61 (C(1)), 125.03 (C(4)), 126.34 (C(3)), 135.24 (C(7)), 135.85 (C(2)), 137.13 (C(5)), 151.99 (C(8)). (*анти*) 0.67 (SiMe₃), 14.18 (C(14)), 19.83 (C(10)), 22.97 (C(13)), 29.12 (C(11)), 32.30 (C(12)), 37.05 (C(9)), 55.75 (C(6)), 55.83 (C(1)), 122.81 (C(4)), 124.15 (C(3)), 130.52 (C(7)), 137.56 (C(2)), 138.96 (C(5)), 148.18 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 260 [M]⁺(7), 245 (1), 218 (1), 187 (2), 143 (5), 129 (8), 106 (8), 91 (31), 73 (100), 59 (9), 45 (8).

Триметил(8-фенил-9-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46b)
(син/анти 2:1),



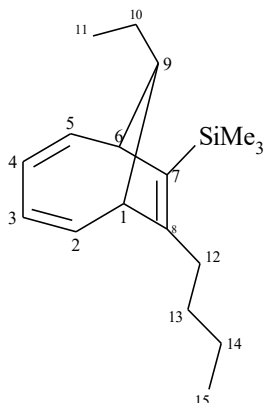
Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 82%. $R_f = 0.58$ (SiO_2 ,
 петролейный эфир, 100%). Найдено
 %: С 81.14, Н 8.66. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$.

Вычислено %: С 81.36, Н 8.62.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.06 (с, 9H, SiMe_3), 0.86 (д, 3H, $\text{C}(10)\text{H}_3$, $J = 7.1$ Гц), 2.49-2.59 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$), 3.05 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.4$ Гц), 3.33 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7.5$, 6.3 Гц), 5.78-5.87 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$), 5.94-6.08 (м, 3H, $\text{C}(3,4,5)\text{H}$), 7.20-7.30 (м, 5H, $\text{C}(12-16)\text{H}$); (*анти*) 0.06 (с, 9H, SiMe_3), 1.13 (д, 3H, $\text{C}(10)\text{H}_3$, $J = 6.9$ Гц), 2.14 (к, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 6.9$ Гц), 2.84 (д, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.07 (д, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7.5$ Hz, 1H), 5.78-5.87 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$), 5.94-6.08 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$), 6.14-6.22 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$), 7.20-7.30 (м, 5H, $\text{C}(12-16)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 0.65 (SiMe_3), 12.75 ($\text{C}(10)$), 32.91 ($\text{C}(9)$), 53.43 ($\text{C}(6)$), 55.74 ($\text{C}(1)$), 125.49 ($\text{C}(4)$), 126.65 ($\text{C}(3)$), 126.83 ($\text{C}(14)$), 127.44 ($\text{C}(13,15)$), 129.05 ($\text{C}(12,16)$), 135.41 ($\text{C}(2)$), 136.42 ($\text{C}(5)$), 137.79 ($\text{C}(7)$), 139.25 ($\text{C}(11)$), 149.44 ($\text{C}(8)$); (*анти*) 0.44 (SiMe_3), 19.73 ($\text{C}(10)$), 37.36 ($\text{C}(9)$), 56.58 ($\text{C}(6)$), 59.29 ($\text{C}(1)$), 123.28 ($\text{C}(4)$), 124.36 ($\text{C}(3)$), 126.85 ($\text{C}(14)$), 127.48 ($\text{C}(13,15)$), 129.01 ($\text{C}(12,16)$), 133.45 ($\text{C}(7)$), 137.10 ($\text{C}(2)$), 138.23 ($\text{C}(5)$), 139.05 ($\text{C}(11)$), 145.92 ($\text{C}(8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 280 $[\text{M}]^+$ (22), 265 (6), 206 (19), 191 (4), 159 (7), 129 (3), 115 (3), 91 (33), 73 (100), 59 (5), 45 (7).

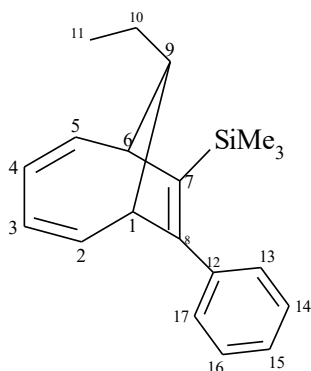
Триметил(8-бутил-9-этилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46с)
(*син*-изомер),



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 88%. $R_f = 0.60$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 78.52, Н 10.97. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Si}$.
Вычислено %: С 78.75, Н 11.02.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.13 (с, 9H, SiMe_3), 0.84 (т, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$, $J = 7.3$ Гц), 0.93 (т, 3H, $\text{C}(15)\text{H}_3$, $J = 7.0$ Гц), 1.06-1.22 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 1.23-1.43 (м, 3H, $\text{C}(13,14)\text{H}_2$), 1.43-1.53 (м, 1H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 1.98-2.14 (м, 2H, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 2.22-2.33 (м, 1H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 2.87 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 3.09 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 6.3$ Гц), 5.77-5.84 (м, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$), 5.85-5.93 (м, 2H, $\text{C}(2,3)\text{H}$), 5.95-6.02 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.71 (SiMe_3), 13.16 ($\text{C}(11)$), 14.09 ($\text{C}(15)$), 20.87 ($\text{C}(10)$), 22.98 ($\text{C}(14)$), 29.76 ($\text{C}(12)$), 32.58 ($\text{C}(13)$), 40.68 ($\text{C}(9)$), 50.67 ($\text{C}(6)$), 50.74 ($\text{C}(1)$), 124.96 ($\text{C}(4)$), 126.26 ($\text{C}(3)$), 134.76 ($\text{C}(7)$), 136.10 ($\text{C}(2)$), 137.34 ($\text{C}(5)$), 151.82 ($\text{C}(8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 274 $[\text{M}]^+$ (17), 259 (3), 232 (3), 201 (7), 171 (4), 143 (11), 129 (4), 91 (33), 73 (100), 59 (7), 45 (5).

Триметил(9-этил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46d)
(*син*-изомер),

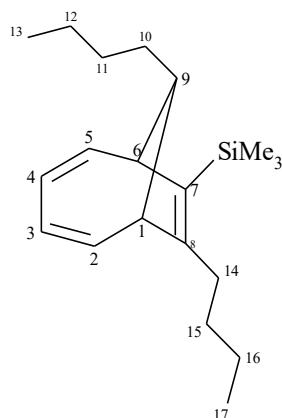


Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 80%. $R_f = 0.62$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 81.41, Н 8.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}$.
Вычислено %: С 81.57, Н 8.90.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.04 (с, 9H, SiMe_3), 1.00 (т, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$, $J = 7.2$ Гц), 1.27-1.38 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 2.36-2.45 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$), 3.20 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 3.47

(т, 1H, C(1)H, $J = 6.6$ Гц), 5.90-5.97 (м, 1H, C(2)H), 5.99-6.10 (м, 2H, C(3,4)H), 6.10-6.18 (м, 1H, C(5)H), 7.26-7.32 (м, 5H, C(13-17)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.92 (SiMe₃), 13.41 (C(11)), 20.92 (C(10)), 41.15 (C(9)), 51.67 (C(6)), 54.19 (C(1)), 125.71 (C(4)), 126.82 (C(3)), 126.95 (C(15)), 127.50 (C(13,17)), 129.09 (C(14,16)), 135.47 (C(2)), 136.45 (C(5)), 137.07 (C(7)), 139.28 (C(12)), 149.42 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 294 [M]⁺(11), 279 (3), 220 (8), 205 (4), 159 (4), 129 (2), 91 (90), 73 (100), 45 (12).

Триметил(8,9-дибутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46e) (син-изомер),



Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 81%. $R_f = 0.52$ (SiO₂,

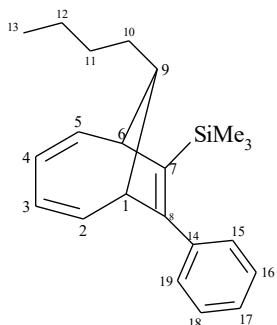
петролейный эфир, 100%). Найдено

‰: C 79.23, H 11.36. C₂₀H₃₄Si.

Вычислено ‰: C 79.39, H 11.33.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.16 (с, 9H, SiMe₃), 0.91 (т, 1H, C(13)H₃, $J = 7.1$ Гц), 0.95 (т, 1H, C(17)H₃, $J = 7.2$ Гц), 1.07 – 1.45 (м, 9H, C(10,11,12,15,16)H₂), 1.45 – 1.58 (м, 1H, C(15)H₂), 2.06 – 2.19 (м, 2H, C(9,14)H), 2.26 – 2.36 (м, 1H, C(14)H), 2.88 (дд, 1H, C(6)H, $J = 7.2, 6.0$ Гц), 3.10 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 5.80 – 5.87 (м, 1H, C(4)H), 5.88 – 5.94 (м, 2H, C(2,3)H), 5.97 – 6.04 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.70 (SiMe₃), 14.08 (C(13)), 14.16 (C(17)), 23.00 (C(12)), 23.12 (C(16)), 27.64 (C(11)), 29.79 (C(14)), 31.22 (C(10)), 32.63 (C(15)), 38.74 (C(9)), 51.00 (C(6)), 51.04 (C(1)), 125.03 (C(4)), 126.32 (C(3)), 134.69 (C(7)), 136.07 (C(2)), 137.31 (C(5)), 151.75 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 302 [M]⁺(18), 287 (3), 245 (2), 229 (8), 185 (9), 171 (8), 129 (18), 91 (81), 73 (100), 59 (23), 45 (15).

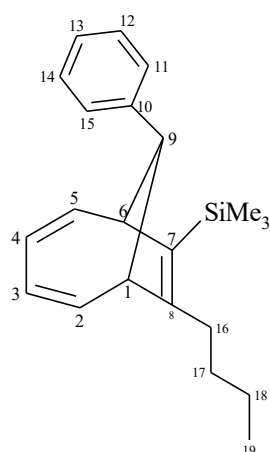
Триметил(9-бутил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46f)
(*син*-изомер),



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 83%. $R_f = 0.48$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 81.73, Н 9.34. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}$.
Вычислено %: С 81.92, Н 9.37.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.06 (с, 9H, SiMe_3), 1.03 (т, 3H, $\text{C}(13)\text{H}_3$, $J = 7.0$ Гц), 1.29-1.49 (м, 6H, $\text{C}(10,11,12)\text{H}_2$), 2.44-2.54 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$), 3.20 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.6$ Гц), 3.47 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 6.8$ Гц), 5.92-5.99 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$), 6.02-6.12 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$), 6.13-6.20 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$), 7.29-7.35 (м, 5H, $\text{C}(15-19)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.89 (SiMe_3), 14.36 ($\text{C}(13)$), 23.24 ($\text{C}(12)$), 27.68 ($\text{C}(10)$), 31.35 ($\text{C}(11)$), 39.19 ($\text{C}(9)$), 51.96 ($\text{C}(6)$), 54.44 ($\text{C}(1)$), 125.71 ($\text{C}(4)$), 126.83 ($\text{C}(17)$), 126.96 ($\text{C}(3)$), 127.52 ($\text{C}(15,19)$), 129.12 ($\text{C}(16,18)$), 135.58 ($\text{C}(2)$), 136.55 ($\text{C}(5)$), 137.12 ($\text{C}(7)$), 139.31 ($\text{C}(14)$), 149.38 ($\text{C}(8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 322 $[\text{M}]^+$ (5), 249 (3), 219 (1), 205 (4), 159 (2), 129 (2), 91 (63), 73 (100), 45 (9).

Триметил(8-бутил-9-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46g)

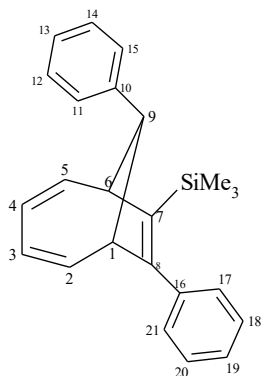


Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 79%. $R_f = 0.48$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 81.73, Н 9.34. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}$.
Вычислено %: С 81.92, Н 9.37.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.26 (с, 9H, SiMe_3), 1.02 (т, 3H, $\text{C}(19)\text{H}_3$, $J = 7$ Гц), 1.39-1.51 (м, 2H, $\text{C}(18)\text{H}_2$), 1.59-1.70 (м, 2H, $\text{C}(16)\text{H}_2$), 2.23-2.44 (м, 2H, $\text{C}(17)\text{H}_2$), 3.58-3.60 (м, 2H, $\text{C}(6,9)\text{H}$), 3.78 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц), 5.67-5.76 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$), 6.14-6.23 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$), 7.43-7.44 (м, 5H, $\text{C}(10-15)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.8

(3C), 14.21 (C(19)), 23.09 (C(18)), 29.80 (C(17)), 32.67 (C(16)), 44.18 (C(6)), 49.98 (C(9)), 50.01 (C(1)), 125.14 (C(3)), 125.22 (C(13)), 126.35 (C(4)), 127.19 (C(11,15)), 128.40 (C(12,14)), 133.66 (C(7)), 136.57 (C(2)), 137.69 (C(5)), 141.64 (C(10)), 150.57 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 249 [M]⁺ (21), 219 (1), 205 (5), 193 (2), 167 (6), 129 (3), 115 (4), 91 (8), 73 (100), 45 (9).

Триметил(8,9-дифенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46h) (син-изомер),



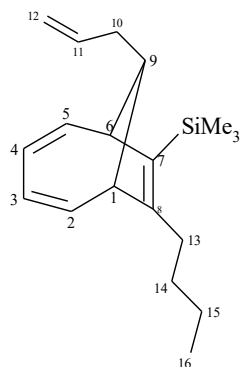
Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 85%. $R_f = 0.63$ (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С 83.94, Н 7.56. C₂₄H₂₆Si.

Вычислено %: С 84.15, Н 7.65.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.14 (с, 9H, SiMe₃), 3.88 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.1$ Гц), 3.91 (т, 1H, C(9)H, $J = 5.8$ Гц), 4.13 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 5.84-5.95 (м, 2H, C(3,4)H), 6.12-6.20 (м, 1H, C(2)H), 6.33-6.42 (м, 1H, C(5)H), 7.25-7.32 (м, 1H, C(13)H), 7.33-7.39 (м, 4H, C(11,12,14,15)H), 7.39-7.45 (м, 5H, C(17-21)H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 0.82 (SiMe₃), 44.44 (C(9)), 50.83 (C(6)), 53.42 (C(1)), 125.44 (C(13)), 125.74 (C(4)), 126.80 (C(3)), 127.21 (C(19)), 127.34 (C(18,20)), 127.68 (C(12,14)), 128.27 (C(11,15)), 129.26 (C(17,21)), 136.00 (C(2)), 136.09 (C(7)), 136.86 (C(5)), 138.91 (C(16)), 141.25 (C(10)), 147.94 (C(8)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 342 [M]⁺(2), 327 (1), 269 (5), 191 (2), 167 (4), 135 (1), 115 (5), 91 (11), 73 (100), 45 (8).

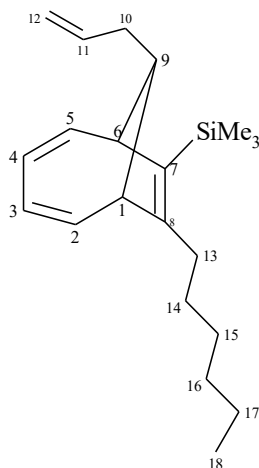
Триметил(9-аллил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46i)
(син-изомер),



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 82%. $R_f = 0.45$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 79.45, Н 10.53. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Si}$.
Вычислено %: С 79.64, Н 10.55.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.14 (с, 9H, SiMe_3), 0.93 (т, 3H, $\text{C}(16)\text{H}_3$, $J = 7.2$ Гц), 1.26-1.43 (м, 3H, $\text{C}(14,15)\text{H}_2$), 1.44-1.54 (м, 1H, $\text{C}(14)\text{H}_2$), 1.82-1.95 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 2.05-2.13 (м, 1H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 2.19-2.33 (м, 2H, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 2.88 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 3.10 (дд, $\text{C}(1)\text{H}$, 1H, $J = 6.0$ Гц, $J = 8.0$ Гц), 4.91-5.00 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 5.75-5.88 (м, 2H, $\text{C}(3,11)\text{H}$), 5.90-5.94 (м, 2H, $\text{C}(2,4)\text{H}$), 5.98-6.03 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.71 (SiMe_3), 14.10 ($\text{C}(16)$), 22.98 ($\text{C}(15)$), 29.74 ($\text{C}(13)$), 32.57 ($\text{C}(14)$), 32.62 ($\text{C}(10)$), 38.22 ($\text{C}(9)$), 50.77 ($\text{C}(1,6)$), 114.74 ($\text{C}(12)$), 125.09 ($\text{C}(4)$), 126.37 ($\text{C}(3)$), 134.78 ($\text{C}(7)$), 135.93 ($\text{C}(2)$), 137.16 ($\text{C}(5)$), 138.66 ($\text{C}(11)$), 151.70 ($\text{C}(8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 286 $[\text{M}]^+$ (<1), 244 (1), 212 (1), 195 (2), 155 (1), 129 (4), 115 (4), 91 (34), 73 (100), 59 (10), 45 (8).

Триметил(9-аллил-8-гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (46j)
(син-изомер),



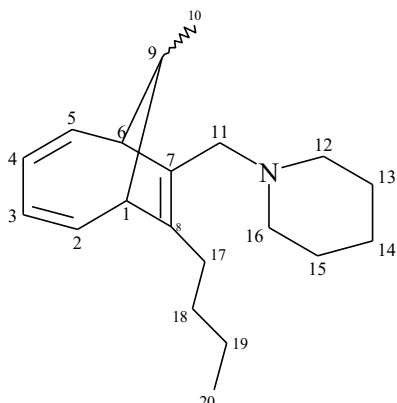
Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 80%. $R_f = 0.51$ (SiO_2 ,
петролейный эфир, 100%). Найдено
%: С 80.02, Н 10.91. $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}$.
Вычислено %: С 80.18, Н 10.89.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.14 (с, 9H, SiMe_3), 0.91 (т, 3H, $\text{C}(18)\text{H}_3$, $J = 7.2$ Гц), 1.22-1.41 (м, 7H, $\text{C}(14-17)\text{H}_2$), 1.46-1.53 (м, 1H, $\text{C}(14)\text{H}_2$), 1.81-1.94 (м, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_2$), 2.04-2.11 (м, 1H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 2.19-2.31 (м, 2H, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 2.87 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 3.09 (дд, $\text{C}(1)\text{H}$, 1H, $J = 6.0$ Гц, $J = 8.0$ Гц), 4.91-4.99 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 5.75-5.88 (м, 2H, $\text{C}(3,11)\text{H}$), 5.91-5.93 (м, 2H, $\text{C}(2,4)\text{H}$), 5.98-6.02 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.70 (SiMe_3), 14.08 ($\text{C}(18)$), 22.64 ($\text{C}(17)$), 29.57 ($\text{C}(13)$), 30.01 ($\text{C}(14)$), 30.31 ($\text{C}(15)$), 31.83 ($\text{C}(16)$), 32.61 ($\text{C}(10)$), 38.20 ($\text{C}(9)$), 50.76 ($\text{C}(1,6)$), 114.73 ($\text{C}(12)$), 125.07 ($\text{C}(4)$), 126.36 ($\text{C}(3)$), 134.76 ($\text{C}(7)$), 135.93 ($\text{C}(2)$), 137.15 ($\text{C}(5)$), 138.67 ($\text{C}(11)$), 151.73 ($\text{C}(8)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 314 $[\text{M}]^+$ (6), 241 (2), 223 (2), 187 (4), 155 (9), 129 (15), 91 (40), 73 (100), 59 (20), 45 (12).

3.13 Циклоприсоединение пропаргиламинов к 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриенам

В термостатированную (~ 0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1 ммоль 7-алкил(аллил)-1,3,5-циклогептатриена, 1 ммоль пропаргиламина, 0.1 ммоль $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 2 ммоль Et_2AlCl (90.2%) в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80°С в течение 24 ч., ампулу вскрывали, содержимое обрабатывали водным раствором КОН (25%). Продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили над КОН. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (в качестве элюента использовали последовательно петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир) [168, 177, 183].

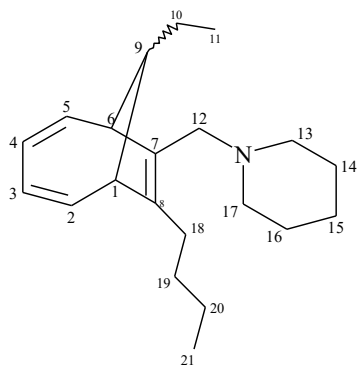
1-[(8-Бутил-9-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (47a) (*син/анти* 1:1),



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 75%. $R_f = 0.58$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 84.04, Н 10.90, N 4.87. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}$.
Вычислено %: С 84.15, Н 10.95, N 4.91.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.81 (д, 3H, C(10) H_3 , $J = 7.0$ Гц), 0.91 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 6.4$ Гц), 1.22–1.48 (м, 6H, C(14,18,19) H_2), 1.49–1.61 (м, 4H, C(13,15) H_2), 2.02–2.11 (м, 1H, C(17) H_2), 2.11–2.26 (м, 5H, C(12,16) H_2 , C(17) H_2), 2.27–2.37 (м, 1H, C(9)H), 2.68 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 2.86 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 3.02 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.7$ Гц), 3.08 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 13.1$ Гц), 5.76–5.84 (м, 2H, C(3,4)H), 5.89–5.95 (м, 1H, C(2)H), 5.99–6.04 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.93 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 5.6$ Гц), 1.01 (д, 3H, C(10) H_3 , $J = 6.9$ Гц), 1.25–1.48 (м, 6H, C(14,18,19) H_2), 1.49–1.61 (м, 4H, C(13,15) H_2), 2.11–2.02 (м, 2H, C(9)H, C(17) H_2), 2.12–2.19 (м, 1H, C(17) H_2), 2.27–2.37 (м, 4H, C(12,16) H_2), 2.62 (д, 1H, C(1)H, $J = 7.5$ Гц), 2.70 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 2.79 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.5$ Гц), 3.07 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 5.58–5.66 (м, 2H, C(3,4)H), 6.05–6.10 (м, 1H, C(2)H), 6.15–6.20 (м, 1H, C(5)H).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 12.99 (C(10)), 14.12 (C(20)), 22.70 (C(19)), 24.62 (C(14)), 26.03 (C(13,15)), 26.08 (C(17)), 31.64 (C(9)), 31.96 (C(18)), 50.21 (C(6)), 51.22 (C(1)), 54.58 (C(11)), 54.71 (C(12,16)), 125.10 (C(4)), 126.01 (C(3)), 135.43 (C(8)), 136.80 (C(2)), 138.42 (C(5)), 140.89 (C(7)); (*анти*) 14.12 (C(20)), 20.00 (C(10)), 22.70 (C(19)), 24.62 (C(14)), 25.70 (C(17)), 26.03 (C(13,15)), 31.58 (C(18)), 36.33 (C(9)), 53.38 (C(6)), 54.25 (C(1)), 54.53 (C(11)), 54.76 (C(12,16)), 122.83 (C(4)), 123.84 (C(3)), 131.44 (C(8)), 136.98 (C(7)), 138.74 (C(2)), 140.46 (C(5)).

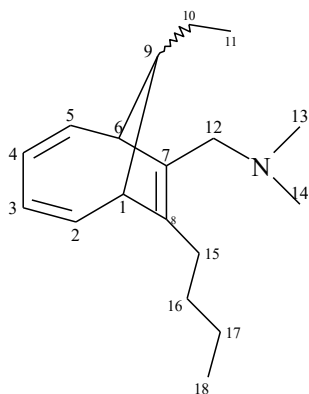
1-[(8-Бутил-9-этилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (47b) (*син/анти* 1:1),



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 64%. $R_f = 0.65$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 84.04, Н 11.08, N 4.63. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}$.
Вычислено %: С 84.22, Н 11.11, N 4.68.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.83 (т, 3H, C(11) H_3 , $J = 7.4$ Гц), 0.90 (т, 3H, C(21) H_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.14-1.20 (м, 2H, C(10) H_2), 1.25-1.50 (м, 6H, C(15,19,20) H_2), 1.61-1.75 (м, 4H, C(14,16) H_2), 1.99-2.11 (м, 2H, C(9)H, C(18) H_2), 2.11-2.20 (м, 1H, C(18) H_2), 2.34-2.60 (м, 4H, C(13,17) H_2), 2.91 (д, 1H, C(12) H_2 , $J=11.9$ Гц), 2.98 (т, 1H, C(1)H, $J=7.0$ Гц), 3.26 (т, 1H, C(6)H, $J=7.0$ Гц), 3.35 (д, 1H, C(12) H_2 , $J = 12.9$ Гц), 5.78–5.87 (м, 2H, C(3,4)H), 5.92–6.01 (м, 1H, C(2)H), 6.14–6.21 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.90 (т, 3H, C(21) H_3 , $J = 7.2$ Гц), 0.93 (т, 3H, C(11) H_3 , $J = 7.4$ Гц), 1.25-1.50 (м, 8H, C(10,15,19,20) H_2), 1.61-1.75 (м, 4H, C(14,16) H_2), 1.79 (т, 1H, C(9)H, $J=7.3$ Гц), 2.00-2.10 (м, 1H, C(18) H_2), 2.10-2.20 (м, 1H, C(18) H_2), 2.34-2.60 (м, 4H, C(13,17) H_2), 2.79 (д, 1H, C(1)H, $J=7.5$ Гц), 2.88 (д, 1H, C(12) H_2 , $J=12.8$ Гц), 3.07 (д, 1H, C(6)H, $J=7.4$ Гц), 3.28 (д, 1H, C(12) H_2 , $J=11.3$ Гц), 5.65–5.73 (м, 2H, C(3,4)H), 6.08–6.14 (м, 1H, C(2)H), 6.27–6.35 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 12.91 (C(11)), 14.03 (C(21)), 20.61 (C(10)), 22.77 (C(20)), 23.81 (C(15)), 24.86 (C(14,16)), 26.28 (C(18)), 31.88 (C(19)), 39.41 (C(9)), 48.22 (C(6)), 49.11 (C(1)), 53.68 (C(12)), 54.26 (C(13,17)), 125.61 (C(3)), 126.24 (C(4)), 134.75 (C(8)), 136.62 (C(2)), 138.40 (C(5)), 141.00 (C(7)); (*анти*) 12.40 (C(11)), 14.03 (C(21)), 22.72 (C(20)), 23.98 (C(15)), 25.11 (C(14,16)), 25.81 (C(18)), 26.67 (C(10)), 31.55 (C(19)), 43.71 (C(9)), 50.92 (C(6)), 51.86 (C(1)), 54.14 (C(12)), 54.62 (C(13,17)), 123.29 (C(3)), 124.00 (C(4)), 131.30 (C(8)), 137.75 (C(7)), 138.82 (C(2)), 140.61 (C(5)).

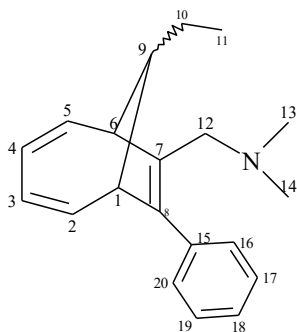
***N*-[(8-Бутил-9-этилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (47с) (*син/анти* 3:1),**



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 77%. $R_f = 0.59$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 83.22, Н 11.24, N 5.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}$.
Вычислено %: С 83.33, Н 11.27, N 5.40.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.89 (т, 3H, C(11)H₃, $J = 7.4$ Гц), 0.96 (т, 3H, C(18)H₃, $J = 7.3$ Гц), 1.19 – 1.26 (м, 2H, C(10)H₂), 1.27 – 1.38 (м, 2H, C(17)H₂), 1.39 – 1.50 (м, 2H, C(16)H₂), 2.05 – 2.15 (м, 2H, C(9)H, C(15)H₂), 2.19 (с, 6H, C(13,14)H₃), 2.16 – 2.25 (м, 1H, C(15)H₂), 2.64 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 12.9$), 2.98 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 3.17 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.6$ Гц), 3.19 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.3$ Гц), 5.82 – 5.88 (м, 2H, C(3,4)H), 5.97 – 6.04 (м, 1H, C(2)H), 6.07 – 6.13 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.96 (т, 3H, C(18)H₃, $J = 7.2$ Гц), 1.00 (т, 3H, C(11)H₃, $J = 7.4$ Гц), 1.27 – 1.50 (м, 6H, C(10,16,17)H₂), 1.84 (т, 1H, C(9)H, $J = 7.3$ Гц), 2.05 – 2.15 (м, 1H, C(15)H₂), 2.19 (с, 6H, C(13,14)H₃), 2.16 – 2.25 (м, 1H, C(15)H₂), 2.64 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 12.9$ Гц), 2.81 (д, 1H, C(1)H₂, $J = 7.5$ Гц), 3.01 (д, 1H, C(6)H₂, $J = 7.5$ Гц), 3.19 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.3$ Гц), 5.68 – 5.73 (м, 2H, C(3,4)H), 6.12 – 6.18 (м, 1H, C(2)H), 6.21 – 6.27 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 13.05 (C(11)), 14.15 (C(18)), 20.76 (C(10)), 22.76 (C(17)), 26.16 (C(15)), 32.01 (C(16)), 39.69 (C(9)), 45.61 (C(13,14)), 47.99 (C(6)), 49.53 (C(1)), 54.95 (C(12)), 125.68 (C(4)), 126.07 (C(3)), 135.07 (C(8)), 137.01 (C(2)), 138.22 (C(5)), 140.72 (C(7)); (*анти*) 12.56 (C(11)), 14.15 (C(18)), 22.72 (C(17)), 25.76 (C(15)), 26.82 (C(10)), 31.70 (C(16)), 43.70 (C(9)), 45.61 (C(13,14)), 50.76 (C(6)), 52.13 (C(1)), 54.79 (C(12)), 123.51 (C(4)), 123.96 (C(3)), 131.61 (C(8)), 137.56 (C(7)), 139.06 (C(2)), 140.34 (C(5)).

***N*-[(9-Этил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (47d) (*син/анти* 1:2),**



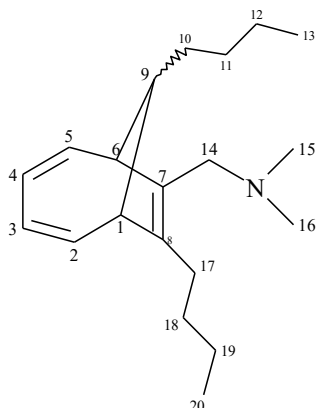
Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 63%. $R_f = 0.57$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 85.82, Н 8.96, N 4.97. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$.

Вычислено %: С 85.97, Н 9.02, N 5.01.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.97 (т, 3H, C(11)H₃, $J = 7.4$ Гц), 1.28 – 1.37 (м, 2H, C(10)H₂), 2.21 (с, 6H, C(13,14)H₃), 2.37 – 2.44 (м, 1H, C(9)H), 2.76 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.3$ Гц), 3.37 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.7$ Гц), 3.39 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 3.47 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.7$ Гц), 5.93–6.07 (м, 3H, C(2,3,4)H), 6.18 – 6.22 (м, 1H, C(5)H), 7.24 – 7.29 (м, 3H, C(16,18,20)H), 7.30 – 7.37 (м, 2H, C(17,19)H); (*анти*) 1.10 (т, 3H, C(11)H₃, $J = 7.4$ Гц), 1.64 – 1.57 (м, 2H, C(10)H₂), 1.98 (т, 1H, C(9)H, $J = 7.4$ Гц), 2.21 (с, 6H, C(13,14)H₃), 2.76 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.3$ Гц), 3.18 (д, 1H, C(1)H₂, $J = 7.5$ Гц), 3.31 (д, 1H, C(6)H₂, $J = 7.5$ Гц), 3.36 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 13.5$ Гц), 5.89 – 5.79 (м, 2H, C(3,4)H), 6.15 – 6.20 (м, 1H, C(2)H), 6.30 – 6.36 (м, 1H, C(5)H), 7.24 – 7.29 (м, 3H, C(16,18,20)H), 7.30 – 7.37 (м, 2H, C(17,19)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 13.10 (C(11)), 20.80 (C(10)), 39.77 (C(9)), 45.56 (C(13,14)), 48.40 (C(6)), 51.68 (C(1)), 55.19 (C(12)), 126.36 (C(3)), 126.38 (C(4)), 126.68 (C(18)), 127.91 (C(17,19)), 129.24 (C(16,20)), 136.63 (C(7)), 136.77 (C(15)), 136.88 (C(2)), 137.47 (C(5)), 139.39 (C(8)); (*анти*) 12.61 (C(11)), 26.88 (C(10)), 43.67 (C(9)), 45.59 (C(13,14)), 51.07 (C(6)), 54.53 (C(1)), 54.97 (C(12)), 124.20 (C(3)), 124.22 (C(4)), 126.70 (C(18)), 127.95 (C(17,19)), 129.20 (C(16,20)), 133.53 (C(7)), 136.48 (C(15)), 136.63 (C(8)), 138.90 (C(2)), 139.50 (C(5)).

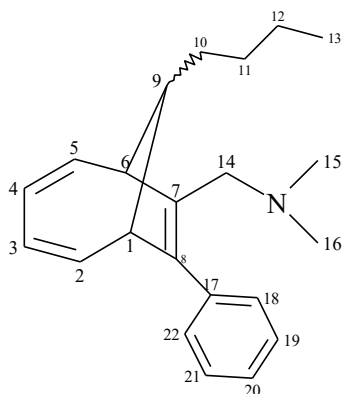
***N*-[(8,9-Дибутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (47e) (*син/анти* 2:1),**



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 72%. $R_f = 0.53$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 83.42, Н 11.52, N 4.84. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}$.
Вычислено %: С 83.56, Н 11.57, N 4.87.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.78 (т, 3H, C(13) H_3 , $J = 7.3$ Гц), 0.81 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 7.2$ Гц), 1.03–1.38 (м, 10H, C(10,11,12,18,19) H_2), 1.92 – 2.01 (м, 1H, C(17) H_2), 2.05 (с, 6H, C(15,16) H_3), 2.01–2.10 (м, 2H, C(9)H, C(17) H_2), 2.50 (д, 1H, C(14) H_2 , $J = 12.9$ Гц), 2.83 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 3.01 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.8$ Гц), 3.05 (д, 1H, C(14) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 5.67 – 5.74 (м, 2H, C(3,4)H), 5.83 – 5.90 (м, 1H, C(2)H), 5.92 – 5.99 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.91 (т, 3H, C(13) H_3 , $J = 6.9$ Гц), 0.92 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 7.2$ Гц), 1.24–1.49 (м, 10H, C(10,11,12,18,19) H_2), 1.87 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.5$ Гц), 2.03–2.11 (м, 1H, C(17) H_2), 2.17 (с, 6H, C(15,16) H_3), 2.12 – 2.20 (м, 1H, C(17) H_2), 2.62 (д, 1H, C(14) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 2.76 (д, 1H, C(1)H, $J = 7.5$ Гц), 2.96 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.5$ Гц), 3.17 (д, 1H, C(14) H_2 , $J = 13.0$ Гц), 5.64 – 5.70 (м, 2H, C(3,4)H), 6.07–6.15 (м, 1H, C(2)H), 6.17 – 6.24 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 14.01 (C(20)), 14.15 (C(13)), 22.61 (C(19)), 23.00 (C(12)), 26.01 (C(17)), 27.40 (C(10)), 30.90 (C(11)), 31.88 (C(18)), 37.59 (C(9)), 45.46 (C(15,16)), 48.10 (C(6)), 49.63 (C(1)), 54.81 (C(14)), 125.52 (C(4)), 125.92 (C(3)), 134.92 (C(8)), 136.92 (C(2)), 138.14 (C(5)), 140.55 (C(7)); (*анти*) 14.08 (C(20)), 14.18 (C(13)), 22.68 (C(19)), 22.87 (C(12)), 25.73 (C(17)), 30.23 (C(11)), 31.63 (C(18)), 33.65 (C(10)), 41.63 (C(9)), 45.56 (C(15,16)), 50.93 (C(6)), 52.38 (C(1)), 54.70 (C(14)), 123.49 (C(4)), 123.89 (C(3)), 131.33 (C(8)), 137.78 (C(7)), 139.13 (C(2)), 140.37 (C(5)).

***N*-(9-Бутил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (47f) (*син/анти* 1:2),**



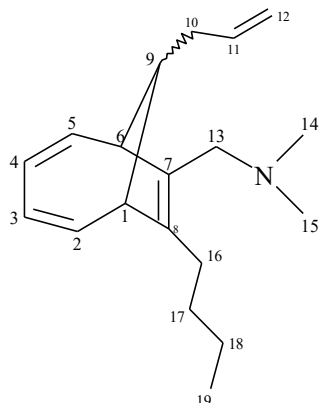
Прозрачная маслянистая жидкость.

Выход 65%. $R_f = 0.63$ (SiO_2 , диэтиловый эфир). Найдено %: С 85.85, Н 9.44, N 4.50. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}$.

Вычислено %: С 85.94, Н 9.51, N 4.56.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*син*) 0.91 (т, 3H, C(13)H₃, $J = 7.1$ Гц), 1.20–1.39 (м, 6H, C(10,11,12)H₂), 2.16 (с, 6H, C(15,16)H₃), 2.36–2.45 (м, 1H, C(9)H), 2.69 (д, 1H, C(14)H₂, $J = 13.4$ Гц), 3.30 (д, 1H, C(14)H₂, $J = 12.9$ Гц), 3.32 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.7$ Гц), 3.38 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.7$ Гц), 5.87–6.02 (м, 3H, C(2,3,4)H), 6.10–6.17 (м, 1H, C(5)H), 7.18–7.25 (м, 3H, C(18,20,22)H), 7.25–7.33 (м, 2H, C(19,21)H); (*анти*) 0.95 (т, 3H, C(13)H₃, $J = 7.2$ Гц), 1.34–1.56 (м, 6H, C(10,11,12)H₂), 2.01 (т, 1H, C(9)H, $J = 7.0$ Гц), 2.17 (с, 6H, C(15,16)H₃), 2.69 (д, 1H, C(14)H₂, $J = 13.4$ Гц), 3.11 (д, 1H, C(1)H₂, $J = 7.5$ Гц), 3.24 (д, 1H, C(6)H₂, $J = 7.6$ Гц), 3.29 (д, 1H, C(14)H₂, $J = 13.4$ Гц), 5.72–5.84 (м, 2H, C(3,4)H), 6.08–6.15 (м, 1H, C(2)H), 6.22–6.30 (м, 1H, C(5)H), 7.18–7.25 (м, 3H, C(18,20,22)H), 7.25–7.33 (м, 2H, C(19,21)H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*син*) 14.25 (C(13)), 23.10 (C(12)), 27.49 (C(10)), 30.99 (C(11)), 37.77 (C(9)), 45.60 (C(15,16)), 48.60 (C(6)), 51.85 (C(1)), 55.18 (C(14)), 126.28 (C(3,4)), 126.59 (C(20)), 127.84 (C(19,21)), 129.19 (C(18,22)), 136.60 (C(7)), 136.91 (C(17)), 136.94 (C(2)), 137.49 (C(5)), 139.20 (C(8)); (*анти*) 14.25 (C(13)), 22.93 (C(12)), 30.26 (C(11)), 33.71 (C(10)), 41.63 (C(9)), 45.60 (C(15,16)), 51.20 (C(6)), 54.86 (C(1)), 54.96 (C(14)), 124.11 (C(3)), 124.15 (C(4)), 126.62 (C(20)), 127.88 (C(19,21)), 129.15 (C(18,22)), 133.64 (C(7)), 136.33 (C(17)), 136.60 (C(8)), 138.93 (C(2)), 139.49 (C(5)).

***N*-[(9-Аллил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]-*N,N*-диметиламин (47g) (*син/анти* 1:1)**



Прозрачная маслянистая жидкость.
Выход 76%. $R_f = 0.59$ (SiO₂, диэтиловый эфир). Найдено %: С 83.92, Н 10.75, N 5.13. C₁₉H₂₉N.
Вычислено %: С 84.07, Н 10.77, N 5.16.

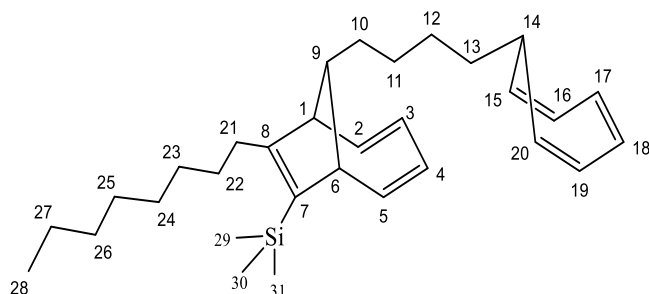
Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: (*син*) 0.88 (т, 3H, C(19)H₃, $J = 7.5$ Гц), 1.20-1.31 (м, 2H, C(18)H₂), 1.35-1.45 (м, 2H, C(17)H₂), 1.89 (т, 2H, C(10)H₂, $J = 7.5$ Гц), 2.01-2.15 (м, 2H, C(16)H₂), 2.16 (с, 6H, C(14,15)H₃), 2.21-2.28 (м, 1H, C(9)H), 2.60 (д, 1H, C(13)H₂, $J = 9.5$ Гц), 2.94 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.8$ Гц), 3.11 (т, 1H, C(6)H, $J = 6.5$ Гц), 3.16 (д, 1H, C(13)H₂, $J = 13.0$ Гц), 4.87-4.95 (м, 2H, C(12)H₂), 5.72-5.81 (м, 1H, C(11)H), 5.81-5.87 (м, 2H, C(3,4)H), 5.95-6.01 (м, 1H, C(2)H), 6.04-6.10 (м, 1H, C(5)H); (*анти*) 0.90 (т, 3H, C(19)H₃, $J = 7.0$ Гц), 1.20-1.31 (м, 2H, C(18)H₂), 1.20-1.38 (м, 4H, C(17,18)H₂), 1.97 (т, 1H, C(9)H, $J = 7.3$ Гц), 2.01-2.15 (м, 4H, C(10,16)H₂), 2.15 (с, 6H, C(14,15)H₃), 2.63 (д, 1H, C(13)H₂, $J = 9.5$ Гц), 2.81 (д, 1H, C(1)H, $J = 8.0$ Гц), 2.97 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.5$ Гц), 3.16 (д, 1H, C(13)H₂, $J = 13.0$ Гц), 4.94-5.02 (м, 2H, C(12)H₂), 5.65-5.71 (м, 2H, C(3,4)H), 5.72-5.82 (м, 1H, C(11)H), 6.08-6.14 (м, 1H, C(2)H), 6.16-6.23 (м, 1H, C(5)H);

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*син*) 14.02 (C(19)), 22.67 (C(18)), 26.03 (C(16)), 31.87 (C(17)), 32.46 (C(10)), 37.17 (C(9)), 45.53 (C(14,15)), 48.02 (C(6)), 49.38 (C(1)), 54.78 (C(13)), 114.91 (C(12)), 125.71 (C(4)), 126.00 (C(3)), 134.73 (C(8)), 136.97 (C(2)), 138.04 (C(5)), 138.38 (C(11)), 140.95 (C(7)); (*анти*) 14.02 (C(19)), 22.67 (C(18)), 25.54 (C(16)), 31.48 (C(17)), 38.20 (C(10)), 41.11 (C(9)), 45.62 (C(14,15)), 50.66 (C(6)), 51.35 (C(1)), 54.70 (C(13)), 115.73 (C(12)), 123.54 (C(4)), 123.92 (C(3)), 131.27 (C(8)), 137.73 (C(11)), 137.78 (C(7)), 139.01 (C(2)), 140.05 (C(5)).

3.14 Циклоприсоединение Si-содержащих алкинов к бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам

В термостатированную ($\sim 0^\circ\text{C}$) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1 ммоль Si-содержащего алкина (2 ммоль при получении аддуктов **49a-j**), 1 ммоль бис(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алкана, 0.057 ммоль $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ и 3 мл сухого бензола. Ампулу охлаждали до температуры жидкого азота, загружали 1 ммоль Et_2AlCl в 1 мл бензола и запаивали. После нагревания при 80°C в течение 12 ч ампулу вскрывали, и содержимое выливали в этанол (2 мл). Продукты реакции экстрагировали бензолом, сушили над MgSO_4 . Легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 элюент (петролейный эфир (100%) \rightarrow петролейный эфир:бензол – 2:1) [189].

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)бутил]-8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (**48a**)



Бесцветная маслянистая жидкость.

Выход 83%. $R_f = 0.45$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1).

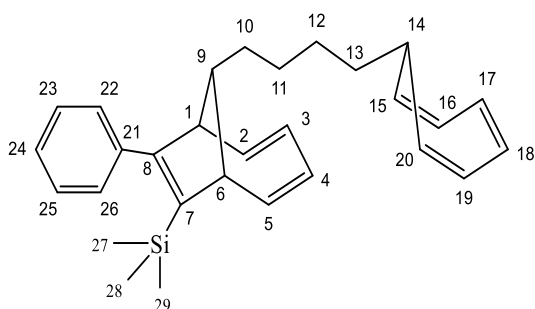
Найдено %: С, 82.80; Н, 10.76.

$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{Si}$. Вычислено %: С, 82.96; Н, 10.78.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.08 (с, 9H, $\text{C}(29-31)\text{H}_3$), 0.86 (т, 3H, $\text{C}(28)\text{H}_3$, $J = 7$ Гц), 1.01–1.42 (м, 18H, $\text{C}(10-12,22-27)\text{H}_2$), 1.48–1.56 (м, 1H, $\text{C}(14)\text{H}$), 1.64–1.69 (м, 2H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 1.98–2.25 (м, 2H, $\text{C}(21)\text{H}_2$), 2.05–2.18 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$), 2.80 (т, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$), 3.02 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7$ Гц), 5.11–5.15 (м, 2H, $\text{C}(15,20)\text{H}$), 5.76–5.95 (м, 4H, $\text{C}(2-5)\text{H}$), 6.11–6.14 (м, 2H, $\text{C}(16,19)\text{H}$), 6.57–6.65 (м, 2H, $\text{C}(17,18)\text{H}$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 ($\text{C}(29-31)$), 14.12 ($\text{C}(28)$), 22.68 ($\text{C}(27)$), 27.66 ($\text{C}(11)$), 27.82 ($\text{C}(10)$), 28.83 ($\text{C}(22)$), 29.29 ($\text{C}(25)$), 29.58 ($\text{C}(23)$), 29.91 ($\text{C}(21)$), 30.00 ($\text{C}(24)$), 30.36 ($\text{C}(12)$), 31.89 ($\text{C}(26)$), 33.45 ($\text{C}(13)$), 38.62 ($\text{C}(9)$), 39.01 ($\text{C}(14)$), 50.92 ($\text{C}(1,6)$),

124.47 (C(16,19)), 124.99 (C(3)), 126.30 (C(4)), 126.82 (C(15,20)), 130.81 (C(17,18)), 134.71 (C(7)), 136.14 (C(2)), 137.37 (C(5)), 151.81 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 448 [M]⁺.

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)бутил]-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (48b)



Бесцветная маслянистая жидкость.

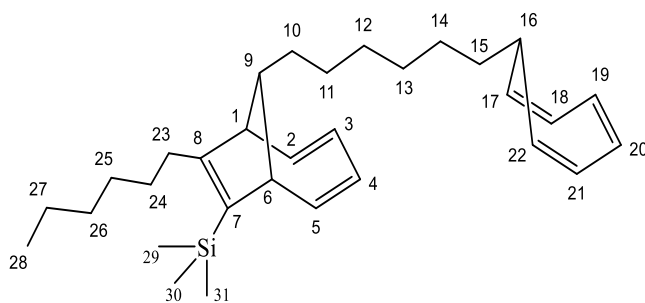
Выход 80%. $R_f = 0.53$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1).

Найдено %: C, 84.29; H, 8.74. $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{Si}$.

Вычислено %: C, 84.40; H, 8.79.

Спектр ЯМР ^1H , δ : -0.06 (с, 9H, C(27-29)H₃), 1.19–1.49 (м, 6H, C(10-12)H₂), 1.71–1.75 (м, 2H, C(13)H₂), 2.30–2.40 (м, 2H, C(9,14)H), 3.09 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 3.37 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 5.18–5.22 (м, 2H, C(15,20)H), 5.83–6.08 (м, 4H, C(2-5)H), 6.18–6.20 (м, 2H, C(16,19)H), 6.62–6.72 (м, 2H, C(17,18)H), 7.21–7.28 (м, 5H, C(22-26)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.68 (C(27-29)), 27.67 (C(11)), 27.75 (C(10)), 28.84 (C(12)), 33.45 (C(13)), 38.92 (C(9)), 39.02 (C(14)), 51.80 (C(6)), 54.20 (C(1)), 124.52 (C(16,19)), 125.56 (C(3)), 126.74 (C(4)), 126.80 (C(15,20)), 126.85 (C(24)), 127.46 (C(22,26)), 129.06 (C(23,25)), 130.84 (C(17,18)), 135.47 (C(2)), 136.52 (C(5)), 137.20 (C(21)), 139.24 (C(7)), 149.07 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 412 [M]⁺.

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)гексил]-8-гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (48c)



Бесцветная маслянистая жидкость.

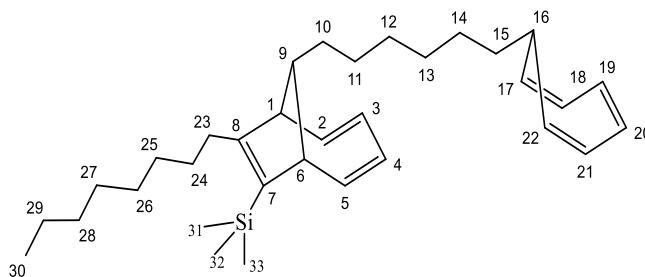
Выход 82%. $R_f = 0.56$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1).

Найдено %: С, 82.82; Н, 10.71.

$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{Si}$. Вычислено %: С, 82.96; Н 10.78.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.13 (с, 9H, C(29-31) H_3), 0.91 (т, 3H, C(28) H_3 , $J = 7$ Гц), 1.08–1.42 (м, 18H, C(10-14,24-27) H_2), 1.54–1.56 (м, 1H, C(16)H), 1.70–1.75 (м, 2H, C(15) H_2), 2.05–2.31 (м, 2H, C(23) H_2), 2.07–2.13 (м, 1H, C(9)H), 2.85 (т, 1H, C(6)H), 3.07 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 5.17–5.20 (м, 2H, C(17,22)H), 5.68–6.07 (м, 4H, C(2-5)H), 6.09–6.19 (м, 2H, C(18,21)H), 6.63–6.67 (м, 2H, C(19,20)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.73 (C(29-31)), 14.09 (C(28)), 22.64 (C(27)), 27.30 (C(11)), 27.91 (C(10)), 28.81 (C(24)), 29.59 (C(25)), 29.68 (C(14)), 30.00 (C(23)), 30.04 (C(13)), 30.35 (C(12)), 31.83 (C(26)), 33.52 (C(15)), 38.73 (C(9)), 39.05 (C(16)), 50.98 (C(1,6)), 124.51 (C(18,21)), 124.98 (C(3)), 126.29 (C(4)), 126.83 (C(17,22)), 130.82 (C(19,20)), 134.72 (C(7)), 136.16 (C(2)), 137.40 (C(5)), 151.83 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 448 $[\text{M}]^+$.

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)гексил]-8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (48d)



Бесцветная маслянистая жидкость.

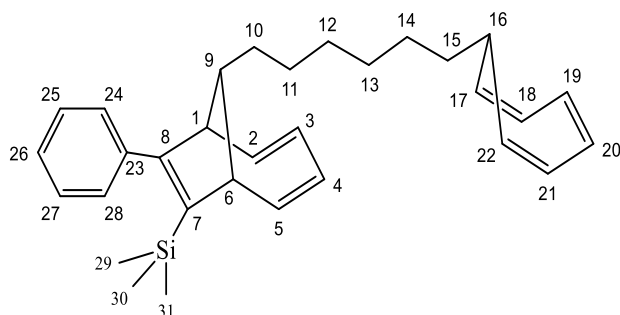
Выход 85%. $R_f = 0.49$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол: 2/1).

Найдено %: С, 83.07; Н, 11.04.

$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{Si}$. Вычислено %: С, 83.19; Н, 11.09.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.13 (с, 9H, C(31-33)H₃), 0.91 (т, 3H, C(30)H₃, $J = 7$ Гц), 1.09–1.45 (м, 22H, C(10-14,24-29)H₂), 1.54–1.57 (м, 1H, C(16)H), 1.69–1.75 (м, 2H, C(15)H₂), 2.03–2.30 (м, 2H, C(23)H₂), 2.06–2.16 (м, 1H, C(9)H), 2.85 (т, 1H, C(6)H), 3.07 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 5.17-5.20 (м, 2H, C(17,22)H), 5.79-6.00 (м, 4H, C(2-5)H), 6.17–6.19 (м, 2H, C(18,21)H), 6.63–6.66 (м, 2H, C(19,20)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.73 (C(31-33)), 14.12 (C(30)), 22.68 (C(29)), 27.29 (C(11)), 27.91 (C(10)), 28.81 (C(24)), 29.29 (C(27)), 29.67 (C(14,25)), 29.92 (C(23)), 30.00 (C(13)), 30.02 (C(26)), 30.37 (C(12)), 31.89 (C(28)), 33.52 (C(15)), 38.73 (C(9)), 39.05 (C(16)), 50.95 (C(6)), 50.97 (C(1)), 124.51 (C(18,21)), 124.98 (C(3)), 126.28 (C(4)), 126.83 (C(17,22)), 130.82 (C(19,20)), 134.71 (C(7)), 136.17 (C(2)), 137.40 (C(5)), 151.83 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 476 [M]⁺.

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)гексил]-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (48e)

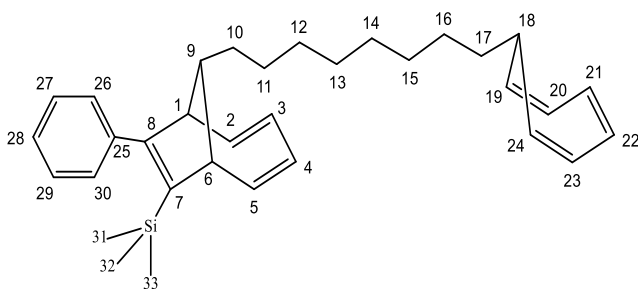


Бесцветная маслянистая жидкость.
Выход 79%. $R_f = 0.57$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1).
Найдено %: С, 84.32; Н, 9.10.
C₃₁H₄₀Si. Вычислено %: С, 84.48; Н, 9.15.

Спектр ЯМР ^1H , δ : -0.05 (с, 9H, C(29-31)H₃), 1.18–1.58 (м, 10H, C(10-14)H₂), 1.73–1.75 (м, 2H, C(15)H₂), 2.30–2.41 (м, 2H, C(9,16)H), 3.09 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 3.38 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 5.21-5.32 (м, 2H, C(17,22)H), 5.84-6.06 (м, 4H, C(2-5)H), 6.15–6.23 (м, 2H, C(18,21)H), 6.65–6.71 (м, 2H, C(19,20)H), 7.23–7.30 (м, 5H, C(24-28)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.69 (C(29-31)), 27.85 (C(11)), 28.90 (C(10)), 29.68 (C(14)), 30.01 (C(13)), 30.06 (C(12)), 33.53 (C(15)), 39.06 (C(9,16)), 51.86 (C(6)), 54.25 (C(1)), 124.54 (C(18,21)), 125.54 (C(3)), 126.71 (C(4)), 126.84 (C(17,22,26)), 127.45 (C(24,28)), 129.07 (C(25,27)), 130.85 (C(19,20)), 135.53 (C(2)),

136.57 (C(5)), 137.21 (C(23)), 139.30 (C(7)), 149.13 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 440 [M]⁺.

{9-[4-(2,4,6-Циклогептатриенил)октил]-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил}(триметил)силан (48f)



Бесцветная маслянистая жидкость.

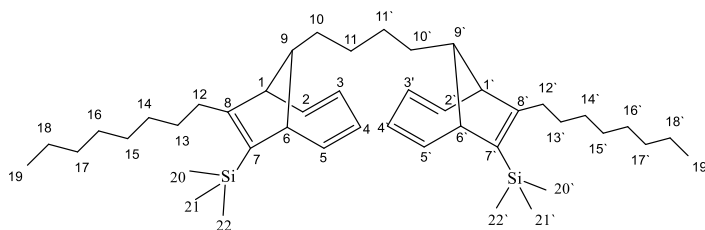
Выход 85%. $R_f = 0.65$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1).

Найдено %: С, 84.43; Н, 9.42.

C₃₃H₄₄Si. Вычислено %: С, 84.55; Н, 9.46.

Спектр ЯМР ¹H, δ: -0.06 (с, 9H, C(31-33)H₃), 1.18–1.47 (м, 14H, C(10-16)H₂), 1.72–1.77 (м, 2H, C(17)H₂), 2.32–2.39 (м, 2H, C(9,18)H), 3.09 (т, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц), 3.37 (т, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц), 5.18–5.32 (м, 2H, C(19,24)H), 5.81–6.20 (м, 4H, C(2-5)H), 6.18–6.20 (м, 2H, C(20,23)H), 6.66–6.67 (м, 2H, C(21,22)H), 7.11–7.40 (м, 5H, C(26-30)H) м.д. Спектр ЯМР ¹³C, δ: 0.69 (C(31-33)), 27.34 (C(16)), 27.83 (C(11)), 28.90 (C(13,14)), 29.61 (C(15)), 29.65 (C(10)), 30.06 (C(12)), 33.51 (C(17)), 39.03 (C(9,18)), 51.84 (C(6)), 54.25 (C(1)), 124.54 (C(20,23)), 125.54 (C(3)), 126.71 (C(4)), 126.83 (C(19,24,28)), 127.44 (C(26,30)), 129.06 (C(27,29)), 130.84 (C(21,22)), 135.51 (C(2)), 136.55 (C(5)), 137.20 (C(25)), 139.29 (C(7)), 149.13 (C(8)) м.д. MALDI-TOF: 468 [M]⁺.

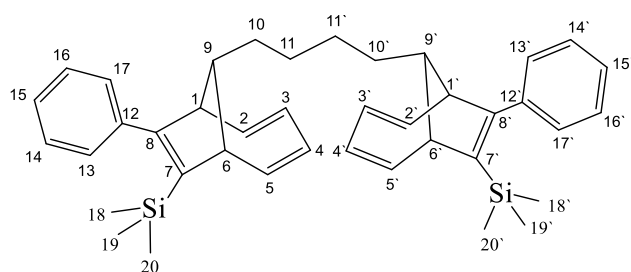
1,4-Бис(7-триметилсилил-8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан (49a)



Бесцветная маслянистая жидкость. Выход 80%. $R_f = 0.61$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1). Найдено %: С, 80.00; Н, 11.26. C₄₄H₇₄Si₂. Вычислено %: С,

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.12 (с, 18Н, C(20-22,20'-22')H₃), 0.90 (т, 6Н, C(19,19')H₃, $J = 7$ Гц), 1.06–1.47 (м, 32Н, C(10,10',11,11',13,13'-18,18')H₂), 2.02–2.11 (м, 4Н, C(9,9')H, C(12,12')H₂), 2.23–2.29 (м, 2Н, C(12,12')H₂), 2.83 (т, 2Н, C(6,6')H, $J = 6.5$ Гц), 3.05 (т, 2Н, C(1,1')H, $J = 6.5$ Гц), 5.78–5.84 (м, 2Н, C(4,4')H), 5.86–5.91 (м, 4Н, C(2,2',3,3')H), 5.95–5.98 (м, 2Н, C(5,5')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 (C(20-22,20'-22')), 14.12 (C(19,19')), 22.68 (C(18,18')), 27.94 (C(11,11')), 29.24 (C(10,10')), 29.30 (C(15,15')), 29.58 (C(17,17')), 29.90 (C(16,16')), 29.99 (C(12,12')), 30.35 (C(14,14')), 31.89 (C(13,13')), 38.65 (C(9,9')), 50.93 (C(1,1',6,6')), 124.94 (C(4,4')), 126.25 (C(3,3')), 134.69 (C(7,7')), 136.18 (C(2,2')), 137.42 (C(5,5')), 151.81 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 659 [M]⁺.

1,4-Бис(7-триметилсилил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан (49b)



Бесцветная маслянистая жидкость.

Выход 79%. $R_f = 0.59$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1).

Найдено %: С, 81.74; Н, 8.54.

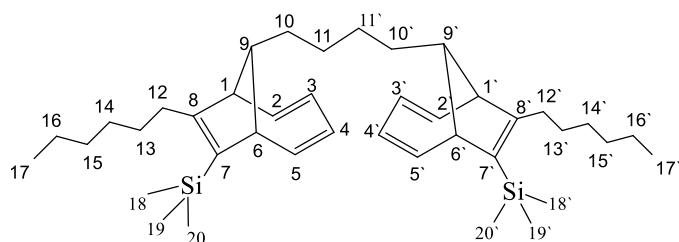
C₄₀H₅₀Si₂. Вычислено %: С, 81.85;

Н, 8.59.

Спектр ЯМР ^1H , δ : -0.02 (с, 18Н, C(18-20,18'-20')H₃), 1.14–1.31 (м, 8Н, C(10,10',11,11')H₂), 2.37–2.39 (м, 2Н, C(9,9')H), 3.09 (т, 2Н, C(6,6')H, $J = 7$ Гц), 3.37 (т, 2Н, C(1,1')H, $J = 7$ Гц), 5.84–5.88 (м, 2Н, C(2,2')H), 5.95–6.02 (м, 4Н, C(3,3',4,4')H), 6.05–6.08 (м, 2Н, C(5,5')H), 7.22–7.28 (м, 10Н, C(13,13'-17,17')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.69 (C(18-20,18'-20')), 27.86 (C(11,11')), 29.25 (C(10,10')), 38.98 (C(9,9')), 51.83 (C(6,6')), 54.25 (C(1,1')), 125.54 (C(3,3')), 126.71 (C(15,15')), 126.84 (C(4,4')), 127.45 (C(13,13',17,17')), 129.06 (C(14,14',16,16')), 135.52

(C(2,2')), 136.56 (C(5,5')), 137.21 (C(12,12')), 139.28 (C(7,7')), 149.10 (C(8,8')) м.д.
MALDI-TOF: 586 [M]⁺.

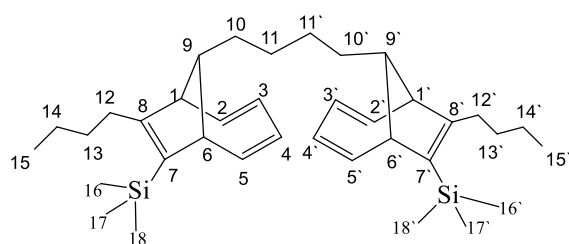
1,4-Бис(7-триметилсилил-8-гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан (49c)



Бесцветная маслянистая
жидкость. Выход 85%. $R_f = 0.63$
(SiO₂, петролейный эфир /
бензол: 2/1). Найдено %: С,
79.53; Н, 10.96. C₄₀H₆₆Si₂.
Вычислено %: С, 79.66; Н, 11.03.

Спектр ЯМР ¹H, δ : 0.12 (с, 18H, C(18-20,18'-20')H₃), 0.87 (т, 6H, C(17,17')H₃, $J = 7$ Гц), 1.07–1.43 (м, 24H, C(10,10',11,11',13,13'-16,16')H₂), 1.98–2.06 (м, 4H, C(9,9')H, C(12,12')H₂), 2.19–2.25 (м, 2H, C(12,12')H₂), 2.79 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 6$ Гц), 3.01 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 6$ Гц), 5.75–5.95 (м, 8H, C(2,2'-5,5')H) м.д. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 0.72 (C(18-20,18'-20')), 14.08 (C(17,17')), 22.64 (C(16,16')), 27.94 (C(11,11')), 29.23 (C(10,10')), 29.57 (C(14,14')), 30.01 (C(12,12')), 30.32 (C(15,15')), 31.83 (C(13,13')), 38.65 (C(9,9')), 50.94 (C(1,1',6,6')), 124.94 (C(4,4')), 126.25 (C(3,3')), 134.71 (C(7,7')), 136.17 (C(2,2')), 137.42 (C(5,5')), 151.81 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 603 [M]⁺.

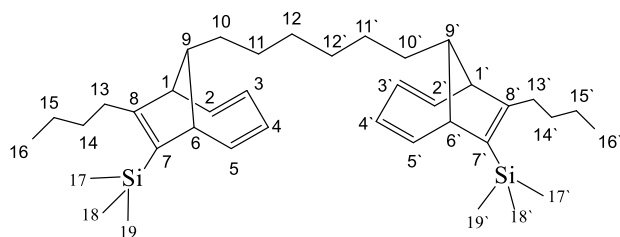
1,4-Бис(7-триметилсилил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан (49d)



Бесцветная маслянистая жидкость.
Выход 86%. $R_f = 0.50$ (SiO₂,
петролейный эфир / бензол: 2/1).
Найдено %: С, 78.88; Н, 10.62.
C₃₆H₅₈Si₂. Вычислено %: С, 79.04; Н,
10.69.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.15 (с, 18H, C(16-18,16'-18')H₃), 0.92 (т, 6H, C(15,15')H₃, $J = 7$ Гц), 1.10–1.47 (м, 16H, C(10,10',11,11',13,13',14,14')H₂), 2.03–2.17 (м, 4H, C(9,9')H, C(12,12')H₂), 2.19–2.29 (м, 2H, C(12,12')H₂), 2.83 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 6$ Гц), 3.06 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 6$ Гц), 5.80–5.99 (м, 8H, C(2,2'-5,5')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 (C(16-18,16'-18')), 14.09 (C(15,15')), 22.97 (C(14,14')), 27.94 (C(11,11')), 29.23 (C(10,10')), 29.73 (C(12,12')), 32.57 (C(13,13')), 38.65 (C(9,9')), 50.93 (C(1,1',6,6')), 124.94 (C(4,4')), 126.24 (C(3,3')), 134.72 (C(7,7')), 136.18 (C(2,2')), 137.42 (C(5,5')), 151.79 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 547 [M]⁺.

1,6-Бис(7-триметилсилил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)гексан (49e)



Бесцветная маслянистая жидкость.

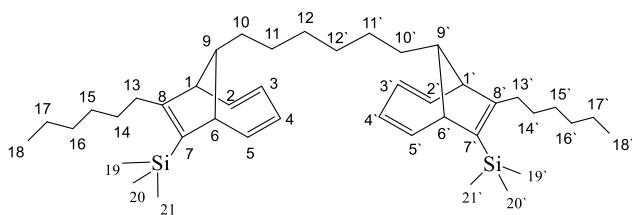
Выход 83%. $R_f = 0.53$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1).

Найдено %: С, 79.22; Н, 10.82.

C₃₈H₆₂Si₂. Вычислено %: С, 79.37; Н, 10.87.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.13 (с, 18H, C(17-19,17'-19')H₃), 0.92 (т, 6H, C(16,16')H₃, $J = 7$ Гц), 1.04–1.49 (м, 20H, C(10,10'-12,12',14,14',15,15')H₂), 2.05–2.11 (м, 4H, C(9,9')H, C(13,13')H₂), 2.24–2.30 (м, 2H, C(13,13')H₂), 2.84 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 6.5$ Гц), 3.07 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 6.5$ Гц), 5.79–5.99 (м, 8H, C(2,2'-5,5')H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 (C(17-19,17'-19')), 14.10 (C(16,16')), 22.99 (C(15,15')), 27.92 (C(11,11')), 28.88 (C(10,10')), 29.76 (C(12,12')), 30.06 (C(13,13')), 32.60 (C(14,14')), 38.74 (C(9,9')), 50.95 (C(1,1')), 50.98 (C(6,6')), 124.96 (C(4,4')), 126.25 (C(3,3')), 134.71 (C(7,7')), 136.20 (C(2,2')), 137.42 (C(5,5')), 151.80 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 575 [M]⁺.

1,6-Бис(7-триметилсилил-8-гексилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)гексан (49f)



Бесцветная маслянистая жидкость.

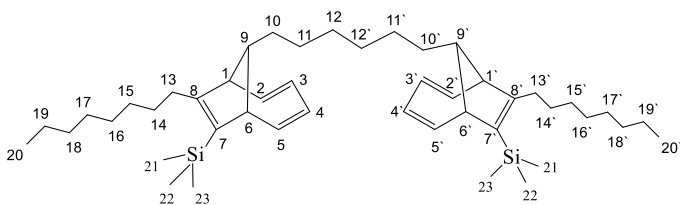
Выход 80%. $R_f = 0.41$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1).

Найдено %: С, 79.79; Н, 11.13.

$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Si}_2$. Вычислено %: С, 79.92; Н, 11.18.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.12 (с, 18H, $\text{C}(19-21,19'-21')\text{H}_3$), 0.91 (т, 6H, $\text{C}(18,18')\text{H}_3$, $J = 7$ Гц), 1.02–1.50 (м, 28H, $\text{C}(10,10'-12,12',14,14'-17,17')\text{H}_2$), 2.08–2.12 (м, 4H, $\text{C}(9,9')\text{H}$, $\text{C}(13,13')\text{H}_2$), 2.25–2.32 (м, 2H, $\text{C}(13,13')\text{H}_2$), 2.84 (т, 2H, $\text{C}(6,6')\text{H}$, $J = 6$ Гц), 3.06 (т, 2H, $\text{C}(1,1')\text{H}$, $J = 6$ Гц), 5.80–5.86 (м, 2H, $\text{C}(4,4')\text{H}$), 5.89–5.91 (м, 4H, $\text{C}(2,2',3',3')\text{H}$), 5.94–5.99 (м, 2H, $\text{C}(5,5')\text{H}$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.74 ($\text{C}(19-21,19'-21')$), 14.08 ($\text{C}(18,18')$), 22.63 ($\text{C}(17,17')$), 27.93 ($\text{C}(11,11')$), 28.89 ($\text{C}(10,10')$), 29.59 ($\text{C}(12,12')$), 29.72 ($\text{C}(15,15')$), 30.06 ($\text{C}(13,13')$), 30.36 ($\text{C}(16,16')$), 31.84 ($\text{C}(14,14')$), 38.75 ($\text{C}(9,9')$), 50.98 ($\text{C}(1,1')$), 50.96 ($\text{C}(6,6')$), 124.97 ($\text{C}(4,4')$), 126.27 ($\text{C}(3,3')$), 134.71 ($\text{C}(7,7')$), 136.16 ($\text{C}(2,2')$), 137.40 ($\text{C}(5,5')$), 151.82 ($\text{C}(8,8')$) м.д. MALDI-TOF: 631 $[\text{M}]^+$.

1,6-Бис(7-триметилсилил-8-октилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)гексан (49g)



Бесцветная маслянистая

жидкость. Выход 84%. $R_f = 0.49$

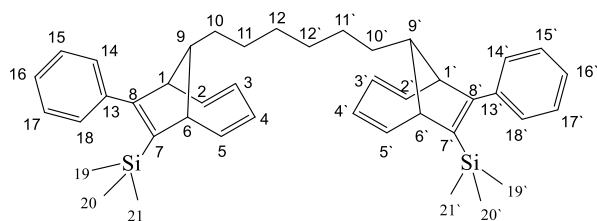
(SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1). Найдено %: С,

80.23; Н, 11.39. $\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{Si}_2$.

Вычислено %: С, 80.39; Н, 11.44.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.12 (с, 18H, C(21-23,21'-23')H₃), 0.90 (т, 6H, C(20,20')H₃, $J = 7$ Гц), 1.01–1.51 (м, 36H, C(10,10'-12,12',14,14'-19,19')H₂), 2.03–2.11 (м, 4H, C(9,9')H, C(13,13')H₂), 2.23–2.31 (м, 2H, C(13,13')H₂), 2.84 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 6$ Гц), 3.06 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 6$ Гц), 5.79–5.85 (м, 2H, C(4,4')H), 5.88–5.93 (м, 4H, C(2,2',3',3')H), 5.96–6.02 (м, 2H, C(5,5')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 (C(21-23,21'-23')), 14.11 (C(20,20')), 22.68 (C(19,19')), 27.92 (C(11,11')), 28.88 (C(10,10')), 29.29 (C(16,16')), 29.58 (C(12,12')), 29.71 (C(18,18')), 29.91 (C(17,17')), 30.02 (C(13,13')), 30.37 (C(15,15')), 31.89 (C(14,14')), 38.74 (C(9,9')), 50.96 (C(1,1',6,6')), 124.95 (C(4,4')), 126.26 (C(3,3')), 134.69 (C(7,7')), 136.19 (C(2,2')), 137.42 (C(5,5')), 151.83 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 687 [M]⁺

1,6-Бис(7-триметилсилил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)гексан (49h)



Бесцветная маслянистая жидкость.

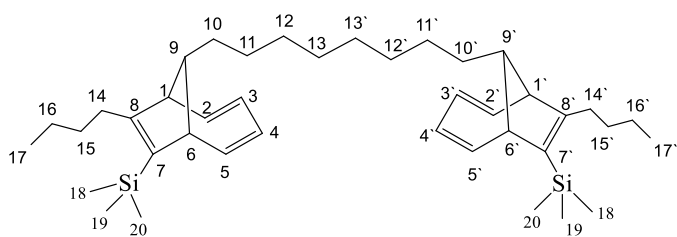
Выход 78%. $R_f = 0.59$ (SiO₂, петролейный эфир / бензол: 2/1).

Найдено %: С, 81.85; Н, 8.78.

C₄₂H₅₄Si₂. Вычислено %: С, 82.02; Н, 8.85.

Спектр ЯМР ^1H , δ : -0.05 (с, 18H, C(19-21,19'-21')H₃), 1.14–1.31 (м, 12H, C(10,10'-12,12')H₂), 2.37–2.40 (м, 2H, C(9,9')H), 3.10 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 7$ Гц), 3.38 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 7$ Гц), 5.84–5.88 (м, 2H, C(2,2')H), 5.95–6.02 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 6.05–6.09 (м, 2H, C(5,5')H), 7.22–7.28 (м, 10H, C(14,14'-18,18')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.71 (C(19-21,19'-21')), 27.85 (C(10,10')), 28.89 (C(11,11')), 30.05 (C(12,12')), 39.06 (C(9,9')), 51.86 (C(6,6')), 54.26 (C(1,1')), 125.55 (C(3,3')), 126.72 (C(16,16')), 126.85 (C(4,4')), 127.45 (C(14,14',18,18')), 129.07 (C(15,15',17,17')), 135.53 (C(2,2')), 136.57 (C(5,5')), 137.21 (C(13,13')), 139.30 (C(7,7')), 149.14 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 615 [M]⁺.

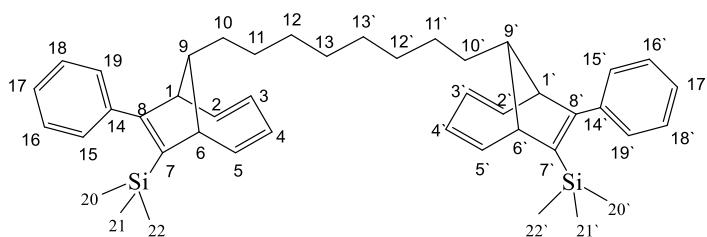
1,8-Бис(7-триметилсилил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)октан (49i)



Бесцветная маслянистая жидкость. Выход 85%. $R_f = 0.64$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1). Найдено %: С, 79.53; Н, 10.98. $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{Si}_2$. Вычислено %: С, 79.66; Н, 11.03.

Спектр ЯМР ^1H , δ : 0.12 (с, 18H, $\text{C}(18-20,18'-20')\text{H}_3$), 0.92 (т, 6H, $\text{C}(17,17')\text{H}_3$, $J = 7$ Гц), 1.09–1.47 (м, 24H, $\text{C}(10,10'-15,15')\text{H}_2$), 2.04–2.12 (м, 4H, $\text{C}(9,9')\text{H}$, $\text{C}(14,14')\text{H}_2$), 2.24–2.29 (м, 2H, $\text{C}(14,14')\text{H}_2$), 2.84 (т, 2H, $\text{C}(6,6')\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 3.07 (т, 2H, $\text{C}(1,1')\text{H}$, $J = 6.5$ Гц), 5.79–5.82 (м, 2H, $\text{C}(4,4')\text{H}$), 5.85–5.92 (м, 4H, $\text{C}(2,2',3,3')\text{H}$), 5.95–5.99 (м, 2H, $\text{C}(5,5')\text{H}$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.73 ($\text{C}(18-20,18'-20')$), 14.10 ($\text{C}(17,17')$), 22.99 ($\text{C}(16,16')$), 27.91 ($\text{C}(11,11')$), 28.88 ($\text{C}(10,10')$), 29.63 ($\text{C}(13,13')$), 29.76 ($\text{C}(12,12')$), 30.05 ($\text{C}(14,14')$), 32.59 ($\text{C}(15,15')$), 38.72 ($\text{C}(9,9')$), 50.94 ($\text{C}(1,1')$), 50.97 ($\text{C}(6,6')$), 124.96 ($\text{C}(4,4')$), 126.26 ($\text{C}(3,3')$), 134.70 ($\text{C}(7,7')$), 136.17 ($\text{C}(2,2')$), 137.40 ($\text{C}(5,5')$), 151.79 ($\text{C}(8,8')$) м.д. MALDI-TOF: 603 $[\text{M}]^+$.

1,8-Бис(7-триметилсилил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)октан (49j)



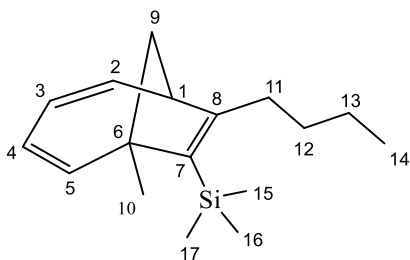
Бесцветная маслянистая жидкость. Выход 81%. $R_f = 0.57$ (SiO_2 , петролейный эфир / бензол 2/1). Найдено %: С 82.02, Н 9.05; $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Si}_2$. Вычислено %: С 82.18, Н 9.09.

Спектр ЯМР ^1H , δ : -0.03 (с, 18H, C(20-22,20'-22')H₃), 1.21–1.46 (м, 16H, C(10,10'-13,13')H₂), 2.39–2.41 (м, 2H, C(9,9')H), 3.12 (т, 2H, C(6,6')H, $J = 7$ Гц), 3.40 (т, 2H, C(1,1')H, $J = 7$ Гц), 5.82–5.90 (м, 2H, C(2,2')H), 5.96–6.03 (м, 4H, C(3,3',4,4')H), 6.06–6.09 (м, 2H, C(5,5')H), 7.23–7.28 (м, 10H, C(15,15'-19,19')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 0.72 (C(20-22,20'-22')), 27.86 (C(10,10')), 28.93 (C(13,13')), 29.68 (C(11,11')), 30.09 (C(12,12')), 39.05 (C(9,9')), 51.87 (C(6,6')), 54.27 (C(1,1')), 125.56 (C(3,3')), 126.73 (C(17,17')), 126.86 (C(4,4')), 127.47 (C(15,15',19,19')), 129.08 (C(16,16',18,18')), 135.54 (C(2,2')), 136.58 (C(5,5')), 137.21 (C(14,14')), 139.31 (C(7,7')), 149.15 (C(8,8')) м.д. MALDI-TOF: 643 [M]⁺.

3.15 Методика циклоприсоединения Si-содержащих алкинов к 1-метил(бензил)-1,3,5-циклогептатриенам

В термостатированную (~ 0 °C) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1-метил(бензил)циклогепта-1,3,5-триен (1,1 ммоль), Si-содержащий алкин (1 ммоль), Ti(асас)₂Cl₂ (0,05 ммоль) и сухой бензол (3 мл). Ампулу охлаждали до -90 °C в жидком азоте. Затем добавляли Et₂AlCl (1 ммоль в 1 мл бензола) и ампулу запаивали. После нагревания при 80 °C в течение 8 часов ампулу открывали, ее содержимое выливали в C₂H₅OH (2 мл). Растворитель удаляли в вакууме. Очистка на хроматографической колонке SiO₂ (элюент петролейный эфир) дает циклоаддукты **52a-c** [207].

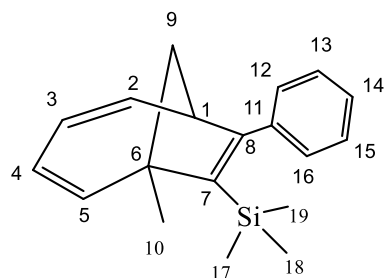
Триметил(6-метил-8-бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (**52a**)



Бесцветная вязкая жидкость. Выход %: 86. $R_f = 0.40$ (SiO₂, петролейный эфир 100%). Найдено %: C, 78.26; H, 10.86. C₁₇H₂₈Si. Вычислено %: C, 78.38; H, 10.83

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.18 (с, 9H, C(15-17) H_3); 0.94 (т, 3H, C(14) H_3 , $J = 7.3$ Гц); 1.24-1.43 (м, 6H, C(10,12,13)H); 1.44–1.55 (м, 1H, C(12) H_2); 1.57 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц); 1.79 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 2.11-2.17 (м, 1H, C(11) H_2); 2.25-2.31 (м, 1H, C(11) H_2); 3.19 (т, 1H, C(1)H, $J = 7.2$ Гц); 5.67 (дд, 1H, C(4)H, $J = 11.2$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 5.79 (дд, 1H, C(3)H, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 5.91 (д, 1H, C(5)H, $J = 11.3$ Гц); 6.07 (дд, 1H, C(2)H, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 2.3 (C(15-17)); 14.1 (C(14)); 23.0 (C(13)); 27.4 (C(10)); 29.5 (C(11)); 32.7 (C(12)); 40.0 (C(9)); 47.5 (C(6)); 53.5 (C(1)); 121.2 (C(4)); 123.9 (C(3)); 135.7 (C(7)); 139.1 (C(2)); 146.3 (C(5)); 149.5 (C(8)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 260 [$\text{M}]^+$ (11), 245 (3), 187 (4), 144 (9), 115 (2), 91 (14), 73 (100), 45 (6). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 261.2038, найдено 261.2036.

Триметил(6-метил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (52b)



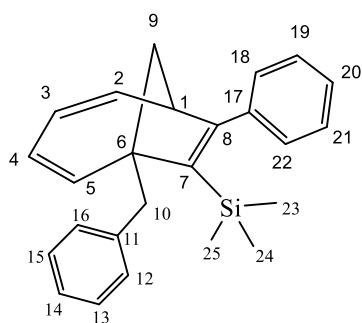
Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 79. $R_f = 0.39$ (SiO_2 , петролейный эфир 100%). Найдено %: C, 81.26; H, 8.61. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$.

Вычислено %: C, 81.36; H, 8.63.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.03 (с, 9H, C(17-19) H_3); 1.50 (с, 3H, C(10) H_3); 1.76 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.4$ Гц); 2.04-2.11 (м, 1H, C(9) H_2); 3.35 (т, 1H, C(6)H, $J = 7.3$ Гц); 5.85 (дд, 1H, C(3)H, $J = 11.3$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 5.95-6.05 (м, 2H, C(2,4)H); 6.22-6.29 (м, 1H, C(5)H); 7.23-7.27 (м, 2H, C(12,16)H); 7.28-7.31 (м, 3H, C(13-15)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 2.2 (C(17-19)); 27.3 (C(10)); 40.3 (C(9)); 51.0 (C(1)); 54.2 (C(6)); 121.8 (C(3)); 124.5 (C(4)); 126.7 (C(14)); 127.5 (C(13,15)); 129.5 (C(12,16)); 138.5 (C(5)); 138.8 (C(7)); 140.7 (C(11)); 146.1 (C(2)); 149.2 (C(8)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 280 [$\text{M}]^+$ (20), 265 (5), 206 (35), 179 (3), 159 (4), 106 (15), 91 (32), 73 (100), 45 (8). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 281.1725, найдено 281.1722.

Триметил(6-бензил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)силан (52с)



Игольчатые кристаллы белого цвета.

Выход %: 75. $R_f = 0.45$ (SiO_2 , петролейный эфир 100%). Найдено

%: С, 84.10; Н, 7.89. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Si}$.

Вычислено %: С, 84.21; Н, 7.92.

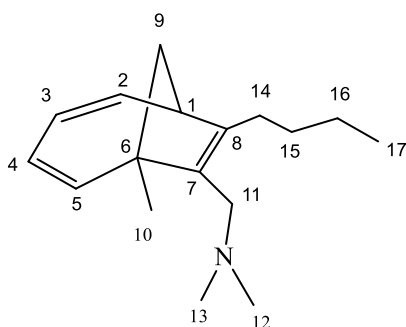
Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.04 (s, 9H, C(23-25) H_3); 1.41 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.5$ Гц); 2.21 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.5$ Гц, $J = 7.2$ Гц); 2.88 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 13.2$ Гц); 3.34 (т, 1H, C(10)H, $J = 7.4$ Гц); 3.46 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 13.2$ Гц); 5.83 (дд, 1H, C(4)H, $J = 11.5$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 5.92 (дд, 1H, C(3)H, $J = 11.0$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 6.18 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.7$ Гц, $J = 7.9$ Гц); 6.29 (д, 1H, C(5)H, $J = 11.4$ Гц); 7.19-7.37 (м, 10H, C(12-16)H, C(18-22)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 2.4 (C(23-25)); 37.6 (C(9)); 46.4 (C(10)); 50.8 (C(1)); 59.3 (C(6)); 122.3 (C(4)); 124.7 (C(3)); 126.2 (C(14)); 126.8 (C(20)); 127.5 (C(19,21)); 127.9 (C(18,22)); 129.6 (C(13,15)); 129.7 (C(12,16)); 138.1 (C(2)); 139.0 (C(7,11)); 140.5 (C(17)); 143.8 (C(5)); 149.0 (C(8)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 356 [$\text{M}]^+$ (24), 341 (3), 282 (11), 205 (4), 191 (18), 165 (4), 91 (48), 73 (100), 45 (5). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Si}$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 357.2038, найдено 357.2034.

3.16 Методика циклоприсоединения пропаргиламинов к 1-метил-1,3,5-циклогептатриенам

В термостатированную (~ 0 °С) стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 1-метил-1,3,5-циклогептатриен (1,1 ммоль), пропаргиламин (1 ммоль), $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ (0,15 ммоль) и сухой бензол (3 мл). Ампулу охлаждали до -90 °С в жидком азоте. Затем добавляли Et_2AlCl (3 ммоль в 1 мл бензола) и ампулу запаивали. После нагревания при 80 °С в течение 8 ч ампулу вскрывали. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 2 мл водного раствора KOH (25%) с

последующей экстракцией бензолом (3 × 5 мл). Органический раствор (объединенные экстракты) высушивали над КОН. Растворитель удаляли в вакууме. Очистка на хроматографической колонке SiO₂ (элюент - петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 15/1 → 10/1) приводит к циклоаддуктам **54a-e** [207].

[(8-Бутил-6-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил] диметиламин (54a)

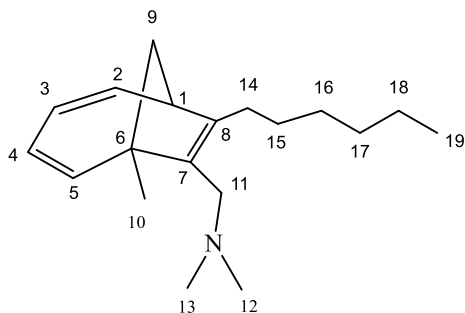


Желтая вязкая жидкость. Выход %: 85.

$R_f = 0.56$ (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 83.07; Н, 11.07; N, 5.66; C₁₇H₂₇N. Вычислено %: С, 83.20; Н, 11.09; N, 5.71.

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ 0.93 (т, 3H, C(17)H₃ $J = 7.2$ Гц); 1.22-1.42 (м, 6H, C(10)H₃, C(15,16)H₂); 1.43-1.53 (м, 1H, C(15)H₂); 1.70 (д, 1H, C(9)H₂, $J = 11.1$ Гц); 1.87 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 11.0$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.11 (с, 7H, C(12,13)H₃, C(14)H₂); 2.19-2.25 (м, 1H, C(14)H₂), 2.68 (д, 1H, C(11)H₂, $J = 12.6$ Гц); 2.90 (д, 1H, C(11)H₂, $J = 12.6$ Гц); 3.07 (т, 1H, C(1)H, $J = 7.1$ Гц); 5.63 (дд, 1H, C(4)H, $J = 11.3$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 5.76 (дд, 1H, C(3)H, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 5.92 (д, 1H, C(5)H, $J = 11.4$ Гц); 6.14 (дд, 1H, C(2)H, $J = 11.0$ Гц, $J = 7.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 14.0 (C(17)); 22.8 (C(16)); 24.9 (C(10)); 26.0 (C(14)); 31.5 (C(15)); 39.2 (C(9)); 44.7 (C(1)); 45.6 (C(12,13)); 49.9 (C(6)); 54.1 (C(11)); 120.7 (C(4)); 124.0 (C(3)); 135.9 (C(8)); 137.9 (C(7)); 139.2 (C(2)); 147.3 (C(5)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 245 [M]⁺ (20), 200 (100), 185 (35), 171 (55), 157 (60), 143 (63), 129 (52), 115 (25), 105 (28), 91 (38), 77 (16), 58 (66), 40 (27). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₁₇H₂₇N [M + H]⁺ 246.2221, найдено 246.2219.

[(8-Гексил-6-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]диметиламин (54b)

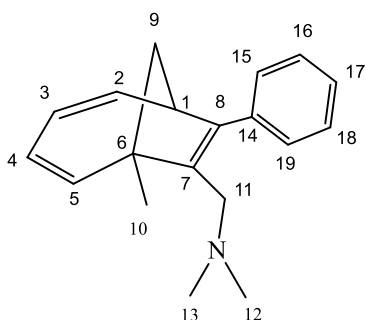


Желтая вязкая жидкость. Выход %: 82.

$R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 83.29; Н, 11.39; N, 5.04; $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}$. Вычислено %: С, 83.45; Н, 11.43; N, 5.12.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.90 (т, 3H, $\text{C}(19)\text{H}_3$, $J = 7.0$ Гц); 1.20-1.42 (м, 11H, $\text{C}(15-18)\text{H}_2$, $\text{C}(10)\text{H}_3$); 1.67 (д, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 11.1$ Гц); 1.85 (дд, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $J = 11.1$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.06 (с, 3H, $\text{C}(12)\text{H}_3$); 2.10 (с, 4H, $\text{C}(13)\text{H}_3$, $\text{C}(14)\text{H}_2$); 2.16-2.22 (м, 1H, $\text{C}(14)\text{H}_2$); 2.67 (д, 1H, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 12.6$ Гц); 2.90 (д, 1H, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 12.6$ Гц); 3.06 (т, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 7.1$ Гц); 5.63 (дд, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$, $J = 11.3$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 5.75 (дд, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 5.91 (д, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$, $J = 11.3$ Гц); 6.13 (дд, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$, $J = 10.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.1 ($\text{C}(19)$); 22.6 ($\text{C}(18)$); 24.9 ($\text{C}(10)$); 26.3 ($\text{C}(14)$); 29.2 ($\text{C}(15)$); 29.4 ($\text{C}(16)$); 31.8 ($\text{C}(17)$); 39.2 ($\text{C}(9)$); 44.7 ($\text{C}(1)$); 45.6 ($\text{C}(12,13)$); 49.9 ($\text{C}(6)$); 54.0 ($\text{C}(11)$); 120.7 ($\text{C}(4)$); 124.0 ($\text{C}(3)$); 135.8 ($\text{C}(8)$); 138.4 ($\text{C}(7)$); 139.3 ($\text{C}(2)$); 147.3 ($\text{C}(5)$) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 273 [M] $^+$ (18), 228 (100), 213 (21), 171 (53), 157 (57), 143 (61), 129 (42), 117 (15), 105 (28), 91 (29), 79 (11), 58 (50), 43 (17). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 274.2534, найдено 274.2529.

[(6-Метил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]диметиламин (54c)

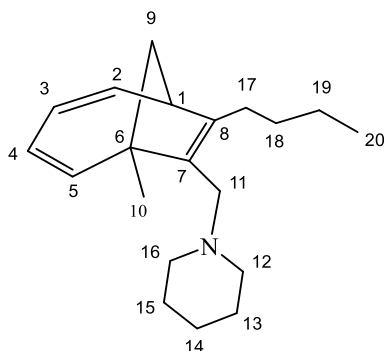


Желтая вязкая жидкость. Выход %: 78.

$R_f = 0.50$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 85.87; Н, 8.71; N, 5.24; $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: С, 85.99; Н, 8.74; N, 5.28.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.50 (с, 3H, C(10) H_3); 1.87 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц); 2.11 (с, 6H, C(12, 13) H_3); 2.13-2.22 (м, 1H); 2.79 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 12.7$ Гц); 3.01 (д, 1H, C(11) H_2 , $J = 12.8$ Гц); 3.34 (т, 1H, C(1) H , $J = 7.0$ Гц); 5.81 (дд, 1H, C(4) H , $J = 11.3$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 5.92 (дд, 1H, C(3) H , $J = 11.1$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 6.04 (д, 1H, C(5) H , $J = 11.3$ Гц); 6.24 (дд, 1H, C(2) H , $J = 11.0$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 7.29 (дд, 3H, C(14, 15, 16) H , $J = 7.0$ Гц, $J = 3.7$ Гц); 7.31-7.38 (м, 2H, C(13, 17) H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 24.7 (C(10)); 39.7 (C(9)); 45.9 (C(12, 13)); 47.7 (C(1)); 50.6 (C(6)); 54.6 (C(11)); 121.3 (C(4)); 124.4 (C(3)); 126.6 (C(15)); 127.9 (C(13,17)); 129.6 (C(14,16)); 137.5 (C(12)); 137.7 (C(8)); 138.3 (C(2)); 138.7 (C(7)); 147.1 (C(5)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 265 $[\text{M}]^+$ (15), 236 (10), 208 (100), 193 (13), 179 (24), 167 (30), 165 (25), 154 (16), 142 (13), 129 (21), 115 (20), 91 (37), 55 (64), 40 (32). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 266.1908, найдено 266.1907.

1-[(8-Бутил-6-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (54d)



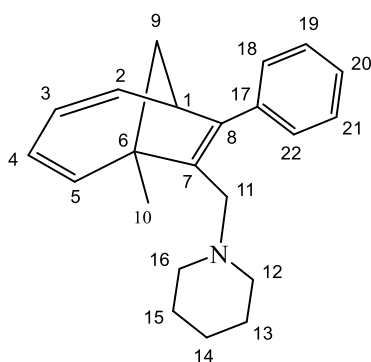
Желтая вязкая жидкость. Выход %: 88.

$R_f = 0.5$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: C, 84.02; H, 10.93; N, 4.86; $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}$. Вычислено %: C, 84.15; H, 10.95; N, 4.91.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.92 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 7.2$ Гц); 1.21-1.58 (м, 13H, C(13-15,18,19) H_2 , C(10) H_3); 1.69 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.1$ Гц); 1.87 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.1$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.03-2.49 (м, 6H, C(12,16,17) H_2); 2.71-2.84 (м, 2H, C(11) H_2); 3.03 (т, 1H, C(1) H , $J = 7.0$ Гц); 5.57 (дд, 1H, C(4) H , $J = 11.1$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 5.73 (дд, 1H, C(3) H , $J = 11.1$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 5.92 (д, 1H, C(5) H , $J = 11.2$ Гц); 6.13 (дд, 1H, C(2) H , $J = 11.0$ Гц, $J = 7.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.1 (C(20)); 22.8 (C(19)); 24.7 (C(13-15)); 26.0 (C(10)); 26.2 (C(17)); 31.7 (C(18)); 39.2 (C(9)); 44.8 (C(1)); 50.0 (C(6)); 53.3 (C(11)); 54.6 (C(12), (C(16))); 119.8

(C(4)); 124.0 (C(3)); 136.6 (C(8)); 137.1 (C(7)); 139.2 (C(2)); 148.0 (C(5)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 285 $[M]^+$ (40), 186 (32), 171 (15), 157 (44), 146 (23), 143 (31), 131 (100), 129 (52), 117 (27), 105 (22), 91 (46), 84 (63), 55 (19), 40 (34). HRMS (ESI-TOF): вычислено $C_{20}H_{31}N$ $[M + H]^+$ 286.2534, найдено 286.2531.

1-[(6-Метил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)метил]пиперидин (54e)



Желтая вязкая жидкость. Выход %: 76.

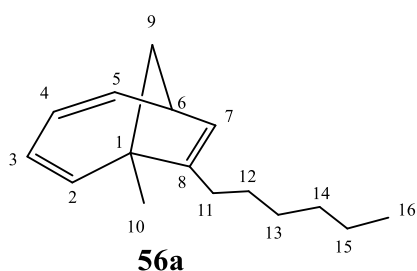
$R_f = 0.51$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 86.40; Н, 8.90; N, 4.51; $C_{22}H_{27}N$. Вычислено %: С, 86.50; Н, 8.91; N, 4.59.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ 1.27-1.56 (м, 9H, C(10) H_3 , C(13-15) H_2); 1.84 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц); 2.02-2.24 (м, 1H, C(9) H_2); 2.30-2.39 (м, 4H, C(12,16) H_2); 2.82-2.97 (м, 2H, C(11) H_2); 3.29 (т, 1H, C(1) H , $J = 7.1$ Гц); 5.72 (дд, 1H, C(4) H , $J = 11.0$ Гц, $J = 7.6$ Гц); 5.85 (дд, 1H, C(3) H , $J = 10.7$ Гц, $J = 7.7$ Гц); 6.03 (д, 1H, C(5) H , $J = 11.1$ Гц); 6.20 (дд, 1H, C(2) H , $J = 10.9$ Гц, $J = 7.6$ Гц); 6.97-7.59 (м, 5H, C(18-22) H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$): δ 24.4 (C(14)); 24.5 (C(10)); 26.1 (C(13,15)); 39.6 (C(9)); 47.6 (C(1)); 50.6 (C(6)); 53.8 (C(11)); 54.7 (C(12,16)); 120.5 (C(4)); 124.3 (C(3)); 126.4 (C(20)); 127.8 (C(18,22)); 129.5 (C(19,21)); 137.6 (C(7)); 138.6 (C(2)); 147.4 (C(5)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 305 $[M]^+$ (55), 222 (80), 207 (60), 181 (64), 167 (36), 129 (25), 115 (39), 105 (20), 91 (65), 84 (53), 55 (25), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{22}H_{27}N$ $[M + H]^+$ 306.2221, найдено 306.2217.

3.17 Циклоприсоединение алкинов к 1-метил(пропил,гидроксиметил)-1,3,5-циклогептатриенам

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})$, и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **55a-d,i,j** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **55e-h**). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль алкина, 1 ммоль 1-метил(пропил,гидроксиметил)-1,3,5-циклогептатриена, 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **55a-d,i,j** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **55e-h**) и 0.2 ммоль ZnI_2 . После нагревания при 60°C в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (петролейный эфир в качестве элюента для **56,57a-d**, петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 15:1 \rightarrow 10:1 для **56,57e-h**, петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 10:1 \rightarrow 10:5 для **56,57i, j**, петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 10:1 \rightarrow 10:5 \rightarrow 1:1 для **56,57k,l**, петролейный эфир \rightarrow петролейный эфир / этилацетат 10:1 для **56,57m,n**) [207].

8-Гексил-1-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (56a) / 7-Гексил-1-метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (57a) (3:2)

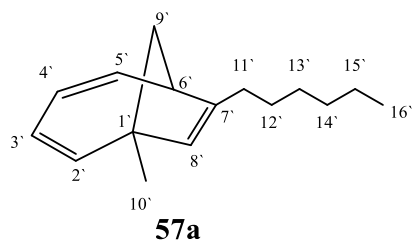


Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 86. $R_f = 0.43$ (SiO_2 , петролейный эфир). Найдено %:

C, 88.71; H, 11.16. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$.

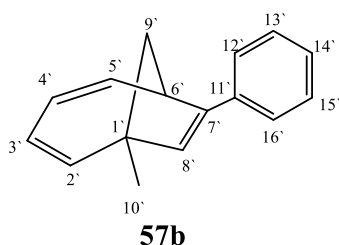
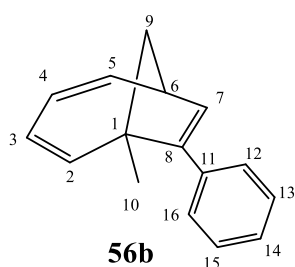
Вычислено %: C, 88.82; H, 11.18.



Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ (**56a**) 0.82-0.96 (м, 3H, $\text{C}(16)\text{H}_2$); 1.08-1.59 (м, 12H, $\text{C}(10)\text{H}_3$, $\text{C}(9,12-15)\text{H}_2$); 1.78-1.89 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}_2$); 1.90-2.17 (м, 2H, $\text{C}(11)\text{H}_2$);

2.92 (дд, 1H, C(6)H, $J = 9.9$ Гц, $J = 4.1$ Гц); 4.95 (с, 1H, C(7)H); 5.71-5.88 (м, 3H, C(2-4)H), 6.17-6.24 (м, 1H, C(5)H); δ (**57a**) 0.82-0.96 (м, 3H, C(16')H₂); 1.08-1.59 (м, 12H, C(10')H₃, C(9',12'-15')H₂); 1.78-1.89 (м, 1H, C(9')H₂); 1.90-2.17 (м, 2H, C(11')H₂); 3.16 (т, 1H, C(6')H, $J = 7.1$ Гц); 4.89 (с, 1H, C(8')H); 5.71-5.88 (м, 2H, C(3',4')H); 5.91 (д, 1H, C(2')H, $J = 11.2$ Гц); 6.14 (дд, 1H, C(5')H, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ (**56a**) 14.09 (C(16)); 22.62 (C(15)); 24.54 (C(10)); 26.03(C(12)); 29.08 (C(13)); 29.1 (C(11)); 31.8 (C(14)); 39.4 (C(9)); 41.3 (C(6)); 49.5 (C(1)); 116.8 (C(7)); 122.5 (C(3)); 123.0 (C(4)); 139.6 (C(5)); 144.0 (C(8)); 145.3 (C(2)); δ (**57a**) 14.1 (C(16')); 22.6 (C(15')); 26.4 (C(11')); 28.6 (C(10')); 28.7 (C(12')); 29.1 (C(13')); 31.8 (C(14')); 39.0 (C(9')); 46.7 (C(6')); 47.6 (C(1')); 121.5 (C(3')); 124.0 (C(4')); 125.4 (C(8')); 138.6 (C(7')); 139.6 (C(5')); 145.5 (C(2')) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 216 [M]⁺ (27), 145 (26), 131 (100), 117 (20), 91 (32), 77 (7), 55 (5), 40 (55). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₁₆H₂₄ [M + H]⁺ 217.1956, найдено 217.1953.

1-Метил-8-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (56b) / 1-Метил-7-фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (57b) (2:3)



Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 72. $R_f = 0.40$ (SiO₂, петролейный эфир). Найдено %:

C, 92.12; H, 7.71; C₁₆H₁₆.

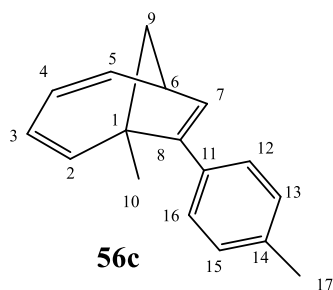
Вычислено %: C C, 92.26; H, 7.74.

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (**56b**) 1.48 (с, 3H, C(10)H₃); 1.76 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 17.6$ Гц, $J = 11.4$ Гц); 2.07-2.15 (м, 1H, C(9)H₂); 3.16 (тд, 1H, C(6)H, $J = 7.1$ Гц, $J = 2.8$ Гц); 5.49 (д, 1H, C(7)H, $J = 2.6$ Гц); 5.93-6.04 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.22 (м, 1H, C(2)H); 6.25-6.33 (м, 1H, C(5)H); 7.20-7.57 (м, 5H, C(12-16)H); δ (**57b**)

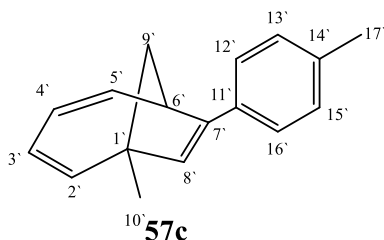
1.41 (с, 3H, C(10')H₃); 1.76 (дд, 1H, C(9')H₂, $J = 17.6$ Гц, $J = 11.4$ Гц); 2.07-2.15 (м, 1H, C(9')H₂); 3.87 (т, 1H, C(6')H, $J = 7.1$ Гц); 5.73 (с, 1H, C(8')H); 5.83-5.91 (м, 1H, C(3')H); 5.93-6.04 (м, 2H, C(2',4')H); 6.37 (дд, 1H, C(5')H, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 7.20-7.57 (м, 5H, C(12'-16')H) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ (**56b**) 25.3 (C(10)); 40.0 (C(9)); 41.7 (C(6)); 49.6 (C(1)); 121.0 (C(7)); 123.2 (C(3)); 123.9 (C(4)); 126.6 (C(14)); 126.9 (2C) (C(13,15)); 128.8 (2C) (C(12,16)); 136.7 (C(11)); 138.5 (C(5)); 143.0 (C(8)); 145.3 (C(2)) ; δ (**57b**) 26.3 (C(10')); 38.7 (C(9')); 45.0 (C(6')); 48.3 (C(1')); 122.4 (C(3')); 124.6 (C(4')); 126.3 (C(8')); 126.8 (2C) (C(13',15')); 128.1 (C(14')); 128.4 (C(12',16')); 135.7 (C(15')); 139.9 (C(5')); 144.0 (C(2')); 144.3 (C(7')) м.д.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 208 [M]⁺ (25), 192 (35), 165 (13), 129 (24), 115 (38), 91 (29), 55 (12), 44 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₁₆H₁₆ [M + H]⁺ 209.1330, найдено 209.1328.

1-Метил-8-(*p*-толил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (56с) / 1-Метил-7-(*p*-толил)бисцикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен (57с) (1:1)



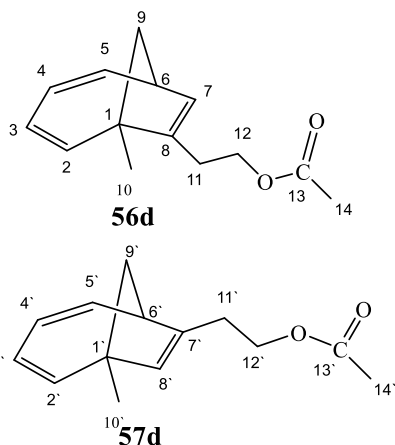
Бесцветная вязкая жидкость.
Выход %: 75. $R_f = 0.45$ (SiO₂, петролейный эфир). Найдено %: C, 91.79; H, 8.18; C₁₇H₁₈. Вычислено %: C, 91.84; H, 8.16.



Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (**56с**) 1.43 (с, 3H, C(10)H₃); 1.67-1.75 (м, 1H, C(9)H₂); 2.02-2.11 (м, 1H, C(9)H₂); 2.32-2.41 (м, 3H, C(17)H₃); 3.11 (тд, 1H, C(6)H, $J = 7.0$ Гц, $J = 2.9$ Гц); 5.42 (д, 1H, C(7)H, $J = 2.6$ Гц); 5.88-5.99 (м, 2H, C(3,4)H); 6.12-6.17 (м, 1H, C(2)H); 6.23-6.29 (м, 1H, C(5)H); 7.05-7.53 (м, 4H, C(12,13,15,16)H); δ (**57с**) 1.36 (с, 3H, C(10')H₃); 1.67-1.75 (м, 1H, C(9')H₂); 2.02-

2.11 (м, 1H, C(9`) H_2); 2.32-2.41 (м, 3H, C(17`) H_3); 3.82 (т, 1H, C(6`) H , $J = 7.1$ Гц); 5.64 (с, 1H, C(8`) H); 5.77-5.86 (м, 1H, C(3`) H); 5.88-5.99 (м, 2H, C(2`,4`) H); 6.31 (дд, 1H, C(5`) H , $J = 11.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 7.05-7.53 (м, 4H, C(12`,13`,15`,16`) H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$): δ (**56c**) 21.1 (C(17)); 25.3 (C(10)); 39.9 (C(9)); 41.6 (C(6)); 49.5 (C(1)); 120.4 (C(7)); 123.0 (C(3)); 123.8 (C(4)); 128.6 (C(13,15)); 128.8 (C(12,16)); 132.1 (C(14)); 132.9 (C(8)); 133.6 (C(11)); 138.5 (C(5)); 145.3 (C(2)) δ (**57c**) 21.2 (C(17`)); 26.3 (C(10`)); 38.7 (C(9`)); 44.9 (C(6`)); 48.3 (C(1`)); 122.2 (C(3`)); 124.5 (C(4`)); 125.5 (C(8`)); 126.7 (C(13`,15`)); 129.0 (C(12`,16`)); 135.5 (C(14`)); 136.1 (C(7`)); 136.6 (C(11`)); 139.9 (C(5`)); 144.1(C(2`)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}(\%)$): 222 $[M]^+$ (21), 206 (19), 165 (17), 129 (19), 115 (34), 91 (31), 55 (20), 44 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{17}H_{18}$ $[M + H]^+$ 223.1486, найдено 223.1482.

2-(6-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)этил ацетат (56d) / 2-(1-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)этил ацетат (57d) (3:1)

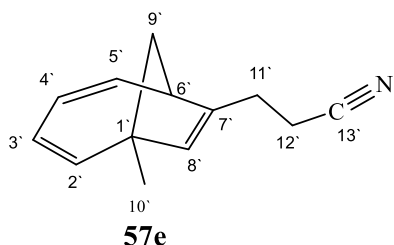
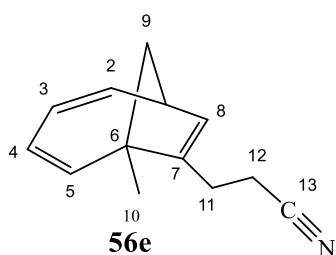


Бесцветная вязкая жидкость.
Выход %: 84. $R_f = 0.48$ (SiO_2 , петролейный эфир). Найдено %: С, 76.94; Н, 8.30; $C_{14}H_{18}O_2$.
Вычислено %: С, 77.03; Н, 8.31.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (**56d**) 1.31 (с, 3H, C(10) H_3); 1.45-1.51 (м, 1H, C(9) H_2); 1.80 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц, $J = 6.5$ Гц); 1.96-2.07 (м, 3H, C(14) H_3); 2.27-2.50 (м, 2H, C(11) H_2); 2.89-3.00 (м, 1H, C(6) H); 3.97-4.22 (м, 2H, C(12) H_2); 4.98 (с, 1H, C(7) H); 5.69-5.82 (м, 3H, C(2-4) H); 6.08-6.19 (м, 1H, C(5) H); δ (**57d**) 1.20 (с, 3H, C(10`) H_3); 1.45-1.51 (м, 1H, C(9`) H_2); 1.80 (дд, 1H, C(9`) H_2 , $J = 11.2$ Гц, $J = 6.5$ Гц); 1.96-2.07 (м, 3H, C(14`) H_3); 2.27-2.50 (м, 2H, C(11`) H_2); 3.15 (т, 1H, C(6`) H , $J = 7.0$ Гц); 3.97-4.22 (м 2H, C(12`) H_2); 4.92 (с, 1H, C(8`) H); 5.69-5.82 (м, 1H,

C(3')H); 5.81-5.89 (м, 2H, C(2',4')H); 6.08-6.19 (м, 1H, C(5')H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ (**56d**) 20.9 (C(14)); 24.4 (C(10)); 25.4 (C(11)); 38.9 (C(9)); 41.4 (C(6)); 49.3 (C(1)); 63.7 (C(12)); 118.6 (C(7)); 123.1 (C(3)); 123.3 (C(4)); 138.1 (C(8)); 139.1 (C(5)); 144.3 (C(2)); 170.9 (C(13)); δ (**57d**) 20.9 (C(14')); 26.1 (C(10')); 28.1 (C(11')); 38.6 (C(9')); 46.5 (C(6')); 47.7 (C(1')); 63.3 (C(12')); 121.8 (C(3')); 124.6 (C(4')); 127.3 (C(8')); 132.8 (C(7')); 138.7 (C(5')); 145.1 (C(2')); 170.9 (C(13')) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 218 $[\text{M}]^+$ (8), 158 (39), 143 (79), 129 (40), 115 (27), 91 (29), 77 (12), 43 (56), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 219.1384, найдено 219.1379.

3-(6-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил) пропаннитрил (56e) / 3-(1-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил) пропаннитрил (57e) (3:1)



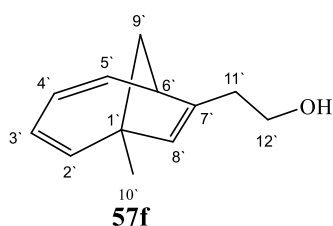
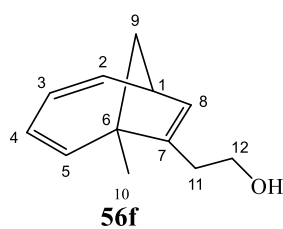
Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 85. $R_f = 0.54$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: C, 84.16; H, 8.13; N, 7.49; $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$. Вычислено %: C, 84.28; H, 8.16; N, 7.56.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ (**56e**) 1.32 (с, 3H, C(10) H_3); 1.53 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц); 1.85 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 2.29-2.56 (м, 4H, C(11,12) H_2); 2.97 (тд, 1H, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, $J = 2.5$ Гц); 5.05 (с, 1H, C(8)H); 5.72-5.84 (м, 3H, C(2-4)H); 6.15-6.21 (м, 1H, C(2)H); δ (**57e**) 1.23 (с, 3H, C(10') H_3); 1.53 (д, 1H, C(9') H_2 , $J = 11.3$ Гц); 1.85 (дд, 1H, C(9') H_2 , $J = 11.2$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 2.29-2.56 (м, 4H, C(11',12') H_2); 3.18 (т, 1H, C(6')H, $J = 7.1$ Гц); 5.00 (с, 1H, C(8')H); 5.72-5.84 (м, 1H, C(3')H); 5.88 (дд, 2H, C(2',4')H, $J = 11.2$ Гц, $J = 6.8$ Гц); 6.12 (дд, 1H, C(5')H, $J = 11.2$ Гц, $J = 7.4$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ (**56e**) 17.0 (C(12)); 22.1 (C(11)); 24.4 (C(10)); 38.9 (C(9)); 41.3 (C(1)); 49.3 (C(6)); 118.8

(C(8)); 119.4 (C(13)); 123.5 (C(4)); 123.6 (C(3)); 139.1 (C(7)); 139.2 (C(2)); 144 (C(5)); δ (**57e**) 16.8 (C(12`)); 24.6 (C(11`)); 26.0 (C(10`)); 38.6 (C(9`)); 46.2 (C(6`)); 47.8 (C(1`)); 122.0 (C(3`)); 123.4 (C(13`)); 125.0 (C(4`)); 127.3 (C(8`)); 133.5 (C(7`)); 138.4 (C(5`)); 145.1 (C(2`)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 185 [M]⁺ (33), 145 (21), 131 (100), 117 (27), 91 (38), 77 (13), 55 (9), 40 (55). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{13}H_{15}N$ [$M + H$]⁺ 186.1282, найдено 186.1280.

2-(6-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)этанол (56f) / 2-(1-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)этанол (57f) (3:1)



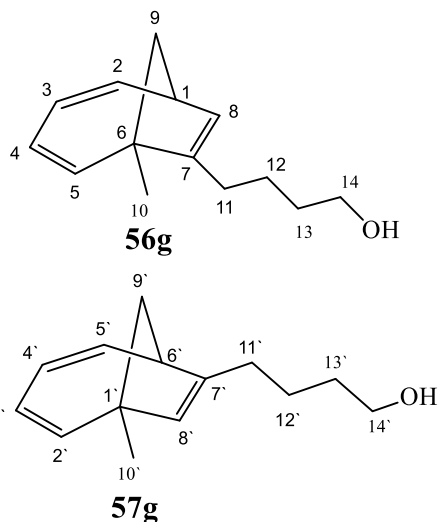
Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 73. $R_f = 0.53$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 81.60; Н, 9.11; $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С, 81.77; Н, 9.15.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (**56f**) 1.32 (с, 3H, C(10)H₃); 1.49 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 11.3$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 1.84 (дд, 1H, C(9)H₂, $J = 11.1$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.22-2.46 (м, 2H, C(11)H₂); 2.97 (т, 1H, C(1)H, $J = 6.2$ Гц); 3.49-3.80 (м, 2H, C(12)H₂); 5.08 (с, 1H, C(8)H); 5.72-5.95 (м, 3H, C(3-5)H); 6.14-6.26 (м, 1H, C(2)H); δ (**57f**) 1.23 (с, 3H, C(10`)H₃); 1.49 (дд, 1H, C(9`)H₂, $J = 11.3$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 1.84 (дд, 1H, C(9`)H₂, $J = 11.1$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.22-2.46 (м, 2H, C(11`)H₂); 3.15 (т, 1H, C(6`)H, $J = 7.1$ Гц); 3.49-3.80 (м, 2H, C(12`)H₂); 5.02 (с, 1H, C(8`)H); 5.72-5.95 (м, 3H, C(2`-4`)H); 6.14-6.26 (м, 1H, C(5`)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$): δ (**56f**) 24.4 (C(10)); 30.0 (C(11)); 38.8 (C(9)); 41.4 (C(1)); 49.2 (C(6)); 61.7 (C(12)); 120.3 (C(8)); 122.9 (C(4)); 123.0 (C(3)); 138.9 (C(7)); 139.9 (C(2)); 144.8 (C(5)); δ (**57f**) 26.1 (C(10`)); 32.6 (C(11`)); 38.6 (C(9`)); 46.6 (C(6`)); 47.8 (C(1`)); 61.5 (C(12`)); 121.6 (C(3`)); 124.5 (C(4`)); 128.6 (C(8`)); 133.6 (C(7`)); 139.1 (C(5`)); 145.6 (C(2`)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 176 [M]⁺ (14), 167 (10), 145 (37), 131 (100),

117 (19), 91 (41), 77 (11), 55 (14), 40 (43). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{12}H_{16}O$ $[M + H]^+$ 177.1279, найдено 177.1277.

4-(6-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан-1-ол (56g) / 4-(1-Метилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)бутан-1-ол (57g) (2:1)

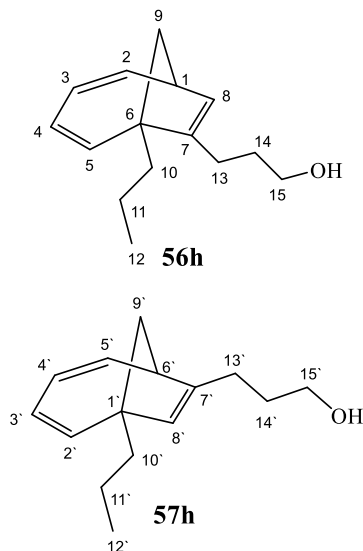


Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 80. $R_f = 0.50$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат \rightarrow 10/1). Найдено %: C, 82.14; H, 9.84; $C_{14}H_{20}O$. Вычислено %: C, 82.30; H, 9.87.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (**56g**) 1.31 (с, 3H, $C(10)H_3$); 1.37-1.67 (м, 5H, $C(9,12,13)H_2$); 1.79-1.87 (м, 1H, $C(9)H_2$); 1.94-2.18 (м, 2H, $C(11)H_2$); 2.92 (т, 1H, $C(1)H$, $J = 7.0$ Гц); 3.56-3.69 (м, 2H, $C(14)H_2$); 4.96 (с, 1H, $C(8)H$); 5.70-5.81 (м, 3H, $C(2-4)H$); 6.19 (дд, 1H, $C(2)H$, $J = 11.1$ Гц, $J = 7.8$ Гц); δ (**57g**) 1.16 (с, 3H, $C(10')H_3$); 1.37-1.67 (м, 5H, $C(9',12',13')H_2$); 1.79-1.87 (м, 1H, $C(9')H_2$); 1.94-2.18 (м, 2H, $C(11')H_2$); 3.16 (т, 1H, $C(6')H$, $J = 7.1$ Гц); 3.56-3.69 (м, 2H, $C(14')H_2$); 4.90 (с, 1H, $C(8')H$); 5.70-5.81 (м, 1H, $C(3')H$); 5.85 (дд, 1H, $C(4')H$, $J = 10.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 5.90 (д, 1H, $C(2')H$, $J = 11.3$ Гц); 6.13 (дд, 1H, $C(2')H$, $J = 11.0$ Гц, $J = 7.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$): δ (**56g**) 24.5 ($C(10)$); 25.1 ($C(12)$); 25.7 ($C(11)$); 32.4 ($C(13)$); 39.3 ($C(9)$); 41.2 ($C(1)$); 49.5 ($C(6)$); 62.8 ($C(14)$); 117.2 ($C(8)$); 122.6 ($C(4)$); 123.1 ($C(3)$); 139.6 ($C(2)$); 143.4 ($C(8)$); 145.2 ($C(5)$); δ (**57g**) 24.8 ($C(12')$); 26.3 ($C(10')$); 28.4 ($C(11')$); 32.4 ($C(13')$); 39.0 ($C(9')$); 46.6 ($C(6')$); 47.6 ($C(1')$); 62.8 ($C(14')$); 121.6 ($C(3')$); 124.1 ($C(4')$); 125.7 ($C(8')$); 138.0 ($C(7')$); 139.5 ($C(5')$); 145.5 ($C(2')$) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}(\%)$): 204 $[M]^+$ (6), 173 (16), 167 (12), 157 (14), 131 (22), 115 (10), 91 (15), 77 (23), 67 (18), 55 (11), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{14}H_{20}O$ $[M + H]^+$ 205.1592, найдено 205.1589.

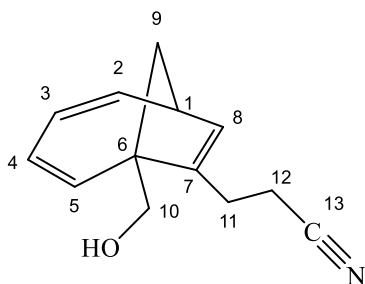
3-(6-Пропилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)-1-пропанол (56h) / 3-(1-Пропилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил)-1-пропанол (57h) (2:1)



Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 79. $R_f = 0.52$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 82.37; Н, 10.14; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено %: С, 82.52; Н, 10.16.

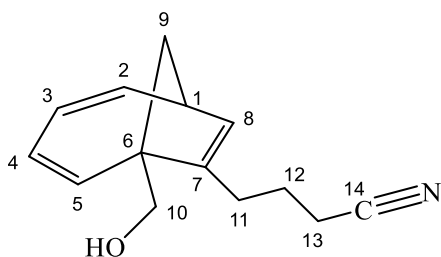
Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): (**56h**) 0.97 (т, 3H, C(12)H₃, $J = 7.0$ Гц); 1.37-1.52 (м, 4H, C(9-11)H₂); 1.53-1.77 (м, 2H, C(14)H₂); 1.78-1.89 (м, 2H, C(9,10)H₂); 2.00-2.07 (м, 1H, C(13)H₂); 2.09-2.20 (м, 1H, C(13)H₂); 2.93 (т, 1H, C(1)H, $J = 5.9$ Гц); 3.52-3.68 (м, 2H, C(15)H₂); 4.96 (с, 1H, C(8)H); 5.74-5.82 (м, 3H, C(3-5)H); 6.16-6.22 (м, 1H, C(2)H); δ (**57h**) 0.93 (т, 3H, C(12')H₃, $J = 7.0$ Гц); 1.23-1.35 (м, 3H, C(10',11')H₂); 1.37-1.52 (м, 1H, C(9')H₂); 1.53-1.77 (м, 3H, C(10',14')H₂); 1.78-1.89 (м, 1H, C(9')H₃); 2.09-2.20 (м, 2H, C(13')H₂); 3.17 (т, 1H, C(6')H, $J = 7.1$ Гц); 3.52-3.68 (м, 2H, C(15')H₂); 4.91 (с, 1H, C(8')H); 5.74-5.82 (м, 1H, C(3')H); 5.85 (дд, 1H, C(4')H, $J = 10.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 5.95 (д, 1H, C(2')H, $J = 11.2$ Гц); 6.13 (дд, 1H, C(5')H, $J = 10.6$ Гц, $J = 7.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ (**56h**) 15.0 (C(12)); 17.8 (C(11)); 22.2 (C(13)); 31.8 (C(14)); 36.1 (C(9)); 40.4 (C(10)); 41.1 (C(1)); 53.6 (C(6)); 62.6 (C(15)); 117.0 (C(8)); 123.1 (C(4)); 123.2 (C(3)); 139.5 (C(2)); 142.3 (C(7)); 144.7 (C(5)); δ (**57h**) 14.9 (C(12')); 17.8 (C(11')); 25.0 (C(13')); 31.5 (C(14')); 36.4 (C(9')); 42.2 (C(10')); 46.2 (C(6')); 51.7 (C(1')); 62.6 (C(15')); 122.1 (C(3')); 124.3 (C(4')); 124.9 (C(8')); 137.0 (C(7')); 139.1 (C(5')); 144.6 (C(2')) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 218 [$\text{M}]^+$ (19), 200 (7), 171 (34), 157 (39), 143 (42), 129 (91), 117 (92), 91 (59), 55 (13), 43 (48), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 219.1748, найдено 219.1744.

3-[6-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]пропаннитрил (56i)

Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 80. $R_f = 0.62$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/5). Найдено %: С, 77.40; Н, 7.48; N, 6.91; $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: С, 77.58; Н, 7.51; N, 6.96.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.44 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц); 2.14 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 2.36-2.58 (м, 4H, C(11,12) H_2); 3.08 (тд, 1H, C(1)H, $J = 7.1$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 3.80 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.7$ Гц); 3.87 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.7$ Гц); 5.20 (с, 1H, C(8)H); 5.80-5.90 (м, 2H, C(4,5)H); 5.95 (дд, 1H, C(3)H, $J = 11.2$ Гц, $J = 7.4$ Гц); 6.24 (дд, 1H, C(2)H, $J = 11.0$ Гц, $J = 7.4$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 17.0 (C(12)); 22.7 (C(11)); 33.4 (C(9)); 41.1 (C(1)); 55.1 (C(6)); 66.3 (C(10)); 119.5 (C(13)); 121.4 (C(8)); 123.6 (C(3)); 125.2 (C(4)); 136.4 (C(8)); 138.9 (C(5)); 139.3 (C(2)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 201 $[\text{M}]^+$ (28), 170 (16), 144 (91), 129 (100), 115 (47), 91 (81), 77 (21), 55 (36), 43 (26). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 202.1231, найдено 202.1227.

4-[6-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]бутаннитрил (56j)

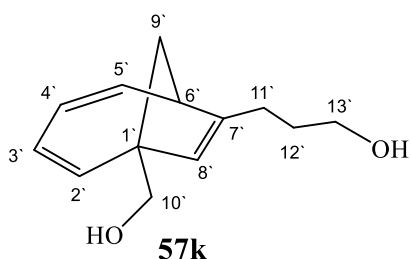
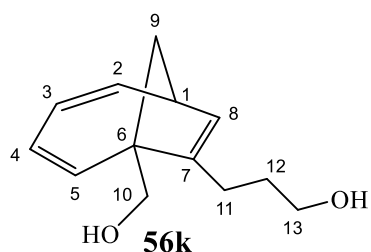
Бесцветная вязкая жидкость.

Выход %: 83. $R_f = 0.60$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/5). Найдено %: С, 77.40; Н, 7.48; N, 6.91. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено %: С, 77.93; Н, 7.88; N, 6.45.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.45 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц); 1.69-1.85 (м, 2H, C(12) H_2); 2.11-2.32 (м, 5H, C(9) H_2 , C(11) H_2 , C(13) H_2); 3.05 (тд, 1H, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, $J = 2.7$ Гц); 3.82 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.6$ Гц); 3.88 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.6$ Гц); 5.16 (с, 1H, C(8)H); 5.78-5.89 (м, 2H, C(3,5)H); 5.94 (дд, 1H, C(4)H, $J = 11.2$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 6.25 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.8$ Гц, $J = 7.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125

МГц, CDCl_3): δ 16.0 (C(13)); 25.0 (C(12)); 25.4 (C(11)); 33.6 (C(9)); 41.1 (C(1)); 55.3 (C(6)); 66.5 (C(10)); 119.8 (C(14)); 121.5 (C(8)); 123.2 (C(3)); 124.7 (C(4)); 137.2 (C(7)); 139.4 (C(5)); 139.7 (C(2)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 215 $[\text{M}]^+$ (32), 207 (100), 158 (61), 143 (36), 129 (81), 117 (68), 91 (97), 73 (49), 57 (32), 41 (28). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 216.1388, найдено 216.1384.

3-[6-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]-1-пропанол (56k) / 3-[1-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]-1-пропанол (57k) (2:1)

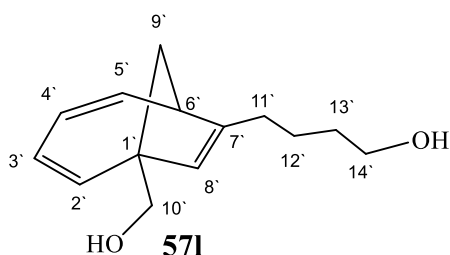
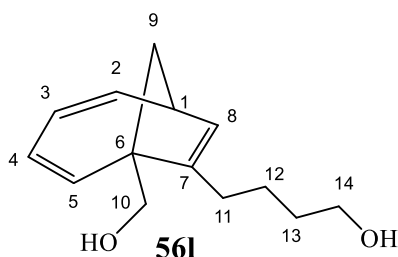


Бесцветная вязкая жидкость.
Выход %: 75. $R_f = 0.58$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 1/1). Найдено %: С, 75.65; Н, 8.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 75.69; Н, 8.80.

Спектр ЯМР. ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ (**56k**) 1.38 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц); 1.58-1.74 (м, 2H, C(12) H_2); 2.08-2.24 (м, 3H, C(9,11) H_2); 2.98-3.03 (м, 1H, C(1)H); 3.50-3.67 (м, 2H, C(13) H_2); 3.72 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 11.0$ Гц); 3.89 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.9$ Гц); 5.09 (с, 1H, C(8) H_2); 5.72-5.91 (м, 3H, C(3-5)H); 6.23 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.8$ Гц, $J = 7.4$ Гц); δ (**57k**) 1.43 (д, 1H, C(9') H_2 , $J = 11.3$ Гц); 1.58-1.74 (м, 2H, C(12') H_2); 2.00-2.07 (м, 1H, C(9') H_2); 2.08-2.24 (м, 2H, C(11') H_2); 3.22 (т, 1H, C(6')H, $J = 7.1$ Гц); 3.50-3.67 (м, 4H, C(10',13') H_2); 4.94 (с, 1H, C(8')H); 5.72-5.91 (м, 2H, C(3',4')H); 6.00 (д, 1H, C(2')H, $J = 10.9$ Гц); 6.15 (дд, 1H, C(5')H, $J = 10.5$ Гц, $J = 7.8$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ (**56k**) 21.7 (C(11)); 31.0 (C(12)); 33.2 (C(9)); 41.1 (C(1)); 55.6 (C(6)); 61.7 (C(13)); 65.9 (C(10)); 119.9 (C(8)); 123.1 (C(4)); 124.3 (C(3)); 139.3 (C(2)); 139.8 (C(5)); 140.5 (C(7)); δ (**57k**) 25.0

(C(11`)); 31.1 (C(12`)); 33.6 (C(9`)); 46.2 (C(6`)); 54.1 (C(1`)); 62.2 (C(13`)); 68.2 (C(10`)); 121.1 (C(8`)); 123.2 (C(3`)); 124.3 (C(4`)); 140.0 (C(2`,5`)) (2C); 140.3 (C(7`)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 206 $[M]^+$ (6), 194 (60), 165 (44), 131 (27), 117 (28), 105 (100), 91 (68), 77 (56), 55 (44), 44 (48). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{13}H_{18}O_2$ $[M + H]^+$ 207.1384, найдено 207.1381.

4-[6-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]-1-бутанол (56I) / 4-[1-(Гидроксиметил)бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-7-ил]-1-бутанол (57I) (2:1)

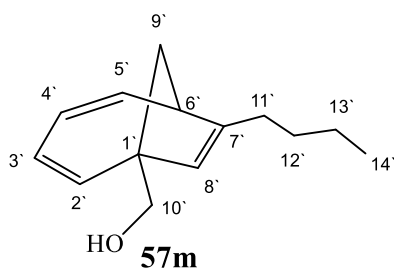
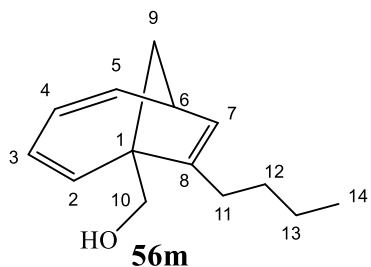


Бесцветная вязкая жидкость.
Выход %: 79. $R_f = 0.64$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 1/1). Найдено %: C, 76.14; H, 9.12; $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: C, 76.33; H, 9.15.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (**56I**) 1.33-1.69 (м, 5H, C(9, 11, 12) H_2); 1.92-2.22 (м, 3H, C(9, 13) H_2); 2.99 (тд, 1H, C(1)H, $J = 6.9$ Гц, $J = 2.4$ Гц); 3.50-3.69 (м, 2H, C(14) H_2); 3.76 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.7$ Гц); 3.84 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 10.8$ Гц); 5.08 (с, 1H, C(8)H); 5.74-5.92 (м, 3H, C(3-5)H); 6.22 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.6$ Гц, $J = 7.4$ Гц); δ (**57I**) 1.33-1.69 (м, 5H, C(9`, 11`, 12`) H_2); 1.92-2.22 (м, 3H, C(9`, 13`) H_2); 3.20 (т, 1H, C(6`)H, $J = 7.0$ Гц); 3.50-3.69 (м, 4H, C(10`, 14`) H_2); 4.91 (с, 1H, C(8`)H); 5.74-5.92 (м, 2H, C(3`, 4`)H); 5.97-6.04 (м, 1H, C(2`)H); 6.12-6.18 (м, 1H, C(5`)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 М Гц, $CDCl_3$): δ (**56I**) 25.0 (C(12)); 25.9 (C(13)); 32.1 (C(11)); 33.5 (C(9)); 41.1 (C(1)); 55.5 (C(6)); 62.5 (C(14)); 66.5 (C(10)); 119.8 (C(7)); 123.1 (C(3)); 124.3 (C(4)); 139.8 (C(5)); 140.2 (C(2)); 140.6 (C(8)); δ (**57I**) 24.6 (C(12`)); 28.4 (C(13`)); 32.2 (C(11`)); 33.7 (C(9`)); 46.2 (C(6`)); 54.1 (C(1`)); 62.5 (C(14`)); 68.4 (C(10`)); 120.8 (C(8`)); 123.2 (C(3`)); 124.2 (C(4`)); 139.3 (C(5`)); 140.1 (C(2`)); 140.8 (C(7`)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 220 $[M]^+$ (5), 194

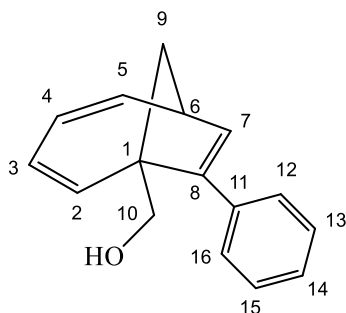
(55), 165 (46), 131 (21), 117 (24), 105 (100), 91 (61), 77 (60), 55 (43), 44 (32). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{14}H_{20}O_2$ $[M + H]^+$ 221.1541, найдено 221.1536.

(8-Бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-1-ил)метанол (56m) / (7-Бутилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-1-ил)метанол (57m) (5:2)



Бесцветная вязкая жидкость.
Выход %: 82. $R_f = 0.58$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: C, 82.15; H, 9.85; $C_{14}H_{20}O$. Вычислено %: C, 82.30; H, 9.87.

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ (**56m**) 0.84-0.98 (м, 3H, $C(14)H_3$); 1.20-1.52 (м, 5H, $C(9,12,13)H_2$); 1.89-2.21 (м, 3H, $C(9,11)H_2$); 3.02 (тд, 1H, $C(6)H$, $J = 7.2$ Гц, $J = 2.2$ Гц); 3.82 (д, 1H, $C(10)H_2$, $J = 10.6$ Гц); 3.88 (д, 1H, $C(10)H_2$, $J = 10.7$ Гц); 5.11 (с, 1H, $C(8)H$); 5.77-5.86 (м, 2H, $C(2,4)H$); 5.86-5.92 (м, 1H, $C(3)H$); 6.24 (дд, 1H, $C(5)H$, $J = 10.9$ Гц, $J = 7.4$ Гц); δ (**57m**) 0.84-0.98 (м, 3H, $C(14')H_3$); 1.20-1.52 (м, 5H, $C(9',12',13')H_2$); 1.89-2.21 (м, 3H, $C(9',11')H_2$); 3.23 (т, 1H, $C(6')H$, $J = 7.1$ Гц); 3.57-3.74 (м, 2H, $C(10')H_2$); 4.89 (с, 1H, $C(8')H$); 5.77-5.86 (м, 1H, $C(3')H$); 5.86-5.92 (м, 1H, $C(4')H$); 5.97 (д, 1H, $C(2')H$, $J = 11.6$ Гц); 6.14-6.20 (м, 1H, $C(5')H$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$): δ (**56m**) 14.0 ($C(14)$); 22.5 ($C(13)$); 26.0 ($C(11)$); 31.1 ($C(12)$); 33.6 ($C(9)$); 41.1 ($C(6)$); 55.7 ($C(6)$); 66.9 ($C(10)$); 119.8 ($C(7)$); 123.1 ($C(3)$); 124.4 ($C(4)$); 139.8 ($C(5)$); 140.2 ($C(2)$); 140.4 ($C(8)$); δ (**57m**) 13.96 ($C(14')$); 22.5 ($C(13')$); 28.0 ($C(11')$); 30.0 ($C(12')$); 33.7 ($C(9')$); 46.3 ($C(6')$); 54.2 ($C(1')$); 68.7 ($C(10')$); 120.1 ($C(8')$); 123.3 ($C(3')$); 124.1 ($C(4')$); 139.5 ($C(5')$); 140.3 ($C(2')$); 141.9 ($C(7')$) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}(\%)$): 204 $[M]^+$ (16), 167 (18), 145 (29), 131 (41), 129 (35), 117 (45), 91 (28), 77 (16), 55 (13), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $C_{14}H_{20}O$ $[M + H]^+$ 205.1592, найдено 205.1591.

(8-Фенилбицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-1-ил)метанол (56n)

Бесцветная вязкая жидкость. Выход %: 72. $R_f = 0.60$ (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10/1). Найдено %: С, 85.56; Н, 7.15; $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С, 85.68; Н, 7.19.

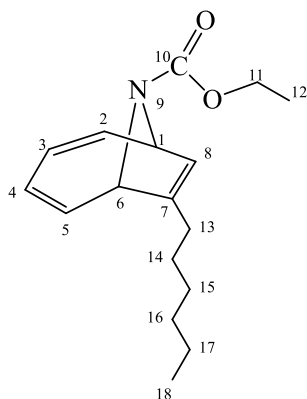
Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.58 (д, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.3$ Гц); 2.44 (дд, 1H, C(9) H_2 , $J = 11.2$ Гц, $J = 6.8$ Гц); 3.16-3.24 (м, 1H, C(6)H); 3.83 (дд, 1H, C(10) H_2 , $J = 11.1$ Гц); 3.97 (д, 1H, C(10) H_2 , $J = 11.1$ Гц); 5.54 (д, 1H, C(7)H, $J = 2.6$ Гц); 5.89-6.09 (м, 2H, C(3,4)H); 6.13 (д, 1H, C(2)H, $J = 11.0$ Гц); 6.23-6.33 (м, 1H, C(5)H); 7.19-7.49 (м, 5H, C(12-16)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 34.0 (C(9)); 41.5 (C(6)); 55.9 (C(1)); 66.6 (C(10)); 123.85 (C(7)); 123.9 (C(3)); 124.9 (C(4)); 127.0 (C(14)); 128.4 (C(13,15)); 128.5 (C(12,16)); 136.3 (C(11)); 138.6 (C(5)); 140.0 (C(2)); 140.5 (C(8)) м.д. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 224 $[\text{M}]^+$ (17), 173 (19), 167 (23), 145 (31), 131 (55), 117 (59), 91 (38), 77 (23), 67 (12), 55 (30), 40 (100). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 225.1279, найдено 225.1276.

3.18 Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов к *N*-карбэтокси(фенокси)азепинам

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppf})$ и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **59a,c,e-i,k-r**, **61a,b,d** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **59b,d,j**, **61c**). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль *N*-карбэтоксиазепина (*N*-карбфеноксиазепина), 1.3 ммоль алкина (или 1.2 ммоль 1,3-диена), 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **59a,c,e-i,k-r**, **61a,b,d** ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **59b,d,j**, **61c**) и 0.2 ммоль ZnI_2 . После нагревания при 60 °С в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток

хроматографировали на колонке SiO₂ (петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 15:1 → 10:1 → 5:1 в качестве элюента для **60aa-ai,ak-bq,bk-bm, 62aa,ab,ad,ba,bd**, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 15:1 → 10:1 → 5:1 → 2:1 для **60aj,bj,br, 62ac,bc**) [212, 213].

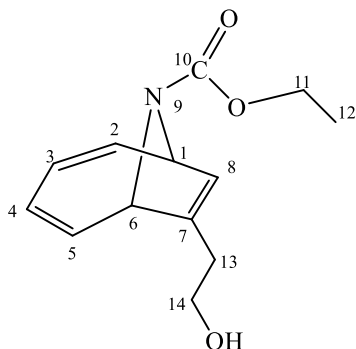
Этил 7-гексил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (**60aa**)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 93. Найдено %: C, 74.02; H, 9.10; N, 5.06; C₁₇H₂₅NO₂. Вычислено %: C, 74.14; H, 9.15; N, 5.09.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ 0.88 (дд, 6H, 2C(18)H₃, $J = 6.8$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 1.16-1.35 (м, 18H, 2C(12)H₃, 2C(15-17)H₂); 1.38-1.52 (м, 4H, 2C(14)H₂); 2.08-2.22 (м, 4H, 2C(13)H₂); 4.03-4.14 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.70-4.74 (м, 1H, C(1)H); 4.75-4.80 (м, 1H, C(1)H); 4.87 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 4.94 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.19 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 6.0$ Гц); 5.83-5.97 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.21-6.36 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 14.04 (2C(18)); 14.68 (2C(12)); 22.55 (2C(17)); 26.64 (C(13)); 26.74 (C(13)); 28.12 (2C(14)); 28.90 (C(15)); 28.91 (C(15)); 31.59 (2C(16)); 60.15 (C(1)); 60.25 (C(1)); 60.87 (C(11)); 60.89 (C(11)); 62.21 (2C(6)); 115.37 (C(8)); 115.69 (C(8)); 123.49 (C(3)); 123.50 (C(3)); 124.54 (C(4)); 124.58 (C(4)); 137.53 (C(7)); 137.82 (C(7)); 138.24 (C(5)); 138.30 (C(5)); 138.32 (C(2)); 138.43 (C(2)); 153.66 (C(10)); 153.68 (C(10)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2928, 2857, 1710, 1428, 1322, 1113. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 275 [M]⁺ (26), 246 (14), 190 (45), 175 (57), 162 (10), 130 (44), 118 (100), 91 (45), 77 (10), 55 (7), 43 (27). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₁₇H₂₅NO₂ [M + H]⁺ 276.1963, найдено 276.1962.

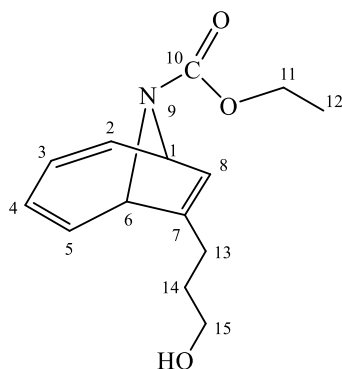
Этил 7-(2-гидроксиэтил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ab)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 85. Найдено %: C, 66.21; H, 7.23; N, 5.90. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено %: C, 66.36; H, 7.28; N, 5.95.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.18 (к, 6H, 2C(12)H₃, $J = 7.2$ Гц); 2.35-2.45 (м, 4H, 2C(13)H₂); 3.68 (д, 4H, 2C(14)H₂, $J = 5.3$ Гц); 4.06 (дд, 4H, 2C(11)H₂, $J = 8.1$ Гц, $J = 5.6$ Гц); 4.74 (с, 1H, C(1)H); 4.79 (с, 1H, C(1)H); 4.91 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.8$ Гц); 4.96 (д, 1H, C(6)H, $J = 3.3$ Гц); 5.27-5.33 (м, 2H, 2C(8)H); 5.85-5.99 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.24-6.33 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.64 (2C(12)); 30.29 (C(13)); 30.35 (C(13)); 60.11(C(1)); 60.20 (C(1)); 61.05 (2C(11,14)); 62.04 (2C(6)); 117.50 (C(8)); 117.86 (C(8)); 123.62 (2C(3)); 124.85 (C(4)); 124.88 (C(4)); 133.37 (C(7)); 133.66 (C(7)); 137.92 (2C(5)); 138.21 (C(2)); 138.31 (C(2)); 153.66 (2C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3447, 3026, 2927, 1708, 1430, 1323, 1110, 1040. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 235 [$\text{M}]^+$ (16), 190 (35), 172 (28), 150 (45), 130 (69), 118 (100), 105 (44), 91 (72), 77 (23), 65 (18), 41 (14). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 236.1286, найдено 236.1282.

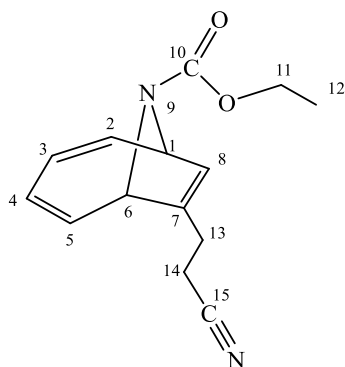
Этил 7-(3-гидроксипропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ac)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 90. Найдено %: C, 67.34; H, 7.62; N, 5.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено %: C, 67.45; H, 7.68; N, 5.62.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.20 (дд, 6H, 2C(12)H₃, $J = 14.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 1.65-1.79 (м, 4H, 2C(14)H₂); 2.26 (д, 4H, 2C(13)H₂, $J = 3.8$ Гц); 3.62 (д, 4H, 2C(15)H₂, $J = 6.0$ Гц); 4.05-4.11 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.73 (д, 1H, C(1)H, $J = 3.9$ Гц); 4.78 (д, 1H, C(1)H, $J = 4.0$ Гц); 4.89 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.1$ Гц); 4.95 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.1$ Гц); 5.23 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 2.5$ Гц); 5.83-5.98 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.21-6.36 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.66 (2C(12)); 22.93 (C(13)); 23.00 (C(13)); 31.00 (2C(14)); 60.16 (C(1)); 60.26 (C(1)); 60.99 (C(11)); 61.01 (C(11)); 62.01 (C(15)); 62.03 (C(15)); 62.22 (C(6)); 62.23 (C(6)); 115.76 (C(8)); 116.08 (C(8)); 123.58 (C(3)); 123.59 (C(3)); 124.73 (C(4)); 124.76 (C(4)); 136.61 (C(7)); 136.90 (C(7)); 138.09 (C(5)); 138.12 (C(5)); 138.25 (C(2)); 138.36 (C(2)); 153.69 (2C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3440, 3025, 2934, 1686, 1428, 1323, 1136, 1038. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 249 $[\text{M}]^+$ (13), 220 (5), 190 (66), 176 (19), 149 (53), 130 (64), 118 (100), 105 (36), 91 (70), 77 (19), 65 (13), 41 (10). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 250.1443, найдено 250.1439.

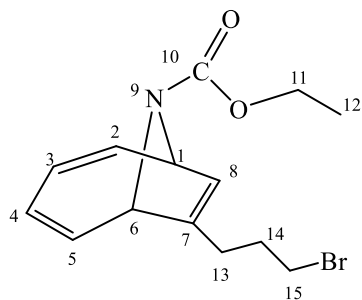
Этил 7-(2-цианоэтил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ad)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 89. Найдено %: С, 68.73; Н, 6.54; N, 11.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С, 68.83; Н, 6.60; N, 11.47.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.18 (к, 6H, 2C(12)H₃, $J = 7.2$ Гц); 2.45-2.56 (м, 8H, 2C(13,14)H₂); 4.02-4.09 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.76 (д, 1H, C(1)H, $J = 2.9$ Гц); 4.80 (д, 1H, C(1)H, $J = 3.0$ Гц); 4.91 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 4.95 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.35 (с, 2H, 2C(8)H); 5.86-5.92 (м, 2H, 2C(3)H); 5.94-6.01 (м, 2H, 2C(4)H); 6.20-6.34 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.64 (2C(12)); 16.44 (C(14)); 16.47 (C(14)); 22.73 (C(13)); 22.80 (C(13)); 60.10 (C(1)); 60.18 (C(1)); 61.06 (C(11)); 61.08 (C(11)); 61.68 (C(6)); 61.73 (C(6)); 117.48 (C(8)); 117.88 (C(8)); 118.75 (C(15)); 118.81 (C(15)); 123.95 (C(3)); 123.97 (C(3)); 125.53 (C(4)); 125.57 (C(4)); 132.56 (C(7)); 132.92 (C(7)); 137.29 (2C(5)); 138.02 (C(2)); 138.10 (C(2)); 153.48 (2C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2933, 2247, 1705, 1425, 1322, 1109, 1040. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 244 [M]⁺ (16), 215 (16), 204 (27), 190 (28), 171 (28), 158 (12), 144 (100), 130 (86), 118 (65), 104 (77), 91 (29), 55 (13), 78 (19), 65 (10), 41 (5). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ [M + H]⁺ 245.1289, найдено 245.1288.

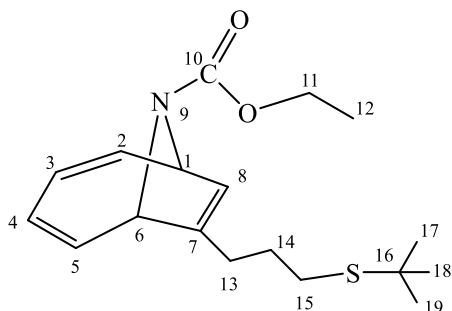
Этил 7-(3-бромпропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ae)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 93. Найдено %: С, 53.77; Н, 5.75; N, 4.39. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$. Вычислено %: С, 53.86; Н, 5.81; N, 4.49.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.17 (дт, 6H, 2C(12)H₃, $J = 8.2$ Гц, $J = 4.1$ Гц); 1.94-2.00 (м, 4H, 2C(14)H₂); 2.32 (д, 4H, 2C(13)H₂, $J = 5.1$ Гц); 3.34 (д, 4H, 2C(15)H₂, $J = 3.5$ Гц); 4.01-4.10 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.72 (с, 1H, C(1)H); 4.77 (с, 1H, C(1)H); 4.85 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.7$ Гц); 4.91 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.5$ Гц); 5.24 (с, 2H, 2C(8)H); 5.82-5.97 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.19-6.35 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.67 (2C(12)); 25.04 (C(13)); 25.15 (C(13)); 31.05 (C(14)); 31.11 (C(14)); 32.76 (C(15)); 32.80 (C(15)); 60.13 (C(1)); 60.23 (C(1)); 60.96 (2C(11)); 62.08 (2C(6)); 116.48 (C(8)); 116.91 (C(8)); 123.63 (2C(3)); 124.86 (C(4)); 124.89 (C(4)); 134.97 (C(7)); 135.32 (C(7)); 137.88 (C(5)); 137.90 (C(5)); 138.23 (C(2)); 138.33 (C(2)); 153.57 (2C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3024, 2934, 1704, 1424, 1321, 1107, 1038. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 311 $[\text{M}]^+$ (12), 284 (20), 240 (12), 213 (51), 190 (55), 143 (43), 130 (47), 118 (100), 104 (32), 91 (55), 65 (10), 40 (20). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 312.0599, найдено 312.0597.

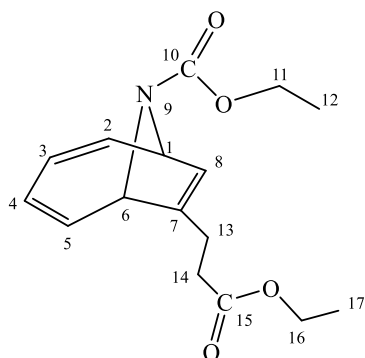
Этил 7-(3-(*трет*-бутилтио)пропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60af)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 92. Найдено %: С, 67.10; Н, 8.40; N, 4.27. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено %: С, 67.25; Н, 8.47; N, 4.36.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.18 (дд, 6H, 2C(12)H₃, $J = 14.8$ Гц, $J = 7.3$ Гц); 1.29 (с, 18H, 2C(17-19)H₃); 1.67-1.77 (м, 4H, 2C(14)H₂); 2.23-2.30 (м, 4H, 2C(13)H₂); 2.43-2.52 (м, 4H, 2C(15)H₂); 4.01-4.12 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.72 (с, 1H, C(1)H); 4.77 (с, 1H, C(1)H); 4.86 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.0$ Гц); 4.92 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.0$ Гц); 5.22 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 5.6$ Гц); 5.82-5.98 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.19-6.35 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.67 (2C(12)); 26.06 (C(13)); 26.15 (C(13)); 27.55 (2C(15)); 28.35 (2C(14)); 30.97 (2C(17-19)); 41.92 (2C(16)); 60.15 (C(1)); 60.23 (C(1)); 60.90 (C(11)); 60.92 (C(11)); 62.14 (C(6)); 62.21 (C(6)); 116.03 (C(8)); 116.30 (C(8)); 123.54 (C(3)); 123.57 (C(3)); 124.71 (C(4)); 124.74 (C(4)); 136.17 (C(7)); 136.46 (C(7)); 138.02 (C(5)); 138.08 (C(5)); 138.23 (C(2)); 138.31 (C(2)); 153.61 (2C(10)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3024, 2958, 1706, 1412, 1321, 1107, 1039. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 321 $[\text{M}]^+$ (5), 264 (48), 218 (11), 190 (57), 143 (23), 130 (39), 118 (36), 91 (29), 57 (100), 41 (30). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 322.1840, найдено 322.1838.

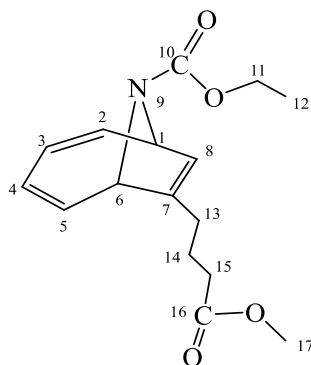
Этил 7-(3-этокси-3-оксопропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ag)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 95. Найдено %: C, 65.80; H, 7.19; N, 4.76. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено %: C, 65.96; H, 7.27; N, 4.81.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.13-1.31 (м, 12H, 2C(12,17)H₃); 2.41-2.53 (м, 8H, 2C(13,14)H₂); 3.99-4.20 (м, 8H, 2C(11,16)H₂); 4.72 (д, 1H, C(1)H, $J = 3.3$ Гц); 4.77 (д, 1H, C(1)H, $J = 3.4$ Гц); 4.88 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 4.94 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.22 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 2.5$ Гц); 5.83-5.99 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.21-6.34 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.18 (2C(17)); 14.65 (2C(12)); 21.88 (C(13)); 21.93 (C(13)); 32.86 (2C(14)); 60.10 (C(1)); 60.19 (C(1)); 60.52 (2C(16)); 60.94 (C(11)); 60.97 (C(11)); 62.11 (C(6)); 62.13 (C(6)); 116.05 (C(8)); 116.38 (C(8)); 123.69 (C(3)); 123.72 (C(3)); 124.92 (C(4)); 124.94 (C(4)); 135.32 (C(7)); 135.63 (C(7)); 137.94 (C(5)); 138.00 (C(5)); 138.13 (C(2)); 138.23 (C(2)); 153.57 (C(10)); 153.58 (C(10)); 172.50 (C(15)); 172.55 (C(15)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2933, 1733, 1422, 1322, 1108, 1039. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 291 $[\text{M}]^+$ (13), 246 (20), 218 (13), 190 (51), 130 (96), 117 (100), 91 (35), 65 (11), 41 (6). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 292.1548, найдено 292.1547.

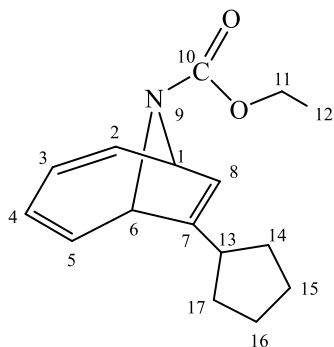
Этил 7-(4-метокси-4-оксобутил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ah)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 89. Найдено %: С, 65.81; Н, 7.20; N, 4.70. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено С, 65.96; Н, 7.27; N, 4.81.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.21 (дд, 6H, 2C(12)H₃, $J = 15.0\text{Гц}$, $J = 7.5\text{Гц}$); 1.72-1.87 (м, 4H, 2C(15)H₂); 2.14-2.37 (м, 8H, 2C(13,14)H₂); 3.67 (с, 6H, 2C(17)H₃); 4.05-4.13 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.74 (с, 1H, C(1)H); 4.79 (с, 1H, C(1)H); 4.88 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.6\text{Гц}$); 4.94 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.6\text{Гц}$); 5.24 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 2.8\text{Гц}$); 5.84-5.99 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.20-6.36 (м, 4H, 2C(2,5)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.67 (2C(12)); 23.33 (C(15)); 23.36 (C(15)); 25.95 (C(14)); 26.08 (C(14)); 33.24 (2C(13)); 51.54 (2C(17)); 60.14 (C(1)); 60.23 (C(1)); 60.94 (C(11)); 60.97 (C(11)); 62.04 (C(6)); 62.10 (C(6)); 116.17 (C(8)); 116.47 (C(8)); 123.61 (C(3)); 123.63 (C(3)); 124.80 (C(4)); 124.84 (C(4)); 135.95 (C(7)); 136.23 (C(7)); 137.97 (C(5)); 138.01 (C(5)); 138.22 (C(2)); 138.33 (C(2)); 153.63 (C(10)); 153.65 (C(10)); 173.10 (C(16)), 173.66 (C(16)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2953, 1737, 1435, 1322, 1111, 1037. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 291 $[\text{M}]^+$ (22), 260 (21), 246 (5), 218 (21), 190 (66), 186 (22), 158 (15), 128 (72), 117 (100), 91 (47), 77 (14), 59 (15), 40 (64). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 292.1548, найдено 292.1544.

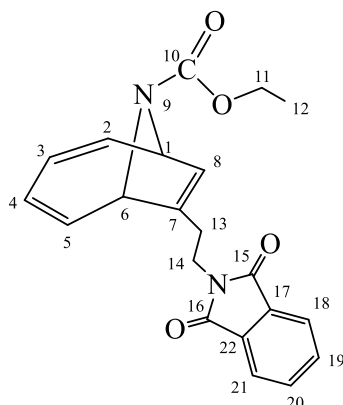
Этил 7-циклопентил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ai)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 85. Найдено %: C, 73.96; H, 8.11; N, 5.33. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено C, 74.10; H, 8.16; N, 5.40.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.20 (дт, 6H, $2\text{C}(12)\text{H}_3$, $J = 10.6$ Гц, $J = 7.1$ Гц); 1.32-1.44 (м, 4H, $\text{C}(14,17)\text{H}_2$); 1.52-1.82 (м, 10H, $2\text{C}(14-17)\text{H}_2$); 1.88-1.96 (м, 2H, $\text{C}(14,17)\text{H}_2$); 2.55-2.64 (м, 2H, $2\text{C}(13)\text{H}$); 4.03-4.12 (м, 4H, $2\text{C}(11)\text{H}_2$); 4.73 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 5.0$ Гц, $J = 1.9$ Гц); 4.78 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 5.0$ Гц, $J = 1.8$ Гц); 4.91 (д, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 5.2$ Гц); 4.98 (д, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 5.2$ Гц); 5.20 (д, 2H, $2\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.9$ Гц); 5.83-5.95 (м, 4H, $2\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.21-6.35 (м, 4H, $2\text{C}(2,5)\text{H}$) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.68 ($2\text{C}(12)$); 24.78 ($\text{C}(15,16)$); 24.90 ($\text{C}(15,16)$); 32.22 ($\text{C}(14)$); 32.35 ($\text{C}(14)$); 32.66 ($\text{C}(17)$); 32.73 ($\text{C}(17)$); 37.85 ($\text{C}(13)$); 37.95 ($\text{C}(13)$); 60.11 ($\text{C}(1)$); 60.21 ($\text{C}(1)$); 60.87 ($\text{C}(11)$); 60.90 ($\text{C}(11)$); 61.98 ($\text{C}(6)$); 62.00 ($\text{C}(6)$); 113.98 ($\text{C}(8)$); 114.26 ($\text{C}(8)$); 123.55 ($2\text{C}(3)$); 124.25 ($\text{C}(4)$); 124.30 ($\text{C}(4)$); 138.09 ($\text{C}(5)$); 138.20 ($\text{C}(5)$); 138.45 ($\text{C}(2)$); 138.50 ($\text{C}(2)$); 141.57 ($\text{C}(7)$); 141.80 ($\text{C}(7)$); 153.64 ($\text{C}(10)$); 153.67 ($\text{C}(10)$) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3025, 2954, 1706, 1429, 1323, 1112, 1040. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 259 [$\text{M}]^+$ (13), 230 (6), 190 (38), 170 (11), 159 (24), 142 (15), 118 (100), 91 (54), 77 (7), 65 (7), 41 (15). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 260.1650, найдено 260.1649.

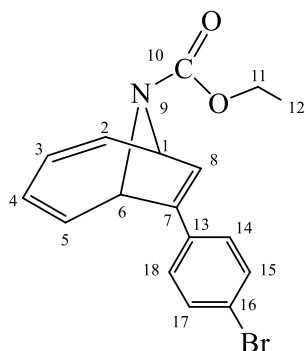
Этил 7-(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)этил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60aj)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Выход %: 86. Найдено %: C, 69.06; H, 5.46; N, 7.56. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C, 69.22; H, 5.53; N, 7.69.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.14-1.31 (м, 6H, 2C(12)H₃); 2.51-2.68 (м, 4H, 2C(13)H₂); 3.71-3.90 (м, 4H, 2C(14)H₂); 3.99-4.16 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.73 (дд, 2H, 2C(1)H, $J = 21.1$ Гц, $J = 4.0$ Гц); 4.96 (дд, 2H, 2C(6)H, $J = 17.0$ Гц, $J = 5.1$ Гц); 5.33 (с, 2H, 2C(8)H); 5.70-5.85 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.17-6.30 (м, 4H, 2C(2,5)H); 7.68-7.74 (м, 4H, 2C(19,20)H); 7.79-7.84 (м, 4H, 2C(18,21)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.65 (2C(12)); 25.28 (C(13)); 25.39 (C(13)); 36.43 (2C(14)); 60.22 (C(1)); 60.28 (C(1)); 60.94 (C(11)); 60.99 (C(11)); 61.92 (C(6)); 62.15 (C(6)); 117.26 (C(8)); 117.31 (C(8)); 123.20 (2C(18,21)); 123.60 (C(3)); 123.64 (C(3)); 125.08 (C(4)); 125.09 (C(4)); 131.99 (C(17,22)); 132.01 (C(17,22)); 132.20 (C(7)); 132.50 (C(7)); 133.96 (C(19,20)); 133.98 (C(19,20)); 137.61 (C(5)); 137.68 (C(5)); 137.97 (C(2)); 138.05 (C(2)); 153.54 (C(10)); 153.58 (C(10)); 168.10 (2C(15,16)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3467, 3026, 2933, 1714, 1399, 1323, 1109, 1040. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 365.1501, найдено 365.1500.

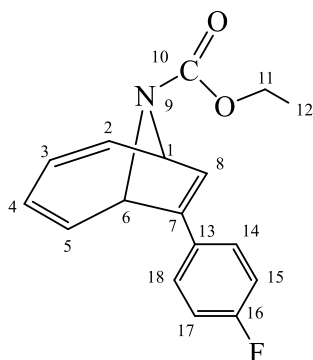
Этил 7-(4-бромфенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ак)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 92. Найдено %: C, 58.81; H, 4.61; N, 3.94. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$. Вычислено %: C, 58.98; H, 4.66; N, 4.05.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.20-1.28 (м, 6H, 2C(12)H₃); 4.07-4.22 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.94 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 5.00 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 5.47 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.54 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.88 (дд, 2H, 2C(8)H, $J = 8.2$ Гц, $J = 2.4$ Гц); 5.90-6.00 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.27-6.41 (м, 4H, 2C(2,5)H); 7.30 (д, 4H, 2C(14,18)H, $J = 8.5$ Гц); 7.44 (д, 4H, 2C(15,17)H, $J = 8.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.70 (C(12)); 14.74 (C(12)); 60.65 (C(1)); 60.68 (C(1)); 60.73 (C(11)); 60.80 (C(11)); 61.19 (C(6)); 61.24 (C(6)); 116.06 (C(8)); 116.27 (C(8)); 121.72 (C(16)); 121.76 (C(16)); 124.32 (2C(3)); 125.10 (2C(4)); 128.31 (2C(14,18)); 130.66 (C(13)); 130.77 (C(13)); 131.76 (C(15,17)); 131.79 (C(15,17)); 133.93 (C(7)); 134.29 (C(7)); 136.90 (C(5)); 137.04 (C(5)); 138.46 (C(2)); 138.57 (C(2)); 153.63 (2C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2929, 1703, 1427, 1320, 1255, 1117, 1045. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 345 $[\text{M}]^+$ (27), 345 (58), 318 (21), 274 (25), 245 (59), 193 (99), 165 (100), 89 (16), 65 (13), 40 (2). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 346.0442, найдено 346.0441.

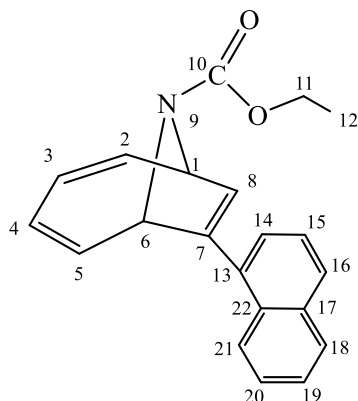
Этил 7-(4-фторфенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60al)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 96. Найдено %: C, 71.37; H, 5.59; N, 4.79. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FNO}_2$. Вычислено C, 71.56; H, 5.65; N, 4.91.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.16-1.33 (м, 6H, 2C(12)H₃); 4.07-4.21 (м, 4H, 2C(11)H₂); 4.95 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.2$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 5.01 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 5.49 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.56 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.2$ Гц); 5.82 (дд, 2H, 2C(8)H, $J = 8.8$ Гц, $J = 2.5$ Гц); 5.91-6.01 (м, 4H, 2C(3,4)H); 6.30-6.42 (м, 4H, 2C(2,5)H); 7.02 (т, 4H, 2C(15,17)H, $J = 8.6$ Гц); 7.38-7.46 (м, 4H, 2C(14,18)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.69 (C(12)); 14.72 (C(12)); 60.67 (C(1)); 60.79 (C(1)); 60.87 (C(11)); 60.96(C(11)); 61.15 (C(6)); 61.19 (C(6)); 115.34(C(8)); 115.53 (C(8,15,17)); 115.73 (C(15,17)); 124.18 (2C(3)); 125.03 (2C(4)); 127.92 (C(13)); 128.02 (C(13)); 128.42 (C(14)); 128.49 (C(14)); 134.02 (C(7)); 134.41 (C(7)); 137.11 (C(5)); 137.24 (C(5)); 138.54 (C(2)); 138.65 (C(2)); 153.64 (C(10)); 153.67 (C(10)); 161.26 (C(16)); 163.24 (C(16)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2980, 1704, 1509, 1423, 1320, 1233, 1116, 1045. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 285 $[\text{M}]^+$ (87), 256 (25), 240 (10), 212 (100), 196 (52), 185 (97), 165 (38), 133 (18), 118 (10), 89 (7), 65 (11), 40 (2). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FNO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 286.1243, найдено 286.1242.

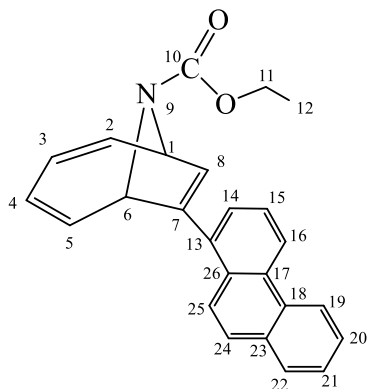
Этил 7-(нафтален-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60am)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 75. Найдено %: C, 79.33; H, 5.99, N, 4.30. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 79.47; H, 6.03; N, 4.41.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.28 (дд, 6H, 2C(12)H₃, $J = 16.4$ Гц, $J = 7.2$ Гц); 4.18 (дд, 4H, 2C(11)H₂, $J = 13.4$ Гц, $J = 6.6$ Гц); 5.07 (д, 1H, C(1)H, $J = 2.8$ Гц); 5.13 (д, 1H, C(1)H, $J = 2.9$ Гц); 5.50 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.8$ Гц); 5.60 (д, 1H, C(6)H, $J = 5.0$ Гц); 5.66 (д, 2H, 2C(8)H, $J = 3.1$ Гц); 6.02-6.22 (м, 6H, 2C(3,4,5)H); 6.47 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.7$ Гц, $J = 5.1$ Гц); 6.53 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.8$ Гц, $J = 5.1$ Гц); 7.44 (д, 4H, 2C(14,21)H, $J = 4.5$ Гц); 7.51 (т, 4H, 2C(19,20)H, $J = 7.6$ Гц); 7.79-7.91 (м, 4H, 2C(16,18)H); 7.94-8.00 (м, 2H, 2C(15)H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.73 (C(12)); 14.76 (C(12)); 60.78 (C(1)); 60.98 (C(1)); 61.18 (C(11)); 61.20 (C(11)); 63.58 (C(6)); 63.65 (C(6)); 119.18 (C(8)); 119.42 (C(8)); 124.49 (2C(21)); 124.89 (2C(15)); 125.06 (C(3)); 125.09 (C(3)); 125.38 (C(4)); 125.40 (C(4)); 125.98 (2C(19)); 126.43 (2C(20)); 126.99 (C(14)); 127.01 (C(14)); 128.32 (C(16)); 128.33 (C(16)); 128.45 (C(18)); 128.47 (C(18)); 130.49 (C(22)); 130.59 (C(22)); 132.19 (2C(17)); 132.68 (C(13)); 132.92 (C(13)); 133.71 (2C(7)); 137.43 (C(2)); 137.60 (C(2)); 137.98 (C(5)); 138.05 (C(5)); 153.81 (C(10)); 153.85 (C(10)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3027, 2979, 1704, 1423, 1321, 1258, 1119, 1039. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 317 [$\text{M}]^+$ (100), 288 (14), 267 (3), 244 (56), 228 (95), 215 (67), 202 (48), 178 (5), 165 (11), 128 (8), 92 (8), 73 (10), 65 (6), 40 (14). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 318.1493, найдено 318.1490.

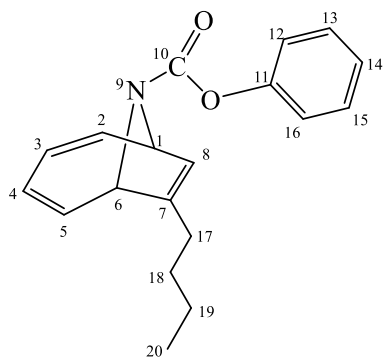
Этил 7-(фенантрен-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60an)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 88. Найдено %: C, 81.53; H, 5.68; N, 3.76; $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 81.72; H, 5.76; N, 3.81.

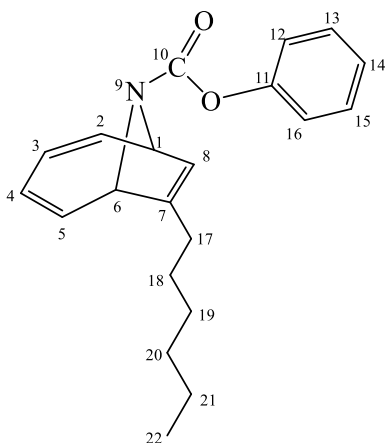
Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.32 (дт, 6H, 2C(12)H₃, $J = 11.0$ Гц, $J = 7.1$ Гц); 4.23 (дд, 4H, 2C(11)H₂, $J = 13.7$ Гц, $J = 6.7$ Гц); 5.10 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.0$ Гц, $J = 2.1$ Гц); 5.18 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.0$ Гц, $J = 2.2$ Гц); 5.59 (д, 1H, C(6)H, $J = 4.9$ Гц); 5.71 (д, 3H, C(8)H₂, C(6)H, $J = 3.0$ Гц); 6.07-6.26 (м, 6H, 2C(3-5)H); 6.51 (дд, 1H, C(2)H, $J = 10.8$ Гц, $J = 5.2$ Гц); 6.58 (дд, 1H, C(2)H, $J = 11.0$ Гц, $J = 5.2$ Гц); 7.59-7.72 (м, 10H, 2C(14,15,20,21,24)H); 7.86 (дд, 2H, 2C(22)H, $J = 7.7$ Гц, $J = 2.2$ Гц); 8.06 (д, 2H, 2C(25)H, $J = 8.0$ Гц); 8.68 (д, 2H, 2C(16)H, $J = 7.9$ Гц); 8.73 (дд, 2H, 2C(19)H, $J = 8.0$ Гц, $J = 3.1$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.79 (C(12)); 14.82 (C(12)); 60.77 (C(1)); 60.97 (C(1)); 61.24 (C(11)); 61.27 (C(11)); 63.55 (C(6)); 63.63 (C(6)); 119.32 (C(8)); 119.57 (C(8)); 122.57 (2C(16)); 122.96 (C(19)); 122.98 (C(19)); 124.58 (2C(3)); 124.93 (2C(4)); 126.22 (C(25)); 126.25 (C(25)); 126.74 (2C(15)); 126.92 (2C(20,21)); 127.07 (2C(14)); 127.94 (C(24)); 127.99 (C(24)); 128.66 (C(22)); 128.68 (C(22)); 128.99 (C(26)); 129.09 (C(26)); 130.28 (2C(18)); 130.57 (2C(17)); 131.03 (C(23)); 131.05 (C(23)); 131.13 (2C(13)); 133.06 (C(7)); 133.27 (C(7)); 137.45 (C(2)); 137.66 (C(2)); 138.13 (C(5)); 138.19 (C(5)); 153.87 (C(10)); 153.93 (C(10)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3027, 2929, 1679, 1408, 1321, 1261, 1110, 1038. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 368.1650, найдено 368.1648.

Фенил 7-бутил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bo)



$R_f = 0.47$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 94. Найдено %: C, 77.09; H, 7.13; N, 4.66. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74.

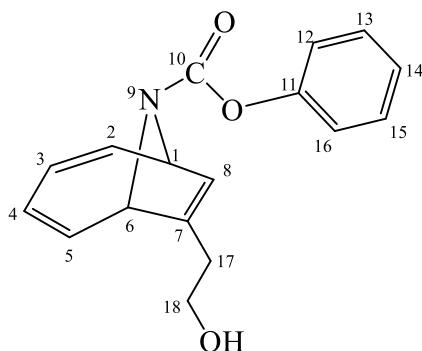
Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35 (тд, 2C(13,15)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 2.2$ Гц, 4H), 7.20 (тд, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, $J = 0.8$ Гц, 2H), 7.11 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.8$ Гц, 4H), 6.33-6.45 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.97-6.10 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.29 (дд, 2C(8)H, $J = 5.2$ Гц, $J = 1.2$ Гц, 2H), 5.14 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.06 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.99 (д, C(1)H, $J = 4.2$ Гц, 1H), 4.90 (д, C(1)H, $J = 4.1$ Гц, 1H), 2.17-2.30 (м, 2C(17)H₂, 4H), 1.45-1.58 (м, 2C(18)H₂, 4H), 1.31-1.45 (м, 2C(19)H₂, 4H), 0.97 (тд, 2C(20)H₃, $J = 7.3$ Гц, $J = 3.3$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.71 (C(10)), 151.7 (C(10)), 151.3 (2C(11)), 138.2 (2C(2)), 138.1 (C(5)), 138.0 (C(5)), 137.7 (C(7)), 137.6 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 124.9 (C(4)), 124.8 (C(4)), 123.8 (C(3)), 123.7 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 115.7 (C(8)), 115.5 (C(8)), 62.9 (C(6)), 62.6 (C(6)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 30.4 (C(18)), 30.3 (C(18)), 26.5 (C(17)), 26.4 (C(17)), 22.4 (C(19)), 22.37 (C(19)), 13.9 (2C(20)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3027, 2928, 1730, 1399, 1321, 1208, 1163, 1070, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 295 $[\text{M}]^+$ (41), 238 (52), 201 (86), 159 (29), 147 (54), 130 (40), 117 (70), 91 (69), 77 (100), 65 (57), 57 (86), 41 (80). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 296.1650, найдено 296.1645.

Фенил 7-гексил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60ba):

$R_f = 0.49$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 92. Найдено %: C, 77.87; H, 7.74; N, 4.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 77.98; H, 7.79; N, 4.33.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.36 (тд, 2C(13,15)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 2.3$ Гц, 4H), 7.20 (тд, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, $J = 1.1$ Гц, 2H), 7.12 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.6$ Гц, 4H), 6.33-6.45 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.97-6.11 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.29 (дд, 2C(8)H, $J = 5.5$ Гц, $J = 1.4$ Гц, 2H), 5.14 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.07 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.97-5.00 (м, C(1)H, 1H), 4.89-4.92 (м, C(1)H, 1H), 2.24 (дд, 2C(17)H₂, $J = 15.0$ Гц, $J = 7.2$ Гц, 4H), 1.53 (дд, 2C(19)H₂, $J = 13.6$ Гц, $J = 5.8$ Гц, 4H), 1.35 (с, 2C(18,20,21)H₂, 12H), 0.93-1.00 (м, 2C(22)H₃, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.7 (2C(10)), 151.3 (2C(11)), 138.2 (2C(2)), 138.1 (C(5)), 138.0 (C(5)), 137.7 (C(7)), 137.6 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 124.9 (C(4)), 124.8 (C(4)), 123.8 (C(3)), 123.7 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 115.7 (C(8)), 115.5 (C(8)), 62.9 (C(6)), 62.7 (C(6)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 31.7 (2C(18)), 29.0 (C(20)), 28.97 (C(20)), 28.2 (2C(19)), 26.8 (C(17)), 26.7 (C(17)), 22.6 (2C(21)), 14.2 (2C(22)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3027, 2927, 1731, 1386, 1321, 1208, 1163, 1070, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 323 [M]⁺ (23), 238 (50), 229 (49), 175 (36), 158 (35), 146 (33), 130 (27), 117 (36), 91 (42), 77 (52), 43 (100), 41 (40). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ [M + H]⁺ 324.1963, найдено 324.1961.

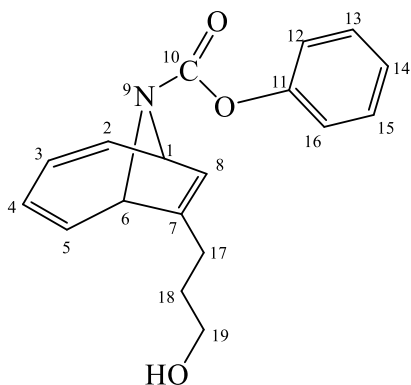
Фенил 7-(2-гидроксиэтил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bb)



$R_f = 0.53$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 80. Найдено %: C, 71.95; H, 6.01; N, 4.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено %: C, 72.07; H, 6.05; N, 4.94.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.32-7.37 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.19 (т, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.07 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.3$ Гц, 4H), 6.34-6.44 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.98-6.12 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.39 (с, 2C(8)H, 2H), 5.16 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.07 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.00 (д, C(1)H, $J = 3.1$ Гц, 1H), 4.90 (д, C(1)H, $J = 3.2$ Гц, 1H), 3.68-3.79 (м, 2C(18)H₂, 4H), 2.40-2.55 (м, 2C(17)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.7 (2C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.1 (C(2)), 138.06 (C(2)), 137.7 (C(5)), 137.6 (C(5)), 133.6 (C(7)), 133.5 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.3 (2C(14)), 125.2 (C(4)), 125.1 (C(4)), 123.9 (C(3)), 123.8 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 117.9 (C(8)), 117.7 (C(8)), 62.7 (C(6)), 62.4 (C(6)), 61.1 (C(18)), 61.06 (C(18)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 30.4 (C(17)), 30.3 (C(17)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3466, 3028, 2929, 1726, 1418, 1324, 1207, 1163, 1072, 1026. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 283 [$\text{M}]^+$ (9), 238 (79), 189 (18), 172 (22), 154 (30), 129 (82), 117 (72), 103 (39), 91 (57), 77 (100), 65 (42), 51 (36), 41 (11). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 284.1286, найдено 284.1282.

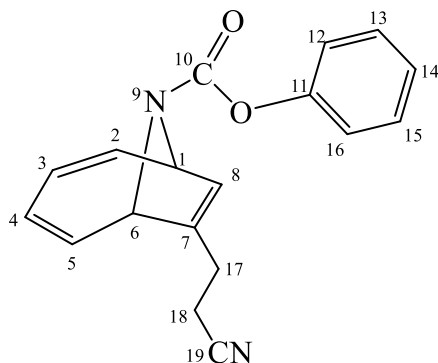
Фенил 7-(3-гидроксипропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bc)



$R_f = 0.55$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 84. Найдено %: C, 72.54; H, 6.39; N, 4.60. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено %: C, 72.71; H, 6.44; N, 4.71.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.31-7.36 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.18 (т, 2C(14)H, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.07 (т, 2C(12, 16)H, $J = 7.3$ Гц, 4H), 6.31-6.44 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.95-6.09 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.31 (с, 2C(8)H, 2H), 5.12 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.04 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.97 (д, C(1)H, $J = 3.3$ Гц, 1H), 4.87 (д, C(1)H, $J = 3.3$ Гц, 1H), 3.65 (дт, 2C(19)H₂, $J = 10.0$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 4H), 2.31 (т, 2C(17)H₂, $J = 7.6$ Гц, 4H), 1.72-1.81 (м, 2C(18)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.7 (2C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.1 (2C(2)), 137.9 (C(5)), 137.8 (C(5)), 136.8 (C(7)), 136.7 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 125.0 (C(4)), 124.9 (C(4)), 123.9 (C(3)), 123.8 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 116.0 (C(8)), 115.9 (C(8)), 62.9 (C(6)), 62.6 (C(6)), 62.1 (C(19)), 62.06 (C(19)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 31.0 (2C(18)), 23.0 (C(17)), 22.9 (C(17)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3444, 3027, 2939, 1728, 1403, 1323, 1208, 1163, 1070, 1026. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 297 [M]⁺ (15), 238 (67), 207 (25), 159 (30), 128 (66), 117 (61), 91 (71), 77 (100), 65 (59), 51 (39), 44 (29). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺ 298.1443, найдено 298.1442.

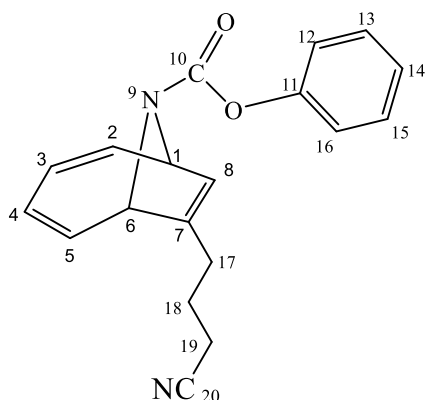
Фенил 7-(2-цианоэтил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bd)



$R_f = 0.48$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 79. Найдено %: C, 73.79; H, 5.46; N, 9.45. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C, 73.95; H, 5.52; N, 9.58.

Существует в виде двух $N\text{-(CO)OPh}$ ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.32-7.38 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.19 (дд, 2C(14)H, $J = 8.1$ Гц, $J = 6.6$ Гц, 2H), 7.07 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.1$ Гц, 4H), 6.30-6.45 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.99-6.14 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.44 (с, 2C(8)H, 2H), 5.16 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.01-5.06 (м, C(1,6)H, 2H), 4.92 (д, C(1)H, $J = 3.0$ Гц, 1H), 2.49-2.59 (м, 2C(17,18)H₂, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.54 (C(10)), 151.5 (C(10)), 151.1 (2C(11)), 137.8 (2C(2)), 137.1 (C(5)), 137.0 (C(5)), 132.9 (C(7)), 132.7 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.9 (C(4)), 125.8 (C(4)), 125.3 (2C(14)), 124.3 (C(3)), 124.2 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 118.8 (C(19)), 118.7 (C(19)), 117.8 (C(18)), 117.6 (C(18)), 62.3 (C(6)), 62.1 (C(6)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 22.8 (C(17)), 22.7 (C(17)), 16.5 (C(18)), 16.47 (C(18)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3029, 2933, 2247, 1720, 1404, 1322, 1207, 1072, 1027. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 292 $[\text{M}]^+$ (21), 238 (13), 198 (100), 158 (86), 144 (40), 130 (61), 115 (49), 94 (42), 77 (76), 65 (52), 51 (27), 40 (6). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 293.1289, найдено 293.1288.

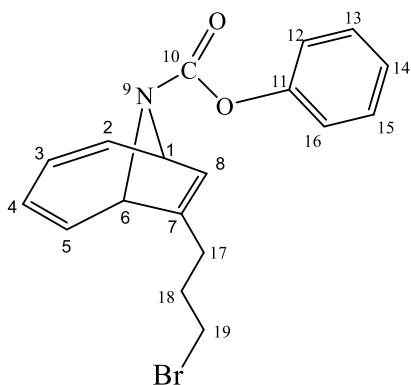
Фенил 7-(3-цианопропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bp)



$R_f = 0.50$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 90. Найдено %: C, 74.30; H, 5.86; N, 9.03. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C, 74.49; H, 5.92; N, 9.14.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34 (тд, 2C(13,15)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 2.2$ Гц, 4H), 7.16-7.22 (м, 2C(14)H, 2H), 7.07 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.3$ Гц, 4H), 6.31-6.44 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.98-6.12 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.36 (с, 2C(8)H, 2H), 5.11 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.98-5.03 (м, C(1,6)H, 2H), 4.90 (д, C(1)H, $J = 3.2$ Гц, 1H), 2.29-2.46 (м, 2C(17,19)H₂, 8H), 1.82-1.91 (м, 2C(18)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.6 (2C(10)), 151.1 (2C(11)), 138.1 (2C(2)), 137.5 (C(5)), 137.4 (C(5)), 134.5 (C(7)), 134.3 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.4 (C(14)), 125.3 (2C(4),C(14)), 124.0 (C(3)), 123.9 (C(3)), 121.6 (2C(12,16)), 119.2 (2C(20)), 117.4 (C(8)), 117.1 (C(8)), 62.6 (C(6)), 62.3 (C(6)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 25.6 (C(17)), 25.5 (C(17)), 24.1 (2C(18)), 16.4 (C(19)), 16.36 (C(19)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3029, 2928, 2246, 1713, 1398, 1322, 1206, 1074, 1026. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 306 $[\text{M}]^+$ (13), 289 (35), 238 (24), 212 (51), 158 (71), 130 (45), 117 (53), 94 (44), 77 (100), 65 (45), 51 (39), 44 (69). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 307.1446, найдено 307.1442.

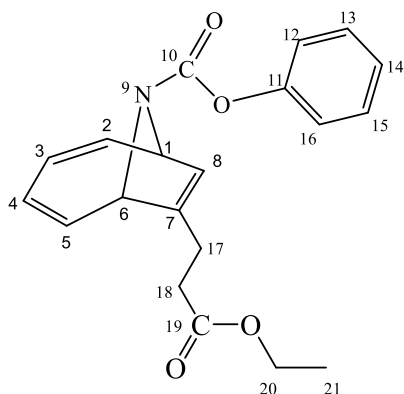
Фенил 7-(3-бромпропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60be)



$R_f = 0.54$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 85. Найдено %: C, 59.84; H, 4.99; N, 3.80. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$. Вычислено %: C, 60.01; H, 5.04; N, 3.89.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35 (т, 2C(13,15)H, $J = 6.9$ Гц, 4H), 7.19 (т, 2C(14)H, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.09 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.6$ Гц, 4H), 6.30-6.46 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.97-6.11 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.34 (с, 2C(8)H, 2H), 5.12 (д, C(6)H, $J = 5.0$ Гц, 1H), 5.03 (д, C(6)H, $J = 5.0$ Гц, 1H), 4.99 (д, C(1)H, $J = 3.0$ Гц, 1H), 4.89 (д, C(1)H, $J = 3.0$ Гц, 1H), 3.33-3.49 (м, 2C(19)H₂, 4H), 2.30-2.48 (м, 2C(17)H₂, 4H), 1.94-2.14 (м, 2C(18)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.6 (2C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.1 (2C(5)), 137.7 (C(2)), 137.6 (C(2)), 135.3 (C(7)), 135.2 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 125.18 (C(3)), 125.1 (C(3)), 123.9 (C(4)), 123.8 (C(4)), 121.7 (2C(12,16)), 116.8 (C(8)), 116.6 (C(8)), 62.8 (C(6)), 62.5 (C(6)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 32.9 (C(19)), 32.8 (C(19)), 31.1 (C(18)), 31.09 (C(18)), 25.2 (C(17)), 25.1 (C(17)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2943, 1729, 1494, 1396, 1321, 1207, 1071, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 359 [$\text{M}]^+$ (12), 267 (28), 238 (53), 211 (26), 186 (23), 158 (64), 130 (45), 117 (39), 104 (38), 91 (58), 77 (100), 65 (67), 51 (30), 41 (66). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 360.0599, найдено 360.0597.

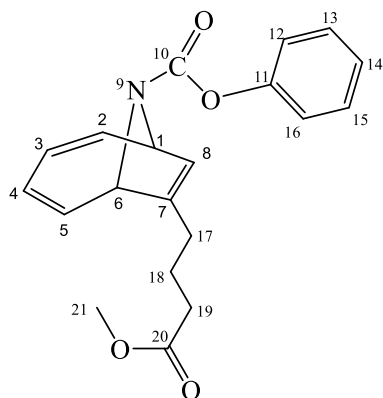
Фенил 7-(3-этокси-3-оксипропил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bg)



$R_f = 0.49$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 91. Найдено %: С, 70.60; Н, 6.19; N, 4.02. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено %: С, 70.78; Н, 6.24; N, 4.13.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.31-7.36 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.15-7.20 (м, 2C(14)H, 2H), 7.07 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.4$ Гц, 4H), 6.31-6.42 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.94-6.10 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.31 (с, 2C(8)H, 2H), 5.13 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.04 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.95-4.99 (м, C(1)H, 1H), 4.86-4.89 (м, C(1)H, 1H), 4.16 (кв.д, 2C(20)H₂, $J = 7.1$ Гц, $J = 2.4$ Гц, 4H), 2.47-2.61 (м, 2C(17,18)H₂, 8H), 1.28 (тд, 2C(21)H₃, $J = 7.1$ Гц, $J = 0.7$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 172.5 (C(19)), 172.48 (C(19)), 151.6 (C(10)), 151.58 (C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.0 (2C(2)), 137.7 (C(5)), 137.68 (C(5)), 135.6 (C(7)), 135.5 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14), C(4)), 125.1 (C(4)), 124.0 (C(3)), 123.9 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 116.3 (C(8)), 116.1 (C(8)), 62.8 (C(6)), 62.5 (C(6)), 60.8 (C(20)), 60.6 (C(20), 2C(1)), 32.9 (2C(18)), 22.0 (C(17)), 21.9 (C(17)), 14.2 (2C(21)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3028, 2926, 1717, 1399, 1322, 1206, 1161, 1026. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 339 $[\text{M}]^+$ (15), 294 (13), 238 (79), 200 (19), 172 (44), 158 (100), 130 (54), 117 (63), 91 (34), 77 (64), 65 (24), 51 (23), 44 (9). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 340.1548, найдено 340.1543.

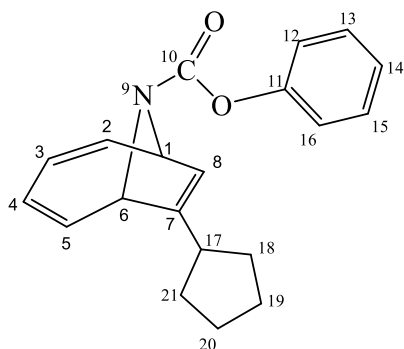
Фенил 7-(4-метокси-4-оксобутил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bh)



$R_f = 0.46$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 95. Найдено %: C, 70.66; H, 6.18; N, 4.03. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено %: C, 70.78; H, 6.24; N, 4.13.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.30-7.36 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.17 (т, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.07 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.9$ Гц, 4H), 6.30-6.42 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.94-6.09 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.31 (с, 2C(8)H, 2H), 5.11 (д, C(6)H, $J = 5.1$ Гц, 1H), 5.02 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.97 (д, C(1)H, $J = 3.4$ Гц, 1H), 4.87 (д, C(1)H, $J = 3.5$ Гц, 1H), 3.69 (с, 2C(21)H₃, 6H), 2.33 (т, 2C(19)H₂, $J = 7.2$ Гц, 4H), 2.26 (дд, 2C(17)H₂, $J = 16.4$ Гц, $J = 8.3$ Гц, 4H), 1.80-1.89 (м, 2C(18)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 173.7 (C(20)), 173.6 (C(20)), 151.62 (C(10)), 151.6 (C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.0 (2C(2)), 137.8 (C(5)), 137.7 (C(5)), 136.2 (C(7)), 136.1 (C(7)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 125.1 (C(4)), 125.0 (C(4)), 123.9 (C(3)), 123.8 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 116.4 (C(8)), 116.2 (C(8)), 62.7 (C(6)), 62.5 (C(6)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 51.6 (2C(21)), 33.3 (2C(19)), 26.1 (C(17)), 26.0 (C(17)), 23.4 (2C(18)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3027, 2951, 1731, 1396, 1321, 1207, 1071, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 339 $[\text{M}]^+$ (22), 308 (17), 238 (97), 214 (30), 191 (29), 171 (57), 158 (34), 143 (42), 129 (86), 117 (79), 103 (27), 91 (49), 77 (100), 65 (42), 51 (28), 41 (22). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 340.1548, найдено 340.1544.

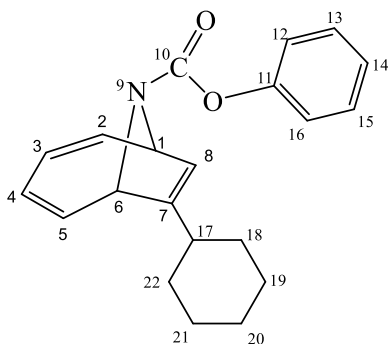
Фенил 7-циклопентил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bi):



$R_f = 0.50$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 86. Найдено %: C, 77.98; H, 6.85; N, 4.45. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 78.15; H, 6.89; N, 4.56.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35 (т, 2C(13,15)H, $J = 6.7$ Гц, 4H), 7.19 (т, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.10 (т, 2C(12,16)H, $J = 8.3$ Гц, 4H), 6.33-6.44 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.94-6.10 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.27-5.33 (м, 2C(8)H, 2H), 5.17 (д, C(6)H, $J = 5.1$ Гц, 1H), 5.09 (д, C(6)H, $J = 5.1$ Гц, 1H), 4.96-5.02 (м, C(1)H, 1H), 4.86-4.92 (м, C(1)H, 1H), 2.67 (т, 2C(17)H, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.94-2.04 (м, C(18,21)H₂, 2H), 1.80-1.90 (м, C(18,21)H₂, 2H), 1.68-1.79 (м, C(19,20)H₂, 4H), 1.63 (д, C(19,20)H₂, $J = 3.5$ Гц, 4H), 1.46 (дт, C(18,21)H₂, $J = 17.1$ Гц, $J = 8.4$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.7 (C(10)), 151.66 (C(10)), 151.3 (2C(11)), 141.8 (C(7)), 141.7 (C(7)), 138.3 (C(5)), 138.2 (C(5)), 137.9 (2C(2)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 124.6 (C(3)), 124.5 (C(3)), 123.9 (C(4)), 123.7 (C(4)), 121.7 (2C(12,16)), 114.2 (C(8)), 114.1 (C(8)), 62.7 (C(6)), 62.4 (C(6)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 38.0 (C(17)), 37.9 (C(17)), 32.8 (C(21)), 32.7 (C(21)), 32.5 (C(18)), 32.3 (C(18)), 25.0 (C(19)), 24.97 (C(19)), 24.9 (2C(20)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3026, 2953, 1729, 1397, 1322, 1207, 1071, 1026. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 307 [$\text{M}]^+$ (18), 238 (100), 213 (36), 159 (32), 146 (33), 128 (37), 118 (41), 91 (76), 77 (64), 69 (76), 51 (25), 41 (94). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 308.1650, найдено 308.1645.

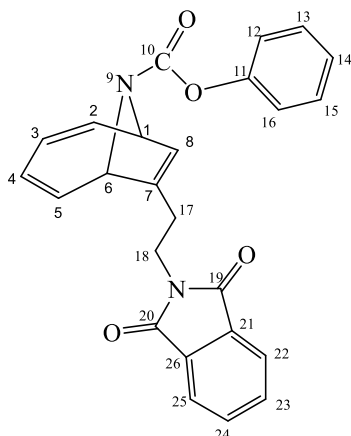
Фенил 7-циклогексил-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bq)



$R_f = 0.52$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 89. Найдено %: C, 78.31; H, 7.16; N, 4.27. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: C, 78.47; H, 7.21; N, 4.36.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34 (тд, 2C(13,15)H, $J = 8.2$ Гц, $J = 2.4$ Гц, 4H), 7.16-7.21 (м, 2C(14)H, 2H), 7.09 (т, 2C(12,16)H, $J = 8.2$ Гц, 4H), 6.30-6.43 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.95-6.07 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.26-5.29 (м, 2C(8)H, 2H), 5.20 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.12 (д, C(6)H, $J = 5.3$ Гц, 1H), 4.98 (дд, C(1)H, $J = 5.1$ Гц, $J = 2.3$ Гц, 1H), 4.88 (дд, C(1)H, $J = 5.1$ Гц, $J = 2.2$ Гц, 1H), 2.23 (т, 2C(17)H, $J = 10.3$ Гц, 2H), 1.94-2.02 (м, 2C(18,22)H, 2H), 1.77-1.84 (м, C(18,19,21,22)H₂, 6H), 1.67-1.75 (м, C(20)H₂, 2H), 1.11-1.37 (м, C(18-22)H₂, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.7 (2C(10)), 151.3 (2C(11)), 143.5 (C(7)), 143.4 (C(7)), 138.2 (C(2)), 138.17 (C(2)), 137.8 (C(5)), 137.78 (C(5)), 129.2 (2C(13,15)), 125.1 (2C(14)), 124.4 (C(4)), 124.3 (C(4)), 123.8 (C(3)), 123.7 (C(3)), 121.71 (C(12,16)), 121.7 (C(12,16)), 114.0 (C(8)), 113.8 (C(8)), 61.7 (C(6)), 61.4 (C(6)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 36.1 (C(17)), 36.0 (C(17)), 33.2 (C(18,22)), 32.7 (C(18)), 32.6 (C(22)), 26.4 (C(19,21)), 26.2 (C(19)), 26.17 (C(21)), 26.1 (2C(20)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3027, 2955, 1728, 1397, 1320, 1207, 1072, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 321 $[\text{M}]^+$ (21), 281 (8), 238 (100), 227 (45), 173 (18), 146 (28), 117 (35), 91 (68), 77 (78), 65 (33), 55 (96), 41 (55). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 322.1806, найдено 322.1804.

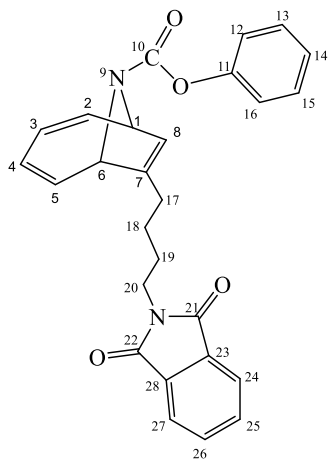
Фенил 7-(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)этил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bj)



$R_f = 0.60$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Выход %: 88. Найдено %: C, 72.62; H, 4.85; N, 6.72. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено: C, 72.80; H, 4.89; N, 6.79.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.82-7.87 (м, 2C(22,25)H, 4H), 7.70-7.75 (м, 2C(23,24)H, 4H), 7.32 (дд, 2C(13,15)H, $J = 13.8$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 4H), 7.16 (дд, 2C(14)H, $J = 11.7$ Гц, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.06 (дд, 2C(12,16)H, $J = 15.6$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 4H), 6.29-6.38 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.83-5.98 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.42 (д, 2C(8)H, $J = 7.9$ Гц, 2H), 5.20 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.07 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.96 (д, C(1)H, $J = 3.9$ Гц, 1H), 4.85 (д, C(1)H, $J = 3.5$ Гц, 1H), 3.78-3.95 (м, 2C(18)H₂, 4H), 2.58-2.74 (м, 2C(17)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 168.1 (2C(19,20)), 151.6 (C(10)), 151.55 (C(10)), 151.2 (C(11)), 151.18 (C(11)), 137.8 (C(2)), 137.76 (C(2)), 137.4 (C(5)), 137.37 (C(5)), 134.1 (C(23,24)), 134.0 (C(23,24)), 132.5 (C(7)), 132.3 (C(7)), 132.03 (C(21,26)), 132.0 (C(21,26)), 129.1 (2C(13,15)), 125.4 (C(14)), 125.3 (C(14)), 125.2 (2C(4)), 123.9 (C(3)), 123.8 (C(3)), 123.3 (2C(22,25)), 121.7 (C(12,16)), 121.66 (C(12,16)), 117.4 (C(8)), 117.3 (C(8)), 62.6 (C(6)), 62.5 (C(6)), 60.9 (C(1)), 60.7 (C(1)), 36.5 (C(18)), 36.4 (C(18)), 25.4 (C(17)), 25.3 (C(17)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3029, 2945, 1700, 1494, 1322, 1208, 1072, 1025. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 413.1501, найдено 413.1499.

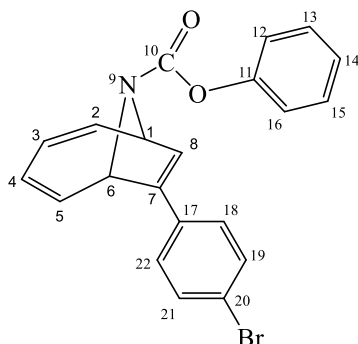
Фенил 7-(4-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)бутил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60br)



$R_f = 0.62$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Выход %: 93. Найдено %: С, 73.46; Н, 5.44; N, 6.29. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено: С, 73.62; Н, 5.49; N, 6.36.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.85 (дд, 2C(24,27)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 3.1$ Гц, 4H), 7.71 (дд, 2C(25,26)H, $J = 5.4$ Гц, $J = 3.0$ Гц, 4H), 7.32 (тд, 2C(13,15)H, $J = 7.9$ Гц, $J = 3.4$ Гц, 4H), 7.16 (дд, 2C(14)H, $J = 7.3$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 2H), 7.06 (т, 2C(12,16)H, $J = 8.3$ Гц, 4H), 6.27-6.41 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.92-6.06 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.29 (д, 2C(8)H, $J = 6.6$ Гц, 2H), 5.09 (д, C(6)H, $J = 5.1$ Гц, 1H), 4.99 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 4.94 (д, C(1)H, $J = 3.2$ Гц, 1H), 4.84 (д, C(1)H, $J = 3.3$ Гц, 1H), 3.70 (тд, 2C(20)H₂, $J = 7.0$ Гц, $J = 2.5$ Гц, 4H), 2.19-2.32 (м, 2C(17)H₂, 4H), 1.63-1.78 (м, 2C(19)H₂, 4H), 1.49-1.61 (м, 2C(18)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 168.4 (2C(21,22)), 151.64 (C(10)), 151.6 (C(10)), 151.2 (2C(C(11))), 138.1 (2C(2)), 137.9 (C(5)), 137.8 (C(5)), 136.7 (C(7)), 136.6 (C(7)), 134.0 (2C(25,26)), 132.1 (2C(23,28)), 129.1 (2C(13,15)), 125.1 (2C(14)), 125.0 (C(4)), 124.9 (C(4)), 123.8 (C(3)), 123.7 (C(3)), 123.2 (2C(24,27)), 121.7 (2C(12,16)), 116.2 (C(8)), 116.0 (C(8)), 62.8 (C(6)), 62.5 (C(6)), 60.8 (C(1)), 60.6 (C(1)), 37.6 (2C(20)), 28.1 (C(19)), 28.09 (C(19)), 26.3 (C(17)), 26.2 (C(17)), 25.5 (2C(18)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3028, 2937, 1731, 1494, 1322, 1206, 1072, 1038. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 441.1814, найдено 441.1813.

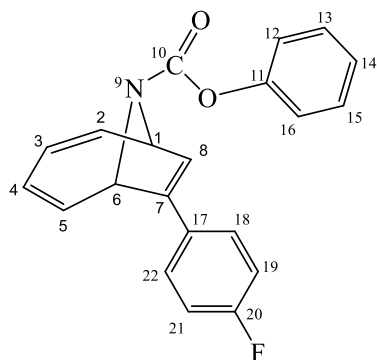
Фенил 7-(4-бромфенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bk)



$R_f = 0.54$, желтоватые игольчатые кристаллы, т.пл. = 178-179 °С (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 76. Найдено %: С, 63.85; Н, 4.05; N, 3.49. C₂₁H₁₆BrNO₂. Вычислено %: С, 63.97; Н, 4.09; N, 3.55.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.50 (дд, 2C(19,21)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 2.3$ Гц, 4H), 7.33-7.41 (м, 2C(13,15,18,22)H, 8H), 7.19-7.24 (м, 2C(14)H, 2H), 7.12 (т, 2C(12,16)H, $J = 8.1$ Гц, 4H), 6.39-6.49 (м, 2C(2,5)H, 4H), 6.02-6.12 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.96 (дд, 2C(8)H, $J = 5.2$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 2H), 5.72 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.63 (д, C(6)H, $J = 5.3$ Гц, 1H), 5.19 (дд, C(1)H, $J = 5.2$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 1H), 5.10 (дд, C(1)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 151.7 (C(10)), 151.66 (C(10)), 151.1 (2C(11)), 138.3 (2C(5)), 136.8 (2C(2)), 134.3 (C(7)), 134.1 (C(7)), 131.9 (2C(19,21)), 130.6 (C(17)), 130.5 (C(17)), 129.3 (2C(13,15)), 128.4 (2C(18,22)), 125.4 (2C(14), C(3)), 125.2 (C(3)), 124.6 (C(4)), 124.5 (C(4)), 122.0 (C(20)), 121.95 (C(20)), 121.7 (2C(12,16)), 116.1 (C(8)), 116.0 (C(8)), 61.4 (C(6)), 61.3 (C(6)), 61.2 (C(1)), 61.1 (C(1)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3026, 2931, 1701, 1427, 1321, 1257, 1113, 1044. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 393 [M]⁺ (53), 301 (64), 247 (49), 221 (59), 178 (65), 165 (100), 152 (18), 94 (17), 77 (48), 65 (30), 51 (25), 40 (4). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₂₁H₁₆BrNO₂ [M + H]⁺ 394.0442, найдено 394.0439.

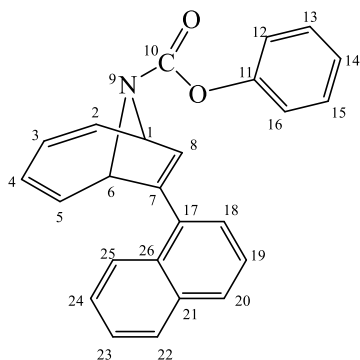
Фенил 7-(4-фторофенил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bl)



$R_f = 0.56$, белые игольчатые кристаллы, т.пл. = 133-134 °С, (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 82. Найдено %: С, 75.53; Н, 4.76; N, 4.11. C₂₁H₁₆FNO₂. Вычислено %: С, 75.66; Н, 4.84; N, 4.20.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.45-7.50 (м, 2C(18,22)H, 4H), 7.38 (тд, 2C(13,15)H, $J = 7.8$ Гц, $J = 3.0$ Гц, 4H), 7.19-7.25 (м, 2C(14)H, 2H), 7.14 (т, 2C(12,16)H, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.07 (тд, 2C(19,21)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 2.5$ Гц, 4H), 6.39-6.51 (м, 2C(2,5)H, 4H), 6.02-6.14 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.90 (дд, 2C(8)H, $J = 5.4$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 2H), 5.74 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.65 (д, C(6)H, $J = 5.2$ Гц, 1H), 5.20 (дд, C(1)H, $J = 5.2$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 1H), 5.11 (дд, C(1)H, $J = 5.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 162.4 (d, 2C(20), $J = 248.8$ Hz), 151.7 (C(10)), 151.67 (C(10)), 151.2 (2C(11)), 138.4 (2C(2)), 137.0 (2C(5)), 134.4 (C(7)), 134.2 (C(7)), 129.3 (2C(13,15)), 128.6 (C(18,22)), 128.5 (C(18,22)), 127.8 (C(17)), 127.7 (C(17)), 125.3 (2C(14), C(4)), 125.2 (C(4)), 124.5 (C(3)), 124.3 (C(3)), 121.7 (2C(12,16)), 115.8 (C(19,21)), 115.7 (C(19,21)), 115.4 (C(8)), 115.3 (C(8)), 61.5 (C(6)), 61.4 (2C(1,6)), 61.2 (C(1)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3026, 2928, 1724, 1509, 1399, 1321, 1207, 1162, 1078, 1033. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 333 [M]⁺ (78), 239 (100), 222 (68), 196 (48), 185 (59), 165 (21), 133 (15), 94 (15), 77 (50), 65 (32), 51 (22), 40 (4). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₂₁H₁₆FNO₂ [M + H]⁺ 334.1243, найдено 334.1238.

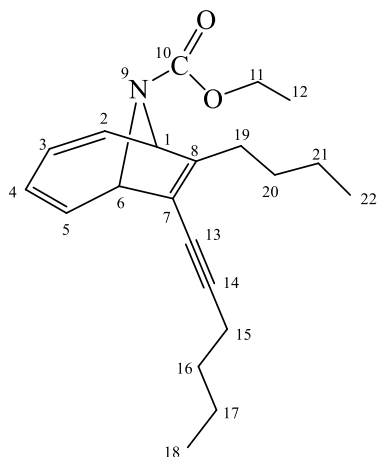
Фенил 7-(нафтален-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (60bm)



$R_f = 0.59$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 75. Найдено %: C, 82.03; H, 5.18; N, 3.74. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 82.17; H, 5.24; N, 3.83.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 8.00 (дд, 2C(19)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 5.5$ Гц, 2H), 7.83-7.92 (м, 2C(20,22)H, 4H), 7.44-7.58 (м, 2C(18,23-25)H, 8H), 7.35-7.41 (м, 2C(13,15)H, 4H), 7.22 (дд, 2C(14)H, $J = 14.2$ Гц, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.13-7.18 (м, 2C(12,16)H, 4H), 6.53-6.61 (м, 2C(2)H, 2H), 6.12-6.27 (м, 2C(3,4,5)H, 6H), 5.72 (дд, 2C(8)H, C(6)H, $J = 8.0$ Гц, $J = 4.7$ Гц, 3H), 5.66 (д, C(6)H, $J = 5.1$ Гц, 1H), 5.29 (дд, C(1)H, $J = 5.1$ Гц, $J = 2.4$ Гц, 1H), 5.20 (дд, C(1)H, $J = 5.1$ Гц, $J = 2.4$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.8 (2C(10)), 151.2 (2C(11)), 137.8 (C(2)), 137.74 (C(2)), 137.3 (C(5)), 137.2 (C(5)), 133.74 (C(7)), 133.7 (C(7)), 132.9 (C(17)), 132.8 (C(17)), 132.2 (C(21)), 132.15 (C(21)), 130.3 (C(26)), 130.2 (C(26)), 129.23 (C(13,15)), 129.2 (C(13,15)), 128.61 (C(22)), 128.6 (C(22)), 128.4 (C(20)), 128.37 (C(20)), 127.1 (C(18)), 127.05 (C(18)), 126.53 (C(24)), 126.5 (C(24)), 126.0 (2C(23)), 125.3 (2C(14,19)), 125.2 (C(25)), 125.1 (C(25)), 125.08 (C(4)), 125.01 (C(4)), 124.7 (C(3)), 124.6 (C(3)), 121.7 (C(12,16)), 121.67 (C(12,16)), 119.3 (C(8)), 119.2 (C(8)), 64.2 (C(6)), 64.0 (C(6)), 61.4 (C(1)), 61.3 C(1)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3028, 2955, 1726, 1395, 1321, 1206, 1073, 1026. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 366.1493, найдено 366.1491.

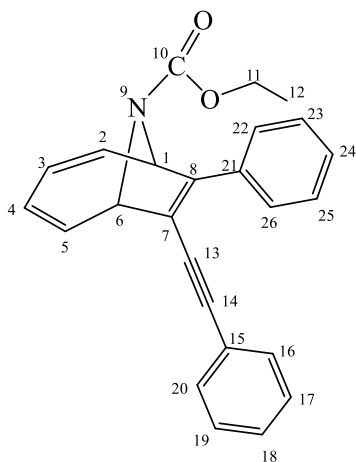
Этил 7-бутил-8-(гекс-1-ин-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62аа)



$R_f = 0.41$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 92. Найдено %: С, 76.92; Н, 8.88; N, 4.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено: С, 77.02; Н, 8.93; N, 4.28.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.18-6.42 (м, 4H, 2C(2,5)H), 5.84-5.94 (м, 4H, 2C(3,4)H), 4.94 (д, $J = 4.7$ Гц, 1H, C(1)H), 4.86 (д, $J = 2.9$ Hz, 2H, C(1,6)H), 4.81 (д, $J = 4.4$ Гц, 1H, C(6)H), 4.00-4.14 (м, 4H, 2C(11)H₂), 2.33 (т, $J = 6.9$ Гц, 4H, 2C(15)H₂), 2.23-2.30 (м, 4H, 2C(19)H₂), 1.24-1.56 (м, 16H, 2C(16,17,20,21)H₂), 1.19 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H, 2C(12)H₃), 0.90 (кв, $J = 7.1$ Гц, 12H, 2C(18,22)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 153.4 (C(10)), 153.38 (C(10)), 142.3 (C(8)), 142.2 (C(8)), 139.1 (C(3)), 138.9 (C(3)), 138.1 (C(4)), 138.0 (C(4)), 124.9 (C(5)), 124.8 (C(5)), 124.1 (2C(2)), 113.9 (C(7)), 113.6 (C(7)), 95.1 (C(14)), 94.9 (C(14)), 72.8 (2C(13)), 62.8 (C(6)), 62.6 (C(6)), 61.9 (2C(1)), 61.0 (2C(11)), 30.9 (C(16)), 30.8 (C(16)), 30.7 (2C(20)), 25.9 (C(19)), 25.7 (C(19)), 22.4 (C(21)), 22.35 (C(21)), 21.9 (2C(17)), 19.2 (2C(15)), 14.6 (2C(12)), 13.7 (2C(22)), 13.5 (2C(18)). IR (liquid film): 3027, 2931, 2861, 1701, 1420, 1319, 1227, 1114, 1040. MS (EI, 70 eV) (%) = 327 [M]⁺ (100), 298 (19), 270 (63), 254 (26), 227 (58), 209 (19), 198 (28), 167 (29), 129 (19), 81 (16), 57 (11), 41 (17). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ [M + H]⁺ 328.2276, найдено 328.2274.

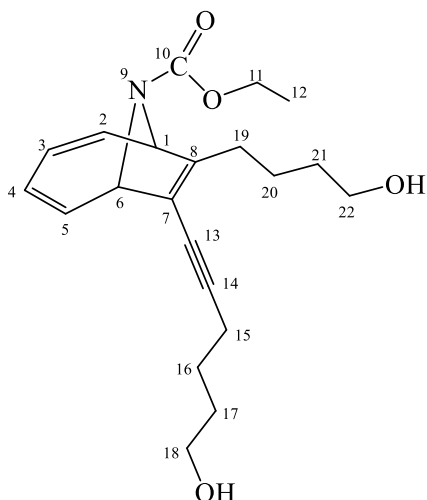
Этил 7-фенил-8-(фенилэтинил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62ab)



$R_f = 0.45$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5/1). Выход %: 85. Найдено %: C, 81.60; H, 5.72; N, 3.75. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 81.72; H, 5.76; N, 3.81.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.97 (дд, $J = 8.0$ Гц, $J = 2.6$ Гц, 4H, 2C(22,26)H), 7.51 (дд, $J = 6.4$ Гц, $J = 2.8$ Гц, 4H, 2C(16,20)H), 7.32-7.53 (м, 12H, 2C(17-19,23-25)H), 6.36-6.59 (м, 4H, 2C(2,5)H), 5.95-6.06 (м, 4H, 2C(3,4)H), 5.69 (д, $J = 5.3$ Hz, 1H, C(1)H), 5.60 (д, $J = 5.3$ Hz, 1H, C(1)H), 5.26 (д, $J = 5.4$ Hz, 1H, C(6)H), 5.21 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H, C(6)H), 4.15-4.25 (м, 4H, 2C(11)H₂), 1.30 (тд, $J = 7.1$ Гц, $J = 4.5$ Гц, 6H, 2C(12)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 153.5 (C(10)), 153.4 (C(10)), (139.0, 138.9, 138.4, 138.2 (2C(2,5))), (131.63, 131.6 (3C(2C(16,20))), (128.7 (2C), 128.67, 128.6, 128.56 (2C), 128.5 (2C), 128.47 (4C), 128.03 (2C), 128.0 (2C) (2C(16-20,22-26))), (125.3 (2C), 124.9 (2C) (2C(3,4))), 122.9 (2C(15)), 112.5 (C(7)), 112.4 (C(7)), 96.1 (C(14)), 95.9 (C(14)), 83.6 (C(13)), 83.5 (C(13)), 64.2 (C(6)), 64.0 (C(6)), 62.2 (C(1)), 62.1 (C(1)), 61.4 (2C(11)), 14.8 (C(12)), 14.7 (C(12)). IR (liquid film): 3029, 2979, 2929, 1712, 1427, 1321, 1246, 1112, 1037. MS (EI, 70 eV) (%) = 367 [M]⁺ (100), 293 (18), 270 (44), 254 (32), 227 (63), 207 (15), 193 (32), 167 (51), 131 (23), 91 (19), 55 (16), 41 (13). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ [M + H]⁺ 368.1650, найдено 368.1649.

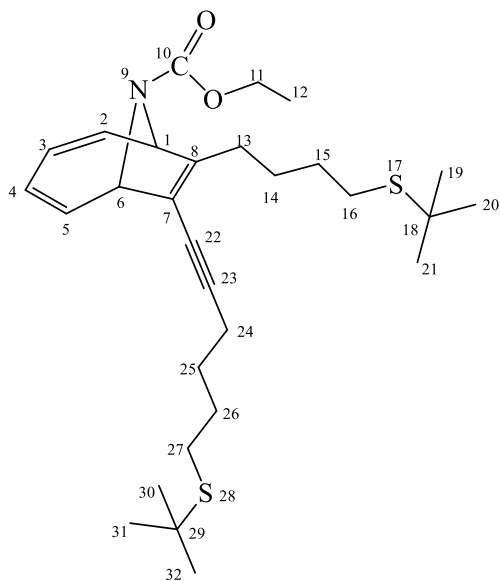
Этил **7-(4-гидроксибутил)-8-(6-гидроксигекс-1-ин-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62ас)**



$R_f = 0.55$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2:1). Выход %: 76. Найдено %: С, 70.04; Н, 8.08; N, 3.85. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4$. Вычислено: С, 70.17; Н, 8.13; N, 3.90.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.28-6.38 (м, 2H, 2C(5)H), 6.16-6.27 (м, 2H, 2C(2)H), 5.82-5.92 (м, 4H, 2C(3,4)H), 4.90 (д, $J = 5.0$ Гц, 1H, C(1)H), 4.84 (д, $J = 5.0$ Гц, 1H, C(1)H), 4.81 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(6)H), 4.79 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(6)H), 3.97-4.12 (м, 4H, 2C(11)H₂), 3.59 (дд, $J = 12.3$ Гц, $J = 5.8$ Гц, 8H, 2C(18,22)H₂), 2.21-2.39 (м, 8H, 2C(15,19)H₂), 1.43-1.72 (м, 16H, 2C(16,17,20,21)H₂), 1.17 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H, 2C(12)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 153.5 (C(10)), 153.46 (C(10)), 142.0 (C(8)), 141.9 (C(8)), 138.9 (C(5)), 138.7 (C(5)), 137.9 (2C(2)), 125.0 (C(3)), 124.95 (C(3)), 124.2 (2C(4)), 114.0 (C(7)), 113.7 (C(7)), 94.9 (C(14)), 94.7 (C(14)), 73.1 (2C(13)), 62.7 (C(6)), 62.5 (C(6)), (62.0 (2C), 61.9 (2C), 61.89 (2C) (2C(1,18,22))), 61.2 (2C(11)), 32.0 (C(21)), 31.9 (C(21)), 31.7 (2C(17)), 25.8 (C(19)), 25.6 (C(19)), (24.9, 24.86 (2C), 24.8 (2C(16,20))), 19.3 (2C(15)), 14.6 (2C(12)). IR (liquid film): 3417, 3027, 2938, 2865, 1685, 1429, 1322, 1254, 1115, 1041. MS (EI, 70 eV) (%) = 359 [M]⁺ (15), 342 (54), 295 (22), 282 (39), 254 (29), 207 (75), 193 (38), 167 (48), 131 (30), 115 (29), 91 (36), 75 (100), 55 (22), 41 (22). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ [M + H]⁺ 360.2174, найдено 360.2173.

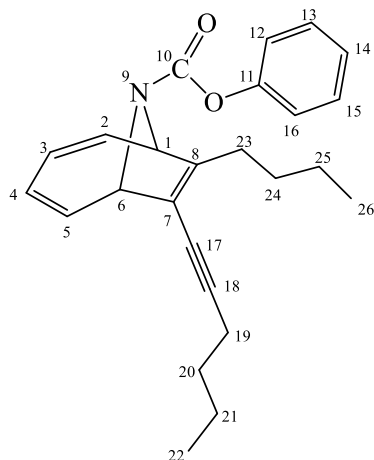
Этил 7-(4-(*tert*-бутилтио)бутил)-8-(6-(*tert*-бутилтио)гекс-1-ин-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62ad)



$R_f = 0.43$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 79. Найдено %: С, 68.98; Н, 8.93; N, 2.75. $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено: С, 69.14; Н, 9.00; N, 2.78.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.38 (дд, $J = 10.5$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 1H, C(5)H), 6.33 (дд, $J = 10.4$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(5)H), 6.26 (дд, $J = 10.4$ Гц, $J = 5.3$ Гц, 1H, C(2)H), 6.21 (дд, $J = 10.6$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(2)H), 5.84-5.95 (м, 4H, 2C(3,4)H), 4.94 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(1)H), 4.86 (дд, $J = 11.3$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 2H, C(1,6)H), 4.81 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(6)H), 4.00-4.14 (м, 4H, 2C(11)H₂), 2.49-2.58 (м, 8H, 2C(16,27)H₂), 2.35 (т, $J = 6.5$ Гц, 4H, 2C(24)H₂), 2.23-2.33 (м, 4H, 2C(13)H₂), 1.51-1.74 (м, 16H, 2C(14,15,25,26)H₂), 1.31 (с, 36H, 2C(19-21,30-32)H₃), 1.19 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H, 2C(12)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 153.4 (2C(10)), 141.8 (C(8)), 141.6 (C(8)), 139.0 (C(5)), 138.9 (C(5)), 138.0 (2C(2)), (125.0, 124.99, 124.2 (2C) (2C(3,4))), 114.1 (C(7)), 113.8 (C(7)), 94.7 (C(23)), 94.5 (C(23)), 73.1 (C(22)), 73.0 (C(22)), 62.7 (C(6)), 62.6 (C(6)), 61.8 (2C(1)), 61.1 (2C(11)), 41.9 (2C(18,29)), 31.0 (2C(19-21,30-32)), 29.4 (C(15)), 29.3 (C(15)), 29.0 (2C(26)), 28.1 (2C(16,27)), 27.9 (C(25)), 27.89 (C(25)), 27.7 (2C(14)), 25.8 (C(13)), 25.6 (C(13)), 19.2 (2C(24)), 14.6 (2C(12)). IR (liquid film): 3026, 2940, 2861, 1709, 1422, 1364, 1318, 1166, 1110, 1041. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 504.2969, найдено 504.2965.

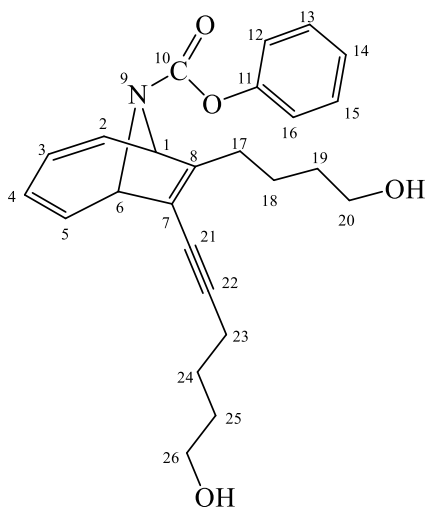
Фенил 7-бутил-8-(гекс-1-ин-1-ил)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62ba)



$R_f = 0.46$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 89. Найдено %: С, 79.78; Н, 7.70; N, 3.69. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено: С, 79.96; Н, 7.78; N, 3.73.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35 (т, $J = 7.7$ Гц, 4H, 2C(13,15)H), 7.19 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, 2C(14)H), 7.10 (д, $J = 7.5$ Гц, 4H, 2C(12,16)H), 6.44-6.52 (м, 2H, 2C(5)H), 6.31-6.40 (м, 2H, 2C(2)H), 5.99-6.07 (м, 4H, 2C(3,4)H), 5.13 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(1)H), 5.09 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(1)H), 5.06 (д, $J = 5.1$ Гц, 1H, C(6)H), 4.99 (д, $J = 5.0$ Гц, 1H, C(6)H), 2.32-2.44 (м, 8H, 2C(19,24)H₂), 1.32-1.62 (м, 16H, 2C(20,21,23,25)H₂), 0.98 (т, $J = 7.0$ Гц, 12H, 2C(22,26)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.5 (C(10)), 151.4 (C(10)), 151.2 (2C(11)), 142.2 (2C(8)), 138.8 (C(5)), 138.78 (C(5)), 137.9 (C(2)), 137.8 (C(2)), 129.2 (2C(13,15)), 125.2 (2C(14)), 125.15 (C(3)), 125.1 (C(3)), 124.4 (C(4)), 124.2 (C(4)), 121.7 (2C(12,16)), 113.9 (C(7)), 113.7 (C(7)), 95.4 (C(18)), 95.2 (C(18)), 72.7 (2C(17)), 63.2 (C(6)), 63.1 (C(6)), 62.6 (C(1)), 62.4 (C(1)), 31.0 (C(20)), 30.9 (C(20)), 30.8 (2C(23)), 26.0 (C(24)), 25.8 (C(24)), 22.5 (C(25)), 22.4 (C(25)), 21.9 (2C(21)), 19.3 (2C(19)), 13.8 (2C(26)), 13.6 (2C(22)). IR (liquid film): 3030, 2928, 2863, 1701, 1421, 1320, 1228, 1112, 1040. MS (EI, 70 eV) (%) = 375 [M]⁺ (100), 318 (68), 282 (23), 227 (45), 196 (34), 182 (29), 167 (29), 141 (37), 115 (32), 77 (68), 57 (43), 41 (72). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ [M + H]⁺ 376.2276, найдено 376.2273.

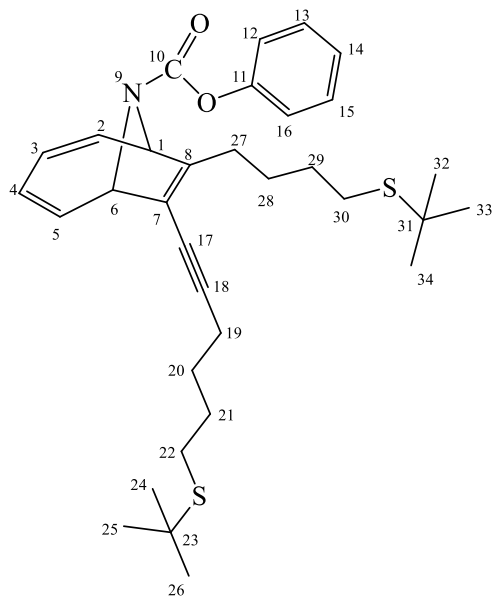
Фенил 7-(4-гидроксибутил)-8-(6-гидроксигекс-1-ин-1-ил)-9-азабцикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62bc)



$R_f = 0.58$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2:1). Выход %: 74. Найдено %: С, 73.58; Н, 7.11; N, 3.40. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_4$. Вычислено: С, 73.69; Н, 7.17; N, 3.44.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.33 (т, $J = 7.7$ Гц, 4H, 2C(13,15)H), 7.16-7.20 (м, 2H, 2C(14)H), 7.06 (д, $J = 7.6$ Гц, 4H, 2C(12,16)H), 6.40-6.49 (м, 2H, 2C(2)H), 6.28-6.37 (м, 2H, 2C(5)H), 5.97-6.06 (м, 4H, 2C(3,4)H), 5.11 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(6)H), 5.06 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(6)H), 5.02 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(1)H), 4.95 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(1)H), 3.61-3.69 (м, 8H, 2C(20,26)H₂), 2.41 (т, $J = 6.6$ Гц, 4H, 2C(23)H₂), 2.32-2.39 (м, 4H, 2C(19)H₂), 1.52-1.77 (м, 16H, 2C(17,18,24,25)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.5 (C(10)), 151.47 (C(10)), 151.1 (2C(11)), 141.9 (2C(8)), 138.7 (C(2)), 138.6 (C(2)), 137.7 (C(5)), 137.6 (C(5)), 129.2 (2C(13,15)), 125.3 (C(4), 2C(14)), 125.2 (C(4)), 124.5 (C(3)), 124.3 (C(3)), 121.6 (2C(12,16)), 114.0 (C(7)), 113.9 (C(7)), 95.2 (C(22)), 95.0 (C(22)), 73.1 (2C(21)), 63.1 (C(6)), 63.0 (C(1)), 62.6 (C(6)), 62.3 (C(1)), 62.2 (2C(20)), 62.1 (2C(26)), 32.0 (C(25)), 31.97 (C(25)), 31.8 (2C(17)), 25.9 (C(19)), 25.7 (C(19)), 25.0 (C(18)), 24.9 (C(18), 2C(24)), 19.4 (2C(23)). IR (liquid film): 3415, 3028, 2940, 2865, 1684, 1427, 1321, 1254, 1116, 1040. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 408.2174, найдено 408.2172.

Фенил 7-(4-(*tert*-бутилтио)бутил)-8-(6-(*tert*-бутилтио)гекс-1-ин-1-ил)-9-азабцикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен-9-карбоксилат (62bd)



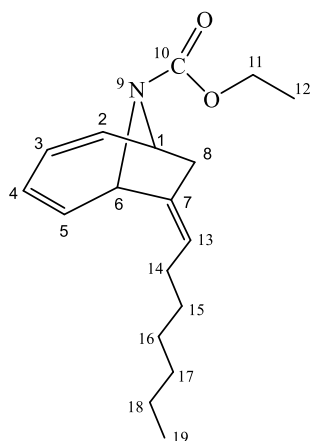
$R_f = 0.49$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 80. Найдено %: С, 71.67; Н, 8.14; N, 2.51. $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено: С, 71.82; Н, 8.22; N, 2.54.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.33 (т, $J = 7.9$ Гц, 4H, 2C(13,15)H), 7.18 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, 2C(14)H), 7.07 (д, $J = 8.4$ Гц, 4H, 2C(12,16)H), 6.40-6.49 (м, 2H, 2C(2)H), 6.28-6.38 (м, 2H, 2C(5)H), 5.96-6.08 (м, 4H, 2C(3,4)H), 5.12 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(6)H), 5.04 (дд, $J = 11.4$ Гц, $J = 5.3$ Гц, 2H, C(1,6)H), 4.95 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H, C(1)H), 2.57 (т, $J = 6.9$ Гц, 8H, 2C(22,30)H₂), 2.29-2.42 (м, 8H, 2C(19,27)H₂), 1.56-1.77 (м, 16H, 2C(20,21,28,29)H₂), 1.34 (с, 36H, 2C(24-26,32-34)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 151.4 (2C(10)), 151.2 (2C(11)), 141.7 (C(7)), 141.6 (C(7)), 138.8 (C(2)), 138.7 (C(2)), 137.8 (C(5)), 137.7 (C(5)), 129.2 (2C(13,15)), (125.3, 125.2 (2C), 125.18 (2C(4), 2C(14)), 124.5 (C(3)), 124.3 (C(3)), 121.6 (2C(12,16)), 114.0 (C(8)), 113.9 (C(8)), 95.0 (C(18)), 94.8 (C(18)), 72.9 (2C(17)), 63.2 (C(1)), 63.1 (C(6)), 62.5 (C(6)), 62.2 (C(1)), 41.9 (2C(23,31)) 31.0 (2C(24-26,32-34)), 29.4 (C(29)), 29.35 (C(29)), 29.0 (2C(21)), 28.1 (2C(30)), 28.07 (C(20)), 28.06 (C(20)), 28.0 (C(22)), 27.9 (C(22)), 27.8 (2C(28)), 25.8 (C(27)), 25.7 (C(27)), 19.3 (2C(19)). IR (liquid film): 3028, 2924, 2857, 1734, 1458, 1384, 1318, 1181, 1074, 1026. HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}_2$ [M + H]⁺ 552.2969, найдено 552.2965.

3.19 Циклоприсоединение 1,2-диенов к *N*-карбэтокси(фенокси)азепинам

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})$ и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **63a-c,e** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **63d**). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль *N*-карбэтоксиазепина (*N*-карбфеноксиазепина), 1.3 ммоль 1,2-диена, 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **63a-c,e** ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **63d**) и 0.2 ммоль ZnI_2 . После нагревания при 60 °С в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 15:1 → 10:1 → 5:1 в качестве элюента для **64aa-ac,ae-bc,be**, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 15:1 → 10:1 → 5:1 → 2:1 для **64ad,bd**) [214].

Этил 7-[(*E*)гептилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (**64aa**)

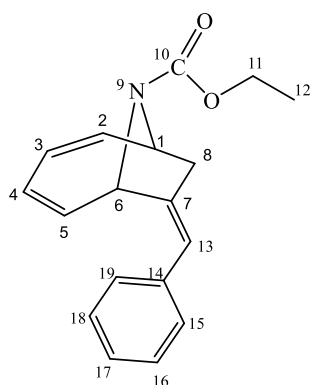


$R_f = 0.41$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 95. Найдено %: С, 74.59; Н, 9.36; N, 4.76. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено: С, 74.70; Н, 9.40; N, 4.84.

Существует в виде двух *N*-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 5.99-6.21 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.59-5.71 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.17 (д, 2C(13)H, $J = 7.1$ Гц, 2H), 5.02 (д, C(6)H, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.96 (д, C(6)H, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.61 (т, C(1)H, $J = 6.5$ Гц, 1H), 4.54 (д, C(1)H, $J = 6.6$ Гц, 1H), 4.11 (дд, 2C(11)H₂, $J = 12.2$ Гц, $J = 5.5$ Гц, 4H), 2.63-2.82 (м, 2C(8)H₂, 4H), 1.92 (дд, C(14)H₂, $J = 13.4$ Гц, $J = 6.5$ Гц, 2H), 1.17-1.35 (м, 2C(12)H₃, C(14)H₂, 2C(15-18)H₂, 24H), 0.86 (т, 2C(19)H₃, $J =$

6.7 Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (C(10)), 154.4 (C(10)), 146.3 (C(7)), 145.3 (C(7)), 138.1 (C(5)), 137.9 (C(5)), 137.6 (C(2)), 137.5 (C(2)), 123.7 (C(4)), 123.6 (C(4)), 123.5 (C(3)), 123.45 (C(3)), 122.0 (C(13)), 121.8 (C(13)), 61.0 (2C(11)), 60.6 (2C(6)), 56.7 (C(1)), 56.69 (C(1)), 42.4 (C(8)), 41.6 (C(8)), 31.7 (2C(17)), 29.3 (C(15)), 29.2 (C(15)), 29.1 (2C(16)), 28.8 (2C(14)), 22.6 (2C(18)), 14.7 (2C(12)), 14.0 (2C(19)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3026, 2955, 2854, 1699, 1465, 1334, 1243, 1110, 1033. MS (EI, 70 eV) (%) = 289 $[\text{M}]^+$ (47), 260 (50), 216 (36), 204 (100), 176 (14), 117 (31), 91 (51), 65 (10), 41 (16). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 290.2119, найдено 290.2118.

Этил 7-[(E)-фенилметилен]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64ab)

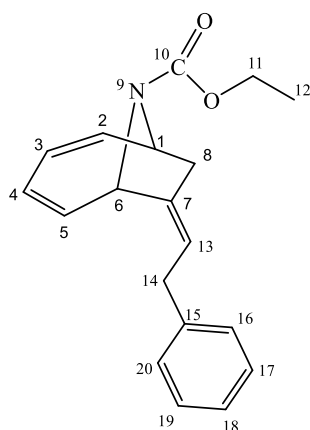


$R_f = 0.45$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 88. Найдено %: C, 76.74; H, 6.76; N, 4.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 76.84; H, 6.81; N, 4.98.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.35 (т, 2C(15,19)H, $J = 7.7$ Гц, 4H), 7.20-7.29 (м, 2C(16-18)H, 6H), 6.21-6.33 (м, 2C(5,13)H, 4H), 6.17 (дд, C(2)H, $J = 11.3$ Гц, $J = 5.8$ Гц, 1H), 6.11 (дд, C(2)H, $J = 11.0$ Гц, $J = 5.8$ Гц, 1H), 5.69-5.80 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.29 (д, C(6)H, $J = 6.1$ Гц, 1H), 5.21 (д, C(6)H, $J = 6.0$ Гц, 1H), 4.74 (т, C(1)H, $J = 6.3$ Гц, 1H), 4.67 (т, C(1)H, $J = 6.7$ Гц, 1H), 4.14-4.24 (м, 2C(11)H₂, 4H), 3.05-3.22 (м, 2C(8)H₂, 4H), 1.24-1.33 (м, 2C(12)H₃, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.4 (C(10)), 154.38 (C(10)), 148.3 (C(7)), 147.4 (C(7)), 137.7 (C(5)), 137.6 (C(5)), 137.5 (C(2)), 137.3 (C(2)), 137.2 (2C(14)), 128.4 (2C(15,19)), 128.1 (2C(16,18)), 126.7 (C(17)), 126.69 (C(17)), 124.3 (C(4)), 124.2 (C(4)), 124.0 (C(3)), 123.9 (C(3)), 121.7 (C(13)), 121.5 (C(13)), 62.2 (C(6)), 62.1 (C(6)), 61.2 (2C(11)), 57.2 (2C(1)), 44.1 (C(8)), 43.4 (C(8)),

14.8 (2C(12)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3024, 2981, 2930, 1604, 1468, 1331, 1245, 1110, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 281 $[\text{M}]^+$ (92), 252 (83), 236 (10), 208 (86), 192 (100), 178 (21), 165 (43), 130 (26), 115 (37), 103 (25), 91 (53), 77 (26), 65 (25), 41 (3). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 282.1493, найдено 282.1489.

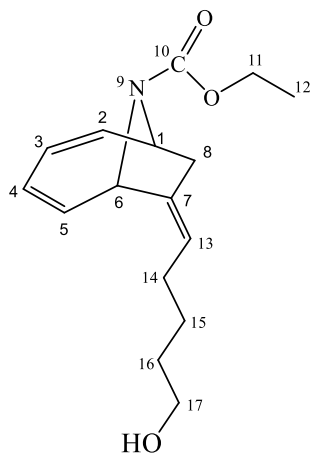
Этил 7-[(E)-2-фенилэтилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64ac)



$R_f = 0.44$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 85. Найдено %: C, 77.11; H, 7.09; N, 4.68. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.30 (т, 2C(16,20)H, $J = 7.3$ Гц, 4H), 7.21 (т, 2C(18)H, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.16 (д, 2C(17,19)H, $J = 7.5$ Гц, 4H), 6.08-6.26 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.70-5.79 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.38-5.47 (м, 2C(13)H, 2H), 5.14 (д, C(6)H, $J = 6.0$ Гц, 1H), 5.07 (д, C(6)H, $J = 5.9$ Гц, 1H), 4.69 (т, C(1)H, $J = 6.4$ Гц, 1H), 4.63 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.10-4.23 (м, 2C(11)H₂, 4H), 3.28-3.40 (м, 2C(14)H₂, 4H), 2.80-2.97 (м, 2C(8)H₂, 4H), 1.26 (т, 2C(12)H₃, $J = 7.1$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.6 (C(10)), 154.5 (C(10)), 147.5 (C(7)), 146.6 (C(7)), 140.2 (2C(15)), 137.9 (C(5)), 137.7 (C(5)), 137.6 (C(2)), 137.5 (C(2)), 128.5 (2C(16,20)), 128.2 (2C(17,19)), 126.1 (2C(18)), 123.9 (C(4)), 123.85 (C(4)), 123.8 (2C(3)), 120.3 (C(13)), 120.2 (C(13)), 61.2 (2C(11)), 60.6 (2C(6)), 56.8 (C(1)), 56.7 (C(1)), 42.6 (C(8)), 41.8 (C(8)), 35.4 (2C(14)), 14.7 (2C(12)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3026, 2980, 2931, 1604, 1467, 1336, 1245, 1112, 1029. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 295 $[\text{M}]^+$ (10), 266 (12), 204 (100), 132 (17), 115 (18), 91 (53), 65 (15), 41 (3). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 296.1650, найдено 296.1649.

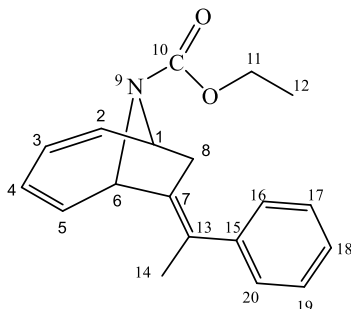
Этил 7-[(E)-5-гидроксипентилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64ad)



$R_f = 0.50$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2:1). Выход %: 76. Найдено %: C, 69.12; H, 8.32; N, 4.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено: C, 69.29; H, 8.36; N, 5.05.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.03-6.22 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.63-5.74 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.16-5.24 (м, 2C(13)H, 2H), 5.05 (д, C(6)H, $J = 5.8$ Гц, 1H), 4.98 (д, C(6)H, $J = 5.8$ Гц, 1H), 4.63 (т, C(1)H, $J = 6.7$ Гц, 1H), 4.57 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.09-4.17 (м, 2C(11)H₂, 4H), 3.63 (т, 2C(17)H₂, $J = 6.4$ Гц, 4H), 2.67-2.84 (м, 2C(8)H₂, 4H), 1.98 (дд, 2C(14)H₂, $J = 14.5$ Гц, $J = 7.2$ Гц, 4H), 1.51-1.59 (м, 2C(16)H₂, 4H), 1.42 (дт, 2C(15)H₂, $J = 15.0$ Гц, $J = 7.4$ Гц, 4H), 1.21-1.28 (м, 2C(12)H₃, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (C(10)), 154.4 (C(10)), 146.7 (C(7)), 145.8 (C(7)), 138.0 (C(5)), 137.8 (C(5)), 137.7 (C(2)), 137.5 (C(2)), 123.8 (C(4)), 123.7 (C(4)), 123.6 (C(3)), 123.57 (C(3)), 121.5 (C(13)), 121.4 (C(13)), 62.7 (2C(17)), 61.1 (2C(11)), 60.6 (2C(6)), 56.7 (2C(1)), 42.5 (C(8)), 41.6 (C(8)), 32.2 (2C(16)), 29.0 (2C(14)), 25.3 (2C(15)), 14.7 (2C(12)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3021, 2949, 2865, 1705, 1423, 1338, 1244, 1114, 1030. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 277 [M]⁺ (18), 260 (43), 216 (25), 204 (16), 188 (34), 130 (53), 91 (100), 77 (88), 65 (29), 55 (31), 41 (24). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺ 278.1756, найдено 278.1753.

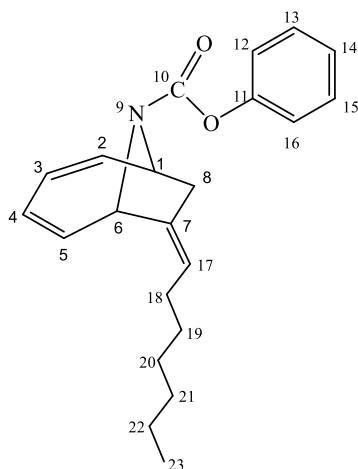
Этил 7-[(*E*)-1-фенилэтилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64ae)



$R_f = 0.41$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 78. Найдено %: С, 77.12; Н, 7.14; N, 4.68. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено: С, 77.26; Н, 7.17; N, 4.74.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.32 (т, 2C(16,20)H, $J = 7.6$ Гц, 4H), 7.14-7.29 (м, 2C(17-19)H, 6H), 6.38 (дд, C(5)H, $J = 10.7$ Гц, $J = 6.1$ Гц, 1H), 6.30 (дд, C(5)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 6.3$ Гц, 1H), 5.97-6.06 (м, 2C(2)H, 2H), 5.76 (тд, 2C(3,4)H, $J = 17.6$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 4H), 5.32 (д, C(6)H, $J = 5.9$ Гц, 1H), 5.23 (д, C(6)H, $J = 5.9$ Гц, 1H), 4.59 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.53 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.11-4.22 (м, 2C(11)H₂, 4H), 2.81-2.93 (м, C(8)H₂, 2H), 2.64 (дд, C(8)H₂, $J = 15.3$ Гц, $J = 5.8$ Гц, 2H), 2.02 (с, 2C(14)H₃, 6H), 1.29 (т, C(12)H₃, $J = 7.1$ Гц, 3H), 1.24 (т, C(12)H₃, $J = 7.1$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (2C(10)), 143.0 (C(7)), 142.9 (C(7)), 142.0 (2C(13)), 141.0 (2C(15)), 137.1 (C(2)), 137.0 (C(2)), 135.9 (C(5)), 135.7 (C(5)), 128.2 (2C(16,20)), 127.5 (2C(17,19)), 126.6 (C(18)), 126.5 (C(18)), 124.2 (C(4)), 124.1 (C(4)), 123.7 (C(3)), 123.5 (C(3)), 61.2 (2C(11)), 59.6 (C(6)), 59.5 (C(6)), 57.4 (2C(1)), 45.3 (C(8)), 44.6 (C(8)), 23.0 (2C(14)), 14.8 (C(12)), 14.7 (C(12)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3025, 2978, 2930, 1699, 1429, 1336, 1246, 1115, 1031. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 295 $[\text{M}]^+$ (85), 266 (100), 222 (85), 206 (98), 191 (53), 165 (48), 152 (52), 128 (32), 115 (44), 103 (33), 91 (67), 80 (67), 65 (27), 41 (4). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 296.1650, найдено 296.1645.

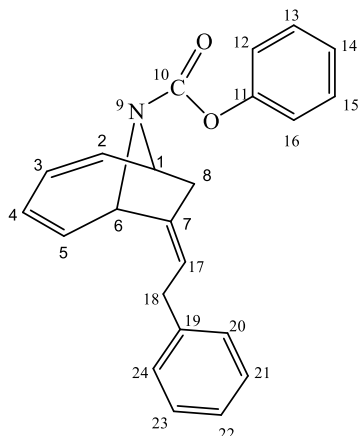
Фенил 7-[(E)гептилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64ba)



$R_f = 0.48$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 92. Найдено %: C, 78.11; H, 8.01; N, 4.07. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 78.30; H, 8.06; N, 4.15.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.33-7.39 (м, 2C(12,16)H, 4H), 7.20 (дд, 2C(14)H, $J = 7.7$ Гц, $J = 6.7$ Гц, 2H), 7.14 (дд, 2C(13,15)H, $J = 7.7$ Гц, $J = 4.2$ Гц, 4H), 6.14-6.29 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.75-5.85 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.28 (т, 2C(17)H, $J = 7.1$ Гц, 2H), 5.23 (д, C(6)H, $J = 6.1$ Гц, 1H), 5.15 (д, C(6)H, $J = 6.1$ Гц, 1H), 4.82 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.73 (т, C(1)H, $J = 6.6$ Гц, 1H), 2.77-2.98 (м, 2C(8)H₂, 4H), 1.97-2.04 (м, 2C(18)H₂, 4H), 1.24-1.44 (м, 2C(19-22)H₂, 16H), 0.93 (т, 2C(23)H₃, $J = 6.8$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 152.6 (C(10)), 152.5 (C(10)), 151.4 (2C(11)), 145.9 (C(7)), 145.0 (C(7)), 137.8 (C(5)), 137.76 (C(5)), 137.34 (C(2)), 137.3 (C(2)), 129.2 (2C(12,16)), 125.2 (2C(14)), 124.0 (C(4)), 123.8 (C(4)), 123.79 (C(3)), 123.6 (C(3)), 122.4 (C(17)), 122.3 (C(17)), 121.7 (2C(13,15)), 61.2 (C(6)), 61.1 (C(6)), 57.5 (C(1)), 57.2 (C(1)), 42.5 (C(8)), 41.8 (C(8)), 31.7 (2C(21)), 29.3 (2C(19)), 29.1 (2C(20)), 28.9 (2C(18)), 22.7 (2C(22)), 14.1 (2C(23)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3030, 2924, 2854, 1732, 1495, 1395, 1180, 1075, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 337 $[\text{M}]^+$ (54), 252 (85), 200 (20), 160 (13), 130 (40), 117 (79), 91 (100), 77 (69), 55 (35), 41 (48). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 338.2119, найдено 338.2118.

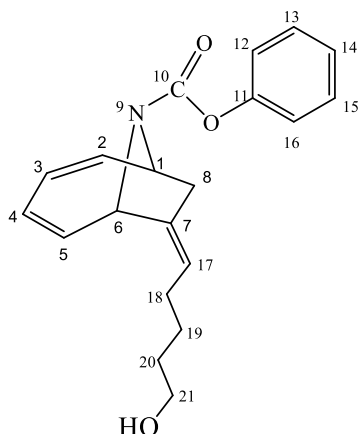
Фенил 7-[(*E*)-2-фенилэтилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64bc)



$R_f = 0.44$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 83. Найдено %: C, 80.34; H, 6.10; N, 4.01. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 80.44; H, 6.16; N, 4.08.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.31-7.48 (м, 2C(12,16,20,24)H, 8H), 7.13-7.29 (м, 2C(13-15,21-23)H, 12H), 6.18-6.34 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.81-5.93 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.51 (с, 2C(17)H, 2H), 5.32 (д, C(6)H, $J = 5.6$ Гц, 1H), 5.24 (д, C(6)H, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.87 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.79 (т, C(1)H, $J = 6.4$ Гц, 1H), 3.34-3.45 (м, 2C(18)H₂, 4H), 2.90-3.10 (м, 2C(8)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 152.6 (C(10)), 152.5 (C(10)), 151.4 (2C(11)), 147.1 (C(7)), 146.3 (C(7)), 140.2 (2C(19)), 137.6 (2C(5)), 137.3 (2C(2)), 129.2 (2C(12,16)), 128.6 (2C(20,24)), 128.3 (2C(21,23)), 126.2 (2C(22)), 125.3 (2C(14)), 124.2 (C(4)), 124.1 (C(4)), 123.94 (C(3)), 123.9 (C(3)), 121.8 (2C(13,15)), 120.7 (C(17)), 120.6 (C(17)), 61.2 (C(6)), 61.0 (C(6)), 57.5 (C(1)), 57.2 (C(1)), 42.7 (C(8)), 42.0 (C(8)), 35.5 (C(18)), 35.45 (C(18)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3027, 2921, 2851, 1725, 1494, 1403, 1204, 1071, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 343 [$\text{M}]^+$ (9), 252 (100), 207 (6), 165 (7), 129 (19), 91 (92), 77 (26), 65 (18), 51 (8), 41 (2). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}]^+$ 344.1650, найдено 344.1646.

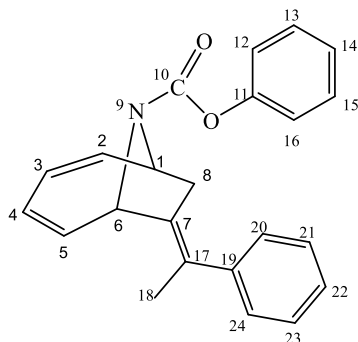
Фенил 7-[(E)-5-гидроксипентилен]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64bd)



$R_f = 0.51$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2:1). Выход %: 80. Найдено %: C, 73.66; H, 7.07; N, 4.21. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено: C, 73.82; H, 7.12; N, 4.30.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.34 (т, 2C(12,16)H, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.18 (т, 2C(14)H, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.11 (дд, 2C(13,15)H, $J = 7.9$ Гц, $J = 4.0$ Гц, 4H), 6.10-6.29 (м, 2C(2,5)H, 4H), 5.72-5.85 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.26 (т, 2C(17)H, $J = 7.0$ Гц, 2H), 5.21 (д, C(6)H, $J = 6.1$ Гц, 1H), 5.12 (д, C(6)H, $J = 6.1$ Гц, 1H), 4.80 (т, C(1)H, $J = 6.8$ Гц, 1H), 4.70 (т, C(1)H, $J = 6.8$ Гц, 1H), 3.60 (т, 2C(21)H₂, $J = 6.5$ Гц, 4H), 2.74-2.97 (м, 2C(8)H₂, 4H), 2.01 (д, 2C(18)H₂, $J = 6.7$ Гц, 4H), 1.50-1.60 (м, 2C(20)H₂, 4H), 1.38-1.49 (м, 2C(19)H₂, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 152.6 (C(10)), 152.5 (C(10)), 151.3 (2C(11)), 146.2 (C(7)), 145.3 (C(7)), 137.7 (C(5)), 137.6 (C(5)), 137.3 (C(2)), 137.2 (C(2)), 129.2 (2C(12,16)), 125.2 (2C(14)), 124.0 (C(4)), 123.9 (C(4)), 123.8 (C(3)), 123.7 (C(3)), 122.0 (C(17)), 121.9 (C(17)), 121.7 (2C(13,15)), 62.6 (2C(21)), 61.2 (C(6)), 61.0 (C(6)), 57.4 (C(1)), 57.2 (C(1)), 42.5 (C(8)), 41.8 (C(8)), 32.2 (2C(20)), 29.1 (2C(18)), 25.3 (2C(19)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3022, 2935, 2861, 1717, 1494, 1408, 1206, 1071, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 325 $[\text{M}]^+$ (18), 281 (8), 252 (49), 204 (13), 188 (29), 129 (62), 117 (52), 91 (100), 77 (85), 65 (32), 55 (29), 41 (36). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 326.1756, найдено 326.1755.

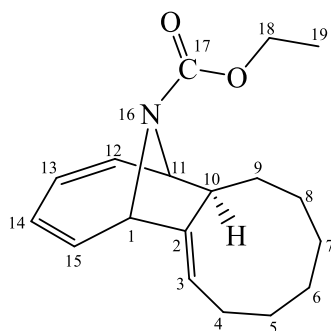
Фенил 7-[(*E*)-1-фенилэтилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (64be)



$R_f = 0.49$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 77. Найдено %: С, 80.32; Н, 6.12; N, 3.97. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: С, 80.44; Н, 6.16; N, 4.08.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.40 (дд, 2C(12,16,20,24)H, $J = 16.6$ Гц, $J = 8.3$ Гц, 8H), 7.13-7.32 (м, 2C(13-15,21-23)H, 12H), 6.40-6.51 (м, 2C(5)H, 2H), 6.07-6.17 (м, 2C(2)H, 2H), 5.81-5.97 (м, 2C(3,4)H, 4H), 5.50 (д, C(6)H, $J = 5.7$ Гц, 1H), 5.43 (д, C(6)H, $J = 5.8$ Гц, 1H), 4.79 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.70 (т, C(1)H, $J = 7.0$ Гц, 1H), 2.93-3.08 (м, C(8)H₂, 2H), 2.72-2.81 (м, C(8)H₂, 2H), 2.09 (с, 2C(18)H₃, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 152.6 (C(10)), 152.5 (C(10)), 151.4 (2C(11)), 142.9 (C(7)), 142.8 (C(7)), 141.5 (2C(17)), 140.7 (2C(19)), 136.9 (C(2)), 136.8 (C(2)), 135.63 (C(5)), 135.61 (C(5)), 129.3 (C(12,16)), 129.2 (C(12,16)), 128.33 (C(20,24)), 128.31 (C(20,24)), 127.5 (2C(21,23)), 126.7 (C(22)), 126.69 (C(22)), 125.3 (C(14)), 125.2 (C(14)), 124.5 (C(4)), 124.3 (C(4)), 123.9 (C(3)), 123.7 (C(3)), 121.8 (C(13,15)), 121.76 (C(13,15)), 60.2 (C(6)), 60.0 (C(6)), 58.1 (C(1)), 57.9 (C(1)), 45.4 (C(8)), 44.8 (C(8)), 23.1 (2C(18)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3028, 2918, 2856, 1737, 1494, 1393, 1206, 1073, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 343 $[\text{M}]^+$ (81), 250 (39), 206 (57), 179 (45), 165 (37), 129 (42), 115 (46), 105 (32), 91 (72), 77 (100), 65 (48), 51 (30), 41 (6). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 344.1650, найдено 344.1647.

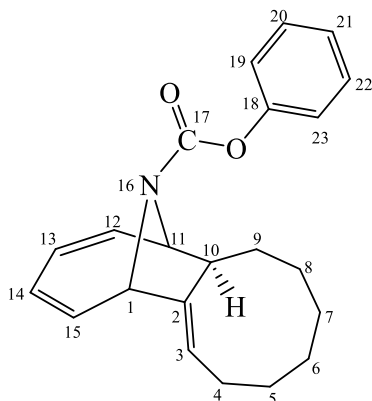
Этил 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен-16-карбоксилат (65a)



$R_f = 0.48$, желтоватая маслянистая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 78. Найдено %: C, 75.03; H, 8.74; N, 4.78. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$. Вычислено: C, 75.22; H, 8.77; N, 4.87.

Существует в виде двух N-(CO)OEt ротамеров. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.36 (дд, C(15)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 6.5$ Гц, 1H), 6.27 (дд, C(15)H, $J = 10.4$ Гц, $J = 6.4$ Гц, 1H), 6.04 (ддд, 2C(12)H, $J = 21.8$ Гц, $J = 11.4$ Гц, $J = 5.4$ Гц, 2H), 5.63-5.74 (м, 2C(13,14)H, 4H), 5.21-5.30 (м, 2C(3)H, 2H), 5.19 (д, C(1)H, $J = 6.3$ Гц, 1H), 5.11 (д, C(1)H, $J = 6.3$ Гц, 1H), 4.27 (д, C(11)H, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.09-4.22 (м, C(11)H, 2C(18)H₂, 5H), 2.98 (д, 2C(10)H, $J = 6.2$ Гц, 2H), 2.07-2.28 (м, 2C(4)H₂, 4H), 1.71-1.90 (м, C(7,9)H₂, 4H), 1.30-1.59 (м, 2C(5,6,8)H₂, C(7,9)H₂, 16H), 1.19-1.30 (м, 2C(19)H₃, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 155.0 (C(17)), 154.9 (C(17)), 150.7 (C(2)), 149.7 (C(2)), 138.9 (C(15)), 138.89 (C(15)), 136.4 (C(12)), 136.2 (C(12)), 123.9 (C(3)), 123.85 (C(3)), 123.7 (C(13), 2C(14)), 123.5 (C(13)), 66.7 (C(11)), 66.6 (C(11)), 61.0 (2C(18)), 59.3 (2C(1)), 58.3 (C(10)), 57.6 (C(10)), 33.2 (C(9)), 33.15 (C(9)), 29.0 (2C(4)), 28.4 (C(5)), 28.3 (C(5)), 26.9 (C(6)), 26.8 (C(6)), 26.6 (C(7)), 26.59 (C(7)), 22.1 (C(8)), 22.06 (C(8)), 14.7 (C(19)), 14.67 (C(19)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3021, 2925, 2854, 1704, 1428, 1335, 1245, 1114, 1044. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 287 $[\text{M}]^+$ (24), 258 (26), 242 (7), 214 (30), 204 (8), 170 (8), 165 (34), 152 (100), 130 (26), 117 (24), 91 (34), 80 (39), 65 (15), 55 (10), 41 (14). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 288.1963, найдено 288.1960.

Фенил 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен-16-карбоксилат (65b)



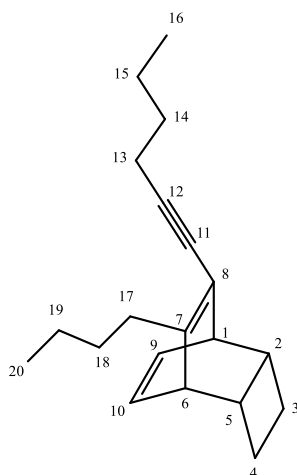
$R_f = 0.46$, белые игольчатые кристаллы, т.пл. = 105-106 °С, (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5:1). Выход %: 75. Найдено %: С, 78.63; Н, 7.43; N, 4.12. C₂₂H₂₅NO₂. Вычислено: С, 78.77; Н, 7.51; N, 4.18.

Существует в виде двух N-(CO)OPh ротамеров. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.33-7.40 (м, 2C(19,23)H, 4H), 7.11-7.23 (м, 2C(20,21,22)H, 6H), 6.37-6.46 (м, 2C(15)H, 2H), 6.07-6.17 (м, 2C(12)H, 2H), 5.74-5.86 (м, 2C(13,14)H, 4H), 5.25-5.38 (м, 2C(1,3)H, 4H), 4.44 (д, C(11)H, *J* = 5.4 Гц, 1H), 4.35 (д, C(11)H, *J* = 5.4 Гц, 1H), 3.09 (т, 2C(10)H, *J* = 10.8 Гц, 2H), 2.16-2.32 (м, 2C(4)H₂, 4H), 1.81-1.96 (м, C(7,9)H₂, 4H), 1.36-1.66 (м, 2C(5,6,8)H₂, C(7,9)H₂, 16H). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 153.0 (C(17)), 152.97 (C(17)), 151.5 (C(18)), 151.4 (C(18)), 150.2 (C(2)), 149.3 (C(2)), 138.7 (C(15)), 138.6 (C(15)), 136.1 (C(12)), 135.9 (C(12)), 129.2 (2C(19,23)), 125.1 (2C(21)), 124.3 (C(3)), 124.2 (C(3)), 124.1 (C(14)), 124.0 (C(14)), 123.99 (C(13)), 123.7 (C(13)), 121.73 (C(20,22)), 121.7 (C(20,22)), 67.5 (C(11)), 67.0 (C(11)), 60.0 (C(1)), 59.7 (C(1)), 58.4 (C(10)), 57.7 (C(10)), 33.3 (C(9)), 33.2 (C(9)), 29.0 (2C(4)), 28.3 (2C(5)), 26.9 (C(6)), 26.8 (C(6)), 26.7 (C(7)), 26.6 (C(7)), 22.2 (C(8)), 22.1 (C(8)). ИК спектр, ν/см⁻¹: 3031, 2923, 2853, 1716, 1404, 1340, 1206, 1162, 1025. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 335 [M]⁺ (27), 242 (65), 200 (100), 171 (12), 129 (38), 117 (69), 91 (88), 77 (87), 65 (43), 55 (43), 41 (49). HRMS (ESI-TOF): вычислено для C₂₂H₂₅NO₂ [M + H]⁺ 336.1963, найдено 336.1961.

3.20 Циклоприсоединение 1,3-диенов к 1,3,5-циклооктатриену

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **68a-d,g-j** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **68e,f**). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль ЦОТ, 1 ммоль диена, 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **68a-d,g-j** (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **68e,f**) и 0.2 ммоль ZnI_2 . После нагревания при 60 °С в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 , элюент (100% петролейный эфир – **68a-d, g-j, 70a,b**; петролейный эфир : этилацетат (1:1) – **68e,f**) [217].

экзо-7-Бутил-8-(1-гексинил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен (**68a**)

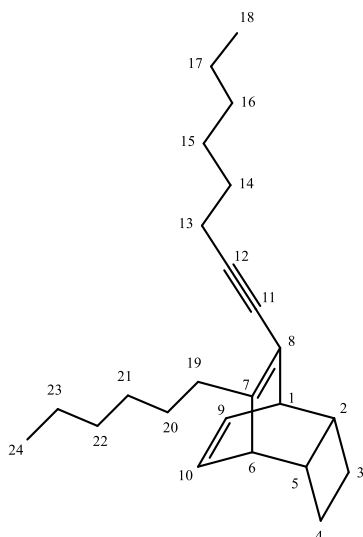


$R_f = 0.58$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 89.33; Н, 10.42. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$.
Вычислено %: С, 89.49; Н, 10.51.
Выход %: 72

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.90 (т, 3H, C(16) H_3 , $J = 7$ Гц); 0.93 (т, 3H, C(20) H_3 , $J = 7$ Гц); 1.15-1.19 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.25-1.30 (м, 2H, C(19) H_2); 1.36-1.48 (м, 4H, C(14,15) H_2); 1.50-1.55 (м, 2H, C(18) H_2); 1.81-1.89 (м, 2H, C(3,4) H_2); 2.19-2.27 (м, 2H, C(5)H, C(17) H_2); 2.31 (т, 1H, C(17)H, $J = 7.5$ Гц); 2.37 (т, 3H, C(13)H, $J = 7$ Гц); 3.41-3.44 (м, 1H, C(6)H); 3.49-3.51 (м, 1H, C(1)H); 6.39 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.5$ Гц); 6.47 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 13.6 (C(16)); 14.0 (C(20)); 19.4 (C(13)); 20.1 (C(4)); 20.2 (C(3)); 21.9 (C(15)); 22.3 (C(19)); 30.0 (C(14)); 31.2 (C(18)); 32.1 (C(17)); 37.7 (C(5)); 38.0 (C(2)); 45.3 (C(1)); 47.1 (C(6)); 78.4 (C(11)); 93.9 (C(12)); 121.4 (C(8)); 132.8 (C(10)); 133.8 (C(9)); 151.3

(C(7)); м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3052, 2952, 2860, 2171, 1713, 1621, 1462, 1378, 1240 см^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 268 $[\text{M}]^+(1)$, 214 (29), 191 (1), 171 (19), 143 (27), 129 (100), 115 (33), 91 (15), 77 (12), 55 (12), 41 (17).

экзо-7-Гексил-8-(1-октинил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен (68b)



$R_f = 0.55$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

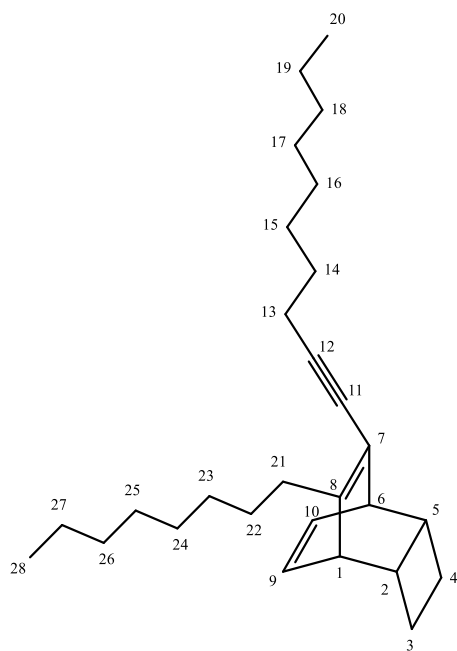
Найдено %: 88.67; Н, 11.13. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}$.

Вычислено %: С, 88.82; Н, 11.18.

Выход %:80

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.90 (т, 3H, C(18) H_3 , $J = 6.5$ Гц); 0.91 (т, 3H, C(24) H_3 , $J = 6.5$ Гц); 1.15-1.18 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.28-1.33 (м, 12H, C(15-17, 21-23) H_2); 1.37-1.45 (м, 2H, C(20) H_2); 1.50-1.56 (м, 2H, C(14) H_2); 1.81-1.87 (м, 2H, C(3,4) H_2); 2.20-2.27 (м, 2H, C(5) H , C(19) H_2); 2.30 (т, 1H, C(19) H_2 , $J = 7.5$ Гц); 2.35 (т, 3H, C(13) H_2 , C(2) H_2 , $J = 7$ Гц); 3.40-3.43 (м, 1H, C(6) H); 3.47-3.50 (м, 1H, C(1) H); 6.38 (т, 1H, C(10) H), $J = 6.3$ Гц); 6.46 (т, 1H, C(9) H , $J = 6.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.0 (C(18)); 14.1 (C(24)); 19.7 (C(13)); 20.15 (C(3)); 20.2 (C(4)); 22.6 (C(17)); 22.61 (C(23)); 27.8 (C(14)); 28.6 (C(20)); 28.9 (C(15)); 29.1 (C(21)); 31.4 (C(16)); 31.7 (C(22)); 32.4 (C(19)); 37.7 (C(2)); 38.0 (C(5)); 45.3 (C(6)); 47.1 (C(1)); 78.5 (C(11)); 93.9 (C(12)); 121.4 (C(8)); 132.8 (C(10)); 133.8 (C(9)); 151.3 (C(7)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3052, 2956, 2857, 2172, 1711, 1621, 1466, 1378, 1244 см^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 324 $[\text{M}]^+(2)$, 322 (80), 237 (27), 181 (27), 167 (72), 115 (4), 85 (8), 57 (9), 43 (100).

экзо-7-(1-Децинил)-8-октилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен (68с)



$R_f = 0.60$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

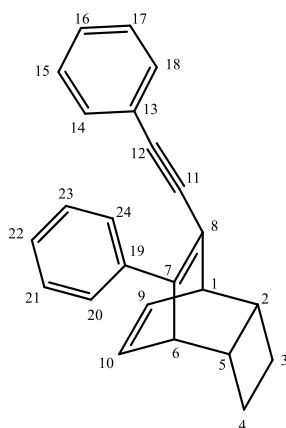
Найдено %: С, 88.19; Н, 11.57. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}$.

Вычислено %: С, 88.35; Н, 11.65.

Выход %: 82

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.90 (т, 6H, C(20,28) H_3 , $J = 7$ Гц); 1.15-1.18 (м, 2H, C(3) H_2); 1.19-1.37 (м, 20H, C(15-19,23-27) H_2); 1.39-1.43 (м, 2H, C(22) H_2); 1.49-1.56 (м, 2H, C(14) H_2); 1.83-1.87 (м, 2H, C(4) H_2); 2.19-2.27 (м, 2H, C(5)H, C(21) H_2); 2.28-2.33 (м, 1H, C(21) H_2); 2.36 (т, 3H, C(2)H, C(13) H_2 , $J = 7$ Гц); 3.41-3.43 (м, 1H, C(1)H); 3.48-3.51 (м, 1H, C(6)H); 6.39 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.2$ Гц); 6.47 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.2$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 14.1 (C(20,28)); 19.7 (C(13)); 20.15 (C(3)); 20.2 (C(4)); 22.67 (C(27)); 22.7 (C(19)); 27.8 (C(14)); 28.9 (C(22)); 29.1 (C(17)); 29.2 (C(25)); 29.25 (C(16,24)); 29.3 (C(15)); 29.5 (C(23)); 31.87 (C(18)); 31.9 (C(26)); 32.4 (C(21)); 37.7 (C(5)); 38.0 (C(2)); 45.3 (C(1)); 47.1 (C(6)); 78.5 (C(11)); 93.9 (C(12)); 121.4 (C(8)); 132.8 (C(9)); 133.8 (C(10)); 151.3 (C(7)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3050, 2926, 2854, 1705, 1619, 1465, 1378, 1243 cm^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 380 $[\text{M}]^+$ (< 1), 326 (20), 229 (19), 143 (34), 129 (100), 117 (71), 71 (29), 57 (49), 43 (60).

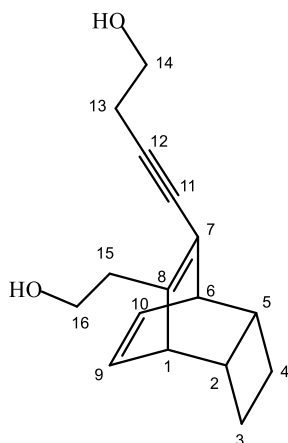
экзо-7-Фенил-8-(2-фенилэтинил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен (68d)



$R_f = 0.63$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 93.29; Н, 6.49. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$.
Вычислено %: С, 93.46; Н, 6.54.
Выход %: 85

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.28-1.43 (м, 2H, C(3,4)H); 1.96-2.04 (м, 2H, C(3,4)H); 2.52-2.57 (м, 1H, C(2)H); 2.60-2.65 (м, 1H, C(5)H); 3.88-3.91 (м, 1H, C(6)H); 4.10-4.12 (м, 1H, C(1)H); 6.61 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.3$ Гц); 6.68 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.3$ Гц); 7.28-7.35 (м, C(14-18)H, 5H); 7.40-7.44 (м, C(21-23)H, 3H); 7.75 (д, 2H, C(20,24)H, $J = 7.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 20.4 (C(3,4)); 37.9 (C(5)); 38.1 (C(2)); 46.4 (C(1)); 48.7 (C(6)); 89.4 (C(11)); 94.0 (C(12)); 122.3 (C(8)); 124.1 (C(13)); 127.0 (2C) (C(20,24)); 127.3 (C(16)); 127.8 (C(22)); 128.1 (C(21,23)); 128.3 (C(15,17)); 131.3 (C(14,18)); 133.1 (C(9)); 133.7 (C(10)); 138.3 (C(19)); 149.4 (C(7)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3054, 2970, 2931, 2850, 1679, 1598, 1487, 1442, 1346, 1216 cm^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 308 $[\text{M}]^+$ (<1), 253 (100), 226 (5), 126 (22), 113 (15), 100 (3), 51 (2).

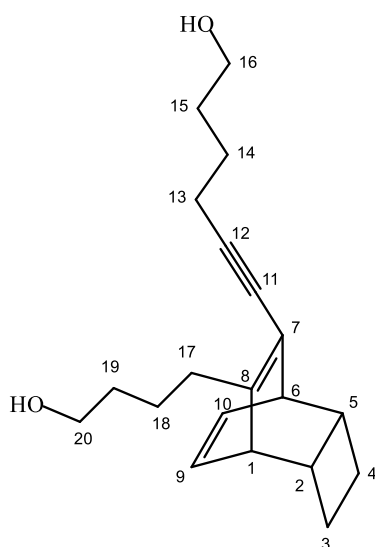
экзо-4-[8-(2-Гидроксиэтил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил]-3-бутин-1-ол (68e)



$R_f = 0.67$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир/этилацетат
1:1). Найдено %: С, 78.53; Н, 8.19.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 78.65; Н,
8.25. Выход %: 75

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.12-1.22 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.81-1.90 (м, 2H, C(3,4) H_2); 2.21-2.27 (м, 1H, C(5)H); 2.33-2.38 (м, 1H, C(5)H); 2.47-2.52 (м, 1H, C(13) H_2); 2.58-2.64 (м, 3H, C(13,15) H_2); 3.45 (ддд, 1H, C(6)H, $J = 5.6$ Гц, $J = 3.9$ Гц, $J = 1.5$ Гц); 3.55 (ддд, 1H, C(6)H, $J = 5.7$ Гц, $J = 4.0$ Гц, $J = 1.7$ Гц); 3.67-3.73 (м, 4H, C(14,16) H_2); 6.41 (дд, 1H, C(10)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 3.6$ Гц); 6.48 (дд, 1H, C(9)H, $J = 9.9$ Гц, $J = 3.5$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 20.0 (C(4)); 20.1 (C(3)); 24.1 (C(15)); 36.1 (C(13)); 37.5 (C(5)); 37.8 (C(2)); 45.7 (C(1)); 47.0 (C(6)); 60.9 (C(14)); 61.2 (C(16)); 80.0 (C(12)); 91.2 (C(11)); 124.2 (C(8)); 132.6 (C(10)); 134.0 (C(9)); 148.5 (C(7)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3361, 3051, 2933, 2244, 1714, 1600, 1425, 1345, 1244, 1044 cm^{-1} .

экзо-6-[8-(4-Гидроксибутил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил]-5-гексин-1-ол (68f)

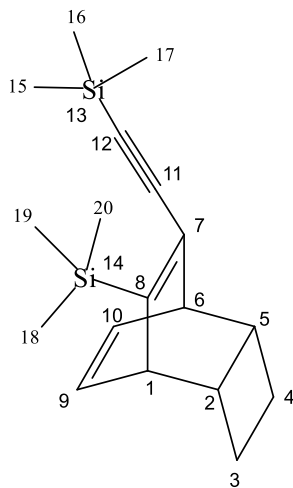


$R_f = 0.61$, бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир/этилацетат 1:1). Найдено %: С, 79.78; Н, 9.31. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 79.96; Н, 9.39. Выход %: 81

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 1.11-1.19 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.45-1.51 (м, 4H, C(18,19) H_2); 1.56-1.61 (м, 2H, C(14) H_2); 1.67-1.73 (м, 2H, C(15) H_2); 1.79-1.87 (м, 2H, C(3,4) H_2); 2.19-2.27 (м, 2H, C(5)H, C(17) H_2); 2.30-2.38 (м, 2H, C(2)H, C(17) H_2); 2.40 (м, 2H, C(13) H_2 , $J = 7$ Гц); 3.40-3.42 (м, 1H, C(6)H); 3.48-3.50 (м, 1H, C(1)H); 3.61-3.65 (м, 4H, C(16,20) H_2); 6.38 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.7$ Гц); 6.45 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.7$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 19.51 (C(13)); 20.11 (C(4)); 20.20 (C(3)); 23.79 (C(14)); 25.17 (C(18)); 31.79 (C(17)); 31.88 (C(15,19)); 37.65 (C(5)); 38.0 (C(2)); 45.25 (C(1)); 47.04 (C(6)); 62.33 (C(16,20)); 78.97 (C(11)); 93.59

(C(12)); 121.80 (C(7)); 132.75 (C(10)); 133.83 (C(9)); 151.13 (C(8)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3360, 3053, 2936, 2240, 1719, 1600, 1425, 1342, 1240, 1044 см^{-1} .

Триметил{2-[8-(триметилсилил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил]этинил}силан (68g)

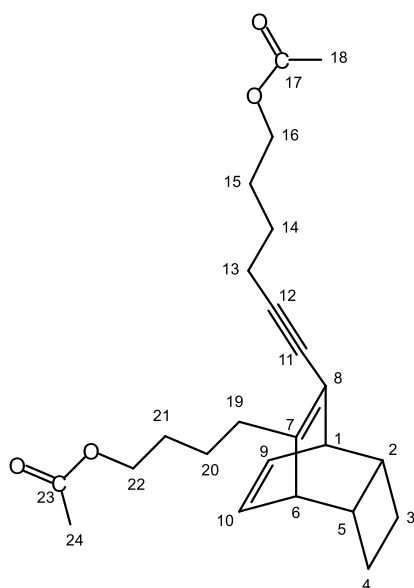


$R_f = 0.54$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир 100%).
Найдено %: C, 71.80; H, 9.32. C₁₈H₂₈Si₂.
Вычислено %: C, 71.92; H, 9.39.
Выход %: 79

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 0.20 (с, 9H, C(15-17)H₃); 0.21 (с, 9H, C(18-20)H₃); 1.14-1.27 (м, 2H, C(4)H₂); 1.81-1.94 (м, 2H, C(3)H₂); 2.06-2.11 (м, 1H, C(5)H); 2.31-2.36 (м, 1H, C(2)H); 3.68 (т, 1H, C(6)H, $J = 4.4$ Гц); 3.76 (т, 1H, C(1)H, $J = 4.1$ Гц); 6.38 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.6$ Гц); 6.48 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.6$ Гц) м.д.
Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ -1.3 (C(15-17)); -0.1 (C(18-20)); 19.9 (C(4)); 20.5 (C(3)); 36.9 (C(5)); 37.1 (C(2)); 45.3 (C(1)); 49.0 (C(6)); 98.3 (C(11)); 105.7 (C(12)); 132.9 (C(10)); 133.1 (C(9)); 136.5 (C(8)); 152.4 (C(7)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3054, 2959, 2935, 2898, 2136, 1248, 840 см^{-1} .

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 300 [M]⁺(4), 246 (43), 231 (100), 179 (9), 145 (8), 78 (52), 73 (93), 45 (24).

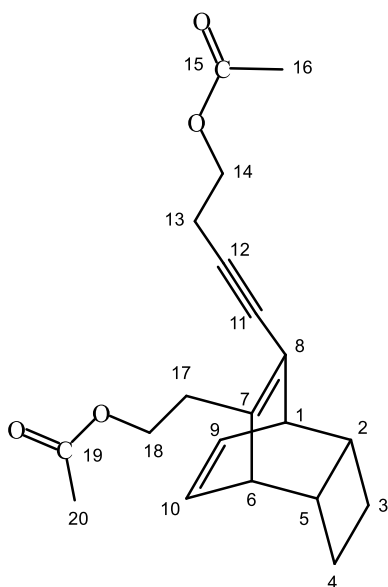
экзо-6-{8-[4-(Ацетилокси)бутил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил}-5-гексинил ацетат (68h)



$R_f = 0.52$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир 100%).
Найдено %: С, 74.78; Н, 8.35.
C₂₄H₃₂O₄. Вычислено %: С, 74.97; Н, 8.39. Выход %: 84

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ 1.08-1.17 (м, 2H, C(3,4)H₂); 1.42-1.47 (м, C(20)H₂, 2H); 1.49-1.59 (м, 4H, C(14,21)H₂); 1.69-1.75 (м, 2H, C(15)H₂); 1.79-1.82 (м, 2H, C(3,4)H₂); 2.01 (с, 6H, C(18,24)H₃); 2.13-2.24 (м, 2H, C(5)H, C(19)H₂); 2.27-2.33 (м, 2H, C(2)H, C(19)H₂); 2.36 (т, 2H, C(13)H₂, $J = 7$ Гц); 3.36-3.38 (м, 1H, C(1)H); 3.44-3.47 (м, 1H, C(6)H); 4.01 (т, 2H, C(16)H₂, $J = 6.5$ Гц); 4.05 (т, 2H, C(22)H₂, $J = 6.5$ Гц); 6.34 (т, 1H, C(9)H, $J = 6.6$ Гц); 6.42 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 19.3 (C(13)); 20.1 (C(4)); 20.2 (C(3)); 20.9 (C(18)); 21.0 (C(24)); 24.0 (C(20)); 25.4 (C(14)); 27.7 (C(15)); 27.9 (C(21)); 31.7 (C(19)); 37.6 (C(5)); 37.9 (C(2)); 45.1 (C(1)); 47.1 (C(6)); 64.0 (C(16)); 64.4 (C(22)); 78.8 (C(11)); 93.3 (C(12)); 122.0 (C(7)); 132.7 (C(9)); 133.8 (C(10)); 150.6 (C(8)); 171.2 (C(17,23)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3050, 2935, 2847, 1744, 1428, 1361, 1242, 1043 см^{-1} .

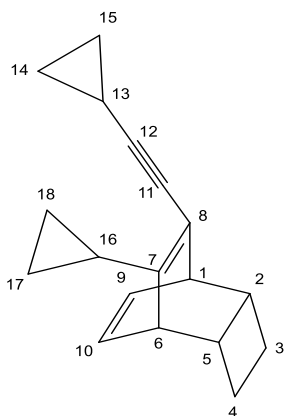
экзо-2-{8-[4-(Ацетилокси)-1-бутинил]трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил}этилацетат (68i)



$R_f = 0.55$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир 100%).
Найдено %: С, 73.04; Н, 7.32. C₂₀H₂₄O₄. Вычислено %: С, 73.15; Н, 7.37. Выход %: 80

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ 1.12-1.16 (м, 2H, C(3,4)H₂); 1.81-1.84 (м, 2H, C(3,4)H₂); 2.01 (д, 3H, C(20)H₃, $J = 2.5$ Гц); 2.05 (д, 3H, C(16)H₃, $J = 3$ Гц); 2.18-2.22 (м, 1H, C(5)H); 2.27-2.32 (м, 1H, C(2)H); 2.53-2.59 (м, 2H, C(13)H₂); 2.65-2.68 (м, 2H, C(17)H₂); 3.44-3.46 (м, 1H, C(6)H); 3.48-3.51 (м, 1H, C(1)H); 4.05-4.11 (м, 2H, C(14)H₂); 4.13-4.16 (м, 2H, C(18)H₂); 6.35-6.37 (м, 1H, C(10)H); 6.42-6.44 (м, 1H, C(9)H) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 19.9 (C(13)); 20.0 (C(3)); 20.1 (C(4)); 20.8 (C(16)); 20.9 (C(20)); 31.9 (C(17)); 37.4 (C(5)); 37.7 (C(2)); 45.5 (C(6)); 46.9 (C(1)); 62.6 (C(14,18)); 79.3 (C(11)); 89.8 (C(12)); 123.9 (C(8)); 132.6 (C(10)); 133.5 (C(9)); 147.6 (C(7)); 170.8 (C(15)); 171.0 (C(19)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3052, 2935, 2849, 1746, 1428, 1366, 1242, 1044 см^{-1} .

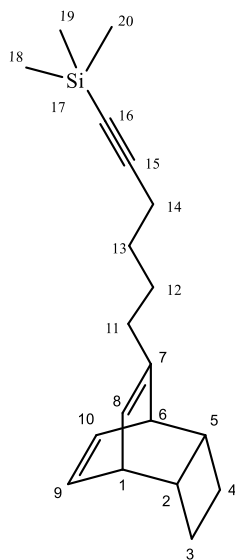
экзо-7-Циклопропил-8-(2-циклопропилэтинил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен (68j)



$R_f = 0.43$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир 100%).
Найдено %: С, 91.37; Н, 8.45. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$.
Вычислено %: С, 91.47; Н, 8.53.
Выход %: 83

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 0.53-1.02 (м, 8H, C(14,15,17,18) H_2); 1.12-1.19 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.40-1.45 (м, 1H, C(13)H); 1.81-1.89 (м, 2H, C(3,4) H_2); 1.93-1.99 (м, 1H, C(16)H); 2.08-2.13 (м, 1H); 2.38-2.43 (м, 1H, C(2)H); 2.90-2.92 (м, 1H, C(6)H); 3.49-3.52 (м, 1H, C(1)H); 6.29 (т, 1H, C(10)H, $J = 6.4$ Гц); 6.51 (т, 1H, C(19)H, $J = 6.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3): δ 0.6 (C(13)); 4.7 (C(18)); 5.0 (C(17)); 8.7 (C(14, 15)); 12.7 (C(16)); 20.1 (C(4)); 20.4 (C(3)); 38.0 (C(5)); 38.1 (C(2)); 39.5 (C(6)); 47.5 (C(1)); 73.6 (C(11)); 97.3 (C(12)); 120.4 (C(8)); 132.1 (C(10)); 134.8 (C(9)); 151.7 (C(7)) м.д. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3081, 3007, 2955, 2932, 2224, 1695, 1620, 1426, 1384, 1245 cm^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 236 $[\text{M}]^+$ (53), 207 (37), 193 (34), 178 (77), 165 (82), 128 (67), 115 (100), 91 (66), 77 (66), 51 (50), 41 (62).

Триметил(6-трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил-1-гексинил)силан (70a)



$R_f = 0.63$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир 100%).

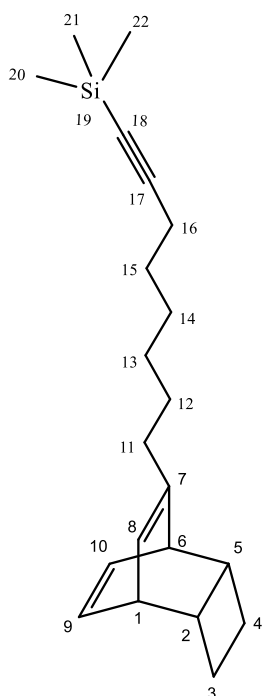
Найдено %: С, 80.01; Н, 9.86.

C₁₉H₂₈Si. Вычислено %: С, 80.21; Н,

9.92. Выход %: 79

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 0.17 (s, 9H, C(18-20)H₃); 1.13-1.19 (м, 2H, C(3,4)H₂); 1.46-1.55 (м, 4H, C(12,13)H₂); 1.81-1.85 (м, 2H, C(3,4)H₂); 2.12 (т, 2H, C(11)H₂ $J = 6.7$ Гц); 2.19-2.26 (м, 4H, C(2,5)H, C(14)H₂); 3.34-3.37 (м, 1H, C(6)H); 3.44-3.49 (м, 1H, C(1)H); 5.80 (дд, 1H, C(8)H, $J = 6.1$ Гц, $J = 1.2$ Гц); 6.46 (т, 2H, C(9,10)H, $J = 3.8$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃): δ 0.2 (C(18-20)); 19.7 (C(14)); 19.9 (C(3)); 20.3 (C(4)); 26.7 (C(12)); 28.1 (C(13)); 33.3 (C(11)); 37.5 (C(5)); 38.6 (C(2)); 41.4 (C(1)); 45.6 (C(6)); 84.4 (C(16)); 107.6 (C(15)); 125.8 (C(8)); 133.5 (C(10)); 134.5 (C(9)); 147.1 (C(7)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3050, 2933, 2861, 2174, 1249, 842 см^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 284 [M]⁺(< 1), 215 (18), 187 (8), 156 (39), 135 (19), 91 (27), 73 (100), 59 (40), 40 (93).

Триметил(8-трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диен-7-ил-1-октинил)силан (70b)



$R_f = 0.65$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир 100%).

Найдено %: С, 80.51; Н, 10.27.

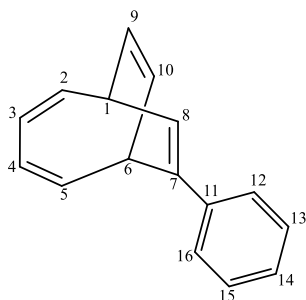
C₂₁H₃₂Si. Вычислено %: С, 80.70; Н, 10.32. Выход %: 82

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ 0.16 (с, 9H, C(20-22)H₃); 1.13-1.17 (м, 2H; C(3,4)H₂); 1.25-1.29 (м, 2H, C(13)H₂); 1.37-1.43 (м, 4H; C(12,14)H₂); 1.49-1.54 (м, 2H, C(15)H₂); 1.81-1.85 (м, 2H; C(3,4)H₂); 2.10 (т, 2H, $J = 7.5$ Гц); 2.14-2.18 (м, 1H; C(5)H); 2.20-2.23 (м, 3H; C(2)H; C(16)H₂); 3.34-3.36 (м, 1H; C(6)H); 3.44-3.47 (м, 1H; C(1)H); 5.78 (дд, 1H, C(8)H, $J = 6.0$ Гц, $J = 1.4$ Гц); 6.46 (т, 2H, C(9,10)H, $J = 3.6$ Гц) м.д. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 0.2 (C(20-22)); 19.8 (C(16)); 19.9 (C(3)); 20.3 (C(4)); 27.4 (C(12)); 28.57 (C(13)); 28.6 (C(14)); 28.7 (C(15)); 33.8 (C(11)); 37.5 (C(5)); 38.6 (C(2)); 41.4 (C(1)); 45.7 (C(6)); 84.3 (C(18)); 107.7 (C(17)); 125.5 (C(8)); 133.5 (C(10)); 134.5 (C(9)); 147.6 (C(7)) м.д. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3050, 2932, 2856, 2174, 1427, 1249, 910, 843 см^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн}(%)): 312 [M]⁺(< 1), 281 (8), 206 (21), 184 (19), 135 (15), 117 (12), 91 (16), 73 (100), 59 (38), 40 (90).

3.21 Циклоприсоединение алкинов и 1,3-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.1 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **72h,74k,q,s,75,76f**). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем были добавлены 1.2 ммоль ЦОТТ, 1.0 ммоль алкина (или 1,3-диена), 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для **72h,74k,q,s,75,76f**) и 0.2 ммоль ZnI_2 . После нагревания при 60°C в течение 20 ч, ампулу вскрывали, содержимое отфильтровывали, легкие растворители удаляли под вакуумом, остаток хроматографировали на колонке SiO_2 элюент (100% петролейный эфир – **72a-j**, **74a,b,g-i,u,v**, **76a-d,g**, петролейный эфир → петролейный эфир /этилацетат 10:1 - **74c-f,j,m-r**, петролейный эфир → петролейный эфир / этилацетат 5:1 - **74k,l,s,t**, **75**, **76e,f**) [226, 228]. Спектральные данные соединений **72f,h**, **74l** идентичны известным в литературе [157].

7-Фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (72a)



$R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 93.29; Н, 6.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$.

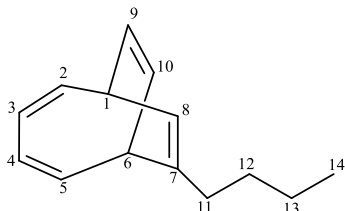
Вычислено %: С, 93.16; Н, 6.84.

Выход %: 75

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.41 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 3.88 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 6.3$ Гц); 5.77 (дд, 1H, 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 ^{13}C , δ , м.д.: 35.5 (C(1)); 38.3 (C(6)); 119.8 (C(8)); 120.5(C(9)); 121.6 (C(10)); 124.7 (C(4)); 124.8 (C(3)); 126.5 (C(12,16)); 126.7 (C(14)); 128.4 (C(13,15)); 135.1 (C(7)); 139.8 (C(11)); 141.0 (C(2)); 141.9 (C(5)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3020, 3011, 2904, 1597, 1484, 1443.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 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 (72b)



$R_f = 0.58$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

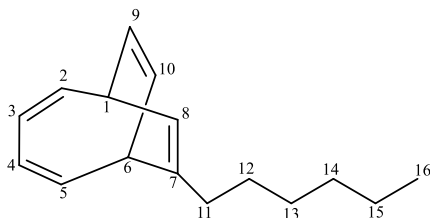
Найдено %: С, 90.12; Н, 9.91. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$.

Вычислено %: С, 90.26; Н, 9.74.

Выход %: 70

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 (т, 3Н, $\text{C}(14)\text{H}_3$, $J = 7.3$ Гц); 1.28-1.33 (м, 1Н, $\text{C}(13)\text{H}_2$); 1.39-1.44 (м, 3Н, $\text{C}(12,13)\text{H}_2$); 2.12 (т, 2Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 7.6$ Гц); 3.17 (дт, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.26 (дд, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 5.9$ Гц, $J = 8.7$ Гц); 5.43 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.1$ Гц); 5.68 (дд, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.72-5.76 (м, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$); 5.77-5.81 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.20-6.25 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.26-6.31 (м, 1Н, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.0 ($\text{C}(14)$); 22.4 ($\text{C}(13)$); 31.2 ($\text{C}(12)$); 34.7 ($\text{C}(11)$); 35.1 ($\text{C}(1)$); 39.2 ($\text{C}(6)$); 116.9 ($\text{C}(8)$); 121.1 ($\text{C}(9)$); 121.4 ($\text{C}(10)$); 123.9 ($\text{C}(4)$); 124.3 ($\text{C}(3)$); 136.6 ($\text{C}(7)$); 141.8 ($\text{C}(5)$); 142.0 ($\text{C}(2)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3015, 2960, 2923, 2865, 1487, 1390. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 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 (72c)



$R_f = 0.61$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 89.50; Н, 10.20. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$.

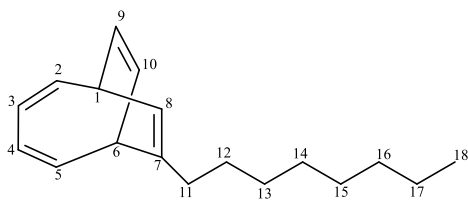
Вычислено %: С, 89.65; Н, 10.35.

Выход %: 68

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91 (т, 3Н, $\text{C}(16)\text{H}_3$, $J = 6.7$ Гц); 1.23-1.37 (м, 8Н, $\text{C}(11,12,13-15)\text{H}_2$); 1.41-1.44 (м, 1Н, $\text{C}(12)\text{H}_2$); 2.10 (т, 1Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 7.5$ Гц); 3.17 (дд, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 14.5, 5.9$ Гц); 3.26 (дд, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 8.5, 6.0$ Гц); 5.43 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.0$ Гц); 5.62-5.79 (м, 4Н, $\text{C}(3,4,9,10)\text{H}$); 6.18-6.31 (м, 2Н, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР

^{13}C , δ , м.д.: 14.1 (C(16)); 22.6 (C(15)); 29.0 (C(13,14)); 31.8 (C(12)); 35.0 (C(11)); 35.1 (C(1)); 39.3 (C(6)); 116.9 (C(8)); 121.1 (C(9)); 121.4 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.3 (C(3)); 136.6 (C(7)); 141.8 (C(5)); 142.0 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3011, 2955, 2855, 1465, 1378. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 214 $[\text{M}]^+$ (<1), 143 (4), 129 (100), 115 (10), 91 (5), 77 (4), 65 (3), 41 (9).

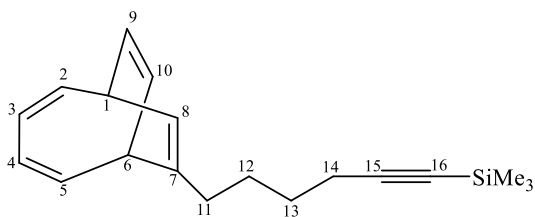
7-Октилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (72d)



$R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено: С, 88.98; Н, 10.65; $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$ Вычислено: С, 89.19; Н, 10.81. Выход %: 72

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90 (т, 3Н, C(18) H_3 , $J = 6.9$ Гц); 1.27-1.33 (м, 11Н, C(12,13-17) H_2); 1.38-1.44 (м, 1Н, C(12) H_2); 2.09 (т, 2Н, C(11) H_2 , $J = 7.6$ Гц); 3.16 (дт, 1Н, C(1) H , $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 3.25 (дд, 1Н, C(6) H , $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.41 (д, 1Н, C(8) H , $J = 6.1$ Гц); 5.66 (дд, 1Н, C(10) H , $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.70-5.74 (м, 1Н, C(9) H); 5.75-5.79 (м, 2Н, C(3,4) H); 6.18-6.22 (м, 1Н, C(5) H); 6.26-6.30 (м, 1Н, C(2) H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 14.1 (C(18)); 22.7 (C(17)); 29.0 (C(12)); 29.3 (C(14)); 29.3 (C(16)); 29.5 (C(15)); 31.9 (C(13)); 35.0 (C(11)); 35.1 (C(1)); 39.2 (C(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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3014, 2952, 2857, 1461, 1380 см^{-1} . Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 242 $[\text{M}]^+$ (1), 141 (5), 129 (100), 115 (8), 91 (5), 77 (3), 41 (12).

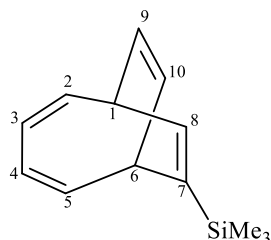
(6-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил-1-гексинил)(триметил)силан (72e)



$R_f = 0.57$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 80.59; Н, 9.11; $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Si}$. Вычислено %: С, 80.78; Н, 9.28; Si, 9.94. Выход %: 82

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.19 (с, 9H, SiMe_3); 1.46-1.58 (м, 4H, $\text{C}(12,13)\text{H}_2$); 2.13 (т, 2H, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 7.2$ Гц); 2.23 (т, 2H, $\text{C}(14)\text{H}_2$, $J = 6.8$ Гц); 3.16 (дт, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.25 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.44 (д, 1H, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.1$ Гц); 5.64-5.72 (м, 2H, $\text{C}(9,10)\text{H}$); 5.73-5.81 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.18-6.24 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.25-6.30 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 0.2 (SiMe_3); 19.7 ($\text{C}(14)$); 28.0 ($\text{C}(12,13)$); 34.4 ($\text{C}(11)$); 35.1 ($\text{C}(1)$); 39.2 ($\text{C}(6)$); 84.4 ($\text{C}(16)$); 107.5 ($\text{C}(15)$); 117.3 ($\text{C}(8)$); 121.0 ($\text{C}(10)$); 121.3 ($\text{C}(9)$); 124.0 ($\text{C}(4)$); 124.5 ($\text{C}(3)$); 135.9 ($\text{C}(7)$); 141.6 ($\text{C}(5)$); 141.9 ($\text{C}(2)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3020, 2956, 2861, 2165, 1460, 1250.

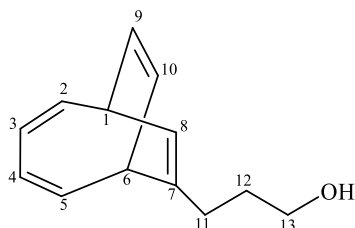
Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил(триметил)силан (72g)



$R_f = 0.54$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%).
Найдено %: C, 76.94; H, 8.77; $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Si}$.
Вычислено %: C, 77.16; H, 8.97; Si, 13.88. Выход %: 83

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.12 (с, 9H, SiMe_3); 3.27 (дт, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.8$ Гц, 5.8 Гц); 3.39 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, 5.9 Гц); 5.69-5.81 (м, 4H, $\text{C}(3,4,9,10)\text{H}$); 5.92 (д, 1H, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 5.8$ Гц); 6.16-6.22 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: -1.2 (SiMe_3); 35.8 ($\text{C}(1)$); 36.7 ($\text{C}(6)$); 121.3 ($\text{C}(9)$); 122.3 ($\text{C}(10)$); 123.9 ($\text{C}(4)$); 124.4 ($\text{C}(3)$); 128.9 ($\text{C}(8)$); 135.1 ($\text{C}(7)$); 140.2 ($\text{C}(5)$); 141.8 ($\text{C}(2)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3016, 2958, 2900, 1598, 1395, 1250. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 202 $[\text{M}]^+$ (<1), 145 (1), 128 (67), 115 (2), 102 (2), 73 (100), 59 (13), 45 (16).

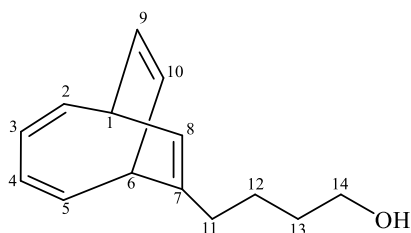
3-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил-1-пропанол (72i)



$R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%).
Найдено %: C, 82.70; H, 8.41.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: C, 82.94; H, 8.57; O, 8.50. Выход %: 85

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.63-1.76 (м, 3H, C(12,13)H₂); 2.13-2.24 (м, 2H, C(11)H₂); 3.16 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 3.26 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.61 (т, 1H, C(13)H₂, $J = 6.4$ Гц); 5.46 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.1$ Гц); 5.65 (дд, 1H, C(9)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.69-5.73 (м, 1H, C(10)H); 5.75-5.80 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.23 (м, 1H, C(5)H); 6.24-6.29 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 31.2 (C(12)); 31.7 (C(11)); 35.0 (C(1)); 39.2 (C(6)); 62.5 (C(13)); 117.6 (C(8)); 121.0 (C(9)); 121.3 (C(10)); 124.0 (C(4)); 124.5 (C(3)); 135.7 (C(7)); 141.6 (C(5)); 141.9 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3350, 3012, 2933, 2865, 1394, 1037. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 188 $[\text{M}]^+$ (<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 (72j)

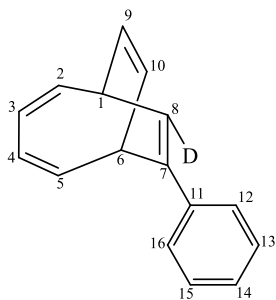


$R_f = 0.61$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: C, 82.96; H, 8.78.

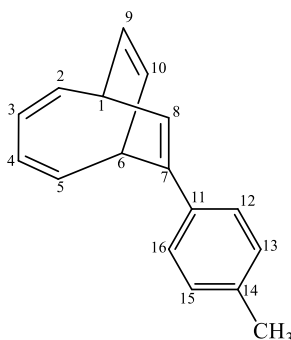
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: C, 83.12; H, 8.97; O, 7.91. Выход %: 82

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). Спектр ЯМР ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3350, 3010, 2931, 2862, 1394, 1034. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 202 $[\text{M}]^+$ (<1), 155 (3), 141 (26), 129 (100), 115 (19), 91 (11), 77 (9), 65 (6), 51 (6), 40 (56).

7-Фенил-8-дейтеробикакло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (84)

$R_f = 0.65$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 92.55; Н+D, 7.08.
C₁₆H₁₃D. Вычислено %: С, 92.71; Н, 6.32; D, 0.97. Выход %: 75

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.45 (дд, 1H, C(1)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 3.93 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 5.82 (дд, 1H, 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 ¹³C δ, м.д.: 35.4 (C(1)); 38.3 (C(6)); 119.5 (т, (C(8)) $J_{CD} = 24.3$ Гц); 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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).

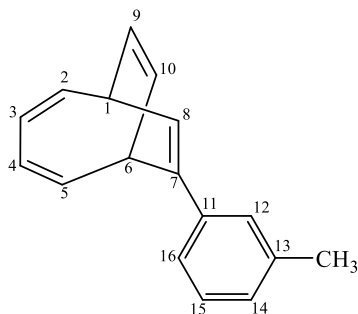
7-(*n*-Толил)бикакло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74а)

$R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 92.56; Н, 7.29. C₁₇H₁₆. Вычислено %: С, 92.68; Н, 7.32. Выход %: 80

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ, м.д.: 21.07 (C(17)); 35.41 (C(1)); 38.27 (C(6)); 118.95 (C(8)); 120.53 (C(9)); 121.53 (C(10)); 124.58 (C(3)); 124.71 (C(4)); 126.29 (C(12,16)); 129.05 (C(13,15));

134.88 (C(7)); 136.39 (C(14)); 136.88 (C(11)); 141.09 (C(2)); 141.94 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3018, 2920, 2831, 1603, 1588, 1480, 1451, 1390. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 220 $[\text{M}]^+$ (100), 205 (80), 189 (16), 165 (12), 128 (40), 105 (61), 44 (8).

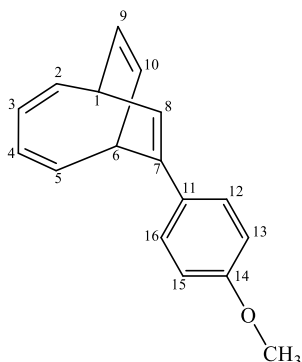
7-(*m*-Толлил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74b)



$R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 92.56; Н, 7.29. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Вычислено %: С, 92.68; Н, 7.32. Выход %: 82

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 ^{13}C δ , м.д.: 21.59 (C(17)); 35.46 (C(6)); 38.33 (C(1)); 119.59 (C(8)); 120.49 (C(9)); 121.60 (C(10)); 123.62 (C(13)); 124.66 (C(4)); 124.72 (C(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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3016, 2922, 2832, 1603, 1582, 1487, 1454, 1392. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 220 $[\text{M}]^+$ (100), 205 (83), 189 (13), 165 (9), 128 (41), 105 (67), 65 (8), 44 (6).

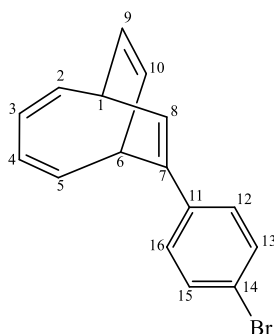
7-(4-Метоксифенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74с)



$R_f = 0.55$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир /этилацетат 10:1). Найдено %: С, 86.20; Н, 6.76. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С, 86.40; Н, 6.82. Выход %: 85

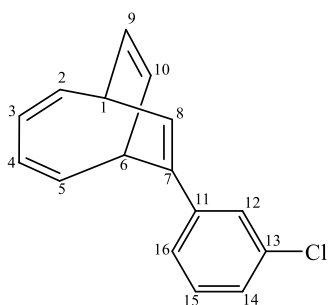
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.37 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.1$ Гц), 3.83 (с, 4H, C(6)H, C(17)H₃); 5.75 (дд, 1H, C(9)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.81-5.89 (м, 3H, C(3,4,10)H); 5.98 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.3$ Гц); 6.32-6.40 (м, 2H, C(2,5)H); 6.87 (д, 2H, C(12,16)H, $J = 8.7$ Гц); 7.36 (д, 2H, C(13,15)H, $J = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 35.41 (C(1)); 38.35 (C(6)); 55.31 (C(17)); 113.75 (C(12,16)); 118.30 (C(8)); 120.58 (C(9)); 121.48 (C(10)); 124.51 (C(3)); 124.75 (C(4)); 127.49 (C(13,15)); 132.39 (C(11)); 134.51 (C(7)); 141.21 (C(2)); 141.87 (C(5)); 158.54 (C(14)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3039, 2955, 2914, 1608, 1513, 1468, 1248. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 236 $[\text{M}]^+$ (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 (74d)



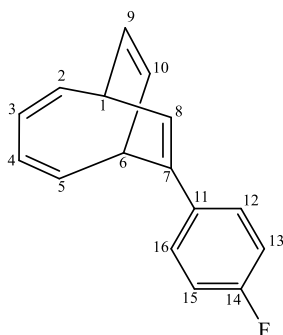
$R_f = 0.56$ белые кристаллы, т.пл. 86-87 °С (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 67.24; Н, 4.50; Br, 27.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}$. Вычислено %: С, 67.39; Н, 4.59. Br, 28.02. Выход %: 79

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.38 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 3.79 (дд, 1H, C(1)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 6.2$ Гц); 5.75 (дд, 1H, C(9)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.81-5.90 (м, 3H, C(10,3,4)H); 6.06 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.3$ Гц); 6.29-6.40 (м, 2H, C(2,5)H); 7.26-7.31 (м, 2H, C(12,16)H); 7.42-7.47 (м, 2H, C(13,15)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 35.39 (C(1)); 38.07 (C(6)); 120.32 (C(8)); 120.34 (C(9)); 120.55 (C(14)); 121.33 (C(10)); 124.75 (C(4)); 124.97 (C(3)); 128.08 (C(13,15)); 131.41 (C(12,16)); 134.00 (C(7)); 138.74 (C(11)); 140.90 (C(2)); 141.51 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2924, 2854, 1465, 1377, 1073. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 285 $[\text{M}]^+$ (19), 284 (100), 282 (99), 202 (57), 141 (6), 101 (44).

7-(3-Хлорофенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74e)


$R_f = 0.52$ белые кристаллы, т.пл. 98-99 °С (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 79.69; Н, 5.38; Cl, 14.64. C₁₆H₁₃Cl. Вычислено %: С, 79.83; Н, 5.44. Cl, 14.73. Выход %: 78

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.39 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.8$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 3.80 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.5$ Гц, $J = 6.3$ Гц); 5.73 (дд, 1H, C(9)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.81-5.91 (м, 3H, C(10,3,4)H); 6.08 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.3$ Гц); 6.28-6.42 (м, 2H, C(2,5)H); 7.18-7.32 (м, 3H, C(14,15,16)H); 7.39 (с, 1H, C(12)H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 35.37 (C(1)); 38.06 (C(6)); 120.29 (C(9)); 120.85 (C(8)); 121.32 (C(10)); 124.57 (C(15)); 124.79 (C(3)); 124.98 (C(4)); 126.61 (C(16)); 126.69 (C(12)); 129.56 (C(14)); 133.87 (C(7)); 134.27 (C(13)); 140.81 (C(5)); 141.52 (C(2)); 141.71 (C(11)). ИК спектр, ν/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).

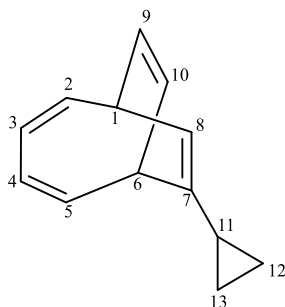
7-(4-Фторфенил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74f)


$R_f = 0.56$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 85.53; Н, 5.79; F, 8.39. C₁₆H₁₃F. Вычислено %: С, 85.69; Н, 5.84; F, 8.47. Выход %: 76

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.40 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 6.1$ Гц); 3.83 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.3$ Гц, $J = 6.4$ Гц); 5.76 (дд, 1H, C(9)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.81-5.91 (м, 3H, C(3,4,10)H); 6.03 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.3$ Гц); 6.28-6.41 (м, 2H, C(2,5)H); 6.98-7.06 (м, 2H, C(12,16)H); 7.35-7.45 (м, 2H, C(13,15)H). Спектр ЯМР ¹³C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3035, 3014, 2921, 1724, 1602, 1508, 1483, 1262, 1229. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 202 $[\text{M}]^+$ (39), 183 (14), 146 (5), 128 (33), 109 (94), 101 (18), 51 (6).

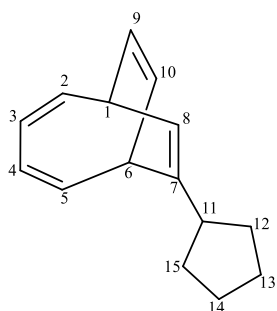
7-Циклопропилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74g)



$R_f = 0.49$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 91.58; Н, 8.21. C₁₃H₁₄.
Вычислено %: С, 91.71; Н, 8.29.
Выход %: 85

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.36 (тд, 1H, C(13)H₂, $J = 9.8$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 0.53 (тд, 1H, C(12)H₂, $J = 9.8$ Гц, $J = 5.3$ Гц); 0.58-0.66 (м, 1H, C(12)H₂); 0.68-0.76 (м, 1H, C(13)H₂); 1.40-1.47 (м, 1H, C(11)H); 3.17 (дт, 2H, C(1,6)H, $J = 11.6$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.46 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.2$ Гц); 5.69 (ддд, 2H, C(9,10)H, $J = 21.1$ Гц, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.75-5.83 (м, 2H, C(3,4)H); 6.19-6.24 (м, 1H, C(5)H); 6.25-6.32 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ¹³C δ , м.д.: 5.54 (C(12)); 6.84 (C(13)); 14.71 (C(11)); 34.96 (C(1)); 37.41 (C(6)); 115.78 (C(8)); 121.03 (C(10)); 121.24 (C(9)); 124.00 (C(4)); 124.34 (C(3)); 137.61 (C(7)); 141.99 (C(2)); 142.00 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3080, 3009, 2914, 1721, 1679, 1394, 1018. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 170 $[\text{M}]^+$ (4), 169 (16), 155 (45), 141 (93), 129 (100), 115 (46), 91 (22), 77 (17), 51 (14), 41 (9).

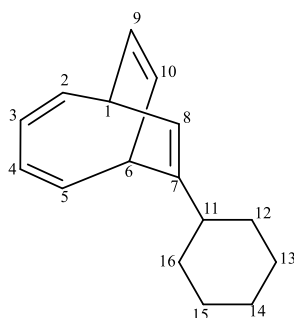
7-Циклопентилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74h)



$R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 90.74; Н, 9.09. C₁₅H₁₈.
Вычислено %: С, 90.85; Н, 9.15.
Выход %: 88

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, $J = 14.5$ Гц, $J = 6.2$ Гц); 3.34 (т, 1H, C(6)H, $J = 7.3$ Гц); 5.49 (д, 1H, C(8)H, $J = 5.9$ Гц); 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 ^{13}C δ , м.д.: 25.09 (C(13)); 25.10 (C(14)); 32.55 (C(12)); 32.61 (C(15)); 35.12 (C(1)); 38.23 (C(6)); 45.38 (C(11)); 115.57 (C(8)); 121.10 (C(9)); 121.51 (C(10)); 123.99 (C(4)); 124.02 (C(3)); 140.01 (C(7)); 141.58 (C(2)); 142.13 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3084, 3011, 2918, 1716, 1680, 1398, 1014. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 198 $[\text{M}]^+$ (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 (74i)



$R_f = 0.44$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

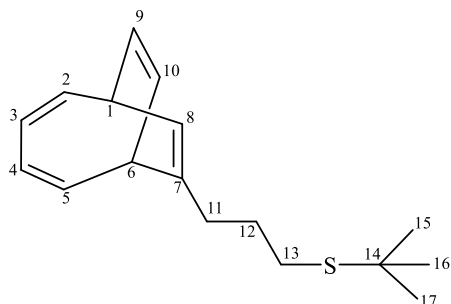
Найдено %: C, 90.41; H, 9.44. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$.

Вычислено %: C, 90.51; H, 9.49.

Выход %: 80

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 26.30 (C(14)); 26.76 (C(13)); 26.80 (C(15)); 33.15 (C(12)); 33.33 (C(16)); 35.08 (C(1)); 37.91 (C(6)); 43.78 (C(11)); 115.21 (C(8)); 120.97 (C(9)); 121.58 (C(10)); 123.81 (C(4)); 123.94 (C(3)); 141.35 (C(2)); 142.07 (C(5)); 142.17 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3080, 3012, 2910, 1726, 1683, 1391, 1016. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 212 $[\text{M}]^+$ (8), 169 (14), 141 (91), 129 (100), 115 (43), 91 (20), 77 (19), 51 (12), 41 (8).

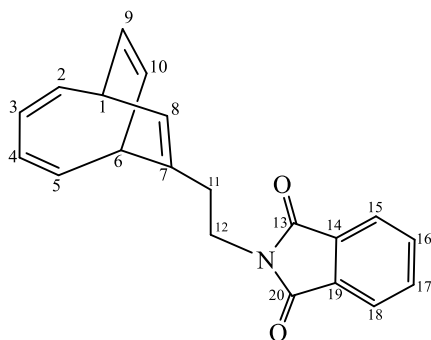
7-[3-(*трет*-Бутилсульфанил)пропил]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74j)



$R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 78.23; Н, 9.21; S, 12.20. C₁₇H₂₄S. Вычислено %: С, 78.40; Н, 9.29; S, 12.31. Выход %: 81

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ , м.д.: 27.57 (C(13)); 29.13 (C(12)); 31.03 (C(15,16,17)); 34.56 (C(11)); 35.06 (C(1)); 39.20 (C(6)); 41.80 (C(14)); 117.91 (C(8)); 120.89 (C(9)); 121.28 (C(10)); 123.93 (C(3)); 124.45 (C(4)); 135.16 (C(7)); 141.48 (C(5)); 141.85 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион (74к)

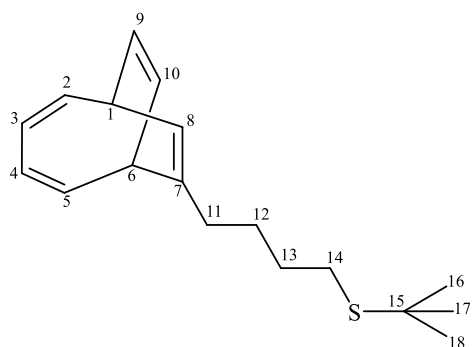


$R_f = 0.54$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: С, 79.05; Н, 5.56; N, 4.51, C₂₀H₁₇NO₂. Вычислено %: С, 79.19; Н, 5.65; N, 4.62. Выход %: 89

Спектр ЯМР ¹H, 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, $J =$

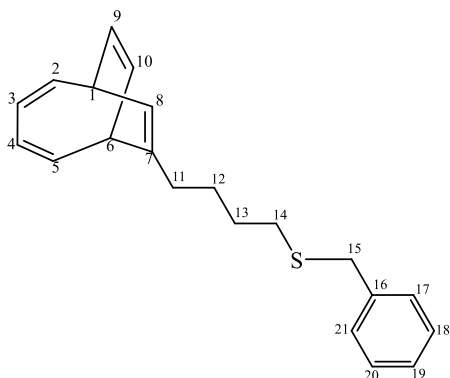
8.7 Гц, $J = 6.0$ Гц); 5.64-5.74 (м, 3Н, C(3,4,10)H); 6.20 (дд, 2Н, C(2,5)H, $J = 11.6$ Гц, $J = 9.0$ Гц); 7.67-7.72 (м, 2Н, C(16,17)H); 7.79-7.84 (м, 2Н, C(15,18)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 33.28 (C(12)); 34.95 (C(1)); 37.21 (C(11)); 38.78 (C(6)); 119.41 (C(8)); 120.54 (C(9)); 121.22 (C(10)); 123.10 (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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3012, 2922, 2854, 1714, 1358. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 303 $[\text{M}]^+$ (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 (74m)



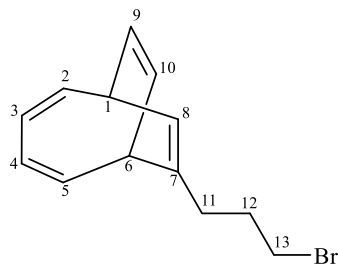
$R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 78.65; Н, 9.49; S, 11.59. C₁₈H₂₆S. Вычислено %: С, 78.77; Н, 9.55; S, 11.68. Выход %: 84

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.33 (с, 9Н, C(16,17,18)H₃); 1.50-1.57 (м, 4Н, C(12,13)H₂); 2.11 (т, 2Н, C(11)H₂, $J = 6.6$ Гц); 2.52 (дд, 2Н, C(14)H₂, $J = 9.6$ Гц, $J = 4.3$ Гц); 3.15 (дт, 1Н, C(1)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.24 (дд, 1Н, C(6)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.42 (д, 1Н, C(8)H, $J = 6.2$ 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, C(3,4)H); 6.17-6.22 (м, 1Н, C(5)H); 6.24-6.30 (м, 1Н, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 28.19 (C(14)); 28.47 (C(13)); 29.49 (C(12)); 31.01 (C(16,17,18)); 34.54 (C(11)); 35.05 (C(1)); 39.12 (C(6)); 41.80 (C(15)); 117.32 (C(8)); 121.05 (C(9)); 121.29 (C(10)); 123.91 (C(3)); 124.42 (C(4)); 135.95 (C(7)); 141.68 (C(5)); 141.94 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3011, 2983, 2939, 1675, 1463, 1395, 1366, 1283, 1114. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 274 $[\text{M}]^+$ (<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 (74n)


$R_f = 0.53$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир /
этилацетат 10:1). Найдено %: С,
81.60; Н, 7.79; S, 10.28. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{S}$.
Вычислено %: С, 81.76; Н, 7.84; S,
10.39. Выход %: 87

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.48-1.64 (м, 4Н, $\text{C}(12,13)\text{H}_2$); 2.10-2.17 (м, 2Н, $\text{C}(14)\text{H}_2$); 2.45 (т, 2Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$, $J = 7.0$ Гц); 3.19 (дт, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.26 (дд, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 3.74 (с, 2Н, $\text{C}(15)\text{H}_2$); 5.45 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.1$ Гц); 5.69 (дд, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.6$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.72-5.77 (м, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$); 5.78-5.84 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.19-6.26 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.28-6.34 (м, 1Н, $\text{C}(2)\text{H}$); 7.28-7.33 (м, 1Н, $\text{C}(19)\text{H}$); 7.37 (д, $J = 4.4$ Гц 4Н, $\text{C}(17,21,18,20)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 28.07 ($\text{C}(12)$); 28.70 ($\text{C}(13)$); 31.24 ($\text{C}(11)$); 34.54 ($\text{C}(14)$); 35.12 ($\text{C}(1)$); 36.27 ($\text{C}(15)$); 39.19 ($\text{C}(6)$); 117.46 ($\text{C}(8)$); 121.08 ($\text{C}(9)$); 121.31 ($\text{C}(10)$); 123.99 ($\text{C}(3)$); 124.51 ($\text{C}(4)$); 126.93 ($\text{C}(19)$); 128.50 ($\text{C}(18,20)$); 128.90 ($\text{C}(17,21)$); 135.87 ($\text{C}(7)$); 138.71 ($\text{C}(16)$); 141.68 ($\text{C}(5)$); 141.98 ($\text{C}(2)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3010, 2924, 2854, 1601, 1494, 1453, 1394. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 308 $[\text{M}]^+$ (<1), 254 (8), 225 (6), 155 (18), 141 (29), 132 (68), 117 (100), 91 (51), 65 (8), 41 (14).

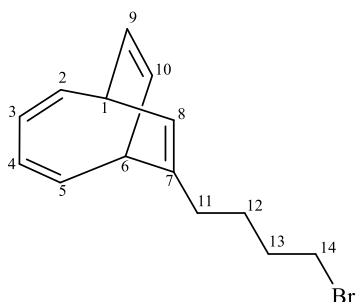
7-(3-Бромпропил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74o)


$R_f = 0.49$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат
10:1). Найдено %: С, 61.99; Н, 5.93;
Br, 31.70. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}$. Вычислено %: С,
62.17; Н, 6.02; Br, 31.81. Выход %: 72

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.89-2.06 (м, 2Н, $\text{C}(12)\text{H}_2$); 2.19-2.32 (м, 2Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 3.17-3.21 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$); 3.22-3.25 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); 3.35 (т, 2Н, $\text{C}(13)\text{H}_2$ $J = 6.7$ Гц); 5.50 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.1$ Гц); 5.65 (дд, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.70-5.73

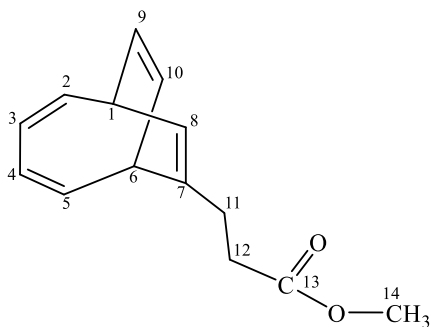
(м, 1H, C(10)H); 5.76-5.82 (м, 2H, C(3,4)H); 6.18-6.22 (м, 1H, C(5)H); 6.25-6.31 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 32.03 (C(12)); 33.31 (C(13)); 33.37 (C(11)); 35.06 (C(1)); 39.20 (C(6)); 118.58 (C(8)); 120.89 (C(9)); 121.15 (C(10)); 124.00 (C(3)); 124.61 (C(4)); 134.10(C(7)); 141.31 (C(5)); 141.94 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3010, 2911, 2842, 1673, 1434, 1394, 1242. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 251 $[\text{M}]^+$ (<1), 141 (7), 129 (100), 115 (11), 91 (5), 77 (4), 41 (3).

7-(4-Бромбутил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен (74p)



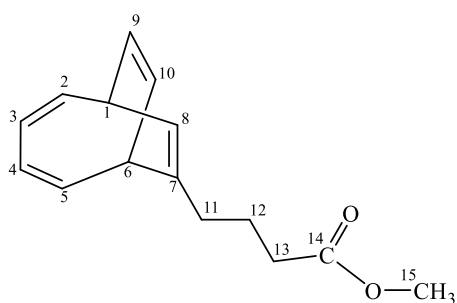
$R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 10:1). Найдено %: С, 63.21; Н, 6.40; Br, 30.01. C₁₄H₁₇Br. Вычислено %: С, 63.41; Н, 6.46; Br, 30.13. Выход %: 76

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 ^{13}C δ , м.д.: 27.35 (C(12)); 32.11 (C(13)); 33.94 (C(14)); 34.02 (C(11)); 35.04 (C(1)); 39.10 (C(6)); 117.71 (C(8)); 121.00 (C(9)); 121.23 (C(10)); 123.95 (C(3)); 124.52 (C(4)); 135.47 (C(7)); 141.51 (C(5)); 141.92 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3010, 2919, 2860, 1674, 1454, 1436, 1394, 1249. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 265 $[\text{M}]^+$ (<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 (74q)

$R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир /
этилацетат 10:1). Найдено %: С,
77.59; Н, 7.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено
%: С, 77.75; Н, 7.46. Выход %: 79

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.37-2.50 (м, 4Н, $\text{C}(11,12)\text{H}_2$); 3.14-3.18 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$); 3.22-3.25 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); 3.66 (с, 3Н, $\text{C}(14)\text{H}_3$); 5.44 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.1$ Гц); 5.63 (дд, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.69 (дд, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.72-5.80 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.17-6.21 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.23-6.27 (м, 1Н, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 29.70 ($\text{C}(12)$); 33.49 ($\text{C}(11)$); 34.94 ($\text{C}(1)$); 39.16 ($\text{C}(6)$); 51.55 ($\text{C}(14)$); 117.74 ($\text{C}(8)$); 120.84 ($\text{C}(9)$); 121.02 ($\text{C}(10)$); 124.02 ($\text{C}(3)$); 124.70 ($\text{C}(4)$); 134.29 ($\text{C}(7)$); 141.37 ($\text{C}(5)$); 141.80 ($\text{C}(2)$); 173.54 ($\text{C}(13)$). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3012, 2950, 2915, 2846, 1732, 1437, 1395, 1258, 1197, 1160. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 216 $[\text{M}]^+$ (<1), 184 (5), 156 (7), 141 (59), 129 (100), 115 (26), 88 (42), 77 (12), 57 (16), 40 (58).

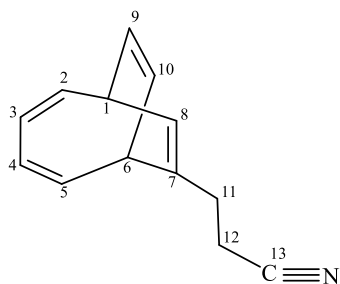
Метил 4-бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илбутаноат (74r)

$R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат
10:1). Найдено %: С, 78.04; Н, 7.84.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 78.23; Н, 7.88.
Выход %: 83

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.72-1.79 (м, 2Н, $\text{C}(12)\text{H}_2$); 2.09-2.15 (м, 2Н, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 2.25 (т, 2Н, $\text{C}(13)\text{H}_2$, $J = 7.5$ Гц); 3.12-3.17 (м, 1Н, $\text{C}(1)\text{H}$); 3.21-3.24 (м, 1Н, $\text{C}(6)\text{H}$); 3.66 (с, 3Н, $\text{C}(15)\text{H}_3$); 5.42 (д, 1Н, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6.2$ Гц); 5.62 (дд, 1Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.8$ Гц); 5.68 (дд, 1Н, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.71-5.79 (м, 2Н, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.14-6.20 (м, 1Н, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.22-6.28 (м, 1Н, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 24.09 ($\text{C}(12)$); 33.23 ($\text{C}(13)$); 34.30 ($\text{C}(11)$); 35.03 ($\text{C}(1)$); 39.04 ($\text{C}(6)$); 51.43 ($\text{C}(15)$); 118.03

(C(8)); 120.88 (C(9)); 121.19 (C(10)); 123.95 (C(3)); 124.52 (C(4)); 134.93 (C(7)); 141.41 (C(5)); 141.84 (C(2)); 174.07 (C(14)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3012, 2949, 2915, 1737, 1436, 1247, 1211, 1170, 1155. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 230 $[\text{M}]^+$ (<1), 199 (4), 170 (4), 156 (8), 141 (21), 129 (100), 115 (17), 102 (17), 74 (35), 59 (6).

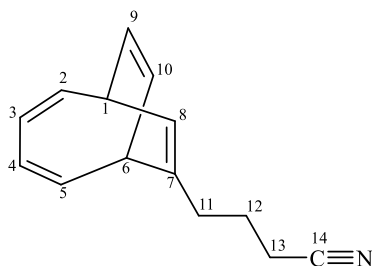
3-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-илпропаннитрил (74s)



$R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: С, 85.07; Н, 7.09; N, 7.61. C₁₃H₁₃N. Вычислено %: С, 85.21; Н, 7.15; N, 7.64. Выход %: 75

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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3034, 2920, 2245, 1440, 1423, 1395. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 183 $[\text{M}]^+$ (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 (74t)

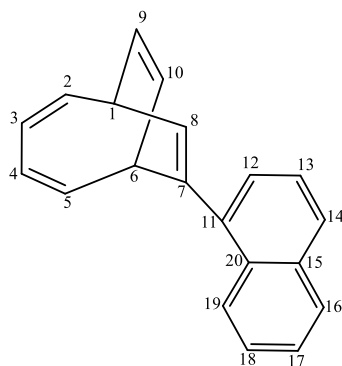


$R_f = 0.59$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: С, 85.04; Н, 7.57; N, 7.06. C₁₄H₁₅N. Вычислено %: С, 85.24; Н, 7.66; N, 7.10. Выход %: 86

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.68-1.88 (м, 2H, C(12)H₂); 2.18-2.28 (м, 4H, C(11,13)H₂); 3.16-3.21 (м, 2H, C(1,6)H); 5.49 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.2$ Гц); 5.62 (дд, 1H, C(9)H, $J =$

8.7 Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.69 (дд, 1H, C(10)H, $J = 8.7$ Гц, $J = 5.9$ Гц); 5.73-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.14-6.20 (м, 1H, C(5)H); 6.23-6.30 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 15.97 (C(13)); 24.86 (C(12)); 33.89 (C(11)); 35.00 (C(1)); 39.04 (C(6)); 119.42 (C(8)); 119.83 (C(14)); 120.74 (C(10)); 121.04 (C(9)); 123.97 (C(3)); 124.72 (C(4)); 133.29 (C(7)); 140.97 (C(5)); 141.98 (C(2)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3012, 2921, 2246, 1454, 1422, 1394. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 197 $[\text{M}]^+$ (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 (74ц)



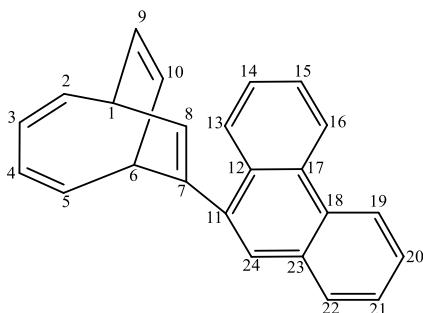
$R_f = 0.56$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 93.55; Н, 6.19. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$.

Вычислено %: С, 93.71; Н, 6.29.

Выход %: 78

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.46 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.79 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8.0$ Гц, $J = 6.7$ Гц); 5.82 (д, 1H, C(8)H, $J = 6.1$ Гц); 5.85-5.88 (м, 1H, 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 ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1590, 1506, 1393, 908, 777, 713. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 256 $[\text{M}]^+$ (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 (74v)

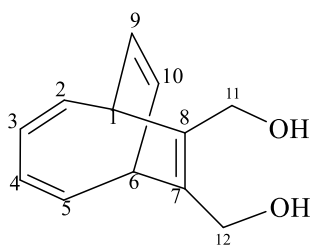
$R_f = 0.58$, бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 93.96; Н, 5.82. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$.

Вычислено %: С, 94.08; Н, 5.92.

Выход %: 76

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.48 (дт, 1H, C(1)H, $J = 8.6$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.84 (т, 1H, C(6)H, $J = 7.0$ Гц); 5.92 (т, 2H, C(8,9)H, $J = 6.0$ Гц); 5.97-6.03 (м, 2H, C(4,10)H); 6.05-6.11 (м, 1H, C(3)H); 6.13-6.20 (м, 1H, C(5)H); 6.50 (дд, 1H, C(2)H, $J = 11.2$ Гц, $J = 9.0$ Гц); 7.59 (с, 1H, C(24)H); 7.62-7.74 (м, 4H, C(14,15,20,21)H); 7.91 (д, 1H, C(22)H, $J = 7.7$ Гц); 8.00 (д, 1H, C(19)H, $J = 7.9$ Гц); 8.72 (д, 1H, C(16)H, $J = 8.1$ Гц); 8.77 (д, 1H, C(13)H, $J = 8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 35.51 (C(1)); 40.80 (C(6)); 121.46 (C(9)); 121.60 (C(10)); 121.99 (C(8)); 122.54 (C(16)); 122.95 (C(13)); 124.84 (C(3)); 124.88 (C(4)); 126.39 (C(19)); 126.43 (C(24)); 126.60 (C(20)); 126.76 (C(14,21)); 126.88 (C(15)); 128.56 (C(22)); 130.01 (C(18)); 130.60 (C(11)); 131.15 (C(12)); 131.64 (C(17)); 134.23 (C(23)); 137.38 (C(7)); 141.48 (C(2)); 141.63 (C(5)). ИКспектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1596, 1450, 1245, 907, 725. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 306 $[\text{M}]^+$ (< 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 (75)

$R_f = 0.67$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат

5:1). Найдено %: С, 75.62; Н, 7.32.

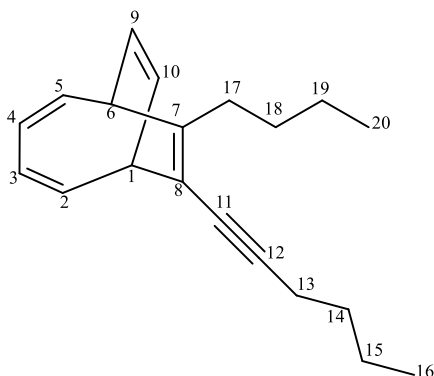
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 75.76; Н, 7.42.

Выход %: 79

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 37.70 (C(1,6)); 59.53 (C(11,12)); 121.27 (C(9,10)); 124.90 (C(3,4)); 132.46 (C(7,8));

141.73 (C(2,5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3360, 3009, 2920, 2874, 1471, 1391, 1254. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 190 $[\text{M}]^+$ (<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 (76a)



$R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).

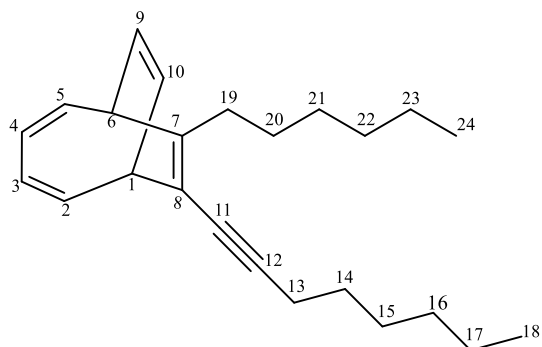
Найдено %: С, 89.98; Н, 9.75. C₂₀H₂₆.

Вычислено %: С, 90.16; Н, 9.84.

Выход %: 80

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ , м.д.: 13.61 (C(16)); 13.99 (C(20)); 19.23 (C(13)); 21.93 (C(15)); 22.48 (C(19)); 31.04 (C(17)); 31.65 (C(14)); 33.50 (C(18)); 39.18 (C(1)); 40.29 (C(6)); 79.17 (C(11)); 91.27 (C(12)); 113.18 (C(8)); 120.71 (C(10)); 120.81 (C(9)); 124.35 (C(4)); 124.85 (C(3)); 141.26 (C(5)); 141.74 (C(2)); 142.19 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3016, 2957, 2872, 1716, 1681, 1465, 1378, 1018. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 266 $[\text{M}]^+$ (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 (76b)



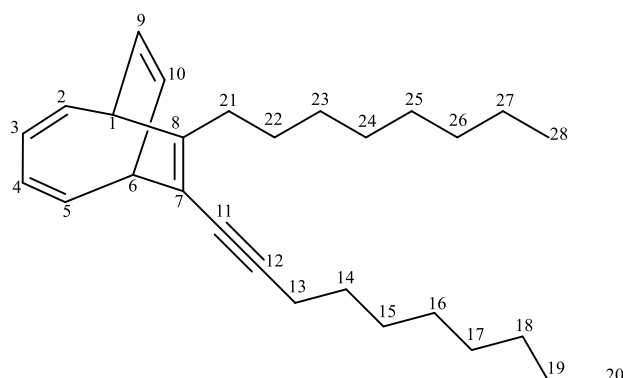
$R_f = 0.42$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 89.16; Н, 10.57. C₂₄H₃₄.

Вычислено %: С, 89.37; Н, 10.63. Выход %: 76

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.84-0.98 (м, 6H, C(18,24)H₃); 1.26-1.47 (м, 14H, C(15,16,17,20,21,22,23)H₂); 1.51-1.58 (м, 2H, C(14)H₂); 2.25-2.39 (м, 4H, C(13,19)H₂); 3.24-3.29 (м, 1H, C(6)H); 3.31-3.36 (м, 1H, C(1)H); 5.64-5.71 (м, 2H, 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 ^{13}C δ , м.д.: 14.07 (C(18)); 14.11 (C(24)); 19.57 (C(13)); 22.61 (C(17,23)); 28.58 (C(20)); 28.94 (C(14)); 29.07 (C(15)); 29.44 (C(21)); 31.40 (C(16)); 31.77 (C(22)); 33.80 (C(19)); 39.19 (C(6)); 40.31 (C(1)); 79.20 (C(11)); 91.33 (C(12)); 113.18 (C(8)); 120.72 (C(10)); 120.83 (C(9)); 124.36 (C(4)); 124.88 (C(3)); 141.26 (C(5)); 141.74 (C(2)); 142.21 (C(7)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3015, 2955, 2856, 1722, 1682, 1458, 1378, 1023. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 322 [$\text{M}]^+$ (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 (76с)

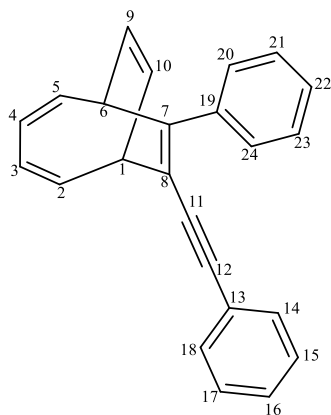


$R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 88.66; H, 11.11. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}$. Вычислено %: C, 88.82; H, 11.18. Выход %: 74

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.85-0.95 (м, 6H, C(20,28)H₃); 1.25-1.48 (м, 22H, C(16,17,18,19,22,23,24,25,26,27)H₂); 1.50-1.58 (м, 2H, C(14)H₂); 2.23-2.42 (м, 4H, C(13,21)H₂); 3.25-3.29 (м, 1H, C(6)H); 3.31-3.35 (м, 1H, C(1)H); 5.66-5.69 (м, 2H, C(9,10)H); 5.73-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.17-6.23 (м, 1H, C(5)H); 6.31-6.36 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C 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, ν/cm^{-1} : 3018, 2959, 2855, 1720, 1684, 1458, 1374, 1021. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z

($I_{\text{отн}}$ (%)): 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 (76d)



$R_f = 0.48$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).

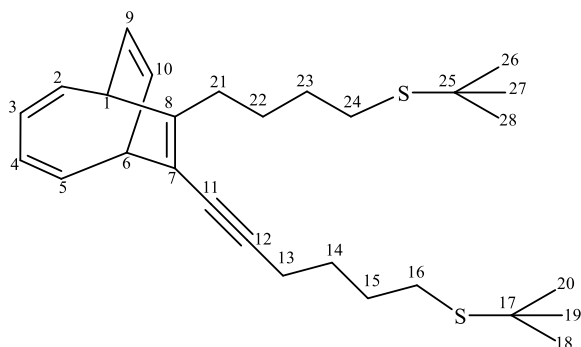
Найдено %: С, 93.96; Н, 5.87. C₂₄H₁₈.

Вычислено %: С, 94.08; Н, 5.92.

Выход %: 78

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.75 (дд, 1H, C(1)H, $J = 8.9$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 3.81 (дд, 1H, 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 ¹³C δ , м.д.: 41.00 (C(1)); 41.05 (C(6)); 89.74 (C(11)); 90.36 (C(12)); 114.23 (C(8)); 120.37 (C(10)); 121.06 (C(9)); 123.83 (C(13)); 125.22 (C(4)); 125.54 (C(3)); 127.41 (C(22)); 127.89 (C(16,20,24)); 128.27 (C(15,17)); 129.02 (C(21,23)); 131.46 (C(14,18)); 139.98 (C(19)); 141.27 (C(2,5)); 141.86 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3033, 2926, 1594, 1490, 1442, 1390. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 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 (76e)



$R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир /

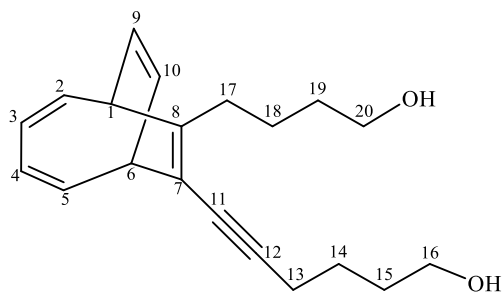
этилацетат 5:1). Найдено %: С, 75.81; Н, 9.47; S, 14.38. C₂₈H₄₂S₂.

Вычислено %: С, 75.96; Н, 9.56; S,

14.48. Выход %: 82

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 (д, 18H, C(18,19,20,26,27,28)H₃, $J = 4.3$ Гц); 1.48-1.59 (м, 4H, C(22,23)H₂); 1.60-1.74 (м, 4H, C(14,15)H₂); 2.24-2.31 (м, 1H, C(21)H₂); 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 ^{13}C δ , м.д.: 19.21 (C(13)); 27.80 (C(24)); 28.20 (C(16)); 28.38 (C(14)); 28.87 (C(15)); 29.00 (C(23)); 29.46 (C(22)); 31.02 (C(26,27,28)); 31.03 (C(18,19,20)); 33.24 (C(21)); 39.00 (C(6)); 40.26 (C(1)); 41.74 (C(25)); 41.81 (C(17)); 79.47 (C(11)); 90.86 (C(12)); 113.53 (C(8)); 120.64 (C(10)); 120.75 (C(9)); 124.39 (C(4)); 124.98 (C(3)); 141.14 (C(5)); 141.65 (C(2)); 141.69 (C(7)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3013, 2939, 2925, 2860, 1458, 1390, 1363, 1164. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 442 [$\text{M}]^+$ (<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-Гидроксibuтил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен-7-ил]-5-гексин-1-ол (76f)

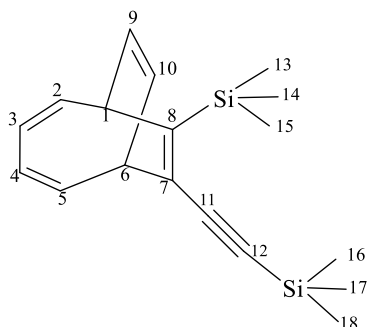


$R_f = 0.61$ белые кристаллы, т.пл. 48-49 °С (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 5:1). Найдено %: С, 80.37; Н, 8.74 C₂₀H₂₆O₂. Вычислено %: С, 80.50; Н, 8.78. Выход %: 73

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.45-1.78 (м, 8H, C(14,15,18,19)H₂); 2.27-2.34 (м, 1H, C(17)H₂); 2.35-2.46 (м, 3H, C(13,17)H₂); 3.23-3.27 (м, 1H, C(6)H); 3.29-3.32 (м, 1H, C(1)H); 3.61-3.66 (м, 4H, C(16,20)H₂); 5.62-5.69 (м, 2H, C(9,10)H); 5.72-5.81 (м, 2H, C(3,4)H); 6.16-6.23 (м, 1H, C(5)H); 6.28-6.35 (м, 1H, C(2)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 19.37 (C(13)); 25.10 (C(14)); 25.46 (C(18)); 31.84 (C(15)); 32.09 (C(19)); 33.37 (C(17)); 39.13 (C(6)); 40.17 (C(1)); 62.32 (C(16)); 62.49 (C(20)); 79.65 (C(11)); 90.98 (C(12)); 113.54 (C(8)); 120.63 (C(10)); 120.76 (C(9)); 124.41 (C(4)); 124.99 (C(3)); 141.13 (C(5)); 141.69 (C(2)); 141.89 (C(7)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3333, 3013, 2934,

2861, 1455, 1391, 1061. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 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 этинил]силан (76g) ил]



$R_f = 0.41$ бесцветная жидкость (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 72.25; Н, 8.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2$. Вычислено %: С, 72.41; Н, 8.78. Выход %: 79

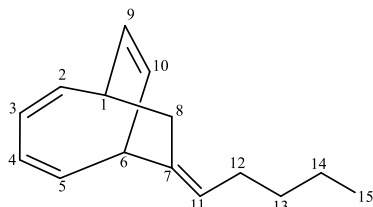
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.19 (с, 9H, $\text{C}(16,17,18)\text{H}_3$); 0.23 (с, 9H, $\text{C}(13,14,15)\text{H}_3$); 3.36 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 8.9$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 3.46 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.9$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 5.66 (дд, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 8.9$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 5.73 (дд, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 8.9$ Гц, $J = 6.0$ Гц); 5.76-5.84 (м, 2H, $\text{C}(3,4)\text{H}$); 6.14-6.19 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$); 6.24-6.29 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: -0.80 ($\text{C}(16,17,18)$); -0.19 ($\text{C}(13,14,15)$); 38.00 ($\text{C}(6)$); 41.17 ($\text{C}(1)$); 94.81 ($\text{C}(11)$); 106.20 ($\text{C}(12)$); 121.19 ($\text{C}(10)$); 121.37 ($\text{C}(9)$); 123.52 ($\text{C}(8)$); 124.75 ($\text{C}(4)$); 125.05 ($\text{C}(3)$); 140.72 ($\text{C}(5)$); 141.19 ($\text{C}(2)$); 142.41 ($\text{C}(7)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3014, 2957, 2929, 2140, 1248, 842. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 298 $[M]^+$ (4), 283 (6), 224 (17), 209 (64), 195 (20), 155 (5), 128 (9), 73 (100), 45 (13).

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

В стеклянную ампулу в атмосфере сухого аргона загружали 0.1 ммоль CoI_2 , 0.1 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 0.3 ммоль цинкового порошка в 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 минуты. Затем добавили 1 ммоль ЦОТТ, 1.5 ммоль 1,2-диена, 1.5 мл $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и 0.2 ммоль ZnI_2 . 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 – **78a-g,i**; петролейный эфир: бензол (1:0→1:1) – **78h**) [231, 232].

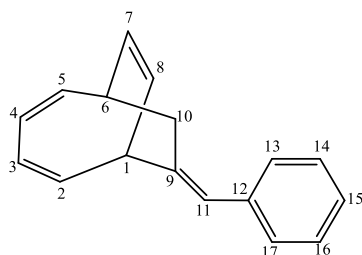
9-[(*E*)-Пентилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (**78a**)



$R_f = 0.64$, бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 89.73; Н, 9.97. C₁₅H₂₀. Вычислено %: С, 89.94; Н, 10.06. Выход %: 81

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

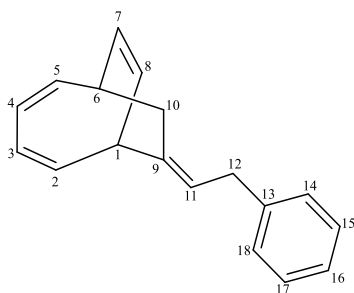
9-[(*E*)-Фенилметилен]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (**78b**)



$R_f = 0.59$ вязкая жидкость светло-желтого цвета (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 92.46; Н, 7.38. C₁₇H₁₆. Вычислено %: С, 92.68; Н, 7.32. Выход %: 84

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.69 (ддд, 1H, C(10)H₂ $J = 17$ Гц, $J = 7$ Гц, $J = 3$ Гц); 2.86–2.91 (м, 1H, C(6)H), 3.19 (д, 1H, C(10)H₂ $J = 17$ Гц); 3.59 (дд, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 5.72–5.76 (м, 1H, C(3)H); 5.77–5.79 (м, 1H, C(4)H); 5.87 (дд, 1H, C(7)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 6.02 (дд, 1H, C(8)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 6.08–6.12 (м, 1H, C(5)H); 6.18–6.22 (м, 1H, C(2)H); 6.27 (с, 1H, C(11)H); 7.23 (т, 1H, 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 ^{13}C , δ , м.д.: 32.85 (C(6)); 35.19 (C(10)); 43.08 (C(1)); 123.78 (C(7)); 124.35 (C(3)); 124.62 (C(8)); 124.78 (C(4)); 124.86 (C(11)); 125.98 (C(15)); 128.05 (C(13,17)); 128.85 (C(14,16)); 138.17 (C(12)); 138.42 (C(5)); 138.88 (C(2)), 143.87 (C(9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 220 $[\text{M}]^+$ (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-[(*E*)-2-Фенилэтилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (78с)

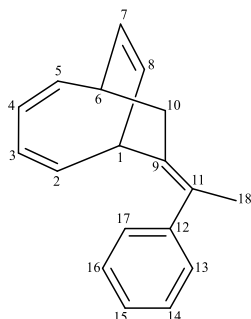


$R_f = 0.62$ вязкая жидкость светло-желтого цвета (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 92.03; H, 7.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Вычислено %: C, 92.26; H, 7.74. Выход %: 83

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.54 (дд, 1H, C(10)H₂, $J = 7$ Гц, $J = 17$ Гц); 2.97 (дд, 1H, C(6)H, $J = 8$ Гц, $J = 15$ Гц); 3.06 (д, 1H, C(10)H₂, $J = 17$ Гц); 3.55 (дд, 1H, 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 ^{13}C , δ , м.д.: 32.77 (C(6)); 33.77 (C(10)); 34.16 (C(12)); 42.18 (C(1)); 123.35 (C(11)); 123.75(C(4)); 123.91(C(3)); 125.03 (C(7)); 125.04 (C(8)); 125.91 (C(16)); 128.49 (C(14,18)); 128.50 (C(15,17)); 138.86 (C(5)); 139.12 (C(2)); 141.28 (C(13)); 141.34 (C(9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 234 $[\text{M}]^+$ (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).

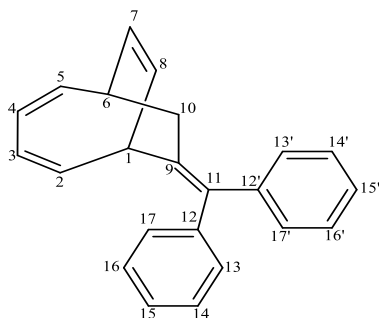
9-[(E)-1-Фенилэтилиден]бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (78d)



$R_f = 0.60$ вязкая жидкость светло-желтого цвета (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 92.03; Н, 7.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С, 92.26; Н, 7.74. Выход %: 81

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

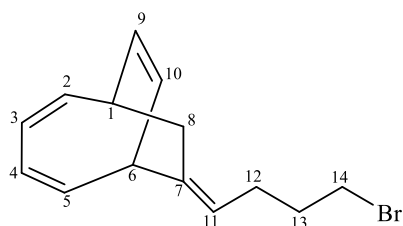
9-(Дифенилметилден)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (78e)



$R_f = 0.49$, светло-желтые кристаллы, т.пл. 119-120 °С (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: С, 93.04; Н, 6.82. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}$. Вычислено %: С, 93.20; Н, 6.80. Выход %: 77

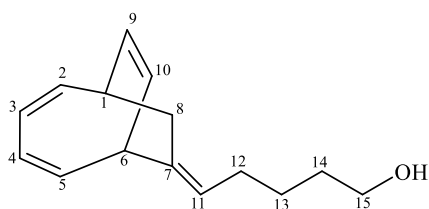
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.55 (дд, 1H, C(10)H₂, $J = 7$ Гц, $J = 12$ Гц); 2.79-2.84 (м, 1H, C(6)H); 2.87 (дд, 1H, C(10)H, $J = 12$ Гц, $J = 1$ Гц); 3.53 (дд, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 5.70 (дд, 1H, C(3)H, $J = 8$ Гц, $J = 12$ Гц); 5.76 (дд, 1H, C(2)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 5.79 (м, дд, 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 ^{13}C , δ , м.д.: 33.28 (C(6)); 37.16 (C(10)); 38.50 (C(1)); 122.89 (C(4)); 123.58 (C(3)); 125.26 (C(8)); 125.50 (C(7)); 126.19 (C(15)); 126.36 (C(15')), 128.06 (C(13,17)); 128.16 (C(14,16)); 129.19 (C(13',17',14',16')); 136.79 (C(11)); 138.26 (C(5)); 138.79 (C(9)); 139.45 (C(2)); 142.68 (C(12)); 143.46 (C(12')). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 296 $[\text{M}]^+$ (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 (78f)



$R_f = 0.61$, вязкая жидкость светло-синего цвета (SiO_2 , петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, 63.35; H, 6.44. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}$. Вычислено %: C, 63.41; H, 6.46. Выход %: 74

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.85-1.93 (м, 2H, C(13)H₂); 2.04-2.14 (м, 2H, C(12)H₂); 2.35 (дд, 1H, C(10)H₂, $J = 6.5$ Гц, $J = 17$ Гц); 2.85 (д, 1H, C(10)H₂, $J = 17$ Гц); 2.86 (дд, 1H, C(6)H, $J = 7$ Гц, $J = 15$ Гц); 3.19 (т, 2H, C(14)H₂, $J = 7$ Гц); 3.37 (дд, 1H, C(1)H, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 5.06 (т, 1H, $J = 7$ Гц); 5.62 (дд, 1H, C(4)H, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.73 (дд, 1H, C(3)H, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.78 (дд, 1H, 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 ^{13}C , δ , м.д.: 6.88 (C(14)); 28.47 (C(13)); 32.63 (C(12)); 33.25 (C(6)); 33.68 (C(10)); 42.03 (C(1)); 139.02 (C(2)); 141.76 (C(9)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 265 $[\text{M}]^+$ (1), 157 (18), 143 (84), 129 (100), 115 (33), 91 (47), 77 (18), 65 (9), 41 (7).

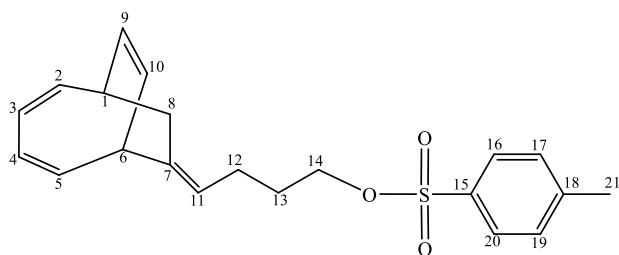
4-Бицикло[4.2.2]дека-2,4,9-триен-7-илиден-1-пентанол (78g)

$R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир, 100%).

Найдено %: С, 83.02; Н, 9.28.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С, 83.28; Н,
9.32. Выход %: 80

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38-1.44 (м, 2H, $\text{C}(13)\text{H}_2$); 1.53-1.64 (м, 2H, $\text{C}(14)\text{H}_2$); 1.94-2.06 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$); 2.30 (дд, 1H, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 6$ Гц, $J = 16$ Гц); 2.81 (д, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 16.5$ Гц); 2.82 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 15$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 3.35 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц, $J = 9$ Гц); 3.62 (т, 2H, $\text{C}(15)\text{H}$, $J = 6.5$ Гц); 5.09 (т, 1H, $\text{C}(11)\text{H}$, $J = 7$ Гц); 5.60 (дд, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.71 (дд, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.77 (дд, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 9$ Гц, $J = 7$ Гц); 5.91 (дд, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 9$ Гц, $J = 6.7$ Гц); 6.03-6.08 (м, 2H, $\text{C}(2,5)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.49 ($\text{C}(13)$); 27.49 ($\text{C}(12)$); 32.34 ($\text{C}(14)$); 32.62 ($\text{C}(8)$); 33.49 ($\text{C}(1)$); 42.14 ($\text{C}(6)$); 62.85 ($\text{C}(15)$); 123.61 ($\text{C}(3)$); 123.68 ($\text{C}(9)$); 124.45 ($\text{C}(11)$); 124.71 ($\text{C}(4)$); 124.92 ($\text{C}(10)$); 138.84 ($\text{C}(5)$); 139.12 ($\text{C}(2)$); 140.30 ($\text{C}(7)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 216 $[\text{M}]^+$ (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 (78h)

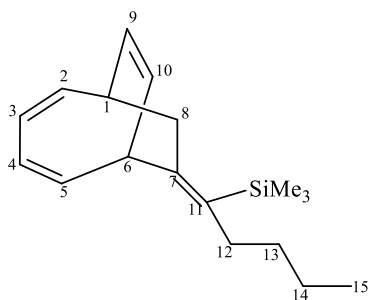
$R_f = 0.65$ вязкая жидкость светло-
синего цвета (SiO_2 , петролейный
эфир:бензол (1:0→1:1)). Найдено
%: С, 70.62; Н, 6.77; S, 8.78.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ Вычислено %: С, 70.75;
Н, 6.79; S, 9.00. Выход %: 85

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.65-1.71 (м, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$); 1.96-2.02 (м, 2H, $\text{C}(13)\text{H}_2$); 2.25 (дд, 1H, $\text{C}(8)\text{H}_2$, $J = 6.5$ Гц, $J = 17$ Гц); 2.46 (с, 3H, $\text{C}(21)\text{H}_3$); 2.71 (д, 1H, $\text{C}(8)\text{H}_2$, $J = 17$ Гц); 2.80 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 15.5$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 3.31 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 7$ Гц, J

= 9 Гц); 4.01 (т, 2Н, C(14)H₂, $J = 6.5$ Гц); 4.97 (т, 1Н, C(11)H, $J = 7$ Гц); 5.59 (дд, 1Н, C(3)H, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.69 (дд, 1Н, C(4)H, $J = 12$ Гц, $J = 8$ Гц); 5.74-5.77 (м, 1Н, C(9)H); 5.88 (дд, 1Н, C(10)H $J = 9$ Гц, $J = 7$ Гц); 5.99-6.06 (дд, 2Н, C(5,2)H, $J = 10$ Гц, $J = 21$ Гц); 7.37 (д, 2Н, C(17,19)H, $J = 11$ Гц); 7.79 (д, 2Н, C(16,20)H $J = 8$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.65 (C(21)); 23.57 (C(13)); 28.58 (C(12)); 32.55 (C(1)); 33.44 (C(8)); 41.96 (C(6)); 70.19 (C(14)); 122.54 (C(11)); 123.59 (C(9)); 123.70 (C(3)); 124.75 (C(4)); 124.78 (C(10)); 127.87 (C(16,20)); 129.86 (C(17,19)); 133.26 (C(18)); 138.73 (C(2)); 138.92 (C(5)); 141.70 (C(7)); 144.68(C(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).

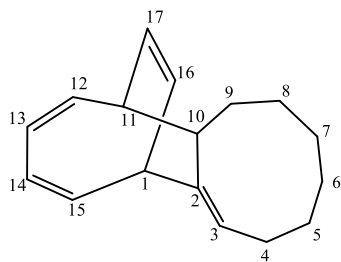
1-((Бицикло[4.2.2]дека-2,4,9-триен-7-илиден)пентил)триметилсилан (78i)



$R_f = 0.60$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%). Найдено %: C, C₁₈H₂₈Si. Вычислено %: C, 79.34; H, 10.36; Si, 10.31. Выход %: 87

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.14 (с, 9Н, SiMe₃); 0.93 (т, 3Н, C(15)H₃, $J = 7.2$ Гц); 1.13–1.42 (м, 4Н, C(13,14)H₂); 2.01 (дт, 2Н, C(12)H₂, $J = 10.2$ Гц, $J = 5.2$ Гц); 2.40 (дд, 1Н, C(8)H₂, $J = 15.3$ Гц, $J = 5$ Гц); 2.86–2.72 (м, 1Н, C(1)H); 2.88 (дд, 1Н, C(8)H₂, $J = 15.3$ Гц, $J = 2.2$ Гц); 3.66 (дд, 1Н, C(6)H, $J = 8.9$ Гц, $J = 6.4$ Гц); 5.51 (дд, 1Н, C(4)H, $J = 11.4$ Гц, $J = 7.9$ Гц); 5.63 (дд, 1Н, C(9)H, $J = 8.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц); 5.81 (дд, 1Н, C(3)H, $J = 12.6$ Гц, $J = 7.8$ Гц); 5.95-6.06 (м, 2Н, C(2,10)H); 6.20 (дд, 1Н, C(5)H, $J = 11.3$ Гц, $J = 9.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, 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 (79)

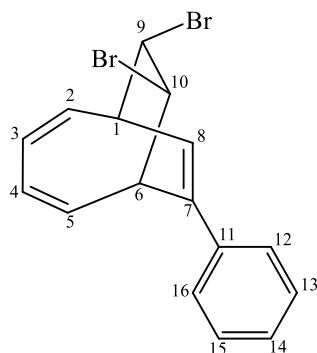


$R_f = 0.52$ вязкая жидкость бледно-желтого цвета (SiO_2 , 100% петролейный эфир). Найдено %: С, 90.08; Н, 9.77. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}$ Вычислено %: С, 90.20; Н, 9.80. Выход %: 65

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32–1.61 (м, 9H, $\text{C}(5,6,7,8)\text{H}_2$, $\text{C}(9)\text{H}$); 1.89–1.95 (м, 2H, $\text{C}(4,9)\text{H}$); 2.16–2.22 (м, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$), 2.65 (т, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 9$ Гц); 3.01–3.06 (м, 1H, $\text{C}(11)\text{H}$); 3.25 (дд, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$, $J = 8$ Гц, $J = 9$ Гц); 5.17–5.19 (м, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$); 5.65–5.70 (м, 2H, $\text{C}(13,16)\text{H}$); 5.76 (дд, 1H, $\text{C}(14)\text{H}$, $J = 8$ Гц, $J = 12$ Гц); 5.82–5.86 (м, 1H, $\text{C}(12)\text{H}$); 5.96–6.00 (м, 1H, $\text{C}(15)\text{H}$); 6.06–6.09 (м, 1H, $\text{C}(17)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.61 ($\text{C}(7)$); 27.68 ($\text{C}(6)$); 28.06 ($\text{C}(5)$); 28.33 ($\text{C}(4)$); 30.35 ($\text{C}(8)$); 32.92 ($\text{C}(9)$); 39.91 ($\text{C}(11)$); 42.98 ($\text{C}(10)$); 46.07 ($\text{C}(1)$); 122.36 ($\text{C}(16)$); 122.78 ($\text{C}(3)$); 124.31 ($\text{C}(13)$); 125.59 ($\text{C}(14)$); 128.65 ($\text{C}(17)$); 136.06 ($\text{C}(15)$); 136.30 ($\text{C}(12)$); 143.34 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 226 [M]⁺ (7), 169 (9), 155 (23), 141 (53), 129 (100), 115 (43), 91 (68), 77 (25), 55 (16), 41 (31).

3.23 Бромирование 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°C и при энергичном перемешивании прикапывали одновременно из двух капельных воронок раствор 7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраена (3 ммоль) в хлороформе (8 мл) и Br_2 (3 ммоль) в хлороформе (8 мл). После завершения прикапывания охлаждающую баню убирали и хлороформ упаривали на роторном испарителе. Остаток хроматографировали на колонке SiO_2 (100% петролейный эфир в качестве элюента) [226].

9,10-Дибромо-7-фенилбицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен (81)

$R_f = 0.61$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир, 100%).
Найдено %: С, 52.24; Н, 3.73; Br, 43.40.
C₁₆H₁₄Br₂ Вычислено %: С, 52.49; Н, 3.85; Br, 43.65. Выход %: 70

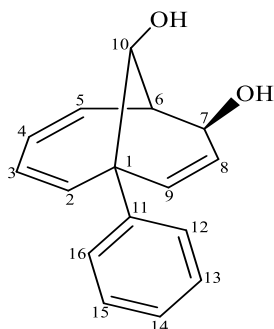
Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.65-3.67 (м, 1H, C(1)H); 4.28 (т, 1H, C(6)H, $J = 7.0$ Гц); 5.01 (дд, 1H, C(9)H, $J = 5.4$ Гц, $J = 1.6$ Гц); 5.18-5.20 (м, 1H, C(10)H); 5.77-5.85 (м, 2H, C(2,5)H); 5.99-6.08 (м, 2H, C(3,4)H); 6.24 (дд, 1H, C(8)H, $J = 5.5$ Гц, $J = 1.0$ Гц); 7.32-7.40 (м, 5H, C(12,13,14,15,16)H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 43.3 (C(10)); 44.5 (C(6)); 51.0 (C(1)); 52.4 (C(9)); 123.1 (C(8)); 126.1 (C(4)); 126.5 (C(12,16)); 126.9 (C(3)); 128.5 (C(14)); 128.7 (C(13,15)); 130.3 (C(2)); 132.0 (C(5)); 139.1 (C(11)); 139.5 (C(7)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3024, 3016, 2918, 1602, 1484, 1435, 692, 678. Масс-спектр: вычислено для C₁₆H₁₄Br₂ [M + H]⁺ 364.9540, найдено 364.9538.

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

В стеклянный реактор при перемешивании загружали бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **72a-e**, **74a,b,d-i** (2 ммоль) и 46 мл дихлорметана. Смесь охладил до 0 °С и добавили *m*-хлорнадбензойную кислоту (2.8 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 → петролейный эфир / этилацетат 5/1) [226, 248].

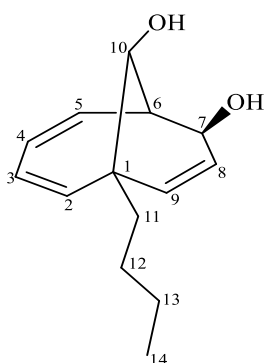
1-Фенилбицикло [4.3.1]дека -2,4,8-триен-7,10-диол (82a)



$R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. = 188-189 °С (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 79.79; Н, 6.67. C₁₆H₁₆O₂ Вычислено %: С, 79.97; Н, 6.71. Выход %: 82

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(8)Н, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 7.35-7.48 (м, 5Н, 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, ν/см⁻¹: 3400, 3020, 3011, 2951, 2870, 1578, 1495, 1441. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₁₆O₂ [M + H]⁺ 241.1228, найдено 241.1226.

1-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (82b)

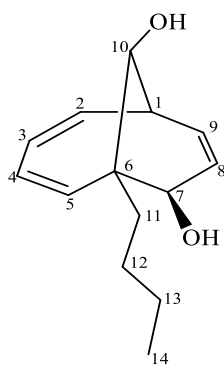


$R_f = 0.58$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 76.22; Н, 9.10. C₁₄H₂₀O₂ Вычислено %: С, 76.33; Н, 9.15. Выход %: 40

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.96 (т, 3Н, С(14)Н₃, $J = 7.0$ Гц); 1.36-1.53 (м, 5Н, С(11,12,13)Н₂); 1.81-1.88 (м, 1Н, С(11)Н₂); 3.27 (д, 1Н, С(6)Н, $J = 4.3$ Гц); 4.08-4.11 (м, 2Н, С(7,10)Н); 5.55-5.57 (м, 1Н, С(9)Н); 5.60-5.65 (м, 2Н, С(3,5)Н); 5.74-5.81 (м, 2Н, С(2,4)Н); 6.12 (дд, 1Н, С(8)Н, $J = 10.0$ Гц, $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.:

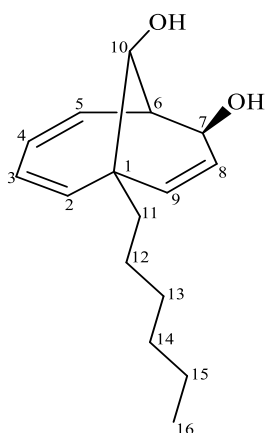
14.1 (C(14)); 23.5 (C(13)); 25.5 (C(12)); 39.0 (C(11)); 45.3 (C(1)); 47.9 (C(6)); 66.5 (C(7)); 70.0 (C(10)); 123.9 (C(4)); 124.7 (C(2)); 126.0 (C(8)); 130.2 (C(5)); 130.6 (C(9)); 135.2 (C(3)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3440, 3020, 2956, 2860, 1722, 1427, 1254, 1028. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 221.1541, найдено 221.1539.

6-Бутилбицикло [4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (83b)



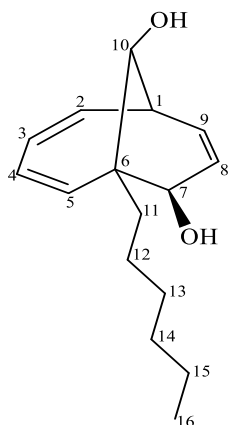
$R_f = 0.48$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 76.22; Н, 9.10. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 76.33; Н, 9.15. Выход %: 40

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 14.2 (C(14)); 23.5 (C(13)); 25.5 (C(12)); 34.6 (C(11)); 44.9 (C(1)); 47.8 (C(6)); 70.0 (C(7)); 70.8 (C(10)); 121.5 (C(9)); 123.75 (C(4)); 126.2 (C(3)); 128.0 (C(8)); 129.7 (C(2)); 136.4 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3400, 3025, 2957, 2874, 1719, 1427, 1255, 1030. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 221.1541, найдено 221.1538.

1-Гексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (82с)

$R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.23; Н, 9.68. C₁₆H₂₄O₂. Вычислено %: С, 77.38; Н, 9.74. Выход %: 41

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C 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, ν/см⁻¹: 3440, 3021, 2957, 2865, 1726, 1427, 1256, 1028. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₂₄O₂ [M + H]⁺ 249.1854, найдено 249.1850.

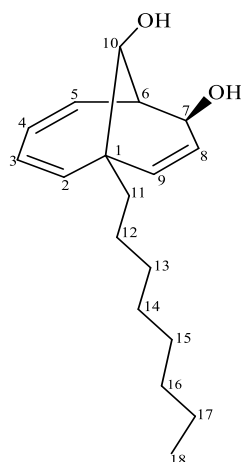
6-Гексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен -7,10-диол (83с)

$R_f = 0.46$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.23; Н, 9.68. C₁₆H₂₄O₂. Вычислено %: С, 77.38; Н, 9.74. Выход %: 40

Спектр ЯМР ¹H, 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,

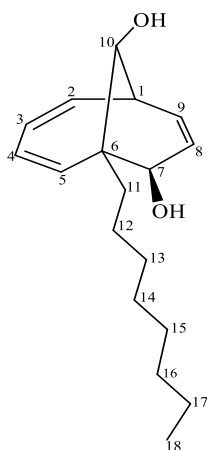
1H, C(5)H, $J = 12.3$ Гц); 5.51-5.54 (м, 1H, C(9)H); 5.80 (дд, 1H, C(4)H, $J = 12.3$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 5.87 (дд, 1H, C(3)H, $J = 10.7$ Гц, $J = 6.9$ Гц); 5.94-5.98 (м, 1H, C(2)H); 6.17 (ддд, 1H, C(8)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 5.5$ Гц, $J = 1.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 14.1 (C(16)); 22.7 (C(15)); 23.2 (C(13)); 30.1 (C(12)); 31.9 (C(14)); 34.8 (C(11)); 44.9 (C(1)); 47.8 (C(6)); 70.0 (C(7)); 70.9 (C(10)); 121.5 (C(9)); 123.8 (C(4)); 126.2 (C(3)); 128.0 (C(8)); 129.7 (C(2)); 136.5 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3400, 3020, 2951, 2872, 1715, 1427, 1250, 1030. Масс- спектр (ESI) вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 249.1854, найдено 249.1851.

1-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (82d)



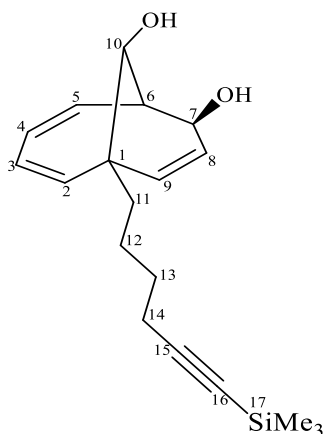
$R_f = 0.58$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 78.09; H, 10.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено %: C, 78.21; H, 10.21. Выход %: 40

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 ^{13}C δ , м.д.: 14.1 (C(18)); 22.7 (C(17)); 23.4 (C(12)); 29.3 (C(14)); 29.6 (C(13)); 30.5 (C(15)); 31.9 (C(16)); 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(2)); 126.0 (C(8)); 130.3 (C(5)); 130.6 (C(9)); 135.2 (C(3)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3440, 3025, 2959, 2866, 1720, 1427, 1250, 1025. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 277.21674, найдено 277.21671.

6-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (83d)

$R_f = 0.47$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 78.09; Н, 10.18. C₁₈H₂₈O₂. Вычислено %: С, 78.21; Н, 10.21. Выход %: 39

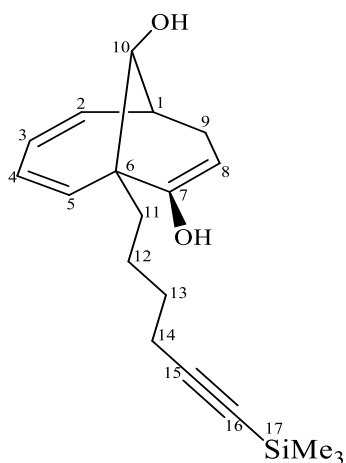
Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, C(18)H₃, $J = 6.9$ Гц); 1.29-1.40 (м, 12H, C(12,13,14,15,16,17)H₂); 1.50-1.55 (м, 1H, C(11)H₂); 2.13-2.18 (м, 1H, C(11)H₂); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, $J = 8.9$ Гц, $J = 4.4$ Гц); 3.70 (д, 1H, C(7)H, $J = 5$ Гц); 4.00 (с, 1H, C(10)H); 5.25 (д, 1H, C(5)H, $J = 12.3$ Гц); 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 ¹³C δ , м.д.: 14.1 (C(18)); 22.7 (C(17)); 23.3 (C(12)); 29.4 (C(16)); 29.7 (C(15)); 30.5 (C(13)); 31.9 (C(14)); 34.8 (C(11)); 44.9 (C(1)); 47.8 (C(6)); 70.0 (C(7)); 70.8 (C(10)); 121.5 (C(9)); 123.8 (C(4)); 126.2 (C(3)); 128.0 (C(8)); 129.7 (C(2)); 136.5 (C(5)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3400, 3020, 2950, 2871, 1721, 1430, 1258, 1030. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₈H₂₈O₂ [M + H]⁺ 277.21674, найдено 277.21672.

1-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (82e)

$R_f = 0.55$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 71.93; Н, 8.86. C₁₉H₂₈O₂Si. Вычислено %: С, 72.10; Н, 8.92. Выход %: 39

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90 (с, 9H, SiMe_3); 1.46-1.64 (м, 5H, $\text{C}(11,12,13)\text{H}_2$); 1.85-1.88 (м, 1H, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 2.32 (т, 2H, $\text{C}(14)\text{H}_2$, $J = 6.2$ Гц); 3.29 (дд, 1H, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 6.3$ Гц, $J = 2.3$ Гц); 4.07 (д, 1H, $\text{C}(7)\text{H}$, $J = 4.9$ Гц); 4.15 (с, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$); 5.36 (дд, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$, $J = 10.0$ Гц, $J = 1.3$ Гц); 5.55-5.57 (м, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$); 5.62-5.66 (м, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$); 5.77-5.79 (м, 2H, $\text{C}(2,4)\text{H}$); 6.14 (дд, 1H, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 10.0$ Гц, $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 0.1 ($\text{Si}(17)$); 19.2 ($\text{C}(14)$); 21.8 ($\text{C}(12)$); 28.2 ($\text{C}(13)$); 37.8 ($\text{C}(11)$); 45.2 ($\text{C}(1)$); 47.9 ($\text{C}(6)$); 66.5 ($\text{C}(7)$); 70.0 ($\text{C}(10)$); 85.3 ($\text{C}(16)$); 107.2 ($\text{C}(15)$); 123.8 ($\text{C}(2)$); 124.9 ($\text{C}(4)$); 126.4 ($\text{C}(8)$); 130.2 ($\text{C}(5)$); 130.4 ($\text{C}(9)$); 134.8 ($\text{C}(3)$). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3447, 3030, 2954, 2862, 2170, 1435, 1248, 1042. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 317.1936, найдено 317.1933.

6-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (83e)

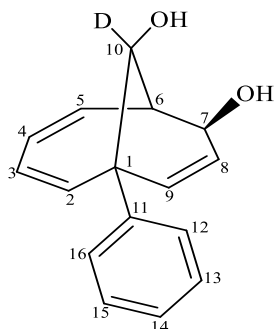


$R_f = 0.35$ бесцветная вязкая жидкость (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 71.93; Н, 8.86. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено %: С, 72.10; Н, 8.92. Выход %: 39

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.16 (с, 9H, SiMe_3); 1.47-1.62 (м, 5H, $\text{C}(11,12,13)\text{H}_2$); 2.14-2.18 (м, 1H, $\text{C}(11)\text{H}_2$); 2.30 (т, 2H, $\text{C}(14)\text{H}_2$, $J = 7.0$ Гц); 3.29 (дд, 1H, $\text{C}(1)\text{H}$, $J = 8.9$ Гц, $J = 4.4$ Гц); 3.71 (с, 1H, $\text{C}(7)\text{H}$); 4.02 (с, 1H, $\text{C}(10)\text{H}$); 5.26 (д, 1H, $\text{C}(5)\text{H}$, $J = 12.3$ Гц); 5.50-5.53 (м, 1H, $\text{C}(9)\text{H}$); 5.80 (дд, 1H, $\text{C}(4)\text{H}$, $J = 12.3$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 5.87 (дд, 1H, $\text{C}(3)\text{H}$, $J = 10.7$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 5.94-5.98 (м, 1H, $\text{C}(2)\text{H}$); 6.17 (ддд, 1H, $\text{C}(8)\text{H}$, $J = 9.9$ Гц, $J = 5.5$ Гц, $J = 1.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 0.2 ($\text{Si}(17)$); 19.6 ($\text{C}(14)$); 22.1 ($\text{C}(12)$); 28.8 ($\text{C}(13)$); 33.8 ($\text{C}(11)$); 44.8 ($\text{C}(1)$); 47.9 ($\text{C}(6)$); 70.0 ($\text{C}(7)$); 70.8 ($\text{C}(10)$); 84.8 ($\text{C}(16)$); 107.5 ($\text{C}(15)$); 121.4 ($\text{C}(9)$); 123.9 ($\text{C}(4)$); 126.2 ($\text{C}(3)$); 128.0 ($\text{C}(8)$); 129.8 ($\text{C}(2)$); 136.1 ($\text{C}(5)$). ИК спектр $\nu/\text{см}^{-1}$: 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.

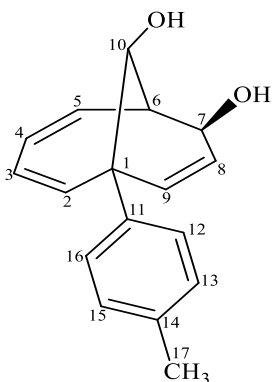
1-Фенил-10-дейтеробицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (85)



$R_f = 0.55$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 79.64; H, 6.27; D, 0.83. $C_{16}H_{15}DO_2$. Вычислено %: C, 79.45; H+D, 7.04. Выход %: 80

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.47 (д, 1H, C(6)H, $J = 6.0$ Гц); 5.46 (д, 1H, C(7)H, $J = 5.1$ Гц); 5.88-5.93 (м, 2H, C(2,3)H); 5.95-6.00 (м, 2H, C(4,5)H); 6.16 (д, 1H, C(9)H, $J = 10.2$ Гц); 6.50 (дд, 1H, C(8)H, $J = 10.2$ Гц, $J = 5.2$ Гц); 7.34-7.38 (м, 1H, C(14)H); 7.41-7.54 (м, 4H, C(12,13,15,16)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 45.6 (C(6)); 51.8 (C(1)); 66.6 (C(7)); 70.2 (т, (C(10)), $J_{CD} = 23.0$ Гц); 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, ν/cm^{-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 (90a)

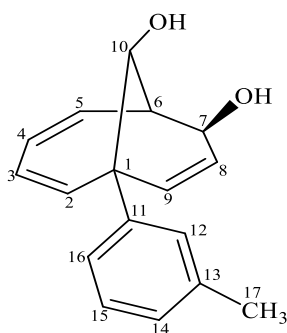


$R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. 129-130°C (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: C, 80.14; H, 7.08. $C_{17}H_{18}O_2$. Вычислено %: C, 80.28; H, 7.13. Выход %: 83

Спектр ЯМР 1H , 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

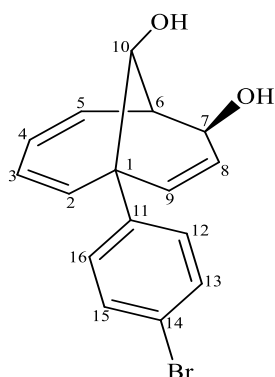
^{13}C δ , м.д.: 21.0 (C(17)); 47.0 (C(6)); 51.5 (C(1)); 65.3 (C(7)); 72.9 (C(10)); 123.6 (C(4)); 124.8 (C(3)); 125.8 (C(9)); 127.83 (C(13,15)); 129.8 (C(12,16)); 130.1 (C(8)); 131.2 (C(2)); 134.3 (C(5)); 137.5 (C(14)); 141.5 (C(11)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3446, 3343, 3022, 2918, 1717, 1511, 1413, 1250. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 255.1384, найдено 255.1381.

1-(*m*-Толил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90b)



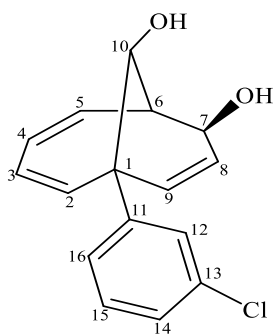
$R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 80.14; Н, 7.08. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 80.28; Н, 7.13. Выход %: 81

Спектр ЯМР ^1H ^1H , δ , м.д.: 2.42 (с, 3H, C(17)H₃); 3.42 (дд, 1H, C(6)H, $J = 6.3$ Гц, $J = 2.1$ Гц); 4.07 (д, 1H, C(7)H, $J = 4.1$ Гц); 4.25 (с, 1H, C(10)H); 5.77 (дд, 1H, C(9)H, $J = 10.2$ Гц, $J = 1.7$ Гц); 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, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 7.18 (д, 1H, C(16)H $J = 7.5$ Гц,); 7.20-7.23 (м, 2H, C(12,14)H); 7.35 (т, $J = 7.9$ Гц, 1H, C(15)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 21.59 (C(17)); 47.01 (C(6)); 51.77 (C(1)); 65.34 (C(7)); 72.94 (C(10)); 123.62 (C(4)); 124.75 (C(3)); 124.97 (C(12)); 125.64 (C(9)); 128.50 (C(16)); 128.60 (C(14)); 129.04 (C(15)); 130.25 (C(8)); 131.18 (C(2)); 134.20 (C(5)); 138.93 (C(13)); 144.48 (C(11)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3446, 3343, 3022, 2918, 1717, 1511, 1413, 1250. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 255.1384, найдено 255.1380.

1-(4-Бромфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90d)

$R_f = 0.60$ белые кристаллы, т.пл. = 169-170 °С (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 60.08; Н, 4.66. C₁₆H₁₅BrO₂. Вычислено %: С, 60.21; Н, 4.74. Выход %: 79

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.40 (д, 1Н, С(6)Н, $J = 4.6$ Гц); 4.07 (дд, 1Н, С(7)Н, $J = 9.6$ Гц, $J = 5.3$ Гц); 4.23 (с, 1Н, С(10)Н); 5.68-5.84 (м, 3Н, С(9,2,5)Н); 5.84-5.94 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.52 (дд, 1Н, С(8)Н, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 7.30 (д, 2Н, С(12,16)Н, $J = 8.5$ Гц); 7.58 (д, 2Н, С(13,15)Н, $J = 8.4$ 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, ν/см⁻¹: 3459, 3020, 2926, 1718, 1611, 1501, 1220. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₁₅BrO₂ [M + H]⁺ 319.0333, найдено 319.0330.

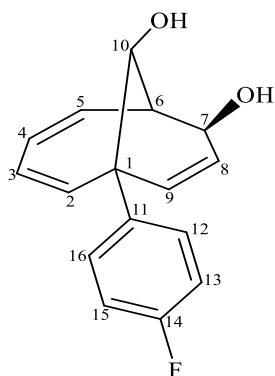
1-(3-Хлорфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90e)

$R_f = 0.46$ белые кристаллы, т.пл. = 150-151 °С (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 69.80; Н, 5.44. C₁₆H₁₅ClO₂. Вычислено %: С, 69.95; Н, 5.50. Выход %: 78

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 3.39 (дд, 1Н, С(7)Н, $J = 6.2$ Гц, $J = 1.7$ Гц); 4.06 (дд, 1Н, С(7)Н, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 4.24 (с, 1Н, С(10)Н); 5.73 (дд, 1Н, С(9)Н, $J = 10.2$ Гц, $J = 1.7$ Гц); 5.76-5.82 (м, 2Н, С(2,5)Н); 5.86-5.92 (м, 2Н, С(3,4)Н); 6.51 (дд, 1Н, С(8)Н, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.4$ Гц); 7.28-7.31 (м, 1Н, С(15)Н); 7.32-7.35 (м, 1Н, С(14)Н); 7.37-7.40 (м, 2Н, С(12,16)Н). Спектр ЯМР ¹³С δ, м.д.: 47.3 (С(6)); 51.9 (С(1)); 65.2 (С(7)); 72.7 (С(10)); 123.6 (С(4)); 125.2 (С(3)); 125.3 (С(9)); 126.2 (С(15)); 127.8 (С(14)); 128.3 (С(16)); 130.2 (С(12)); 130.5 (С(8)); 131.2 (С(2)); 133.3 (С(5)); 135.0

(C(13)); 147.2 (C(11)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3453, 3315, 3058, 2924, 1568, 1466, 1378. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 275.0838, найдено 275.0836.

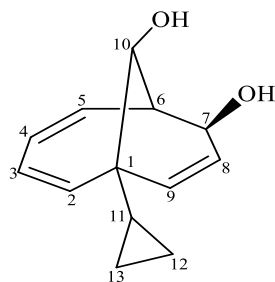
1-(4-Фторфенил)бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90f)



$R_f = 0.61$ белые кристаллы, т.пл. = 151-152°C (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 74.24; Н, 5.75. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO}_2$. Вычислено %: С, 74.40; Н, 5.85. Выход %: 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 ^{13}C δ , м.д.: 47.1 (C(6)); 51.5 (C(1)); 65.2 (C(7)); 72.9 (C(10)); 115.8 (C(12)); 116.0 (C(16)); 123.6 (C(4)); 125.0 (C(3)); 125.6 (C(9)); 129.6 (C(13)); 129.7 (C(15)); 130.4 (C(8)); 131.3 (C(2)); 133.8 (C(5)); 140.6 (C(11)); 162.0 (д, (C(14)), $J = 245$ Гц). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3467, 3023, 2925, 1721, 1605, 1509, 1225. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 259.1134, найдено 259.1130.

1-Циклопропилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90g)

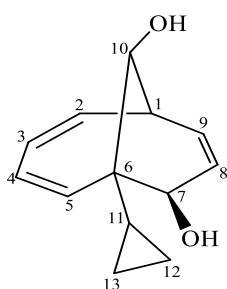


$R_f = 0.36$ белые кристаллы, т.пл. = 89-90°C (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 76.32; Н, 7.81. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 76.44; Н, 7.90. Выход %: 57

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.40-0.79 (м, 4H, C(12,13) H_2); 1.02-1.23 (м, 1H, C(11)H); 3.36 (дд, 1H, C(6)H, $J = 6.0$ Гц, $J = 2.7$ Гц); 3.97 (дд, 1H, C(7)H, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.2$

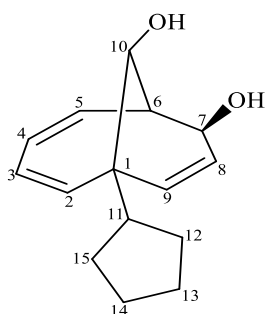
Гц); 4.18 (с, 1H, C(10)H); 5.00 (д, 1H, C(9)H, $J = 10.0$ Гц); 5.61 (д, 1H, C(3)H, $J = 10.9$ Гц); 5.67-5.87 (м, 3H, C(2,4,5)H); 6.25 (дд, 1H, C(8)H, $J = 10.2$ Гц, $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: -1.8 (C(12)); 2.4 (C(13)); 18.5 (C(11)); 44.6 (C(1)); 47.0 (C(6)); 66.3 (C(7)); 73.9 (C(10)); 122.8 (C(9)); 123.6 (C(4)); 124.6 (C(2)); 130.6 (C(8)); 131.0 (C(5)); 133.6 (C(3)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3435, 3021, 2896, 1608, 1429, 1252, 1044. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 205.1228, найдено 205.1225.

6-Циклопропилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (91g)



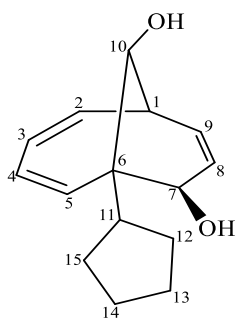
$R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 76.32; Н, 7.81. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 76.44; Н, 7.90. Выход %: 19

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.33-0.39 (м, 1H, C(12)H₂); 0.47-0.71 (м, 3H, C(12,13)H₂); 1.66-1.73 (м, 1H, C(11)H); 3.19-3.21 (м, 1H, C(1)H); 3.81 (т, 1H, C(7)H, $J = 6.6$ Гц); 3.96 (т, 1H, C(10)H, $J = 5.2$ Гц); 4.79 (д, 1H, C(9)H, $J = 12.5$ Гц); 5.51 (дд, 1H, 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, $J = 9.9$ Гц); 6.18 (ддд, 1H, C(8)H, $J = 9.7$ Гц, $J = 5.5$ Гц, $J = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: -0.08 (C(12)); 0.32 (C(13)); 14.56 (C(11)); 44.91 (C(1)); 46.64 (C(6)); 69.82 (C(7)); 73.99 (C(10)); 121.52 (C(9)); 125.13 (C(4)); 126.15 (C(5)); 127.79 (C(8)); 130.38 (C(2)); 130.54 (C(3)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3437, 3029, 2919, 1623, 1415, 1260, 1022. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 205.1228, найдено 205.1224.

1-Циклопентилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90h)

$R_f = 0.43$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.40; Н, 8.62. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено %: С, 77.55; Н, 8.68. Выход %: 59

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 ¹³C δ, м.д.: 26.08 (C(14)); 26.1 (C(13)); 27.2 (C(12,15)); 44.3 (C(11)); 47.6 (C(1)); 48.1 (C(6)); 66.5 (C(7)); 71.8 (C(10)); 123.8 (C(4)); 125.7 (C(2)); 126.3 (C(8)); 129.5 (C(9)); 130.4 (C(3)); 131 (C(5)). ИК спектр, ν/cm⁻¹: 3359, 3027, 2951, 2867, 1650, 1452, 1247. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₅H₂₀O₂ [M + H]⁺ 233.1541, найдено 233.1537.

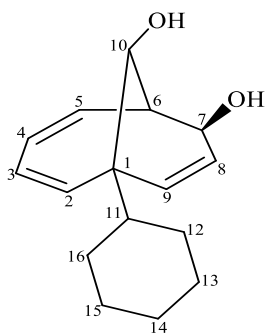
6-Циклопентилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (91h)

$R_f = 0.52$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.40; Н, 8.62. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено %: С, 77.55; Н, 8.68. Выход %: 19

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.19-1.33 (м, 1H, C(15)H₂); 1.79-1.51 (м, 6H, C(12,13,14,15)H₂); 1.86-2.00 (м, 1H, C(12)H₂); 2.75-2.86 (м, 1H, C(11)H); 3.29 (дд, 1H, C(1)H, $J = 8.9$ Гц, $J = 4.5$ Гц); 3.84 (т, 1H, C(7)H, $J = 6.6$ Гц); 3.95 (д, 1H, C(10)H, $J = 4.4$ Гц); 5.34-5.43 (м, 1H, C(3)H); 5.51 (дд, 1H, 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 ¹³C δ, м.д.: 25.6 (C(13)); 26.0 (C(14));

26.1 (C(12)); 26.7 (C(15)); 41.1 (C(11)); 45.3 (C(1)); 49.5 (C(6)); 68.7 (C(7)); 72.5 (C(10)); 121.3 (C(9)); 125.1 (C(4)); 126.4 (C(5)); 128.0 (C(8)); 129.9 (C(2)); 132.0 (C(3)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3436, 3026, 2953, 2867, 1651, 1452, 1260. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 233.1541, найдено 233.1539.

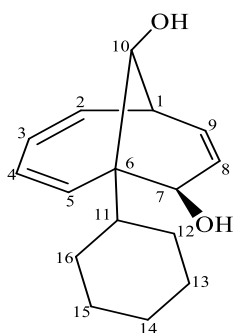
1-Циклогексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (90i)



$R_f=0.46$ белые кристаллы, т.пл. = 132-133 °С (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.83; Н, 8.96. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 78.01; Н, 9.00. Выход %: 62

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08-1.49 (м, 5H, C(12,13,14,15,16) H_2); 1.58-2.02 (м, 6H, C(11)H, C(12,13,14,15,16) H_2); 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 ^{13}C 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, ν/cm^{-1} : 3441, 3030, 2925, 2852, 1619, 1448, 1027. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 247.1697, найдено 247.1694.

6-Циклогексилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диол (91i)

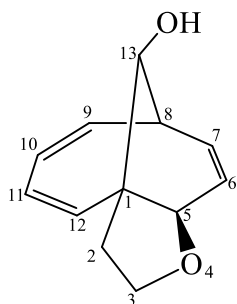


$R_f = 0.58$ белые кристаллы, т.пл. = 152-153 °С (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 5/1). Найдено %: С, 77.83; Н, 8.96. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 78.01; Н, 9.00. Выход %: 20

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94-1.08 (м, 1H, C(14)H₂); 1.10-1.24 (м, 1H, 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, $J = 11.4$ Гц); 2.03-2.11 (м, 1H, C(16)H₂); 2.19 (т, 1H, C(11)H, $J = 11.0$ Гц); 3.24-3.33 (м, 1H, C(1)H); 3.93 (д, 1H, C(7)H, $J = 5.9$ Гц); 4.18 (с, 1H, C(10)H); 5.43 (д, 1H, C(3)H, $J = 12.5$ Гц); 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, 1H, C(5)H, $J = 10.5$ Гц, $J = 7.0$ Гц); 6.12-6.20 (м, 1H, C(2)H), 5.94 (т, 1H, C(8)H, $J = 9.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 26.7 (C(14)); 26.9 (C(13)); 26.9 (C(15)); 27.0 (C(12)); 27.1 (C(16)); 39.1 (C(11)); 45.1 (C(1)); 49.8 (C(6)); 67.1 (C(7)); 70.2 (C(10)); 120.8 (C(9)); 124.3 (C(4)); 126.5 (C(5)); 128.1 (C(8)); 129.7 (C(2)); 132.7 (C(3)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3408, 3026, 2926, 2852, 1722, 1446, 1029. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₆H₂₂O₂ [M + H]⁺ 247.1697, найдено 247.1695.

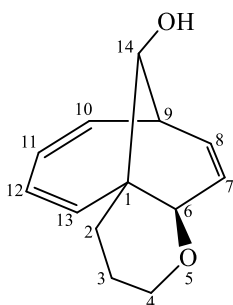
3.25 Окисление 7-(ω -гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов *m*-хлорнадбензойной кислотой

В стеклянный реактор при перемешивании загружали 7-(ω -гидроксиалкил)бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **72h-j** (2 ммоль) и 46 мл хлороформа. Смесь охладили до 0 °С и добавили *m*-хлорнадбензойную 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 °С. Далее реакцию 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) [226].

4-Оксатрицикло[6.4.1.0^{1,5}]тридека-6,9,11-триен-13-ол (86h)

$R_f = 0.66$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат
1/1). Найдено %: С, 75.57; Н, 7.32.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 75.76; Н,
7.42. Выход %: 72

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 ^{13}C 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, ν/cm^{-1} : 3493, 3025, 2967, 2853, 1608, 1440, 1391, 1259. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 191.1071, найдено 191.1068.

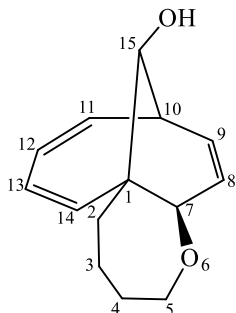
5-Оксатрицикло[7.4.1.0^{1,6}]тетрадека-7,10,12-триен-14-ол (86i)

$R_f = 0.63$ белые кристаллы, т.пл. = 80-81
 $^{\circ}\text{C}$ (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат
1/1). Найдено %: С, 76.23; Н, 7.68.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 76.44; Н, 7.90.
Выход %: 69

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.53-1.57 (м, 1H, C(3)H₂); 1.87-1.94 (м, 1H, C(2)H₂); 2.13-2.17 (м, 1H, C(2)H₂); 2.36-2.46 (м, 1H, C(3)H₂); 3.29 (дд, 1H, C(9)H, $J = 9.1$ Гц, $J = 4.4$ Гц); 3.54 (ддд, 1H, C(4)H₂, $J = 12.9$ Гц, $J = 11.5$ Гц, $J = 2.9$ Гц); 3.66-3.68 (м, 1H, C(6)H); 3.91 (д, 1H, C(14)H, $J = 10.7$ Гц); 4.03-4.06 (м, 1H, C(4)H₂); 5.09 (д, 1H, C(13)H, $J = 12.4$ Гц); 5.66 (дд, 1H, C(8)H, $J = 9.7$ Гц, $J = 4.3$ Гц); 5.69-5.73 (м, 1H, C(12)H); 5.82 (дд, 1H, C(11)H, $J = 10.7$ Гц, $J = 7.1$ Гц); 6.00 (т, 1H, C(10)H, $J = 10.0$ Гц); 6.08 (ддд, 1H, C(7)H, $J = 9.8$ Гц, $J = 5.6$ Гц, $J = 1.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 22.5 (C(3)); 35.6 (C(2)); 42.0 (C(1)); 46.3 (C(9)); 68.2 (C(4)); 74.9 (C(6)); 75.4

(C(14)); 123.4 (C(8)); 124.3 (C(12)); 124.7 (C(11)); 125.5 (C(7)); 130.9 (C(10)); 137.4 (C(13)). ИК спектр ν/cm^{-1} : 3495, 3028, 2963, 2850, 1608, 1440, 1395, 1259. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 205.1228, найдено 205.1223.

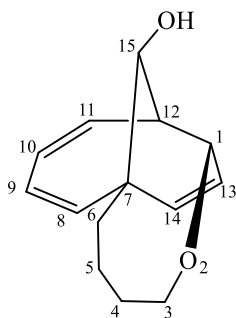
6-Оксатрицикло[8.4.1.0^{1,7}]пентадека-8,11,13-триен-15-ол (86j)



$R_f = 0.61$ белые кристаллы, т.пл. = 56-57 °C (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: С, 76.84; Н, 8.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 77.03; Н, 8.31. Выход %: 52

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 22.0 (C(3)); 34.1 (C(4)); 36.6 (C(2)); 45.0 (C(10)); 48.1 (C(1)); 72.2 (C(15)); 75.5 (C(5)); 79.5 (C(7)); 121.1 (C(13)); 123.2 (C(9)); 125.2 (C(8)); 125.6 (C(12)); 130.2 (C(11)); 135.1 (C(14)). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3494, 3027, 2960, 2849, 1608, 1440, 1397, 1260. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 219.1384, найдено 219.1379.

2-Оксотрицикло[5.5.2.1^{7,12}]пентадека-8,10,13-триен-15-ол (87j)

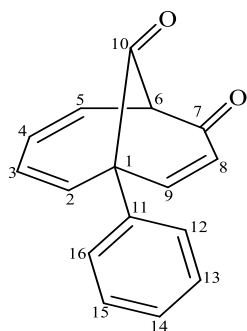


$R_f = 0.63$ белые кристаллы, т.пл. = 59-60 °C (SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат 1/1). Найдено %: С, 76.84; Н, 8.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 77.03; Н, 8.31. Выход %: 13

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.37 (тд, 1H, 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, 1H, C(9)H); 5.77-5.81 (м, 2H, C(8,11)H); 6.20 (дд, 1H, C(13)H, $J = 10.1$ Гц, $J = 5.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C 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, ν/cm^{-1} : 3455, 3020, 2954, 2843, 1608, 1440, 1391, 1260. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₄H₁₈O₂ [M + H]⁺ 219.1384, found 219.1380.

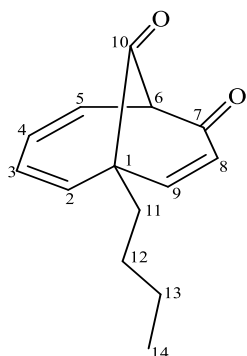
3.26 Окисление бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов реактивом Саретта

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 **82a,b,d,e** или **83b,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 → петролейный эфир / этилацетат 10/1) [226].

1-Фенилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (88a)

$R_f = 0.47$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат
10/1). Найдено %: С, 81.08; Н, 4.98.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 81.34; Н, 5.12.
Выход %: 93

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.42 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.6$ Гц); 5.70 (дд, 1H, C(5)H, $J = 10.9$ Гц, $J = 7.6$ Гц); 6.15 (д, 1H, C(2)H, $J = 11.2$ Гц); 6.22 (дд, 1H, C(4)H, $J = 10.9$ 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 ^{13}C 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, ν/cm^{-1} : 3026, 3015, 2930, 1671, 1492, 1443. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 237.0915, найдено 237.0914.

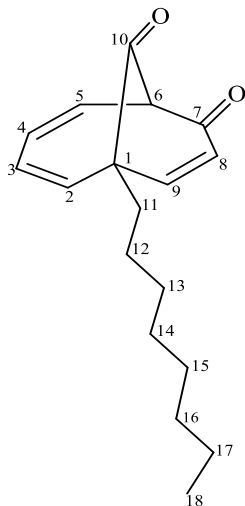
1-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (88b)

$R_f = 0.50$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат
10/1). Найдено %: С, 77.57; Н, 7.33.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 77.75; Н, 7.46.
Выход %: 95

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 13.8 (C(14)); 23.1 (C(13)); 26.7 (C(12)); 35.7 (C(11)); 56.1 (C(1)); 70.3 (C(6)); 124.7 (C(2)); 125.8 (C(5)); 126.1

(C(4)); 130.0 (C(8)); 132.1 (C(3)); 148.5 (C(9)); 193.3 (C(7)); 198.6 (C(10)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3025, 2952, 2864, 1725, 1693, 1421, 1249, 1025. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 217.1228, найдено 217.1225.

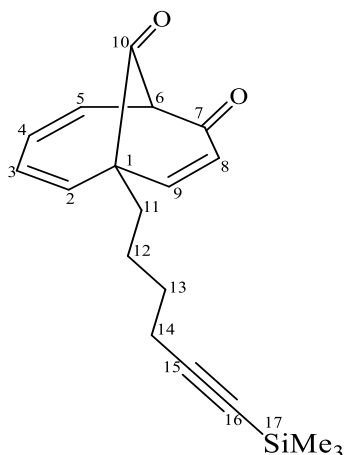
1-Октилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (88d)



$R_f = 0.45$ бесцветная вязкая жидкость
(SiO_2 , петролейный эфир / этил ацетат
10/1). Найдено %: С, 79.19; Н, 8.63.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено %: С, 79.37; Н,
8.88. Выход %: 98

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C(18) H_3 , $J = 6.9$ Гц); 1.10-1.16 (м, 2H, C(12) H_2); 1.26-1.32 (м, 10H, C(13,14,15,16,17) H_2); 1.62-1.68 (м, 1H, C(11) H_2); 2.36-2.42 (м, 1H, C(11) H_2); 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 ^{13}C δ , м.д.: 14.1 (C(18)); 22.6 (C(17)); 24.5 (C(12)); 29.2 (C(14)); 29.3 (C(13)); 30.0 (C(15)); 31.8 (C(16)); 35.9 (C(11)); 56.1 (C(1)); 70.2 (C(6)); 124.7 (C(2)); 125.8 (C(5)); 126.1 (C(4)); 130.0 (C(8)); 132.2 (C(3)); 148.5 (C(9)); 193.3 (C(7)); 198.6 (C(10)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3025, 2960, 2861, 1728, 1693, 1425, 1249, 1026. Масс-спектр (ESI) вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 273.1854, найдено 273.1850.

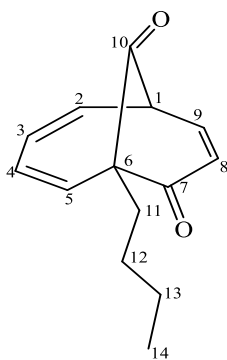
1-[6-(Триметилсилил)-5-гексинил]бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (88e)



$R_f = 0.51$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: С, 72.91; Н, 7.49. C₁₉H₂₄O₂Si. Вычислено %: С, 73.03; Н, 7.74. Выход %: 92

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.15 (с, 9H, SiMe₃); 1.21-1.35 (м, 2H, C(12)H₂); 1.46-1.62 (м, 2H, C(13)H₂); 1.65-1.73 (м, 1H, C(11)H₂); 2.16-2.29 (м, 2H, C(14)H₂); 2.35-2.42 (м, 1H, C(11)H₂); 4.31 (д, 1H, C(6)H, $J = 7.2$ Гц); 5.52-5.56 (м, 1H, C(5)H); 5.59-5.62 (м, 1H, C(3)H); 6.05-6.12 (м, 2H, C(2,4)H); 6.56 (д, 1H, C(8)H, $J = 10.1$ Гц); 6.73 (д, 1H, C(9)H, $J = 10.1$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C 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, ν/cm⁻¹: 3030, 2954, 2862, 2173, 1694, 1430, 1249, 1040. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₉H₂₄O₂Si [M + H]⁺ 313.1623, найдено 313.1622.

6-Бутилбицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диенон (89b)

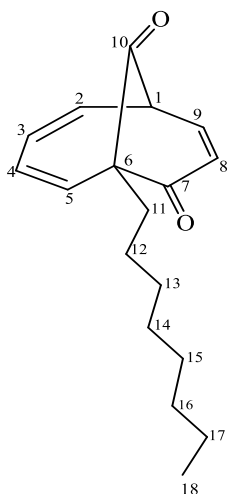


$R_f = 0.33$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: С, 77.47; Н, 7.36. C₁₄H₁₆O₂. Вычислено %: С, 77.75; Н, 7.46. Выход %: 95

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ, м.д.: 14.0 (C(14)); 23.5 (C(13)); 27.3 (C(12)); 29.8 (C(11)); 51.7 (C(1)); 74.2 (C(6)); 123.8 (C(4)); 125.5 (C(2)); 127.2 (C(3)); 130.0 (C(8)); 131.8 (C(5)); 140.9 (C(9)); 194.4 (C(7)); 198.6 (C(10)). ИК спектр, ν/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 (89d)



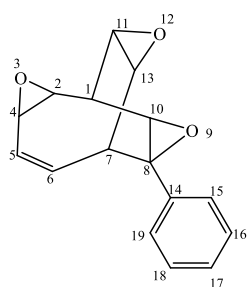
R_f = 0.40 бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этил ацетат 10/1). Найдено %: C, 79.10; H, 8.79. C₁₈H₂₄O₂. Вычислено %: C, 79.37; H, 8.88. Выход %: 97

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ, м.д.: 14.1 (C(18)); 22.7 (C(17)); 25.1 (C(12)); 29.3 (C(14)); 29.4 (C(13)); 30.0 (C(11)); 30.4 (C(15)); 31.9 (C(16)); 51.7 (C(1)); 74.2 (C(6)); 123.8 (C(4)); 125.5 (C(2)); 127.2 (C(3)); 130.0 (C(8)); 131.9 (C(5)); 140.9 (C(9)); 194.4 (C(7)); 198.6 (C(10)). ИК спектр, ν/см⁻¹: 3020, 2955, 2870, 1732, 1688, 1430, 1245, 1026. Масс-спектр (ESI) вычислено для C₁₈H₂₄O₂ [M + H]⁺ 273.1854, найдено 273.1851.

3.27 Окисление 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 *m*-хлорнадбензойной кислотой

В стеклянный реактор при перемешивании загружали бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триен **78b** (или бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраен **72a-c,f**, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраен **79**) (2 ммоль) и 46 мл дихлорметана. Смесь охладили до 0 °С и добавили *m*-хлорнадбензойную 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 реакцию 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 2/1) [249].

8-Фенил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (*анти*) (92a**)**

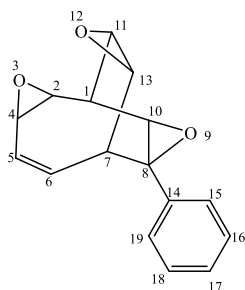


$R_f = 0.60$ пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 161-162 °С (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 75.42; Н, 5.50. С₁₆Н₁₄О₃. Вычислено %: С, 75.57; Н, 5.55. Выход %: 21

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, $J =$

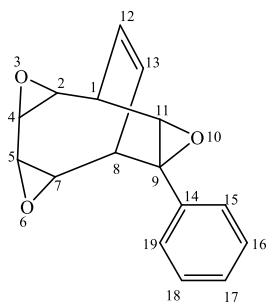
8.7 Гц); 6.17 (дд, 1H, C(5)H, $J = 12.3$ Гц; $J = 6.1$ Гц); 7.26-7.34 (м, 3H, C(16-18)H); 7.36-7.43 (м, 2H, C(15,19)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 31.02 (C(1)); 37.73 (C(7)); 50.55 (C(4)); 51.25 (C(11)); 52.39 (C(13)); 55.63 (C(10)); 57.42 (C(2)); 61.16 (C(8)); 128.16 (C(16-18)); 128.38 (C(15,19)); 129.03 (C(5)); 133.16 (C(6)); 139.02 (C(14)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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) (93a)



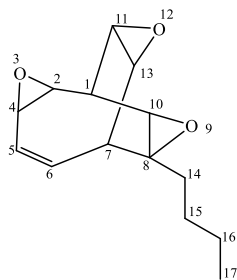
$R_f = 0.58$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: C, 75.40; H, 5.49. C₁₆H₁₄O₃. Вычислено %: C, 75.57; H, 5.55. Выход %: 42

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.08 (т, 1H, C(13)H, $J = 4.0$ Гц); 3.16-3.20 (м, 1H, C(11)H); 3.35 (дд, 1H, C(4)H, $J = 5.5$ Гц, $J = 3.9$ Гц); 3.47-3.50 (м, 1H, C(10)H); 3.66 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.2$ Гц, $J = 4.0$ Гц); 3.72-3.78 (м, 2H, C(1,7)H); 6.07 (дд, 1H, C(6)H, $J = 12.3$ Гц, $J = 8.4$ Гц); 6.21 (дд, 1H, C(5)H, $J = 12.3$ Гц; $J = 5.6$ Гц); 7.27-7.35 (м, 5H, C(15-19)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 31.05 (C(1)); 37.83 (C(7)); 49.20 (C(11)); 50.60 (C(4)); 53.05 (C(13)); 56.84 (C(2)); 58.93 (C(10)); 60.30 (C(8)); 127.42 (C(15,19)); 128.30 (C(16-18)); 129.25 (C(5)); 132.92 (C(6)); 138.69 (C(14)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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 (94a)

$R_f = 0.59$ игольчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 171-172 °С (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1).
Найдено %: С, 75.38; Н, 5.48. C₁₆H₁₄O₃.
Вычислено %: С, 75.57; Н, 5.55. Выход %: 21

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.04-3.08 (м, 2H, C(5,11)H); 3.25 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.9$ Гц, $J = 4.0$ Гц); 3.28 (т, 1H, C(4)H, $J = 4.0$ Гц); 3.39-3.41 (м, 1H, C(7)H); 3.66-3.70 (м, 1H, C(8)H); 3.81-3.85 (м, 1H, C(2)H); 6.26 (дд, 1H, C(13)H, $J = 12.3$ Гц, $J = 8.6$ Гц); 6.36 (дд, 1H, C(12)H, $J = 12.3$ Гц; $J = 6.0$ Гц); 7.26-7.45 (м, 5H, C(15-19)H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 34.01 (C(8)); 34.33 (C(2)); 50.41 (C(1)); 50.73 (C(4)); 51.53 (C(5)); 57.26 (C(7)); 58.21 (C(11)); 62.04 (C(9)); 127.65 (C(15,19)); 128.79 (C(16-18)); 130.89 (C(12)); 132.09 (C(13)); 138.12 (C(14)). ИК спектр, ν/см⁻¹: 3016, 2921, 2854, 1484, 1450, 1315, 1234, 971, 890.

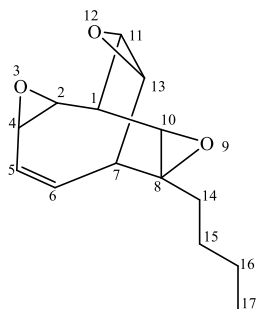
8-Бутил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен**(анти) (92b)**

$R_f = 0.50$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 71.59; Н, 7.71. C₁₄H₁₈O₃. Вычислено %: С, 71.77; Н, 7.74. Выход %: 21

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.89 (т, 3H, C(17)H₃, $J = 7.0$ Гц); 1.17-1.44 (м, 5H, C(14-16)H₂); 1.80-1.87 (м, 1H, C(14)H₂); 2.95 (т, 1H, C(13)H, $J = 4.0$ Гц); 3.03 (т, 1H, C(10)H, $J = 2.3$ Гц); 3.07-3.11 (м, 1H, C(11)H); 3.25 (т, 1H, C(4)H, $J = 4.5$ Гц); 3.43 (дд, 1H, C(7)H, $J = 7.8$ Гц, $J = 2.5$ Гц); 3.53 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.3$ Гц; $J = 3.9$ Гц); 3.58-3.62 (м, 1H, C(1)H); 6.15-6.20 (м, 2H, C(5,6)H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 13.92 (C(17)); 22.69 (C(16)); 25.56 (C(15)); 30.78

(C(1)); 34.22 (C(14)); 36.30 (C(7)); 49.52 (C(11)); 50.52 (C(4)); 52.57 (C(13)); 56.94 (C(2)); 57.81 (C(10)); 59.56 (C(8)); 129.07 (C(5)); 133.19 (C(6)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3015, 2956, 2933, 2871, 1487, 1265, 1238, 963, 915.

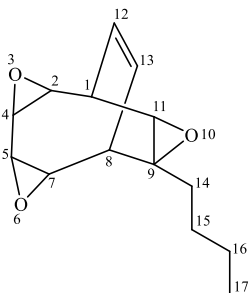
8-Бутил-3,9,12-триоксапентацикло [5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (син) (93b)



$R_f = 0.52$ прозрачное вязкое вещество (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 71.57; Н, 7.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С, 71.77; Н, 7.74. Выход %: 43

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87 (т, 3Н, C(17) H_3 , $J = 7.0$ Гц); 1.12-1.18 (м, 1Н, C(14) H_2); 1.22-1.33 (м, 4Н, C(15,16) H_2); 1.73-1.79 (м, 1Н, C(14) H_2); 2.92 (т, 1Н, C(10)Н, $J = 2.5$ Гц); 3.03 (т, 1Н, C(13)Н, $J = 4.0$ Гц); 3.18-3.22 (м, 1Н, C(11)Н); 3.24 (т, 1Н, C(4)Н, $J = 4.6$ Гц); 3.38 (д, 1Н, C(7)Н, $J = 6.5$ Гц); 3.51 (дд, 1Н, C(2)Н, $J = 6.5$ Гц; $J = 3.9$ Гц); 3.58-3.63 (м, 1Н, C(1)Н); 6.11-6.19 (м, 2Н, C(5,6)Н). Спектр ЯМР ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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 (94b)

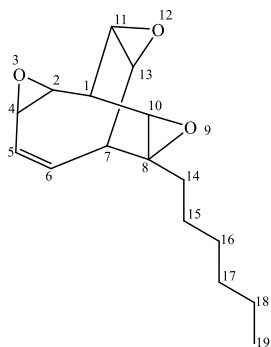


$R_f = 0.55$ прозрачное вязкое вещество (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 71.62; Н, 7.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С, 71.77; Н, 7.74. Выход %: 21

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.92 (т, 3Н, C(17) H_3 , $J = 7.1$ Гц); 1.20-1.49 (м, 5Н, C(14-16) H_2); 1.88-2.00 (м, 1Н, C(14) H_2); 2.81-2.85 (м, 1Н, C(7)Н); 2.92-2.96

(м, 1H, C(5)H); 3.15-3.21 (м, 1H, C(4)H); 3.28 (дд, 1H, C(1)H, $J = 5.4$ Гц, $J = 3.1$ Гц); 3.50 (д, 1H, C(8)H, $J = 8.6$ Гц); 3.53-3.57 (м, 2H, C(2,11)H); 6.11 (дд, 1H, C(13)H, $J = 12.2$ Гц; $J = 8.8$ Гц); 6.23 (дд, 1H, C(12)H, $J = 12.3$ Гц; $J = 5.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3019, 2950, 2936, 2874, 1480, 1267, 1231, 968, 919.

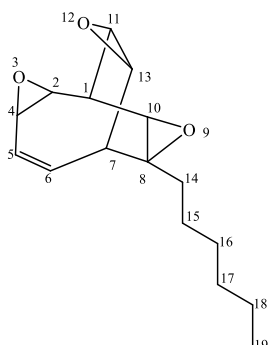
8-Гексил-3,9,12-триоксапентацикло [5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (анти) (92с)



$R_f = 0.58$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 73.15; Н, 8.41. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: С, 73.25; Н, 8.45. Выход %: 21

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 (т, 3H, C(19)H₃, $J = 7$ Гц); 1.18-1.60 (м, 9H, C(14-18)H₂); 1.80-1.87 (м, 1H, C(14)H₂); 2.95 (т, 1H, C(13)H, $J = 3.8$ Гц); 3.02 (т, 1H, C(10)H, $J = 2.5$ Гц); 3.05-3.12 (м, 1H, C(11)H); 3.25 (т, 1H, C(4)H, $J = 4.5$ Гц); 3.42 (дд, 1H, C(7)H, $J = 7.7$ Гц; $J = 2.2$ Гц); 3.53 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.2$ Гц; $J = 3.9$ Гц); 3.58-3.62 (м, 1H, C(1)H); 6.13-6.22 (м, 2H, C(5,6)H). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 14.05 (C(19)); 22.53 (C(18)); 23.38 (C(15)); 29.25 (C(16)); 30.77 (C(17)); 31.67 (C(1)); 34.51 (C(14)); 36.27 (C(7)); 49.53 (C(11)); 50.52 (C(4)); 52.57 (C(13)); 56.93 (C(2)); 57.83 (C(10)); 59.59 (C(8)); 129.07 (C(5)); 133.18 (C(6)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3011, 2955, 2931, 2877, 1484, 1260, 1232, 952, 913.

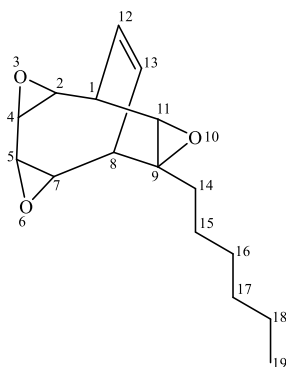
8-Гексил-3,9,12-триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен (син) (93с)



$R_f = 0.50$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 73.13; Н, 8.40. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: С, 73.25; Н, 8.45. Выход %: 40

Спектр ЯМР ¹H, 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 ¹³C δ, м.д.: 14.05 (C(19)); 22.52 (C(18)); 23.08 (C(15)); 29.20 (C(16)); 31.08 (C(17)); 31.67 (C(1)); 34.71 (C(14)); 35.87 (C(7)); 50.31 (C(4)); 51.54 (C(11)); 52.06 (C(13)); 55.60 (C(10)); 57.34 (C(2)); 60.13 (C(8)); 128.79 (C(5)); 133.48 (C(6)). ИК спектр, ν/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 (94с)

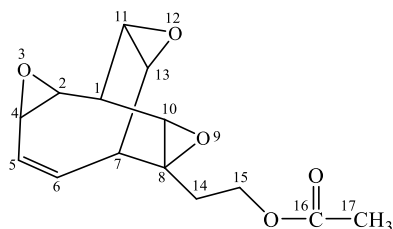


$R_f = 0.45$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 73.17; Н, 8.42. C₁₆H₂₂O₃. Вычислено %: С, 73.25; Н, 8.45. Выход %: 21

Спектр ЯМР ¹H, 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 ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3016, 2956, 2934, 2872, 1485, 1260, 1233, 958, 915.

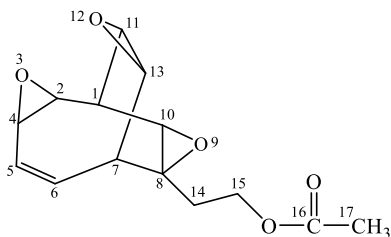
2-(3,9,12-Триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен-8-ил)этил ацетат (анти) (92f)



$R_f = 0.60$ прозрачное вязкое вещество (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 63.52; Н, 6.06. С₁₄Н₁₆О₅. Вычислено %: С, 63.63; Н, 6.10. Выход %: 20

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.63-1.69 (м, 1H, C(14)H₂); 2.05 (с, 3H, C(17)H₃); 2.09-2.17(м, 1H, C(14)H₂); 2.96 (т, 1H, C(13)H; $J = 3.5$ Гц); 3.06-3.11 (м, 2H, C(10,11)H); 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 ^{13}C δ , м.д.: 21.00 (C(17)); 30.68 (C(1)); 33.46 (C(14)); 36.77 (C(7)); 49.25 (C(11)); 50.37 (C(4)); 52.44 (C(13)); 56.76 (C(2)); 57.75 (C(8)); 57.83 (C(10)); 59.86 (C(15)); 129.56 (C(5)); 132.71 (C(6)); 170.71 (C(16)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3010, 2957, 2926, 2870, 1481, 1265, 1238, 951, 910.

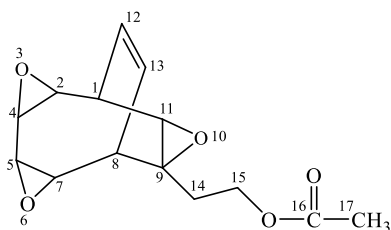
2-(3,9,12-Триоксапентацикло[5.3.3.0^{2,4}.0^{8,10}.0^{11,13}]тридец-5-ен-8-ил)этил ацетат (син) (93f)



$R_f = 0.55$ прозрачное вязкое вещество (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 63.50; Н, 6.05. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Вычислено С, 63.63; Н, 6.10. Выход %: 40

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.55-1.65 (м, 2H, C(14)H₂); 2.07 (с, 3H, C(17)H₃); 2.99 (т, 1H, C(10)H, $J = 2.6$ Гц); 3.05 (т, 1H, C(13)H, $J = 4.0$ Гц); 3.21 (дт, 1H, C(11)H, $J = 4.6$ Гц, $J = 2.5$ Гц); 3.26 (дд, 1H, C(4)H, $J = 5.7$ Гц, $J = 4.0$ Гц); 3.45 (дд, 1H, C(7)H, $J = 8.3$ Гц, $J = 2.6$ Гц); 3.53 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.5$ Гц, $J = 3.9$ Гц); 3.63 (дт, 1H, C(1)H, $J = 6.1$ Гц, $J = 2.9$ Гц); 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 ^{13}C δ , м.д.: 21.00 (C(17)); 30.99 (C(1)); 33.68 (C(14)); 36.37 (C(7)); 50.23 (C(4)); 51.29 (C(11)); 51.95 (C(13)); 55.72 (C(10)); 57.21 (C(2)); 58.32 (C(8)); 59.88 (C(15)); 129.44 (C(5)); 133.03 (C(6)); 170.88 (C(16)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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 (94f)

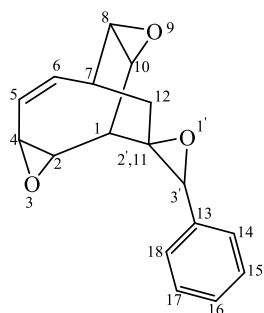


$R_f = 0.63$ прозрачное вязкое вещество (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 63.54; Н, 6.08. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Вычислено С, 63.63; Н, 6.10. Выход %: 20

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.62-1.70 (м, 1H, C(14)H₂); 2.08 (с, 3H, C(17)H₃); 2.23-2.33 (м, 1H, C(14)H₂); 2.86-2.89 (м, 1H, C(7)H); 2.93-2.98 (м, 1H, C(5)H); 3.17-3.20 (м, 1H, C(4)H); 3.30 (д, 1H, C(1)H, $J = 5.2$ Гц); 3.52 (д, 1H, 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 ^{13}C 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, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3013, 2952, 2924, 2871, 1481, 1263, 1235, 951, 914.

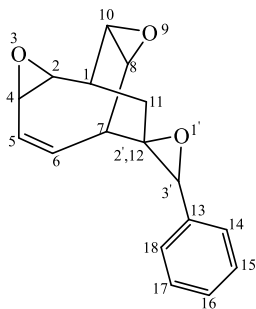
3'-Фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-11,2'-оксиран] (95a)



$R_f = 0.48$ пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 113-114°C (SiO_2 , петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 75.97; Н, 5.96. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено С, 76.10; Н, 6.01. Выход %: 41

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.43-1.53 (м, 1H, C(12)H₂); 1.58-1.70 (м, 1H, C(12)H₂); 2.88-2.95 (м, 1H, C(7)H); 3.02 (т, 1H, C(8)H, $J = 3.9$ Гц); 3.10 (т, 1H, C(1)H, $J = 5.0$ Гц); 3.28 (т, 1H, C(10)H, $J = 4.4$ Гц); 3.37 (т, 1H, C(4)H, $J = 4.5$ Гц); 3.61 (дд, 1H, C(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 ^{13}C δ , м.д.: 26.80 (C(12)); 32.02 (C(7)); 41.84 (C(1)); 50.94 (C(10)); 51.48 (C(4)); 53.17 (C(8)); 56.73 (C(2)); 62.00 (C(11)); 66.65 (C(3')); 126.54 (C(14,18)); 127.44 (C(5)); 127.77 (C(16)); 128.16 (C(15,17)); 135.43 (C(13)); 137.93 (C(6)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3027, 2964, 2925, 1451, 1262, 1028, 950.

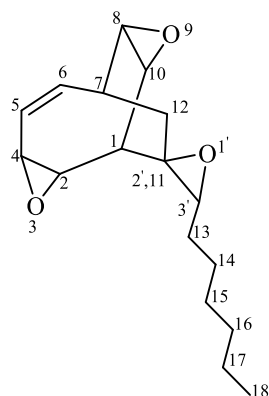
3'-Фенилспиро[3,9-диоксатетрацикло[5.3.2.0^{2,4}.0^{8,10}]додец-5-ен-12,2'-оксиран] (96a)



$R_f = 0.40$ пластинчатые кристаллы белого цвета, т.пл. = 128-129°C (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 75.99; Н, 5.98. C₁₇H₁₆O₃. Вычислено %: С, 76.10; Н, 6.01. Выход %: 41

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.26 (дд, 1H, C(11)H₂, $J = 14.9$ Гц, $J = 1.9$ Гц); 2.19 (дд, 1H, C(11)H₂, $J = 14.9$ Гц, $J = 5.6$ Гц); 2.93 (дд, 1H, C(7)H, $J = 8.4$ Гц, $J = 2.9$ Гц); 3.03 (дд, 1H, C(10)H, $J = 6.1$ Гц; $J = 4.1$ Гц); 3.12-3.24 (м, 4H, C(1,2,8,4)H); 3.87 (с, 1H, C(3')H); 6.18-6.24 (м, 2H, C(5,6)H); 7.16-7.20 (м, 2H, C(14,18)H); 7.28-7.38 (м, 3H, C(15-17)H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 21.74 (C(11)); 30.81 (C(1)); 43.27 (C(7)); 49.24 (C(2)); 51.07 (C(4)); 53.30 (C(8)); 58.43 (C(10)); 62.72 (C(12,2')); 63.65 (C(3')); 126.35 (C(14,18)); 127.76 (C(5)); 128.17 (C(16)); 128.22 (C(15,17)); 134.45 (C(6)); 134.67 (C(13)). ИК спектр, ν/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] (95b)

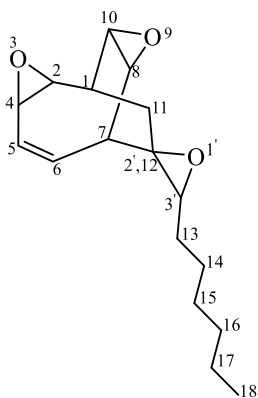


$R_f = 0.53$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 73.76; Н, 8.71. C₁₇H₂₄O₃. Вычислено %: С, 73.88; Н, 8.75. Выход %: 40

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.90 (т, 3H, C(18)H₃, $J = 6.9$ Гц); 1.23-1.56 (м, 10H, C(13,14,15,16,17)H₂); 1.80 (ддд, 1H, C(12)H₂, $J = 16.0$ Гц; $J = 9.3$ Гц; $J = 1.0$ Гц); 1.91 (д, 1H, C(12)H₂, $J = 15.9$ Гц); 2.71-2.78 (м, 2H, C(1,3')H); 3.13-3.19 (м, 2H, C(7,8)H); 3.20-3.27 (м, 2H, C(4,10)H); 3.34 (дд, 1H, C(2)H, $J = 6.7$ Гц, $J = 4.1$ Гц);

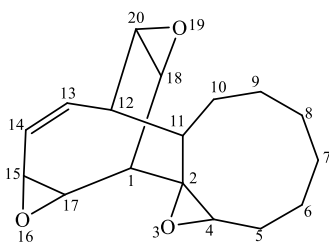
6.08 (дд, 1H, C(5)H, $J = 12.1$ Гц; $J = 5.2$ Гц); 6.22 (дд, 1H, C(6)H, $J = 12.1$ Гц, $J = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д.: 14.04 (C(18)); 22.57 (C(17)); 26.21 (C(14)); 27.58 (C(13)); 28.40 (C(12)); 29.06 (C(15)); 30.71 (C(7)); 31.73 (C(16)); 42.33 (C(1)); 49.82 (C(10)); 50.83 (C(4)); 52.97 (C(8)); 55.87 (C(2)); 56.16 (C(11, 2')); 59.80 (C(3')); 126.98 (C(5)); 138.11 (C(6)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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 (96b)



$R_f = 0.57$ бесцветная вязкая жидкость (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 73.73; Н, 8.73. C₁₇H₂₄O₃. Вычислено С, 73.88; Н, 8.75. Выход %: 40

Спектр ЯМР ^1H , 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 ^{13}C δ , м.д.: 14.03 (C(18)); 22.51 (C(17)); 22.59 (C(11)); 26.04 (C(14)); 27.64 (C(13)); 29.08 (C(15)); 30.73 (C(1)); 31.72 (C(16)); 43.62 (C(7)); 49.41 (C(10)); 51.08 (C(4)); 53.19 (C(8)); 58.85 (C(2)); 59.61 (C(12, 2')); 62.42 (C(3')); 127.83 (C(5)); 134.08 (C(6)). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 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 (97)


$R_f = 0.61$ пластинчатые кристаллы желтого цвета, т.пл. = 186-187°C (SiO₂, петролейный эфир / этилацетат 2/1). Найдено %: С, 74.32; Н, 8.03. C₁₇H₂₂O₃. Вычислено %: С, 74.42; Н, 8.08. Выход %: 80

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.31-1.88 (м, 11H, C(5-10)H₂); 2.22-2.29 (м, 1H, C(11)H); 2.31-2.37 (м, 1H, C(5)H₂); 2.66 (т, 1H, C(1)H, $J = 5$ Гц); 2.73 (дд, 1H, C(4)H, $J = 10.4$ Гц; $J = 3.3$ Гц); 3.11 (т, 1H, C(20)H, $J = 3.9$ Гц); 3.14 (т, 1H, C(18)H, $J = 4.1$ Гц); 3.23 (т, 1H, C(15)H, $J = 4.4$ Гц); 3.30-3.39 (м, 2H, C(12,17)H); 6.02 (дд, 1H, C(13)H, $J = 12$ Гц; $J = 8.9$ Гц); 6.15 (дд, 1H, C(14)H, $J = 12.1$ Гц; $J = 4.8$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C δ, м.д.: 23.90 (C(6)); 24.60 (C(8)); 26.23 (C(7)); 27.48 (C(9)); 28.39 (C(10)); 30.57 (C(5)); 37.99 (C(11)); 39.42 (C(12)); 45.50 (C(1)); 49.91 (C(18)); 52.51 (C(15)); 54.04 (C(20)); 55.15 (C(17)); 61.56 (C(2)); 62.95 (C(4)); 128.41 (C(14)); 135.27 (C(13)). ИК спектр, ν/см⁻¹: 3025, 2956, 2851, 1719, 1451, 1258, 1046, 940.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена программа фундаментальных исследований по разработке эффективных металлокомплексных катализаторов на основе соединений переходных металлов, позволяющих осуществлять реакции циклоприсоединения ЦГТ и его замещенных производных, ЦОТ(Т), а также *N*-карбоэтокси(феноксид)азепинов с получением обширного спектра новых перспективных мостиковых карбо- и гетероциклических соединений. Синтезированные бицикло[4.2.1]нонади(три)ены, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)ены и бицикло[4.2.2]декатетраены актуальны в качестве уникальных прекурсоров для разработки важных биологически активных и лекарственных соединений.

Одновременно разработанные каталитические системы, например, $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ и $Co(acac)_2(dppe)/Zn/ZnI_2$ отличаются не только высокой селективностью действия в изучаемых реакциях циклоприсоединения с участием ЦГТ, ЦОТ(Т), азепинов, но и удобством препаративного использования и сравнительно низкой стоимостью в отличие от известных аналогов.

К числу фундаментально значимых достижений диссертационной работы также следует отнести новые реакции окислительной скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов в практически важные бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диола под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты. Полученные функционально-замещенные бицикло[4.3.1]декатриены перспективны в качестве ценных фармацевтических субстанций и полупродуктов для органического синтеза.

Особый интерес и практическую значимость представляют результаты биологических исследований синтезированных в диссертационной работе мостиковых карбо- и гетероциклов. Обнаружена высокая противоопухолевая активность среди образцов ряда бицикло[4.2.1]нонатриенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов, бицикло[4.2.2]декатетраенов и бицикло[4.3.1]декатриенов в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat,

K562, HL60 и U937. Таким образом, полученная библиотека ранее неописанных карбо- и гетероциклических соединений представляет несомненный интерес в качестве основы в области создания инновационных лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний.

ВЫВОДЫ

Развито новое научное направление в области химии мостиковых карбо- и гетероциклических соединений, включающее создание методов их синтеза и установление стереохимических аспектов строения, а также определение реакционной способности в окислительных трансформациях и механизма скелетной перегруппировки мостиковых карбоциклов.

1. Выполнена программа ориентированных фундаментальных исследований по разработке эффективных препаративных методов синтеза широкого спектра практически важных функционально-замещенных бицикло[4.2.1]нонади(три)енов, трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов, трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов, 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов, 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов и бицикло[4.2.2]декатри(тетра)енов реакциями каталитического [6 π +2 π]- и [4 π +2 π]-циклоприсоединения алкинов, алкадиенов и алкадиинов к ЦГТ, С-1(7) замещенным ЦГТ, *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинам, ЦОТ и ЦОТТ.
2. Разработаны новые эффективные каталитические системы на основе солей и соединений Ti, Ni, Nb, Ta и Zr для селективной гомодимеризации ЦГТ и 7-алкил-1,3,5-циклогептатриенов в напряженные пентациклические соединения.
3. Впервые осуществлена каталитическая циклосодимеризация ЦГТ с 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диеном, катализируемая комплексами Ti, с образованием ранее неописанных 14-спироциклопропангексацикло[6.5.1.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{6,10}.0^{9,13}]тетрадец-4-ена и 6-спироциклопропанпентацикло[7.5.0.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}]тетрадека-10,12-диена с высокими выходами (~ 82%).
4. Впервые получены алкилидензамещенные бицикло[4.2.1]нона-2,4-диены и трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триены с выходами 60–90% каталитическим [6 π +2 π]-циклоприсоединением 1,2-диенов к ЦГТ и 7-алкил(аллил,фенил)-1,3,5-циклогептатриенам в присутствии новой

двухкомпонентной системы $R_2TiCl_2-R'_nAlCl_{3-n}$ ($R = aсac, Pr^iO, Bu^tO$; $R' = Et, Bu$, $n = 2, 3$).

5. Разработаны эффективные каталитические системы $Co(aсac)_2(dppe)/Zn/ZnI_2$ и $Ti(aсac)_2Cl_2-Et_2AlCl$, с использованием которых впервые исследовано $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение терминальных и дизамещенных алкинов к ЦГТ, 7-алкил(аллил, фенил)-1,3,5-циклогептатриенам и 1-алкил(бензил, гидроксиметил)-1,3,5-циклогептатриенам, приводящее к получению ранее неописанных Si-, N-, O-содержащих бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с высокими выходами (61-89%).
6. С использованием двухкомпонентной каталитической системы $Ti(aсac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ впервые осуществлено циклоприсоединение α, ω -диалленов и α, ω -диалкинов к ЦГТ с образованием метиленразделенных бис(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов) и бис(эндо-бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов) с выходами 70–85%.
7. Впервые показано, что катализируемое системой $Ti(aсac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов и алкинов к бис(1,3,5-циклогептатриенил)алканам проходит с образованием новых классов мостиковых полициклических соединений - бис(бицикло[4.2.1]нона-2,4-диен)алканов, бис(трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гекса-2,12,14-триен)алканов и бис(бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триен)алканов.
8. Впервые осуществлено $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение широкого спектра функционально-замещенных алкинов и 1,3-диенов к N-карбоэтокси(феноксид)азепинам в присутствии трехкомпонентной каталитической системы $Co(aсac)_2(dppe)/Zn/ZnI_2$ с получением практически важных мостиковых гетероциклических соединений - замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов с высокими выходами (75-96%).
9. Разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза ранее неописанных классов 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов и 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов на основе $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения ациклических и циклических 1,2-диенов к N-

карбоэтокси(фенокси)азепинам с использованием комплексного катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$.

10. Разработана эффективная и селективнодействующая каталитическая система на основе $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dprpe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$, а также оптимальные условия для препаративного синтеза замещенных трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-7,9-диенов [4 π +2 π]-циклоприсоединением 1,3-бутадиенов и α,ω -диенов различной структуры к ЦОТ.
11. Впервые выполнено регио- и стереоселективное кобальт(І)-катализируемое [6 π +2 π]-циклоприсоединение 1,2-диенов к ЦОТТ с получением 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%).
12. Осуществлен синтез широкого ассортимента новых гетерофункциональных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с выходами >90% с использованием реакции циклоприсоединения кислород-, сера-, кремний-, галоген- и азот-содержащих алкинов и 1,3-диенов к ЦОТТ.
13. Впервые обнаружено явление окислительной скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты с образованием труднодоступных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов. На основании квантово-химических расчетов предложен наиболее вероятный механизм скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]декатетраенов в бицикло[4.3.1]декатриены.
14. Получены ранее неописанные полициклические оксирановые соединения реакцией эпоксидирования 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 *m*-хлорнадбензойной кислотой.
15. С использованием современных клеточных технологий исследована цитотоксическая активность синтезированных мостиковых функционально-замещенных карбо- и гетероциклических соединений в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, HL60 и U937. В результате обнаружена высокая противоопухолевая активность среди образцов ряда бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-

триенов, 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов, 16-азатрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green, M. Reactions of Co-ordinated Ligands. Part II. The reaction of tricarbonylcycloheptatrieneiron and tricarbonyl(methyl-, bromo-, and phenylcyclo-Octatetraene)iron with hexafluoroacetone, dicyanobis-(trifluoromethyl)ethylene, and tetracyanoethylene / M. Green, S. M. Heathcock, D. Wood // *J. C. S. Dalton*. – 1973. – P. 1564-1569.
2. Goldschmidt, Z. Reaction of coordinated cyclic polyolefins. The synthesis and cycloaddition reactions of tricarbonyl[(1,2,3,4- η)-3,7,7-trimethylcycloheptatriene]iron / Z. Goldschmidt, S. Antebi // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – V. 259. – P. 119-125.
3. Cunningham, D. Reaction of tetracyanoethene with tricarbonyliron complexes of some substituted 7-methylenecycloheptatrienes and the subsequent isomerization of the initial addition products / D. Cunningham, N. Hallinan, G. Moran, P. McArdle // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – V. 333. – P. 85-95.
4. Goldschmidt, Z. Reactions of coordinated cyclic polyolefins. Regio- and stereo-specific cycloadditions of ketenes and tricarbonyl(η^4 -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.
5. Goldschmidt, Z. Pericyclic organometallic reactions. Cycloaddition reactions of (η^4 -cycloheptatriene)Ru(CO)₃. Crystal structure of tricarbonyl[(2,3,4,9- η)-bicyclo[4.2.1]non-2-ene-4,9-diy1-7,7,8,8-tetracarbonitrile]ruthenium / Z. Goldschmidt, E. Genizi, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langermann // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 420. – P. 419-429.
6. Goldschmidt, Z. Metal-Assisted Entry into the Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-diene System / Z. Goldschmidt, E. Genizi // *Synthesis*. – 1985. – V. 10. – P. 949-950.
7. Goldschmidt, Z. Reactions of coordinated cyclic polyolefins. A kinetic study of the pericyclic [3,3]-sigmahaptotropic rearrangement / Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Cohen // *J. Organomet. Chem.* – 1985. – V. 294. – P. 219-233.

8. Goldschmidt, Z. The cycloaddition reaction of troponeirontricarbonyl and tetracyanoethylene / Z. Goldschmidt, Y. Bakal // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – № 15. – P. 1229-1232.
9. Goldschmidt, Z. Reactions of coordinated polyolefins. Sigmahaptotropic rearrangements involving nitrogen migration / Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, A. Almadhoun // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – V. 326. – P. 405-412.
10. 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.
11. Rigby, J. H. Transition metal template controlled cycloaddition reactions. An efficient chromium(0)-mediated $[6\pi+2\pi]$ cycloaddition / J. H. Rigby, J. A. Henshilwood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 5122-5123.
12. Fruhauf, H. Metal-assisted cycloaddition reactions in organotransition metal chemistry / H. Fruhauf // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 523-596.
13. Rigby, J. H. Synthetic Studies on the Ingenane Diterpenes. Inter- and Intramolecular $[6+4]$ Tropone-Diene Cycloaddition Reactions / J. H. Rigby, T. L. Moore, S. Rege // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 2398-2400.
14. Rigby, J. H. Metal-promoted higher-order cycloaddition reactions. Stereochemical, regiochemical, and mechanistic aspects of the $[6\pi+4\pi]$ 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.
15. Rigby, J. H. Heterocumulenes as 2π partners in metal-promoted $[6\pi+2\pi]$ cycloaddition reactions / J. H. Rigby, G. Ahmed, M. D. Ferguson // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – P. 5397-5400.
16. Rigby, J. H. Chromium(0)-promoted higher-order cycloaddition reactions in organic synthesis / J. H. Rigby // *Tetrahedron.* – 1999. – V. 55. – P. 4521-4538.
17. 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.

18. Rigby, J. H. Chromium(0) promoted $[6\pi+2\pi]$ 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.
19. 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.
20. 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.
21. Rigby, J.H. Preparation of a resin-based chromium catalyst for effecting $[6\pi+2\pi]$ cycloaddition reactions / J. H. Rigby, M. A. Kondratenko, C. Fiedler // *Org. Lett.* – 2000. – V. 2. – P. 3917-3919.
22. 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.
23. 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.
24. Wang, Y. Formal (4+1) Cycloaddition of Methylene-cyclopropanes with 7-Aryl-1,3,5-cycloheptatrienes by Triple Gold(I) Catalysis / Y. Wang, M. E. Muratore, Z. Rong, A. M. Echavarren // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 14022-14026.
25. Solorio-Alvarado, C. R. Cyclopropanation with Gold(I) Carbenes by Retro-Buchner Reaction from Cycloheptatrienes / C. R. Solorio-Alvarado, Y. Wang, A. M. Echavarren // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 11952-11955.
26. Wang, Y. Gold(I) Carbenes by Retro-Buchner Reaction: Generation and Fate / Y. Wang, P. McGonigal, B. Herl, M. Besora, A. M. Echavarren // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 801-809.
27. Fedorov, A. Potential Energy Surface for (Retro-)Cyclopropanation: Metathesis with a Cationic Gold Complex / A. Fedorov, L. Batiste, A. Bach, D. M. Birney, P. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 12162-12171.

28. Adam, W. *Tris(aryl)aminium hexachloroantimonates: Convenient one-electron oxidants for chemical electron transfer with bicyclic azoalkanes and bicyclo[2.1.0]pentanes* / W. Adam, C. Sahin // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 9027-9030.
29. Gritsch, P. J. *Copper-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of 9H-Cyclohepta[b]pyridine-9-one and Electron-Rich Alkenes* / P. J. Gritsch, I. Gimenez-Nueno, L. Wonilowicz, R. Sarpong // *J. Org. Chem.* – 2019. – V. 84 (13). – P. 8717-8723.
30. 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.
31. Kreiter, C. G. *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und ihre chrom-und molybdan-komplexe* / C. G. Kreiter, H. Kurz // *Chem. Ber.* – 1983. – V. 116. – P. 1494–1505.
32. 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.
33. Kreiter, C.G. *Photochemische reactionen von ubergangsmetall-olefin-komplexen. Photochemische cycloaddition cyclischer diene an tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0)* / C. G. Kreiter, E. Michels, H. Kurz // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – V. 232. – P. 249-260.
34. 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.
35. 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.
36. Rigby, J. H. *A Unified Entry into the Ingenane, Tigliane, and Taxane Ring Systems* / J. H. Rigby, N. M. Niyaz, K. Short, M. J. Heeg // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – P. 7720-7721.
37. Rigby, J. H. *Rearrangement pathways in the bicyclo[4.4.1]undecane ring system* / J. H. Rigby, N. M. Niyaz, B. Bazin // *Tetrahedron.* – 2002. – V. 58. – P. 4879-4885.

38. Rigby, J. H. Synthetic studies on the ingenane diterpenes. Construction of a tetracyclic 8-isoingenane model / J. H. Rigby, S.V. Cuisiat // *J. Org. Chem.* – 1993. – V. 58. – P. 6286-6291.
39. Rigby, J. H. Chromium(0)-promoted $[6\pi+2\pi]$ 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.
40. 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.
41. Mach, K. $[6\pi+2\pi]$ cycloadditions catalysed by the $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ system / K. Mach, H. Antropiusova, P. Sedmera, V. Hanus, F. Turecek // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1983. – P. 805-806.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.
46. Davis, R. E. $[2\pi+6\pi]$ cycloaddition reaction between ligands coordinated to an iron atom / R. E. Davis, T. A. Dodds, T. Hseu, J. C. Wagon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis, R. Pettit // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 27. – P. 7562-7564.
47. Fischler, I. Photoinduced reactions of $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -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.

48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Rigby, J. H. Chromium(0)-Promoted Multicomponent Cycloaddition of Tethered Diynes with Cyclic Trienes: Application to the Total Synthesis of 9-*epi*-Pentalenic Acid / J. H. Rigby, M. S. Laxmisha, A. R. Hudson, C. H. Heap, M. J. Heeg // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – P. 6751-6760.
54. Bourner, D. G. A molybdenum-centred (6+2) π addition of alkynes to cyclooctatetraene 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.
55. Moriconi, E. J. 1,6-Cycloaddition of chlorosulfonyl isocyanate to cycloheptatriene / E. J. Moriconi, C. F. Hummel, J. F. Kelly // *Tetrahedron Lett.* – 1969. – V. 60. – P. 5325-5328.
56. Moriconi, E. J. Reaction of chlorosulfonyl isocyanate with triene systems / E. J. Moriconi, C. F. Hummell // *J. Org. Chem.* – 1976. – V. 41. – P. 3583-3586.

57. 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.
58. Kaagman, J-W. Titanium-catalyzed [4+2] and [6+2] cycloaddition of 1,4-bis(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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. Mahendar, V. Sequential [6+2], [2+2], and [3+2] Annulations for Rapid Assembly of Multiple Fragments / V. Mahendar, H. Oikawa, H. Oguri // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 2299-2301.
63. 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.
64. Gothelf, K. V. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions / K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 863-910.
65. Brogini, G. Pyrrolizidine and Indolizidine Syntheses Involving 1,3-Dipolar Cycloadditions / G. Brogini, G. Zecchi // *Synthesis.* – 1999. – P. 905-917.

66. Adrio, J. Novel dipolarophiles and dipoles in the metal-catalyzed enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides / J. Adrio, J. C. Carretero // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 6784-6794.
67. Guo, H. Enantioselective Copper-Catalyzed [3+3] Cycloaddition of Azomethine Ylides with Azomethine Imines / H. Guo, H. Liu, F.-L. Zhu, R. Na, H. Jiang, Y. Wu, L. Zhang, Z. Li, H. Yu, B. Wang, Y. Xiao, X.-P. Hu, M. Wang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 12641-12645.
68. Tong, M.-C. Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition of Two Different Ylides: Facile Access to Chiral 1,2,4-Triazinane Frameworks / M.-C. Tong, X. Chen, H.-Y. Tao, C.-J. Wang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 12377-12380.
69. Potowski, M. Highly Enantioselective Catalytic [6+3] Cycloadditions of Azomethine Ylides / M. Potowski, J. O. Bauer, C. Strohmann, A. P. Antonchick, H. Waldmann // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 9512-9516.
70. Potowski, M. Catalytic asymmetric exo-selective [6+3] cycloaddition of iminoesters with fulvenes / M. Potowski, A. P. Antonchick, H. Waldmann // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 7800-7802.
71. He, Z.-L. Fulvenes as Effective Dipolarophiles in Copper(I)-Catalyzed [6+3] Cycloaddition of Azomethine Ylides: Asymmetric Construction of Piperidine Derivatives / Z.-L. He, H.-L. Teng, C.-J. Wang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 2934-2938.
72. Padwa, A. Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Towards Heterocycles and Natural Products / A. Padwa, W. H. Pearson // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – P. 4569-4570.
73. Li, Q.-H. Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar [3+6] Cycloaddition of Azomethine Ylides with 2-Acyl Cycloheptatrienes: Efficient Construction of Bridged Heterocycles Bearing Piperidine Moiety / Q.-H. Li, L. Wei, C.-J. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136 (24). – P. 8685-8692.
74. Lauridsen, V. H. Asymmetric Brønsted Base Catalyzed and Directed [3+2] Cycloaddition of 2-Acyl Cycloheptatrienes with Azomethine Ylides / V. H. Lauridsen, L. Ibsen, J. Blom, K. A. Jørgensen // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – P. 3259-3263.

75. He, Z.-L. Exoselective 1,3-Dipolar [3+6] Cycloaddition of Azomethine Ylides with 2-Acylcycloheptatrienes: Stereoselectivity and Mechanistic Insight / Z.-L. He, F. K. Sheong, Q.-H. Li, Z. Lin, C.-J. Wang // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17 (6). – P. 1365-1368.
76. Kumar, P. Ni(NHC)]-Catalyzed Cycloaddition of Diynes and Tropone: Apparent Enone Cycloaddition Involving an 8π Insertion / P. Kumar, A. Thakur, X. Hong, K. N. Houk, and J. Louie // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136 (51) – P. 17844-17851.
77. Clayden, J. In *Organic Chemistry* / J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers. – New York: Oxford University Press Inc., 2012. – 1512 p.
78. Lubineau, A. Aqueous [6+4] cycloadditions of tropone with 1-(glucopyranosyloxy)buta-1,3-diene / A. Lubineau, G. Bouchain, Y. Queneau // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1997. – P. 2863-2867.
79. Ishar, M. P. S. Peri-, regio- and stereoselectivities in thermal addition of tropone to allenic esters / M. P. S. Ishar, P. R. Gandhi // *Tetrahedron.* – 1993. – V. 49. – P. 6729-6740.
80. Feldman, K. S. Total synthesis of (.+.-)-dactylol and related studies / K. S. Feldman, M.-J. Wu, D. P. Rotella // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 8490-8496.
81. Trost, B. M. [6 + 3] Cycloaddition to nine-membered ring carbocycles / B. M. Trost, P. R. Seoane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 615-617.
82. Pidaparathi, R. R. [6 + 4] and [4 + 2] Cycloaddition Reactions of Cobaloxime 1,3-Dienyl Complexes and Tropones / R. R. Pidaparathi, M. E. Welker, C. S. Day // *Organometallics.* – 2006. – V. 25. – P. 974-981.
83. Nair, V. [8+2] Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis / V. Nair, K. G. Abhilash // *Synlett.* – 2008. – P. 301-312.
84. Thangaraj, M. Diels–Alder Reaction of Tropones with Arynes: Synthesis of Functionalized Benzobicyclo[3.2.2]nonatrienones / M. Thangaraj, S. R. Bhojgude, R. H. Bisht, R. G. Gonnade, A. T. Biju // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 4757-4762.
85. Liu, H. Metal-Catalyzed [6 + 3] Cycloaddition of Tropone with Azomethine Ylides: A Practical Access to Piperidine-Fused Bicyclic Heterocycles / H. Liu, Y. Wu, Y. Zhao, Z. Li, L. Zhang, W. Yang, H. Jiang, C. Jing, H. Yu, B. Wang, Y. Xiao, H. Guo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 2625-2629.

86. Fischer, G. Tropones, Tropolones, and Tropylium Salts with Fused Heterocyclic Rings¹: Part 2: Structure, Reactivity, and Application / G. Fischer // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1996. – V. 66. – P. 285-403.
87. Zhao, J. Plant Troponoids: Chemistry, Biological Activity, and Biosynthesis / J. Zhao // *Curr. Med. Chem.* – 2007. – V. 14. – P. 2597-2621.
88. Bentley, R. A fresh look at natural tropolonoids / R. Bentley // *Nat. Prod. Rep.* – 2008. – V. 25. – P. 118-138.
89. Zhang, J. Transannular Reductive Rearrangement of α -Amino Ketones: Construction of Aza-tricyclic Frameworks of Several Alkaloids / J. Zhang, Y.-Q. Wang, X.-W. Wang, W.-D. Z. Li // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 6154-6162.
90. Cook, C. E. Structure-Activity Studies of 2,3,4,4a,5,9b-Hexahydroindeno[1,2-c]pyridines as Antispermatic Agents for Male Contraception / C. E. Cook, M. C. Wani, J. M. Jump, Y.-W. Lee, P. A. Fail // *J. Med. Chem.* – 1995. – V. 38. – P. 753-763.
91. Nakamura, M. Antinociceptive substances from *Incarvillea delavayi* / M. Nakamura, K. Kido, J. Kinjo, T. Nohara // *Phytochemistry.* – 2000. – V. 53. – P. 253-256.
92. Tsai, A. S. Asymmetric Synthesis of (-)-Incarvillateine Employing an Intramolecular Alkylation via Rh-Catalyzed Olefinic C–H Bond Activation / A. S. Tsai, R. G. Bergman, J. A. Ellman // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 6316-6317.
93. Bilke, J. L. Catalytic Asymmetric Synthesis of Piperidines from Pyrrolidine: Concise Synthesis of L-733,060§ / J. L. Bilke, S. P. Moore, P. O'Brien, J. Gilday // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – P. 1935-1938.
94. Gnam, C. Stereoselective Synthesis of 2,6-Disubstituted Piperidines Using the Iridium-Catalyzed Allylic Cyclization as Configurational Switch: Asymmetric Total Synthesis of (+)-241 D and Related Piperidine Alkaloids / C. Gnam, C. M. Krauter, K. Brodner, G. Helmchen // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 2050-2054.
95. Shaikh, T. M. A concise enantioselective synthesis of (+)-lentiginosine / T. M. Shaikh, A. Sudalai // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2009. – V. 20. – P. 2287-2292.
96. Suga, H. Chiral Lewis Acid Catalyzed Asymmetric Cycloadditions of Carbonyl Ylides Generated from Diazoimide Derivatives and Their Synthetic Applications to

- Indolizidine Alkaloids / H. Suga, Y. Hashimoto, S. Yasumura, R. Takezawa, K. Itoh, A. Kakehi // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 10840-10852.
97. Asao, T. In Memoriam Tetsuo Nozoe (1902–1996) / T. Asao, S. Ito, I. Murata // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – P. 899-928.
98. Li, P. Lewis Acid Catalyzed Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction of Tropones / P. Li, H. Yamamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 16628-16629.
99. Li, P. Formal synthesis of platencin / P. Li, H. Yamamoto // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 6294-6295.
100. Du, Y. A Phosphine-Catalyzed [3+6] Annulation Reaction of Modified Allylic Compounds and Tropone / Y. Du, J. Feng, X. Lu // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – P. 1987-1989.
101. 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.
102. Trost, B. M. Access to a Welwitindolinone Core Using Sequential Cycloadditions / B. M. Trost, P. McDougall // *J. Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – P. 3782-3785.
103. Isakovic, L. Application of Lewis Acid Catalyzed Tropone [6+4] Cycloadditions to the Synthesis of the Core of CP-225,917 / L. Isakovic, J. A. Ashenurst, J. L. Gleason // *Org. Lett.* – 2001. – V. 3. – P. 4189-4192.
104. Rigby, J. H. Construction of the ingenane core using an Fe(III) or Ti(IV) Lewis acid-catalyzed intramolecular [6+4] cycloaddition / J. H. Rigby, M. Fleming // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 8643-8646.
105. Rigby, J. H. First Intramolecular [6+4] Cycloaddition of Tropone and a Furan Moiety: Rapid Entry into a Highly Functionalized Ingenane Skeleton / J. H. Rigby, G. Chouraqui // *Synlett.* – 2005. – V. 16. – P. 2501-2503.
106. Ashenurst, J. A. Application of a [6+4] cycloaddition strategy toward the total synthesis of CP-225,917 / J. A. Ashenurst, L. Isakovic, J. L. Gleason // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – P. 368-378.

107. Nair, V. [8+2] Cycloaddition Reactions in the Construction of Heterocycles / V. Nair, K. G. Abhilash // *Top. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V. 13. – P. 173-200.
108. Kumar, K. Unusual [8 + 2] Annulation in the Reactions of Allenic Ester/Ketone-Derived 1,3-Dipoles with Tropone / K. Kumar, A. Kapur, M. P. S. Ishar // *Org. Lett.* – 2000. – V. 2. – P. 787-789.
109. Okamoto, J. Tropone Is a Mere Ketone for Cycloadditions to Ketenes / J. Okamoto, S. Yamabe, T. Minato, T. Hasegawa, T. Machiguchi // *Helv. Chim. Acta.* – 2005. – V. 88. – P. 1519-1539.
110. Lage, M. L. Trapping Intermediates in an [8 + 2] Cycloaddition Reaction with the Help of DFT Calculations / M. L. Lage, I. Fernández, M. A. Sierra, M. R. Torres // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – P. 2892-2895.
111. Rivero, A. R. Regioselective and Stepwise [8 + 2] Cycloaddition Reaction between Alkynyl–Fischer Carbene Complexes and Troponone / A. R. Rivero, I. Fernández, M. A. Sierra // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 6648-6652.
112. Xie, M. Catalytic Asymmetric [8+2] Cycloaddition: Synthesis of Cycloheptatriene-Fused Pyrrole Derivatives / M. Xie, X. Liu, X. Wu, Y. Cai, L. Lin, X. Feng // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 5604-5607.
113. Nair, V. An N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed [8 + 3] Annulation of Tropone and Enals via Homoenolate / V. Nair, M. Poonoth, S. Vellalath, E. Suresh, R. Thirumalai // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – P. 8964-8965.
114. Chen, C. Unusual Catalytic Effect of the Two-Dimensional Molecular Space with Regular Triphenylphosphine Groups / C. Chen, X. Shao, K. Yao, W. Shanguan, T. Kawaguchi, K. Shimazu // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – P. 11958-11965.
115. Tejero, R. Ni-Catalyzed [8+3] cycloaddition of tropones with 1,1-cyclopropanediesters / R. Tejero, A. Ponce, J. Adrio, J. C. Carretero // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 10406-10408.
116. Rivero, A. R. Regio- and Diastereoselective Stepwise [8 + 3]-Cycloaddition Reaction between Tropone Derivatives and Donor–Acceptor Cyclopropanes / A. R. Rivero, I. Fernández, M. Á. Sierra // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – P. 4928-4931.

117. Teng, H.-L. Cu(I)-Catalyzed Regio- and Stereoselective [6+3] Cycloaddition of Azomethine Ylides with Tropone: An Efficient Asymmetric Access to Bridged Azabicyclo[4.3.1]decadienes / H.-L. Teng, L. Yao, C.-J. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 4075-4080.
118. Rigby, J. H. Intramolecular chromium(0) promoted higher-order cycloaddition reactions / J. H. Rigby, V. P. Sandanayaka // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – № 6. – P. 935-938.
119. Rigby, J. H. Studies on intramolecular Cr(0)-promoted [6 π +2 π] cycloaddition reaction. Synthesis of β -cedrene / J. H. Rigby, M. Kirova-Snover // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – № 47. – P. 8153-8156.
120. 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. – P. 1072-1088.
121. Rigby, J. H. Studies on intramolecular higher-order cycloaddition reactions / J. H. Rigby, S. D. Rege, V. P. Sandanayaka, M. Kirova // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 842-850.
122. Rigby, J. H. Intramolecular, metal-promoted [6 π +2 π] triene/alkyne cycloaddition reaction / J. H. Rigby, M. Kirova, N. Niyaz, F. Mohammadi // *Synlett.* – 1997. – P. 805-806.
123. Tenaglia, A. PtCl₂-catalyzed [6+2] cycloaddition of alkynes tethered to cycloheptatriene / A. Tenaglia, S. Gaillard // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2454-2457.
124. Дьяконов, В. А. Химия 1,3,5-циклогептатриенов с участием комплексов переходных металлов / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, У. М. Джемилев // *Успехи химии.* – 2018. – Т. 87. – № 8. – С. 797-820.
125. Mansell, H. L. Synthetic Approaches to Anatoxin-a / H. L. Mansell // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – P. 6025-6061.
126. Devlin, J. P. Anatoxin-a, a Toxic Alkaloid from *Anabaena Flos-Aquae* NRC-44h / J. P. Devlin, O. E. Edwards, P. R. Gorham, N. R. Hunter, R. K. Pike, B. Stavric // *Can. J. Chem.* – 1977. – V. 55. – P. 1367-1371.

127. Parsons, P. J. Synthesis of (\pm)-Anatoxin-a and Analogues / P. J. Parsons, N. P. Camp, N. Edwards, L. R. Sumoreeah // *Tetrahedron*. – 2000. – V. 56. – P. 309-315.
128. Hjelmgaard, T. Total Synthesis of Pinnamine and Anatoxin-a via a Common Intermediate. A Caveat on the Anatoxin-a Endgame / T. Hjelmgaard, I. Søtofte, D. Tanner // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – P. 5688-5697.
129. Brenneman, J. B. Application of Intramolecular Enyne Metathesis to the Synthesis of Aza[4.2.1]bicyclics: Enantiospecific Total Synthesis of (+)-Anatoxin-a / J. B. Brenneman, S. F. Martin // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – P. 1329-1331.
130. Kanne, D. B. Synthesis of the First Highly Potent Bridged Nicotinoid 9-Azabicyclo[4.2.1]nona[2,3-c]pyridine (Pyrido[3,4-b]homotropane) / D. B. Kanne, D. J. Ashworth, M. T. Cheng, L. C. Mutter, L. G. Abood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 7864-7865.
131. Wright, E. Synthesis of UB-165: A Novel Nicotinic Ligand and Anatoxin-a/Epibatidine Hybrid. / E. Wright, T. Gallagher, C. G. V. Sharples, S. Wonnacott // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1997. – V. 7. – P. 2867-2870.
132. Gohlke, H. Synthesis and Nicotinic Binding Studies on Enantiopure Diazine Analogues of the Novel (2-Chloro-5-pyridyl)-9-azabicyclo[4.2.1]non-2-ene UB-165 / H. Gohlke, D. Gundisch, S. Schwarz, G. Seitz, M. C. Tilotta, T. J. Wegge // *Med. Chem.* – 2002. – V. 45. – P. 1064-1072.
133. Gundisch, D. Syntheses and Evaluation of Pyridazine and Pyrimidine Containing Bioisosteres of (\pm)-Pyrido[3.4-b]homotropane and Pyrido-[3.4-b]tropane as Novel nAChR Ligands / D. Gundisch, T. Kampchen, S. Schwarz, G. Seitz, J. Siegl, T. Wegge // *Bioorg. Med. Chem.* – 2002. – V. 10. – P. 1-9.
134. Takada, N. Pinnamine, an Alkaloidal Marine Toxin, Isolated from *Pinna Muricata* / N. Takada, M. Iwatsuki, K. Suenaga, D. Uemura // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 6425-6428.
135. Kigoshi, H. Stereoselective Synthesis of Pinnamine, an Alkaloidal Marine Toxin from *Pinna Muricata* / H. Kigoshi, N. Hayashi, D. Uemura // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 7469-7471.

136. Malpass, J. R. Synthesis of Epibatidine Homologues: Homoepibatidine and bis-Homoepibatidine / J. R. Malpass, D. A. Hemmings, A. L. Wallis // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – P. 3911-3914.
137. Malpass, J. R. Synthesis and Nicotinic Acetylcholine-Binding Properties of Epibatidinehomologues: Homoepibatidine and Dihomoepibatidine / J. R. Malpass, D. A. Hemmings, A. L. Wallis, S. R. Fletcher, S. Patel // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 2001. – P. 1044-1050.
138. Gohlke, H. 3D QSAR Analyses-Guided Rational Design of Novel Ligands for the $(\alpha 4)_2(\beta 2)_3$ Nicotinic Acetylcholine Receptor / H. Gohlke, S. Schwarz, D. Gundisch, M. C. Tilotta, A. Weber, T. Wegge, G. Seitz // *J. Med. Chem.* – 2003. – V. 46. – P. 2031-2048.
139. Sharples, C. V. G. Synthesis and Pharmacological Characterization of Novel Analogues of the Nicotinic Acetylcholine Receptor Agonist (\pm) -UB-165 / C. V. G. Sharples, G. Karig, G. L. Simpson, J. A. Spencer, E. Wright, N. S. Millar, S. Wonnacott, T. Gallagher // *J. Med. Chem.* – 2002. – V. 45. – P. 3235-3245.
140. Sharples, C. V. G. UB-165: A Novel Nicotinic Agonist with Subtype Selectivity Implicates the $\alpha 4\beta 2^*$ Subtype in the Modulation of Dopamine Release from Rat Striatal Synaptosomes / C. V. G. Sharples, S. Kaiser, L. Soliakov, M. J. Marks, A. C. Collins, M. Washburn, E. Wright, J. A. Spencer, T. Gallagher, P. Whiteaker, S. J. Wonnacott // *Neurosci.* – 2000. – V. 20. – P. 2783-2791.
141. Karig, G. Synthesis and nicotinic binding of novel phenyl derivatives of UB-165. Identifying factors associated with $\alpha 7$ selectivity / G. Karig, J. M. Large, C. G. V. Sharples, A. Sutherland, T. Gallagher, S. Wonnacott // *Biorg. Med. Chem. Lett.* – 2003. – V. 13. – P. 2825-2828.
142. Sutherland, A. Synthesis of two fluoro analogues of the nicotinic acetylcholine receptor agonist UB-165 / A. Sutherland, T. Gallagher, C. G. V. Sharples, S. Wonnacott // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 2475-2478.
143. Sardina, F. J. Chirospecific synthesis of nitrogen and side chain modified analogs of (+)-anatoxin / F. J. Sardina, M. H. Howard, A. M. P. Koskinen, H. Rapoport // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54. – P. 4654-4660.

144. Fischer, E. O. Zur Reaktion von N-Carbäthoxy-azepinen mit Metallhexacarbonylen und Eisenpentacarbonyl / E. O. Fischer, H. Rühle // *Anorg. Allg. Chem.* – 1965. – V. 341. – P. 137-145.
145. Paul, I. C. Unsaturated heterocyclic systems. XLVI. Molecular geometry of derivatives of 1H-azepine in the free and complexed state / I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. Haluska // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – P. 5023-5024.
146. Paquette, L. A. Unsaturated heterocyclic systems. LII. General synthetic entry to derivatives of 1H-azepine / L. A. Paquette, D. A. Kuhla, J. H. Barrett, R. J. Haluska // *J. Org. Chem.* – 1969. – V. 34. – P. 2866-2878.
147. Gill, G. B. Introduction of acyl substituents on to the azepine nucleus: N-methoxycarbonylazepinetricarbonyliron(0) / G. B. Gill, N. Gourlay, A. W. Johnson, M. Mahendran // *Chem. Commun.* – 1969. – Is. 12. – P. 631-633.
148. Green, M. Reactions of Co-ordinated ligands. Part 15. The Cycloaddition of electronegatively substituted unsaturated systems to tricarbonyl(η -N-methoxycarbonyl-1H-azepine)-iron and -ruthenium and tricarbonyl(η -cyclohepta-2,4,6-trien-1-one)iron / M. Green, S. M. Heathcock, T. W. Turney // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1977. – P. 204-211.
149. Rigby, J. H. Synthesis of 1,2-Disubstituted Cyclooctatetraenes / J. H. Rigby, N. C. Warshakoon // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – P. 2049-2052.
150. Rigby, J. H. A Novel Chromium(0)-Promoted Four-Component Cycloaddition Reaction / J. H. Rigby, C. R. Heap, N. C. Warshakoon, M. J. Heeg // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – № 3. – P. 507-508.
151. Morkan, I. A. High order cycloaddition reactions of $M(\text{CO})_3$ -coordinated N-cyanoazepine with alkynes; M: Cr, Mo, W / I. A. Morkan // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 651. – P. 132-136.
152. Anand, A. Transition metal catalyzed [6+2] cycloadditions / A. Anand, P. Singh, V. Kumar, Bhargava // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – P. 25554-25568.

153. 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. 79-79.
154. Itoh, K. Selective $[\pi 6s+\pi 2s]$ 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.
155. 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 $[\text{Mo}(\eta^3, \eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{13})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$, $(\text{Mo}(\eta^2, \eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{17})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5))[\text{BF}_4]$ and $[\text{Mo}(\eta^2, \eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{13})-(\mu_{\text{Mo}, \text{c}}\text{-H})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ / 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.
156. 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.
157. 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.
158. Lautens, M. Transition metal-mediated cycloaddition reactions / M. Lautens, W. Klute, W. Tam // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 49-92.
159. 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.
160. 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.
161. 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.

162. Hilt, G. An improved cobalt catalyst for homo Diels–Alder reactions of acyclic 1,3-dienes with alkynes / G. Hilt, F. X. D. Mesnil // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 6757-6761.
163. Hilt, G. An efficient cobalt catalyst for the neutral Diels–Alder reaction of acyclic 1,3-dienes with internal alkynes / G. Hilt, T. Korn // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 2783-2785.
164. 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.
165. 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.
166. Дьяконов, В. А. Каталитическая гомодимеризация 1,3,5-циклогептатриенов под действием соединений на основе переходных металлов / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Д. И. Колокольцев, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // *Известия АН, Сер. хим.* – 2013. – № 2. – С. 442-444.
167. Ткач, В. С. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения / В. С. Ткач, Д. С. Суслов. – Иркутск: ИГУ, 2011. – 190 с.
168. 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.
169. Дьяконов, В. А. Циклосодимеризация 1,3,5-циклогептатриена и 7-спироциклопропилнорборна-2,5-диена, катализируемая комплексами Ti / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // *Известия АН, Сер. хим.* – 2011. – № 1. – С. 174-176.
170. Rigby, J. H. Studies on Chromium(0)-Promoted Higher-Order Cycloaddition-Based Benzannulation. Total Synthesis of (+)-Estradiol / J. H. Rigby, N. C. Warshakoon, A. J. Payen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121(36). – P. 8237-8245.

171. Rigby, J. H. Studies on transannular rearrangement pathways in the bicyclo[4.4.1]undecane ring system: a novel entry into the bicyclo[4.2.1]nonene ring system / J. H. Rigby, N. M. Niyaz // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57(24). – P. 5091-5095.
172. Дьяконов, В. А. Каталитическое циклоприсоединение 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриену с под действием $TiCl_4-Et_2AlCl$ / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // *Известия АН, Сер. хим.* – 2011. – № 3. – С. 489-492.
173. D'yakov, V. A. Ti-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ cycloadditions of allenes with 1,3,5-cycloheptatriene / V. A. D'yakov, G. N. Kadikova, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 2780-2782.
174. Леви, Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков / Г. Леви, Г. Нельсон. – Москва: Мир, 1975. – 296 с.
175. Breitmaier, E. In ^{13}C NMR spectroscopy / E. Breitmaier, W. Voelter. – Weinheim: Chemie, 1974. – 125 p.
176. Дьяконов, В. А. $[6\pi+2\pi]$ -Циклоприсоединение α,ω -диалленов и α,ω -диацетиленов к 1,3,5-циклогептатриену в присутствии $TiCl_4-Et_2AlCl$ / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // *ЖОрХ*. – 2013. – Т. 49 (8). – С. 1157-1160.
177. D'yakov, V. A. Titanium-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of Alkynes and Allenes to 7-Substituted 1,3,5-Cycloheptatrienes / V. A. D'yakov, G. N. Kadikova, D. I. Kolokoltsev, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – P. 4464-4470.
178. Кадикова, Г. Н. Региоселективное $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов к 7-замещенным 1,3,5-циклогептатриенам, катализируемое $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ / Г. Н. Кадикова, Д. И. Колокольцев, Е. С. Мещерякова, В. А. Дьяконов, У. М. Джемилев // *Известия АН, Сер. хим.* – 2016. – №1. – С. 195-199.
179. Gordon, A. J. In the chemist's companion / A. J. Gordon, R. A. Ford. – New-York-London-Sydney-Toronto: J. Wiley and Sons, 1972. – 300 p.
180. Дьяконов, В. А. Каталитическое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов к *бис*(1,3,5-циклогептатриен-7-ил)алканам под действием $Ti(acac)_2Cl_2-Et_2AlCl$ / В.

- А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Л. М. Халилов, У. М. Джемилев // *ЖОрХ.* – 2018. – Т. 54 (6). – С. 833-839.
181. Халилов, Л. М. Диастереомерные эффекты в спектроскопии ЯМР ^{13}C и стереохимическая идентификация биологически активных и полициклических соединений: дис. канд. хим. наук / Халилов Леонард Мухибович. – Уфа, 1990.
182. Толстикова, Г. А. О скелетной изомеризации, сопровождающей реакции оксипроизводного типа «птичей клетки». Синтез серосодержащих производных окса «птичей клетки» / Г. А. Толстикова, Б. М. Лерман, Т. А. Белогаева // *ЖОрХ.* – 1986. – Т. 22. – Вып. № 4 – С. 781-785.
183. 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.
184. D'yakonov, V. A. Catalytic [6 π +2 π]-cycloaddition of Si-containing alkynes to 7-substituted 1,3,5-cycloheptatrienes under the action of $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, D. I. Kolokol'tsev, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 794. – P. 23-26.
185. Jain, R. Calculating Accurate Proton Chemical Shifts of Organic Molecules with Density Functional Methods and Modest Basis Sets / R. Jain, T. Bally, P. R. Rablen // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 4017-4023.
186. Grassi, A. Syndiospecific Styrene Polymerization Promoted by Half-Titanocene Catalysts: A Kinetic Investigation Providing a Closer Insight to the Active Species / A. Grassi, C. Lamberti, A. Zambelli, I. Mingozzi // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – P. 1884-1889.
187. Xu, G. Titanocene–Methylaluminumoxane Catalysts for Copolymerization of Styrene and Ethylene: Synthesis and Characterization of Styrene–Ethylene Copolymers / G. Xu, S. Lin // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – P. 685-693.
188. Liao, W. DFT Study of the Mechanism and Stereochemistry of the Rh(I)-Catalyzed Diels–Alder Reactions between Electronically Neutral Dienes and Dienophiles / W. Liao, Z-X. Yu // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 11949-11960.

189. Dyakonov, V. A. Titanium-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of Si-containing Alkynes to bis(1,3,5-Cycloheptatriene-7-yl)alkanes / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, R. N. Nasretdinov, D. I. Kolokol'tsev, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron Lett.* – 2017. – V. 58. – P. 1714-1716.
190. Michaut, A. Stereoselective Synthesis of Bicyclo[4.2.1]nonane Skeletons by Ring-Closing Metathesis: A New Versatile Methodology for the Efficient Assembly of Functionalized Cyclooctanoids / A. Michaut, S. Miranda-Garcia, J. C. Menéndez, J. Rodriguez // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – P. 3075-3078.
191. Michaut, A. Stereoselective Synthesis of Bicyclo[4.2.1]nonanes - a Temporary-Bridge Approach to Cyclooctanoids / A. Michaut, S. Miranda-García, J. C. Menéndez, Y. Coquerel, J. Rodriguez // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – P. 4988-4998.
192. Srikrishna, A. Regioselective synthesis of bicyclo[4.2.1]nonane-2,8-diones via $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mediated intramolecular diazo ketone insertion reaction / A. Srikrishna, D. B. Ramachary // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 1605-1606.
193. Kakiuchi, K. A novel method for the synthesis of bicyclo[4.2.1]nonanes by acid-catalyzed rearrangement of 6-substituted bicyclo[4.2.0]octanones / K. Kakiuchi, K. Fukunaga, F. Matsuo, Y. Ohnishi, Y. Tobe // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – P. 6742-6744.
194. Verma, S. K. Oxy-Cope Rearrangements of Bicyclo[3.2.0]-heptenones. Synthesis of Bicyclo[4.2.1]non-1(4)-en-6-ones and Bicyclo[5.2.1]dec-1(10)-en-5-ones / S. K. Verma, Q. H. Nguyen, J. M. MacDougall, E. B. Fleischer, H. W. Moore // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – P. 3379-3386.
195. Srikrishna, A. The first total synthesis of (\pm)-grimaldone / A. Srikrishna, D. B. Ramachary // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 2231-2233.
196. Wang, Y. Formal Intermolecular 4 + 4 Approach to Cyclooctanoids: 4 + 3 Capture of the Nazarov Oxyallyl Intermediate with Simple 1,3-Dienes / Y. Wang, B. D. Schill, A. M. Arif, F. G. West // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 2747-2750.
197. Hadjiarapoglou, L. Cascade Reactions of Methyl 2-Chloro-2-cyclopropylideneacetate with Five and Seven-Membered Cyclic Dienolates: A Novel Approach to the

- Bicyclo[4.2.1]nonane Segment of the Skeleton of Mediterraneols / L. Hadjiarapoglou, I. Klein, D. Spitzner, A. d. Meijere // *Synthesis*. – 1996. – P. 525-528.
198. Lavoisier-Gallo, T. Thermal Claisen Rearrangement of Fused Polycyclic Tetrahydrofurans. A New Efficient Construction of Functionalized Bridged Bicyclo[4.n.1] Ring Systems / T. Lavoisier-Gallo, E. Charonnet, J. Rodriguez // *Synthesis*. – 1997. – P. 1258-1260.
199. Kadikova, G. N. Synthesis of Functionally Substituted Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes and Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ Cycloaddition of 2-Tropylcyclohexanone / G. N. Kadikova, L. U. Dzhemileva, V. A. D'yakonov, U. M. Dzhemilev // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5 (48). – P. 31440-31449.
200. Francisco, C. Mediterraneol A, a Novel Rearranged Diterpenoid-Hydroquinone From The Marine Alga *Cystoseira mediterranea* / C. Francisco, B. Banaigs, R. Valls, L. Codomier // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26(22). – P. 2629-2632.
201. Suryawanshi, S. N. Novel Lead Tetraacetate Oxidation of Longicycline: Formation and Reactions of the Elusive True Longicamphor / S. N. Suryawanshi, U. R. Nayak // *Tetrahedron Lett.* – 1977. – V. 18 – P. 2619-2620.
202. Francisco, C. Mediterraneols: a Novel Biologically Active Class of Rearranged Diterpenoid Metabolites From *Cystoseira mediterranea* (Pheophyta) / C. Francisco, B. Banaigs, J. Teste, A. Cave // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51(7). – P. 1115-1120.
203. Dev, S. Aspects of longifolene chemistry. An example of another facet of natural products chemistry / S. Dev // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – V. 14. – P. 82-88.
204. Dorn, F. Ein bicyclischer Abkömmling von (-)-longifolen aus *Helminthosporium sativum* und *H. victoria* / F. Dorn, D. Arigoni // *Experientia*. – 1974. – V. 30. – P. 851-852.
205. Barton, D. H. R. Sesquiterpenoids. Part XIV. The constitution and stereochemistry of culmorin / D. H. R. Barton, N. H. Werstiuk // *J. Chem. Soc. C*. – 1968. – P. 148-155.
206. Bohlmann, F. Types of sesquiterpenes from *Artemisia filifolia* / F. Bohlmann, C. Zdero, J. Jakupovic, H. Greger // *Phytochem.* – 1983. – V. 22. – P. 503-507.
207. D'yakonov, V. A. The Synthesis of Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of 1-Substituted 1,3,5-Cycloheptatrienes Catalyzed by Titanium and

- Cobalt Complexes / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, R. N. Nasretdinov, L. U. Dzhemileva, U. M. Dzhemilev // *J. Org. Chem.* – 2019. – V. 84. – P. 9058-9066.
208. Kadikova, R. N. 2-Zincoethylzincation of 2-Alkynylamines and 1-Alkynylphosphines Catalyzed by Titanium(IV) Isopropoxide and Ethylmagnesium Bromide / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, O. S. Mozgovoi, A. M. Gabdullin, U. M. Dzhemilev // *Synlett.* – 2019. – V. 30. – P. 311-314.
209. Chopra, S. Dienophile cycloaddition to cycloheptatriene and related complexes of tricarbonyliron. X-Ray crystal structures of $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7\text{CN})]\cdot\text{C}_2(\text{CN})_4$ and $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ / S. Chopra, D. Cunningham, S. Kavanagh, P. McArdle, G. Moran // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1987. – P. 2927-2934.
210. Holladay, M. W. Neuronal Nicotinic Acetylcholine Receptors as Targets for Drug Discovery / M. W. Holladay, M. J. Dart, J. K. Lynch // *J. Med. Chem.* – 1997. – V. 40. – P. 4168-4194.
211. Lin, N.-H. Recent developments in neuronal nicotinic acetylcholine receptor modulators / N.-H. Lin, M. D. Meyer // *Expert Opin. Ther. Pat.* – 1998. – V. 8. – P. 991-1015.
212. D'yakonov, V. A. Targeted Synthesis of 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of Alkynes to *N*-Substituted Azepines and Their Antitumor Activity / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, R. N. Nasretdinov, L. U. Dzhemileva, U. M. Dzhemilev // *Eur. J. Org. Chem.* – 2020. – Is. 5. – P. 623-626.
213. Kadikova, G. N. Synthesis of new alkynyl containing 9-azabicyclo[4.2.1]nonatrienes from diynes and azepines / G. N. Kadikova, V. A. D'yakonov, R. N. Nasretdinov, L. U. Dzhemileva, U. M. Dzhemilev // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30. – P. 318-319.
214. Kadikova, G. N. Cobalt(I)-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -cycloaddition of allenes to *N*-carbethoxy(phenoxy)azepines for the synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes / G. N. Kadikova, V. A. D'yakonov, R. N. Nasretdinov, L. U. Dzhemileva, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron.* – 2020. – V. 76 (10). – P. 130996.
215. Kadikova, G. N. Synthesis of New Functionally Substituted 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of *N*-

- Carbocholesteroxyazepine to Alkynes / G. N. Kadikova, V. A. D'yakonov, U. M. Dzhemilev // *Molecules*. – 2021. – V. 26 (10). – P. 2932.
216. Kadikova, G. N. Cobalt(I)-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ Cycloaddition of 1,2-Dienes and 1,3-Diynes to *N*-Carbocholesteroxyazepine in the Synthesis of Previously Undescribed Heterofunctional 9-Azabicyclo[4.2.1]nonadi(tri)enes / G. N. Kadikova, V. A. D'yakonov, U. M. Dzhemilev // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6 (33). – P. 21755-21763.
217. Dyakonov, V. A. Cobalt(I)-catalyzed $[4\pi+2\pi]$ -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.
218. Cope, A. C. Cyclic Polyolefins. XXIII. Valence Tautomerism of 1,3,5-Cycloöctatriene and Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene / A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 4867-4871.
219. Schroder, G. Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-kation: ein uberbrücktes bishomotropyliumion / G. Schroder, U. Prange // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – V. 57. – P. 3251-3254.
220. Schroder, G. Überbrückte 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.
221. Loffler, H. P. Methoxymercurierung von bullvalen und bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen / H. P. Loffler, G. Schroder // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – V. 11. – P. 2119-2122.
222. 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.
223. 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.
224. Loffler, H. P. Reaktion von tetracyanathylen mit überbrückten homotropilidensystemen und bicyclo[4.2.2]decatetraen / H. P. Loffler, T. Martini, H. Musso, G. Schroder // *Chem. Ber.* – 1970. – V. 103. – P. 2109-2113.
225. 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.
226. Dyakonov, V. A. Cobalt-Catalyzed [6+2] Cycloaddition of Alkynes with 1,3,5,7-Cyclooctatetraene as a Key Element in the Direct construction of Substituted Bicyclo[4.3.1]decanes / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, L. U. Dzhemileva, G. F. Gazizullina, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82 (1). – P. 471-480.
227. Sigma-Aldrich [электронный ресурс] 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).
228. D'yakonov, V. A. Cobalt(I)-Catalyzed Cycloaddition of Functionally Substituted Alkynes and 1,3-Diynes to 1,3,5,7-Cyclooctatetraene in the Synthesis of Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraenes / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, G. F. Gazizullina, U. M. Dzhemilev // *ChemistrySelect.* – 2018. – V. 3 (22). – P. 6221-6223.
229. Petasis, N. A. The Synthesis of Carbocyclic Eight-Membered Rings / N. A. Petasis, M. A. Patane // *Tetrahedron.* – 1992. – V. 48. – P. 5757-5821.
230. Stockdale, T. P. Pharmaceuticals that contain polycyclic hydrocarbon scaffolds / T. P. Stockdale, C. M. Williams // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 7737-7763.
231. Dyakonov, V. A. Cobalt(I)-catalyzed [6 π +2 π]-cycloadditions of 1,2-dienes to 1,3,5,7-cyclooctatetraene / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, G. F. Gazizullina, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V. 56. – P. 2005-2007.
232. Дьяконов, В. А. Первый пример [6 π +2 π]-циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену, катализируемого соединениями Co(I) / В. А. Дьяконов, Г. Н. Кадикова, Г. Ф. Газизуллина, У. М. Джемилев // *Известия АН, Сер. хим.* – 2016. – № 1. – С. 200-202.
233. 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.

234. 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.
235. 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.
236. 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.
237. Drahl, M. A. Selective conversion of an enantioenriched cyclononadienone to the xeniolide, xenibellol, and florldide cores: an integrated routing strategy / M. A. Drahl, N. G. Akhmedov, L. J. Williams // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 325-328.
238. Scheuer, P. J. Marine Natural Products. Chemical and Biological Perspectives / P. J. Scheuer. – New York: Academic Press, Inc, 1983. – 442 p.
239. 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.
240. 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.
241. 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.

242. 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.
243. 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.
244. 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.
245. Swern, V. D. *Organic Peroxides* / V. D. Swern. – New York-London: Wiley-Interscience, 1970. – V. 1. – 654 p.
246. Cremer, D. Exploration of the potential energy surface of $C_9H_9^+$ 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.
247. 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.
248. D'yakonov, V. A. Oxidative skeletal rearrangement of bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraenes to bicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-triene-7,10-diols and study of the antitumor activity of the products in vitro / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, L. U. Dzhemileva, G. F. Gazizullina, M. M. Yunusbaeva, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron.* – 2018 – V. 74 (30). – P. 4071-4077.
249. D'yakonov, V. A. Synthesis and Antitumor Activity Assay of Epoxy Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,(9)-tri(tetra)enes and Tricyclo[9.4.2.02,10]heptadeca-2,12,14,16-tetraene / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, G. F. Gazizullina, L. U. Dzhemileva, A. R. Tulyabaev, U. M. Dzhemilev // *Curr. Org. Chem.* – 2019. – V. 23 (10). – P. 1158-1165.

250. Allen, F. H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1987. – P. 1-19.
251. Rozas, I. Bifurcated Hydrogen Bonds: Three-Centered Interactions / I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 9925-9932.
252. Thomas, S. P. Charge Density Analysis of Ferulic Acid: Robustness of a Trifurcated C–H \cdots O Hydrogen Bond / S. P. Thomas, M. S. Pavan, T. N. Guru Row // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 6083-6091.
253. Freshney, R. I. Culture of animal cells, a practical approach / R. I. Freshney. – Oxford: IRL Press Limited, 1989. – 277 p.
254. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – A. 64. – P. 112-122.
255. Conrow, K. Isomerization of Alkyl Tropilidenes / K. Conrow // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83. – P. 2343-2350.
256. Paquette, Leo A. Stereocontrolled Access to the Most Highly Condensed Pentalenolactone Antibiotic. From Cycloheptatriene to Pentalenolactone P Methyl Ester / Leo A. Paquette, Ho-Jung Kang, Choon Sup Ra // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 7387-7395.
257. Oda, M. 1,3,5-cyclooctatriene / M. Oda, T. Kawase, H. Kurata // *Org. Synth.* – 1996. – V. 73. – P. 240-243.
258. Cotter, R. J. Thermolysis of Azidoformates in Aromatic Compounds. A Synthesis of 1H-Azepin-1-yl Carboxylates / R. J. Cotter, W. F. Beach // *J. Org. Chem.* – 1964. – V. 29. – P. 751-754.
259. Brandsma, L. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques / L. Brandsma. – Bilthoven, the Netherlands: Elsevier Academic Press, 2004. – 470 p.
260. Титце, Л. Препаративная органическая химия: реакции и синтезы в практикуме по органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Л. Титце, Т. Айхер. – Москва: Мир, 1999. – 704 с.

261. Геворкян, А. А. Алкоксиметиламины и аминали вторичных аминов как предшественники аминометилирования ацетиленов / А. А. Геворкян, А. А. Мовсисян, Ж. Л. Джанджулян, А. С. Аракелян, К. А. Петросян // ЖОрХ. – 2008. – Т. 78 (3). – С. 519-520.
262. Титова, И. Г. Аминометилирование ацетиленов гем-диаминами, катализируемое комплексами и солями d-переходных металлов и лантаноидов: дис. канд. хим. наук: 02.00.03. – ИНК РАН, Уфа, 2010 – 120 с.
263. 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.
264. 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.
265. Джемилев, У. М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе / У. М. Джемилев, Н. Р. Поподько, Е. В. Козлова. – Москва: Химия, 1999. – 631 с.
266. Cotton, F. A. Magnetic Investigations of Spin-free Cobaltous Complexes. VI. Complexes Containing Phosphines and the Position of Phosphines in the Spectrochemical Series / F. A. Cotton, O. D. Faut, M. L. Goodgame, R. H. Holm // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 1780-1785.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЦГТ – 1,3,5-циклогептатриен

ЦОТ – 1,3,5-циклооктатриен

ЦОТТ – 1,3,5,7-циклооктатетраен

T(ЦОТ)X - трикарбонил(η^6 -циклооктатриен)хром(0)

T(ЦОТТ)X - трикарбонил(η^6 -циклооктатетраен)хром(0)

m-CPBA – *m*-хлорнадбензойная кислота

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области