

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Шорохов Виталий Владимирович**

**Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов и  
алкенов, стимулируемые функциональной группой в донорном  
заместителе**

1.4.3. Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук Иванова Ольга Александровна

Москва – 2024

## Оглавление

1. Введение. Общая характеристика работы .....	4
2. Превращения донорно-акцепторных циклопропанов с участием реакционных центров электронодонорного заместителя (литературный обзор) .....	9
2.1. Введение .....	9
2.2. Донорный заместитель как нуклеофил в реакциях ароматического электрофильного замещения .....	9
2.2.1. Реакции (3+2)-аннелирования .....	10
2.2.2. Реакции (3+3)-аннелирования .....	15
2.2.3. Реакции (3+4)-аннелирования .....	20
2.2.4. Реакции (4+2)-аннелирования .....	23
2.2.5. Побочные продукты димеризации, образующиеся по реакциям аннелирования более высокого порядка .....	28
2.2.6. (2+3+1)-Аннелирование донорно-акцепторных циклопропанов с альдегидами .....	29
2.2.7. Процессы аннелирования, сопровождаемые образованием спиросочлененных аддуктов .....	30
3. Обсуждение результатов .....	35
3.1. Введение .....	35
3.2. Новый метод синтеза изоиндолинов. Получение структурных аналогов (+)- <i>кристина А</i> .....	36
3.3. Новая реакция расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов. Синтез 1,2-дигидронафталинов .....	42
3.4. Новый способ активации донорно-акцепторных циклопропанов. Генерация (аза)хинонметидов и их перехват С-нуклеофилами .....	52
3.5. Реакция двойного метиленового переноса к активированным алкенам: синтез бензилциклопропанов и их аналогов .....	59
3.5.1. Изучение механизма образования продуктов двойного метиленового переноса ...	67
4. Экспериментальная часть .....	72
4.1. Новый метод синтеза изоиндолинов. Получение структурных аналогов (+)- <i>кристина А</i> .....	73
4.2. Новая реакция расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов. Синтез 1,2-дигидронафталинов .....	81
4.3. Новый способ активации донорно-акцепторных циклопропанов. Генерация (аза)хинонметидов и их перехват С-нуклеофилами .....	114

4.4. Реакция двойного метиленового переноса к активированным алкенам: синтез бензилциклопропанов и их аналогов.....	134
5. Заключение. Основные результаты и выводы .....	160
6. Список литературы .....	161

## 1. Введение. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) привлекают особое внимание химиков как эффективные строительные блоки в синтезе сложных циклических и ациклических скелетов. Интерес к ДАЦ обусловлен легкостью и селективностью раскрытия малого цикла, связанными с высоким напряжением в этой системе и поляризацией связи между атомами углерода, несущими электроноакцепторный и электронодонорный заместители. Активация таких циклопропанов чаще всего достигается применением кислот Льюиса или Бренстеда, координация которых по акцепторной группе приводит к ослаблению связи C(1)–C(2), вплоть до полного разрыва. Выбор строения исходного циклопропана, способа активации малого цикла к раскрытию в совокупности с подбором подходящего партнера позволяет предопределять и тонко регулировать реакционную способность ДАЦ в различных процессах: реакциях с нуклеофилами, радикалами, диполярфилами, в процессах (3+n)-циклоприсоединения и аннелирования, а также добиваться высокой диастерео- и энантиоселективности. Это делает процессы с участием ДАЦ мощным инструментом в современном органическом синтезе карбо- и гетероциклических соединений, в том числе сложных полициклических соединений и скелетов биологически активных веществ.

**Степень разработанности темы.** Одним из направлений исследований нашей группы в последние годы является изучение химии донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов, в которых донор или акцептор принимают прямое участие в реакции за счет наличия дополнительных реакционных центров. При этом использование циклопропанов с прединсталированной функциональной группой, позволяет разрабатывать различные оригинальные атом-экономичные процессы, в которых за счет одной или небольшого числа стадий происходит значительный прирост молекулярной сложности в продукте. Долгое время усилия групп проф. Вана, Керра и др. были сконцентрированы на использовании циклопропанов, обладающих нуклеофильным центром или диполярфильным фрагментом в *орто*-положении донорного ароматического заместителя в реакциях внутримолекулярного раскрытия малого цикла или (3+n)-аннелирования. Напротив, реакционная способность ДАЦ с электрофильным центром в *орто*-положении изучена крайне ограниченно. Важно, что для большинства описанных превращений ДАЦ заместитель в *орто*-положении донорной ароматической группы влиял лишь на легкость протекания реакции за счет своих электронных и стерических эффектов, не изменяя направление превращения. Исследования, в которых заместитель напрямую вовлечен в протекающий процесс или его модификация играет ключевую роль в активации ДАЦ, представлены лишь в единичных публикациях.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы заключалась в разработке новых методов синтеза карбо- и гетероциклов на основе превращений активированных донорно-акцепторных алкенов и циклопропанов, содержащих дополнительный реакционный центр в донорном ароматическом заместителе.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Разработка подходов к синтезу исходных *орто*-(бромметил)- и *орто*-гидроксиарилзамещенных ДАЦ и 2-(4-гидроксиарилден)малонатов.
- 2) Изучение превращения таких субстратов в замещенные изоиндолины, 1,2-дигидронафталины, 2,3-дигидробензофураны и бензилциклопропаны.
- 3) Разработка методов модификации полученных соединений с целью формирования более сложных полициклических структур – каркасов известных биоактивных молекул.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются *орто*-(бромметил)- и *орто*-гидроксиарилзамещенные ДАЦ, а также 2-(4-гидроксиарилден)малонаты. Предметом исследования является разработка новых превращений донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов, открывающих пути к синтезу изоиндолинов, 1,2-дигидронафталинов, 2,3-дигидробензофуранов и бензилциклопропанов, а также закономерности протекания этих процессов и потенциал практического применения новых соединений.

**Методология исследования.** На начальном этапе были разработаны методы синтеза исходных соединений. Затем была проведена оптимизация условий целевых превращений путем варьирования концентрации, растворителя, температуры, загрузки катализатора, основания и вспомогательных реагентов. Далее были изучены границы применимости каждого процесса. Разработанные методы были применены для синтеза структурных мотивов физиологически активных веществ. В завершении, были изучены механизмы исследуемых превращений. В диссертационной работе использовались методы колоночной хроматографии и перекристаллизации для выделения и очистки продуктов реакции. Для доказательства строения новых соединений использовали данные ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрия высокого разрешения для анализа состава реакционных смесей, а также элементного анализа для подтверждения их чистоты и однородности.

**Научная новизна.**

- 1) Разработан новый метод синтеза производных изоиндолина на основе двойного алкилирования первичных аминов *орто*-(бромметил)арилзамещенными ДАЦ. Этот подход был использован также для синтеза производных бензо[*b*]пирролизидина и бензо[*e*]индолизидина.
- 2) Впервые в реакции расширения цикла ДАЦ был задействован электрофильный центр на экзоциклическом  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода, входящем в состав донорной группы.

Данный подход был положен в основу нового метода синтеза замещенных 1,2-дигидронафталинов и 1,4-метанобенз[с]оксепинов.

- 3) Обнаружен новый тип активации ДАЦ в реакциях раскрытия малого цикла, основанный на изомеризации фенолзамещенных циклопропанов в *орто*- или *пара*-хинонметидные интермедиаты. Показано, что данный тип активации применим в реакциях раскрытия малого цикла С-нуклеофилами различной природы, в частности, илидами серы с получением 2,3-дигидробензофуранов.
- 4) В работе представлен первый пример двойного метиленового переноса от двух молекул илида диметилсульфоксония к 2-(4-гидроксиарилден)малонатам. На основе этой реакции был разработан подход к синтезу ранее неизвестного класса (гет)арилметилзамещенных ДАЦ.

**Теоретическая значимость.** В ходе работы нами был продемонстрирован новый подход к применению *орто*-(бромметил)арилзамещенных ДАЦ в качестве перспективных 1,4-дизлектрофилов в реакциях с би- и тридентантными нуклеофилами. Найден новый тип реакции расширения цикла ДАЦ, в ходе которого был задействован электрофильный центр при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода в *орто*-положении донорного ароматического заместителя. Разработан концептуально новый метод активации ДАЦ, основанный на циклопропан-хинонметидной изомеризации *орто*-гидроксиарил- и *орто*-(тозиламино)арилзамещенных ДАЦ. Описан первый пример последовательного введения в структуру молекулы двух метиленовых групп на примере взаимодействия 2-(4-гидроксиарилден)малонатов с двумя молекулами илида диметилсульфоксония.

**Практическая значимость.**

- 1) На основе реакции получения изоиндолинов был разработан телескопический синтез структурного аналога природного противоопухолевого агента (+)-*кристина А*.
- 2) Диастереоселективной модификацией 1,2-дигидронафталинов был получен ряд 1,4-метанобенз[с]оксепинов – трициклических семичленных лактонов, структурных аналогов природного противоопухолевого агента *неоклейстантоксина*.
- 3) На основе (4+1)-аннелирования 2-(2-гидроксиарил)замещенных ДАЦ с илидами серы был разработан подход к диастереоселективному синтезу 2,3-дизамещенных дигидробензофуранов – важных фармакофоров. Модификацией одного из 2,3-дигидробензофуранов был получен структурный аналог обезболивающего *гидрокодона*.
- 4) Разработан эффективный и простой в реализации метод синтеза ранее неизвестного подтипа ДАЦ – (4-гидроксиарил)- и (1*H*-индол-3-ил)метилциклопропанов – новых перспективных строительных блоков в синтезе физиологически активных карбо- и гетероциклических соединений.

**Положения, выносимые на защиту.**

- 1) Взаимодействие *орто*-(бромметил)арилзамещенных ДАЦ с первичными аминами различного строения позволяет получать производные изоиндолина. Данный подход может быть применен для синтеза трициклических производных бензо[*b*]пирролизидина и бенз[*e*]индолизидина.
- 2) Реакция расширения цикла *орто*-(бромметил)арилзамещенных ДАЦ может приводить к получению замещенных 1,2-дигидронафталинов. Данные соединения могут быть превращены в 1,4-метанобенз[*c*]оксепины в *one pot* условиях.
- 3) Депротонирование *орто*-гидроксиарилзамещенных ДАЦ инициирует их спонтанную изомеризацию в *орто*-хинонметиды. Перехват данного интермедиата илидами серы позволяет получить замещенные 2,3-дигидробензофураны (в ряде случаев – с высокой *транс*-диастереоселективностью), а взаимодействие с другими *C*-нуклеофилами приводит к продуктам формального раскрытия малого цикла. Также данная методология может быть применена для активации *орто*-(тозиламино)арилзамещенного ДАЦ к раскрытию диметилмалонатом.
- 4) В ходе домино-процесса в одну стадию из 2-(4-гидроксиарилиден)- и 2-[(1*H*-индол-3-ил)метил]малонатов реакцией последовательного двойного метиленового переноса от двух молекул илида диметилсульфония могут быть получены бензилциклопропаны и их гетероциклические аналоги.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием совокупности спектральных методов: спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, HMBC, NOESY), масс-спектрометрии высокого разрешения, спектров ИК, рентгеноструктурного анализа и данных элементного анализа.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в планировании работы, разработке методов синтеза исходных и конечных соединений, анализе и обработке спектральных данных, представлении результатов на конференциях, написании и публикации научных статей.

**Публикации.** По результатам исследовательской работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. Органическая химия.

**Апробация работы.** По результатам исследовательской работы опубликовано 15 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Ломоносов-2021, 2022, 2023, 2024» (секция «Органическая химия»); «Марковниковские чтения. WSOC-2021, 2024»; IX и X Молодежных

конференциях ИОХ РАН (2021 и 2023); VI международной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022), симпозиуме по алкинам и малым циклам «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии» (2023); XXIV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (2023); VII Северо-Кавказском Симпозиуме по органической химии (2024).

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 64 схемы, 5 рисунков, 5 таблиц и состоит из 6 разделов: Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Заключение, Списка литературы. Список литературы содержит 208 наименований.

## 2. Превращения донорно-акцепторных циклопропанов с участием реакционных центров электронодонорного заместителя (литературный обзор)

### 2.1. Введение

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) зарекомендовали себя как универсальные трехуглеродные строительные блоки, применяемые для конструирования карбоциклов и гетероциклов с помощью реакций нуклеофильного раскрытия малого цикла, перегруппировок, циклоприсоединения, аннелирования, различных домино реакций и иных процессов. Интерес к ДАЦ обусловлен легкостью и селективностью раскрытия малого цикла, связанным с высоким напряжением в этой системе и сильной поляризацией EDGC(2)–C(1)EWG связи (EDG и EWG – электронодонорная и электроноакцепторные группы). Последние достижения в химии ДАЦ обобщены в ряде обзоров, посвященных различным аспектам реакционной способности этих уникальных субстратов [1–39].

В большей части исследований ДАЦ донорный и акцепторный заместители выполняют функции катион- и анионстабилизирующих групп в образующемся при координации кислоты Льюиса комплексе или цвиттер-ионном интермедиате. При этом сами заместители обычно не участвуют в превращениях, выполняя лишь активирующую функцию. Значительно реже реакционные центры электронодонорной и электроноакцепторной групп были задействованы во внутримолекулярных или межмолекулярных превращениях. Применение полифункциональных ДАЦ, в которых присутствуют латентные функциональные группы, способно значительно расширить спектр применения этих активированных малых циклов в создании карбо- и гетероциклических структур. Литературный обзор, представленный в этой работе, посвящен различным превращениям ДАЦ с участием реакционных центров электронодонорного заместителя.

### 2.2. Донорный заместитель как нуклеофил в реакциях ароматического электрофильного замещения

Ввиду особенностей своего строения ДАЦ в определенных условиях способны генерировать цвиттер-ион, где при донорном заместителе находится электрофильный центр, а при акцепторном – нуклеофильный. При использовании в качестве донора ароматического заместителя его *орто*-положение также может выступать в качестве нуклеофильного центра, в этом случае раскрытие малого цикла сопровождается ароматическим электрофильным замещением, а процесс называют (3+n)-аннелированием (Рис. 1).

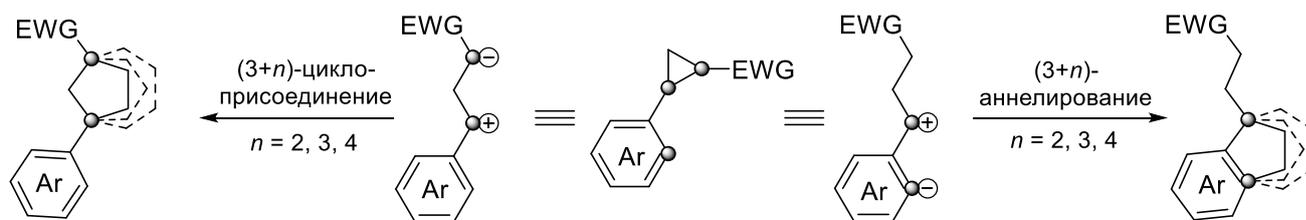
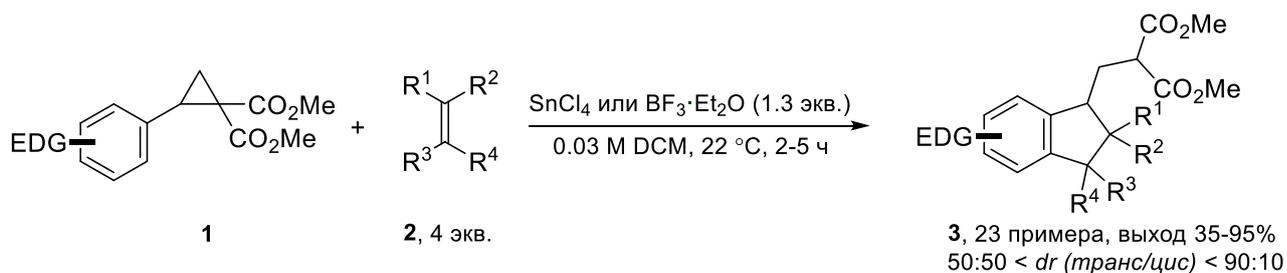


Рис. 1. ДАЦ как субстраты для (3+n)-циклоприсоединения и (3+n)-аннелирования.

### 2.2.1. Реакции (3+2)-аннелирования

Взаимодействие ДАЦ с алкенами или алкинами обычно протекает либо как процесс (3+2)-циклоприсоединения, либо как процесс (3+2)-аннелирования. В работе [40] было показано, что ДАЦ **1** с катионстабилизирующими ароматическими заместителями, способными выступать в качестве нуклеофила, в реакциях со стиrolами или алифатическими алкенами **2** различной природы при катализе  $\text{SnCl}_4$  или  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  дают продукты (3+2)-аннелирования – замещенные инданы **3** (Схема 1). Применимость этой реакции была показана на 23 примерах, выходы соединений **3** составили 35–95%, при этом в большинстве случаев продукты **3** были получены в виде смеси диастереомеров с преобладанием *транс*-продукта.



Избранные примеры:

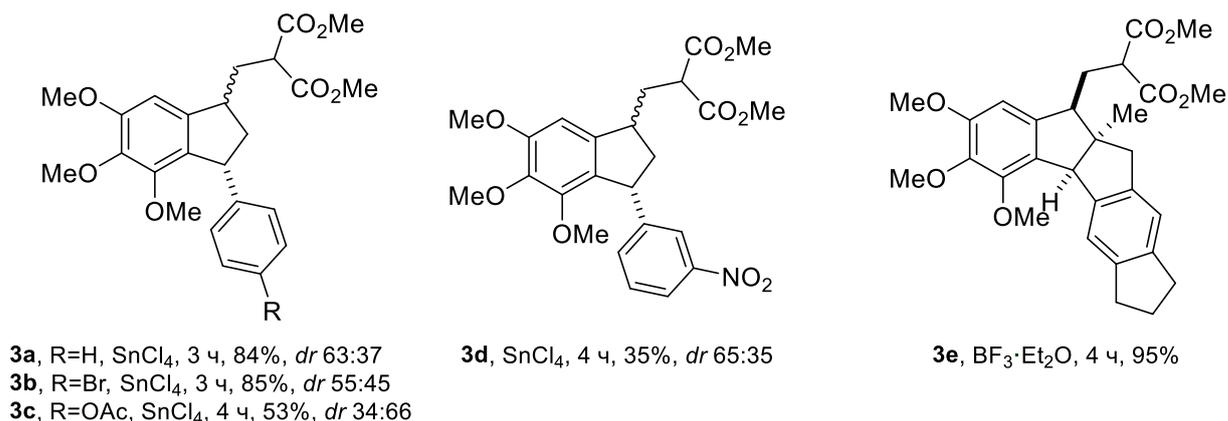


Схема 1. Примеры (3+2)-аннелирования ДАЦ с алкенами.

При исследовании границ применимости процесса (Схема 2) обнаружилось, что в реакции фенил- и 4-толилзамещенных ДАЦ **1a,b** с 4-бромзамещенным стиrolом **2a** реализуется только (3+2)-циклоприсоединение с получением цикlopентанов **4a,b**, а продукты (3+2)-аннелирования отсутствуют, что говорит о принципиальной важности наличия донорных

заместителей в бензольном кольце ДАЦ. С другой стороны, если использовать 2-индолилзамещенный ДАЦ **5a**, в котором положение 3 индольного кольца крайне активировано к электрофильному замещению, даже при пониженной температуре в реакции с незамещенным стиролом образуется исключительно индан **3f** также с преобладанием *транс*-изомера.

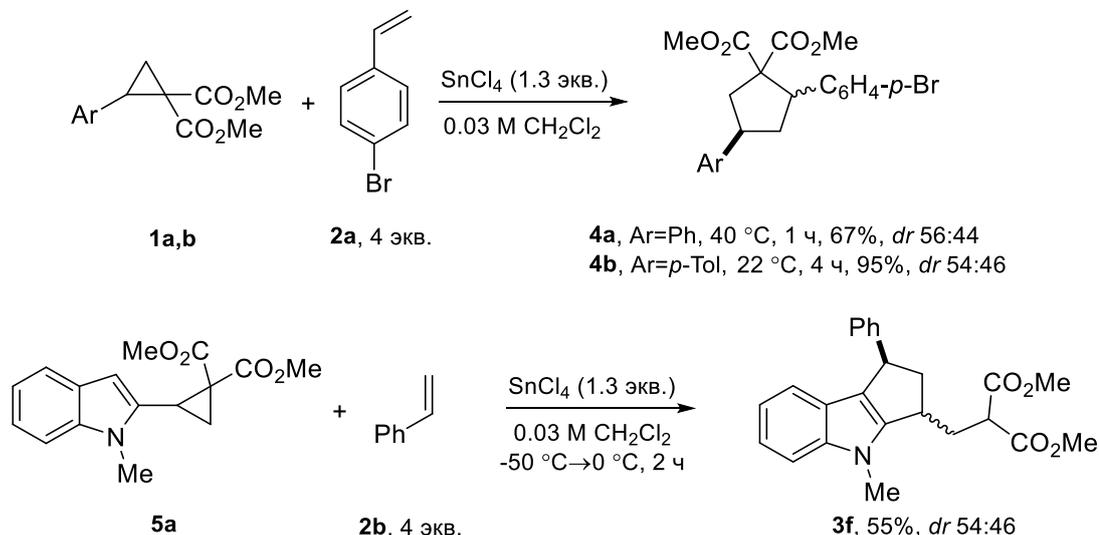


Схема 2. Ограничения реакции (3+2)-аннелирования ДАЦ с алкенами.

Для исследования механизма превращения была проведена реакция 3,4,5-триметоксифенилзамещенного циклопропана **1c** с 1,1-дифенилэтиленом при разных температурах (Схема 3). Из экспериментальных данных следует, что при пониженной температуре основным продуктом является (3+2)-циклоаддукт **4c**, а при повышенной температуре – продукт (3+2)-аннелирования **3g**. При комнатной температуре сначала образуется смесь продуктов **3g** и **4c**, которая со временем полностью превращается в продукт **3g** (Таблица 1). Более того, выделенный продукт **4c** при обработке SnCl<sub>4</sub> при комнатной температуре переходит в индан **3g**. Из этих данных авторы делают вывод, что **4c** – кинетический продукт, а **3g** – термодинамический. Эти результаты подтверждаются авторами и в следующей их работе [41].

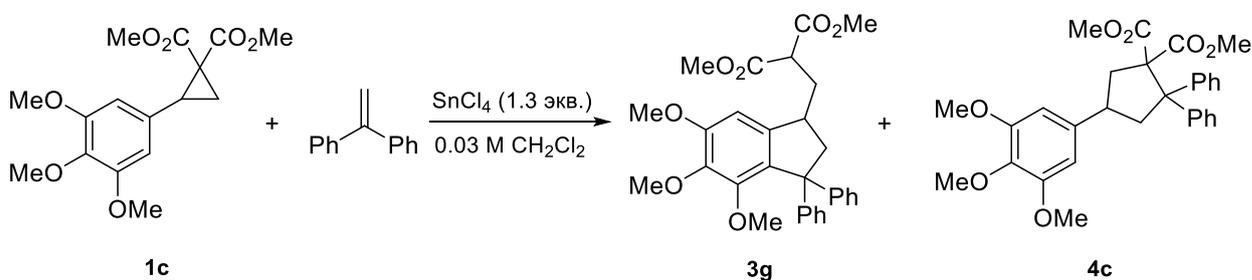


Схема 3. Конкуренция процессов (3+2)-циклоприсоединения и (3+2)-аннелирования.

Таблица 1. Температурная зависимость выходов продуктов (3+2)-циклоприсоединения **4c** и (3+2)-аннелирования **3g**.

	T, °C	t, ч	Выход <b>4c</b> , %	Выход <b>3g</b> , %
1	-30	0.75	76	-

2	20	3	33	52
3	20	72	-	84
4	42	3	-	80

На основании полученных данных авторы работы предложили следующий механизм (Схема 4). Координация арилциклопропана **1** с сильной кислотой Льюиса приводит к разрыву связи C1–C2 в малом цикле. Образующийся бензильный катион **A** электрофильно атакует стирол **2** в соответствии с правилом Марковникова с образованием интермедиата **B**. Если электрофильный центр в **B** перехватывается малонат–анионом (путь а), то в качестве кинетического продукта образуется циклопентан **4**, тогда как электрофильное замещение по Фриделю-Крафтсу (путь b) приводит к образованию индана **3** в качестве термодинамического продукта. Благодаря обратимости образования **4**, продукт **3** может быть получен непосредственно из исходных циклопропана и алкена, а также из отдельно выделенного **4** в результате разрыва C–C связи между атомами углерода в пятичленном кольце, несущими донорную и акцепторные группы.

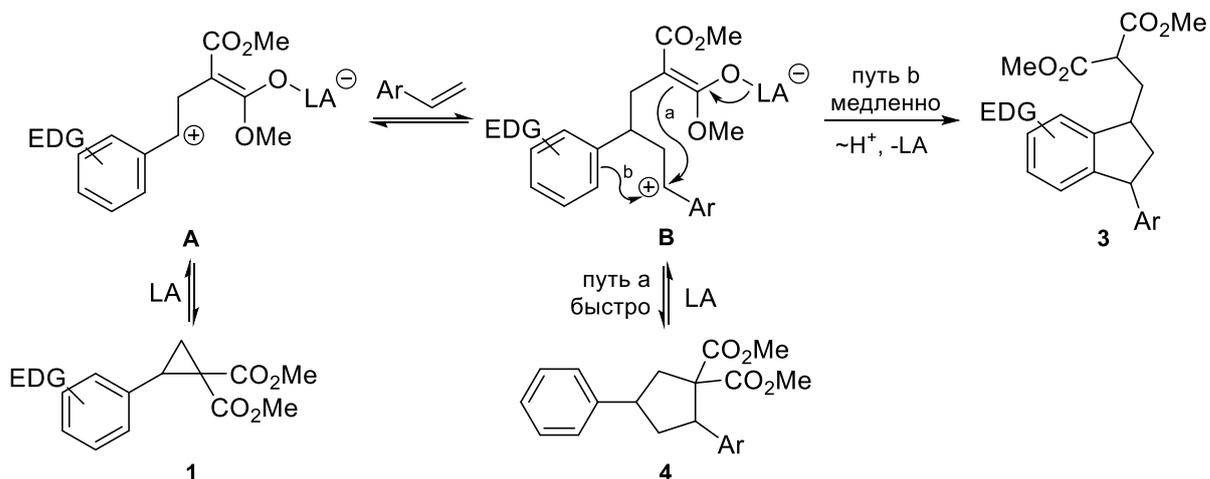


Схема 4. Механизм (3+2)-аннелирования ДАЦ с алкенами.

Аналогичный подход был использован для осуществления реакций (3+2)-димеризации ДАЦ с образованием производных индана. В этом случае одна из молекул ДАЦ выступает как трехуглеродная компонента, а другая – как двухуглеродная в виде стирилмалоната как продукта изомеризации ДАЦ. В случае димеризации двух одинаковых молекул ДАЦ **1** (*гомо*-вариант) реакцию проводили, генерируя стирилмалонат **6** *in situ*. В случае (3+2)-димеризации двух разных молекул (*гетеро*-вариант) один из циклопропанов предварительно изомеризовали в стирилмалонат **6** по известной методике [42]. В работе [43] продемонстрированы оба подхода к реакциям (3+2)-димеризации ДАЦ **1** (Схема 5). Стоит отметить, что как в *гомо*-, так и в *гетеро*-варианте реакция дает высокие выходы, а целевые димеры **7** получают в виде единственного диастереомера. Однако эти димеризации были реализованы исключительно для соединений с ароматическими заместителями, содержащими донорные группы.

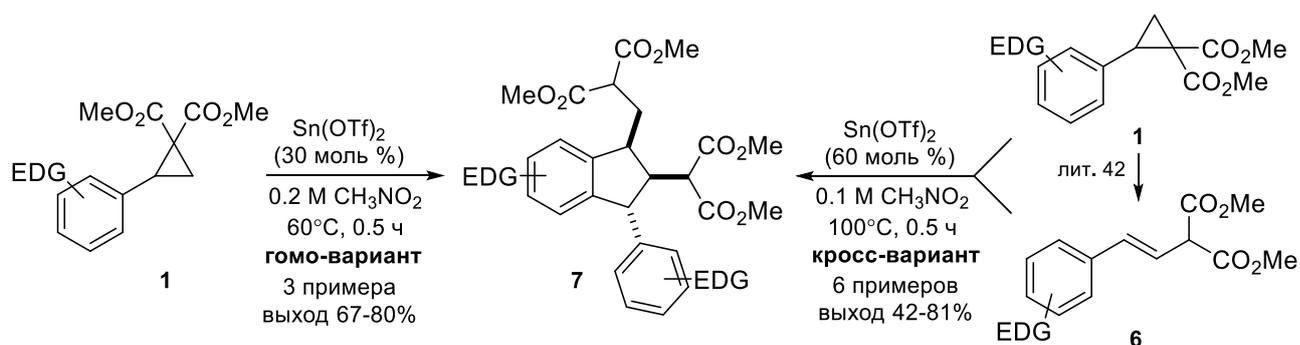


Схема 5. Димеризация арилзамещенных ДАЦ посредством (3+2)-аннелирования.

Тот же коллектив авторов осуществил синтез трициклических производных **9**, которые были получены с высокими выходами в виде единственных диастереомеров из 3-индолилзамещенных ДАЦ **8** путем *гомо*-димеризации [44] (Схема 6). Если индольное кольцо содержало галоген в качестве заместителя, то реакция шла при комнатной температуре быстро и селективно. Однако введение электроноакцепторной CN-группы в положение 5 индольного цикла (соединение **8a**) снизило активность последнего в реакции электрофильного замещения, поэтому целевой продукт **9a** был получен с выходом только 35%, при этом с выходом 30% образовывался соответствующий алкен **10a**.

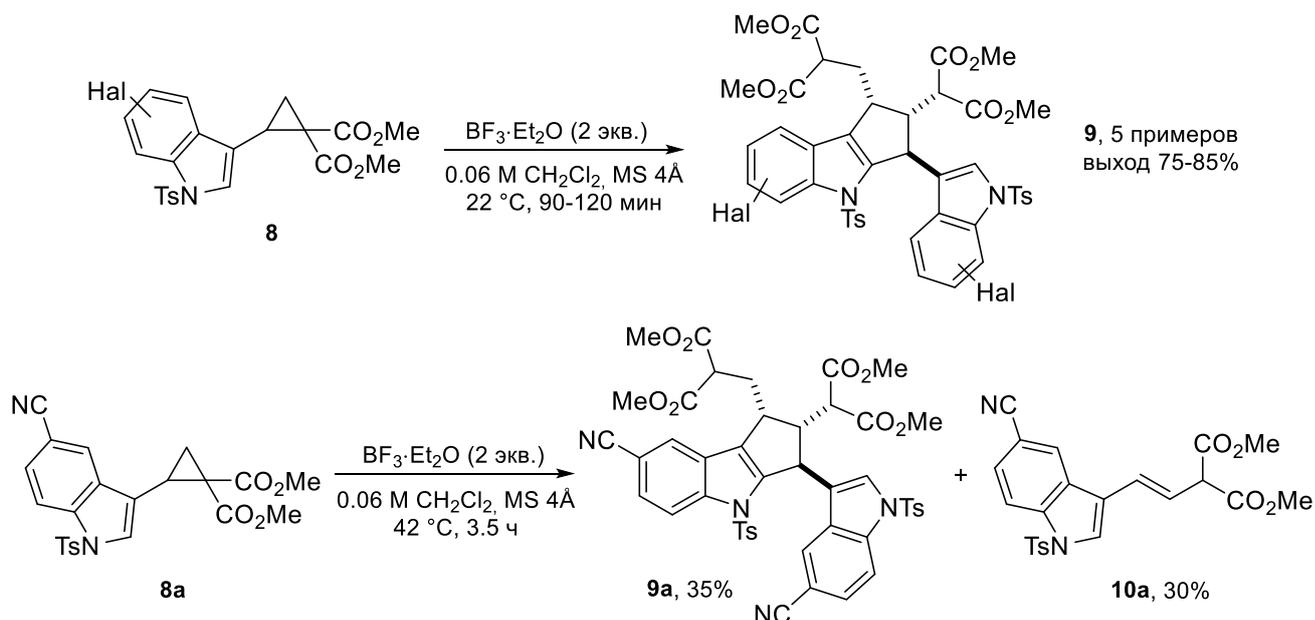


Схема 6. Димеризация 3-индолилзамещенных ДАЦ посредством (3+2)-аннелирования.

Дальнейшим развитием методов (3+2)-аннелирования стал метод синтеза инденов **12** из ДАЦ **1** и алкинов **11** [45] (Схема 7). Применимость этой реакции была показана на 16 примерах, выходы составили 34–89%. Механизм их получения аналогичен получению инданов из ДАЦ и алкенов.

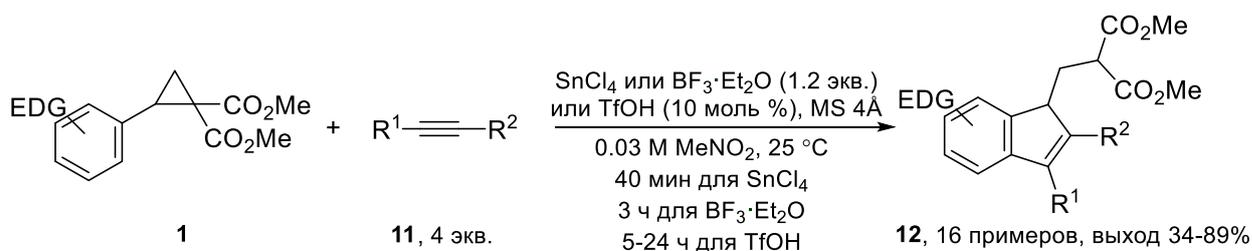


Схема 7. (3+2)-аннелирование ДА циклопропанов с алкинами.

Стоит отметить, что для ряда субстратов **1** авторы работы наблюдали необычный процесс «миграции» ароматического заместителя ДАЦ (Схема 8).

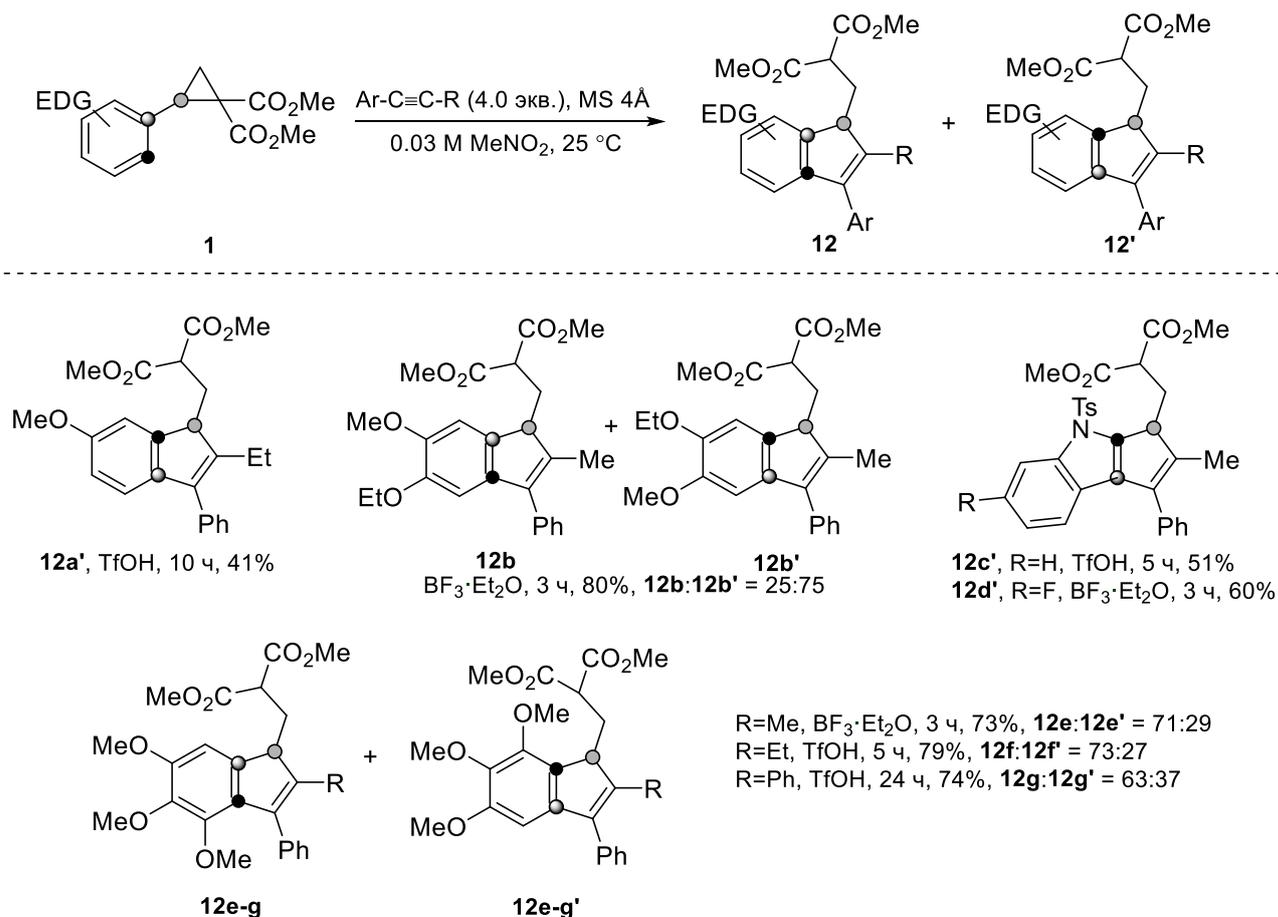


Схема 8. Примеры образования изомерных инденов **12'** при *in situ* «миграции» алкильного заместителя.

Авторы полагают, что образование изомерных инденов **12'** при (3+2)-аннелировании циклопропанов **1** с алкинами **11** связано с *in situ*-атакой винильного катиона на ароматическое кольцо, и продемонстрировали механизм миграции на примере 3,4,5-триметоксифенилзамещенного циклопропана **1c** (Схема 9). Альтернативный по сравнению с *орто*-атакой путь приводит к образованию спироаннелированного  $\sigma$ -комплекса **B**, в котором алкильный заместитель претерпевает 1,2-сдвиг с образованием региоизомерного индена **12'**. На основании DFT расчетов авторы утверждают, что циклизация **A**→**B** протекает в условиях кинетического контроля, обусловленного чрезвычайно высокой реакционной способностью

винильного катиона в **A**. *Ипсо*-атака является единственным наблюдаемым процессом для 3-индолил- и 4-метоксифенильных производных. Введение дополнительной алкоксигруппы, активирующей *орто*-атаку, снижает региоселективность циклизации, хотя *ипсо*-атака остается преобладающей. *Орто*-атака становится преобладающим процессом с появлением второй алкоксигруппы, активирующей *орто*-положение.

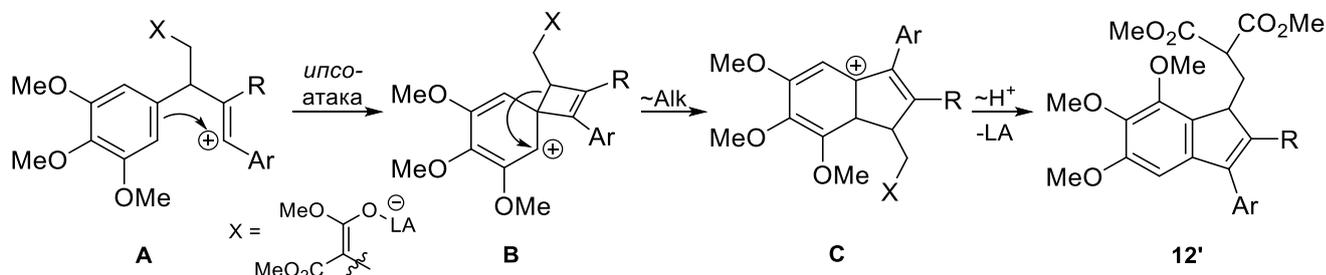


Схема 9. Механизм получения изомерных инденов.

### 2.2.2. Реакции (3+3)-аннелирования

Помимо реакции с двухуглеродными компонентами ДАЦ могут реагировать с трехуглеродными компонентами с образованием продуктов (3+3)-присоединения. Если в качестве трехуглеродной компоненты выступает другая молекула ДАЦ, можно говорить о реализации (3+3)-димеризации. Было показано, что существует три типа таких процессов, каждому из которых соответствует свой путь образования (Рис. 2). Путь I подразумевает димеризацию без участия ароматических фрагментов, его можно назвать процессом (3+3)-циклоприсоединения. Два других возможных способа относятся к (3+3)-аннелированию, в них участвуют *орто*-положения ароматических колец одной (путь II) или двух (путь III) участвующих в реакции молекул ДАЦ. Путь I выходит за рамки данного обзора, а пути II и III будут рассмотрены далее.

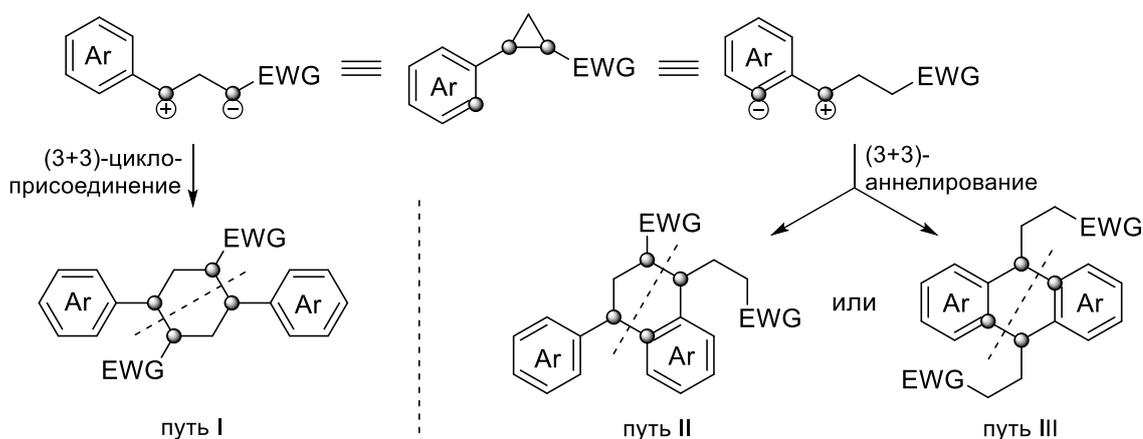


Рис. 2 Возможные варианты реакций (3+3)-димеризации ДАЦ.

Первый пример реакции (3+3)-аннелирования был показан в 2002 году группой авторов под руководством Х. Джунджапы [46] на примере 3-индолилзамещенных ДАЦ **13**, содержащих бензоильный остаток в качестве акцепторного заместителя (Схема 10). В рассматриваемой

работе соединения **13** подвергались (3+3)-димеризации по пути II под действием 1.5 экв.  $\text{SnCl}_4$  в нитрометане при комнатной температуре (интермедиат **A**), за которой следовал каскадный процесс внутримолекулярной кротоновой конденсации и окислительной ароматизации. В результате были получены замещенные карбазолы **14** с выходами 57–69%.

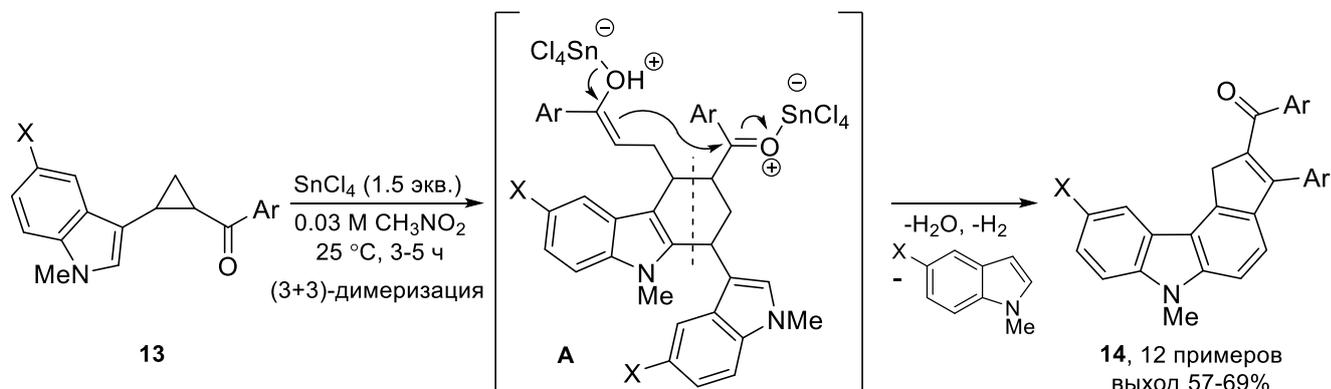


Схема 10. Первый пример реакции (3+3)-димеризации ДАЦ по пути II.

Позднее продукты (3+3)-димеризации по пути II были упомянуты в работе [47], где они наблюдались в процессе каскадной олигомеризации ДАЦ **1**. Однако комплексное исследование процессов (3+3)-димеризации по всем трем направлениям было проведено О. Ивановой с соавторами в 2011 году [48]. Было показано, что реакция (3+3)-димеризации ДАЦ **1** по пути II не носит общий характер и требует тщательного подбора условий для каждого конкретного субстрата. Тем не менее, применимость процесса была продемонстрирована на шести примерах, при этом замещенные тетралины **15** были получены с выходами 40–90% (Схема 11). Каждый из субстратов **15a-e** был получен в виде смеси диастереомеров с преобладанием *транс*-аддукта.

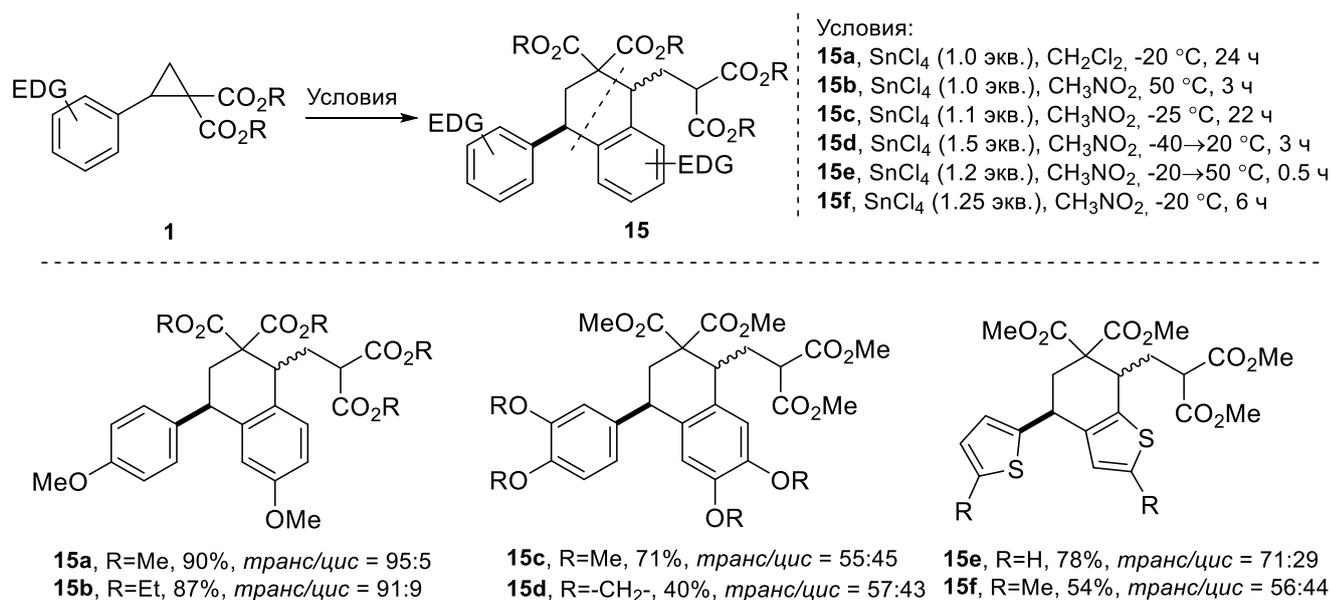


Схема 11. Примеры (3+3)-димеризации ДАЦ **1** по пути II.

В этой же работе был разработан метод (3+3)-димеризации ДАЦ по пути III (Схема 12). Для успешной реализации данной стратегии субстрат **1** должен иметь хорошо активированное для ароматического электрофильного замещения *орто*-положение донорного заместителя. Применимость метода была показана получением трех замещенных 9,10-дигидроантраценов **16a-c** с выходами 61–88% в виде смеси диастереомеров с преобладанием *транс*-аддукта.

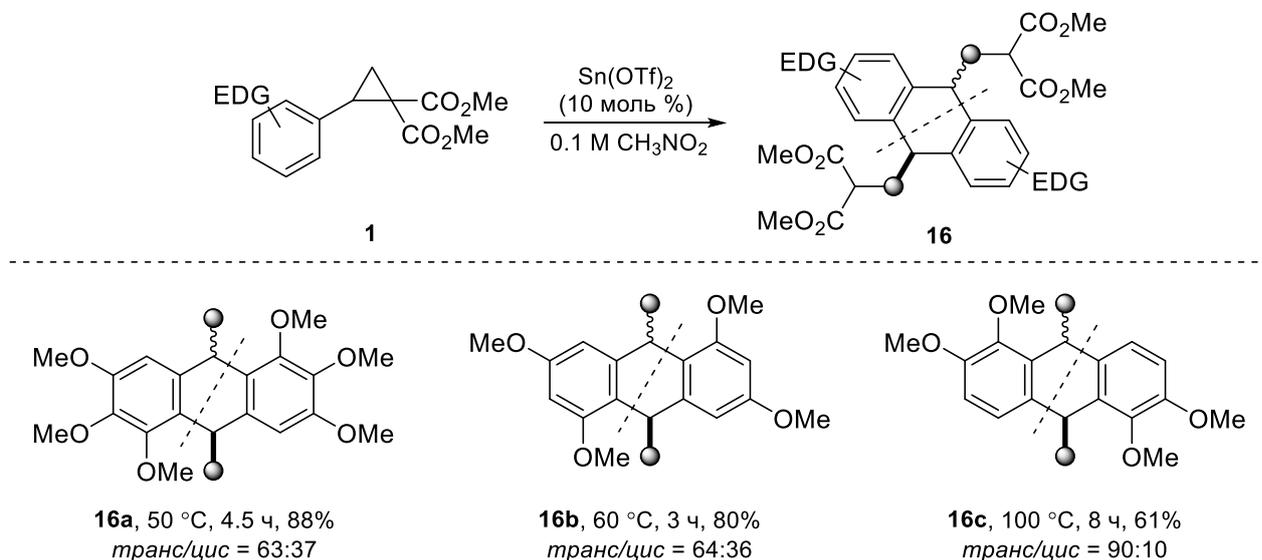


Схема 12. Примеры (3+3)-димеризации арилзамещенных ДАЦ по пути III.

Авторы предложили следующий механизм (3+3)-димеризации ДАЦ **1** по путям II и III (Схема 13). Цвиттер-ион **A**, генерирующийся под действием кислоты Льюиса, способен взаимодействовать с такой же частицей **A'** в растворе. Если ароматическое кольцо недостаточно активировано к электрофильному замещению, то малонат-анион частицы **A** атакует бензильный катион частицы **A'** с образованием интермедиата **B-I**, а затем следует внутримолекулярное электрофильное замещение. Таким образом, реализуется вариант (3+3)-димеризации по пути II. В случае, если ароматическое кольцо в значительной степени активировано к электрофильному замещению в *орто*-положение, и его нуклеофильность начинает превышать нуклеофильность малонат-аниона, то процесс (3+3)-димеризации идет через интермедиат **B-II**, и реализуется путь III.

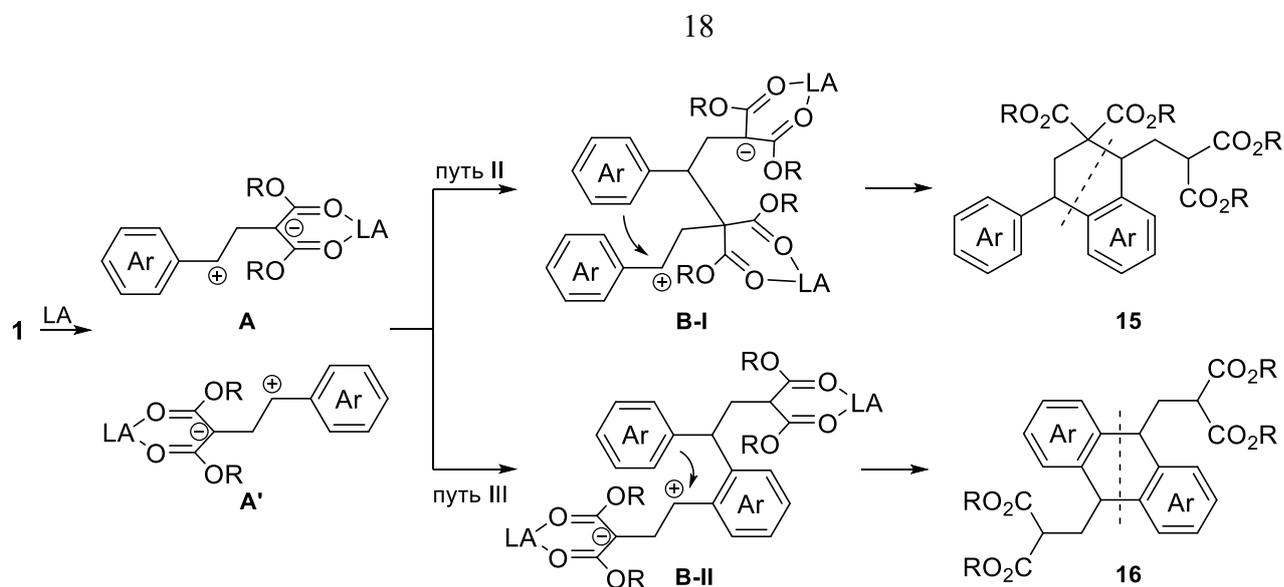


Схема 13. Механизм димеризации ДАЦ по путям II и III.

Позднее той же научной группой был разработан метод (3+3)-димеризации гетарилзамещенных ДАЦ по путям II и III [49]. Первоначально было показано, что 3-индолилзамещенные ДАЦ **8** способны вступать в реакцию (3+3)-димеризации по пути II в довольно мягких условиях под действием 20 моль %  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  с получением тетрагидрокарбазолов **17**. Применимость метода была показана на 5 примерах, выходы составили 57–71%. Стоит отметить, что продукты также были получены в виде смеси диастереомеров, но, в отличие от продуктов **15**, заместители преимущественно располагались в *цис*-положениях относительно друг друга.

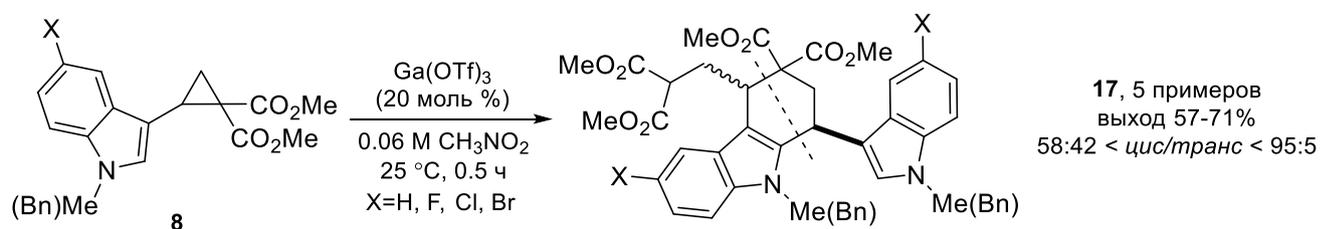


Схема 14. Примеры (3+3)-димеризации 3-индолилзамещенных ДАЦ по пути II.

Далее в этой же работе был разработан процесс (3+3)-димеризации 2-индолилзамещенных ДАЦ **5**. Данные субстраты вступали в превращение исключительно по пути III. Применимость реакции была показана получением шести пентациклических соединений **18** с выходами 70–79% (Схема 15). Важно отметить, что в данном случае продукты получались в виде смеси диастереомеров с преобладанием *транс*-изомера.

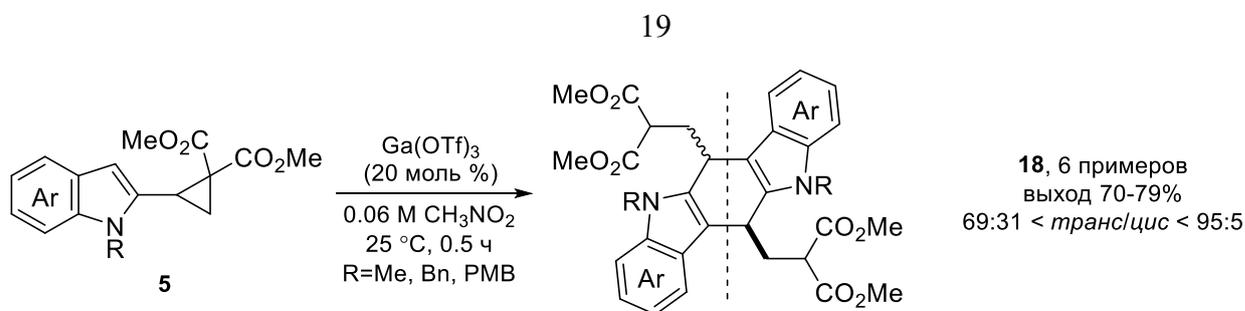


Схема 15. Примеры (3+3)-димеризации 2-индолилзамещенных ДАЦ по пути III.

Для установления механизма обсуждаемого процесса авторы провели ЯМР мониторинг реакции. Было установлено, что спустя 5 мин после добавления катализатора к **5a** образуется продукт электрофильного замещения **19**, который затем вступает в реакцию второго внутримолекулярного электрофильного замещения с образованием **18a** (Схема 16). Дополнительно авторы выделили и охарактеризовали интермедиат **19**, а также подвергли его действию катализатора в тех же условиях, но в течение 30 мин. Им удалось выделить целевой продукт **18a** с выходом 76% и соотношением диастереомеров *транс:цис* = 90 : 10.

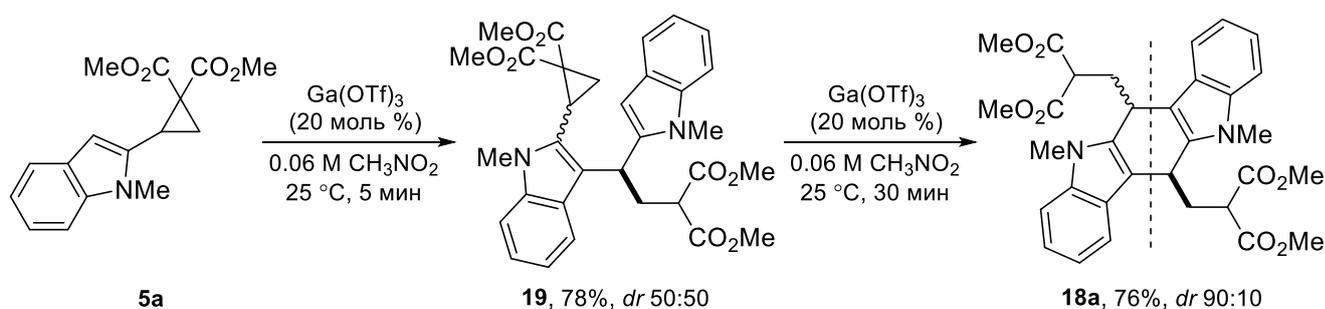


Схема 16. Постадийный процесс (3+3)-димеризации ДАЦ **5** по пути III.

Механизм описанных процессов (3+3)-димеризации гетарилзамещенных ДАЦ **5** и **8** полностью аналогичен димеризации арилзамещенных субстратов **1** (Схема 13). Наблюдаемую разницу в селективности реакции (3+3)-димеризации между 2-индолил- и 3-индолилзамещенными ДАЦ **5** и **8** авторы объясняют разной активностью атомов С(2) и С(3) индольного кольца по отношению к электрофильному замещению. Если положение 3 занято (**8**), то после раскрытия малого цикла электрофильный центр взаимодействует с малонат-анионом, поскольку последний более нуклеофилен, чем атом С(2) индольного кольца, и реализуется путь II. Если же положение 3 свободно (**5**), то индольное кольцо становится более нуклеофильным. Димеризация начинается со стадии электрофильного замещения, и реализуется путь III.

Также авторы исследовали поведение производных бензофурана **5b** и бензотиофена **5c** в условиях реакции (3+3)-димеризации (Схема 17). Ацидофобный ДАЦ **5b**, активированный Sn(OTf)<sub>2</sub>, димеризуется по пути II в производное **17a** с выходом всего 20%, но продукт был выделен практически полностью в виде *цис*-изомера. Производное бензотиофена **5c** подвергалось димеризации по пути III и в более жестких условиях, в результате с выходом 68%

в виде смеси диастереомеров и соотношением *транс/цис* 57:43 был получен бензобис[*b*]бензотиофен **18b**. Различная хемоселективность при димеризации **5b** и **5c** может быть объяснена более высокой склонностью 2-замещенного бензотиофенового кольца к электрофильному замещению по атому C(3) по сравнению с 2-замещенным бензофураном.

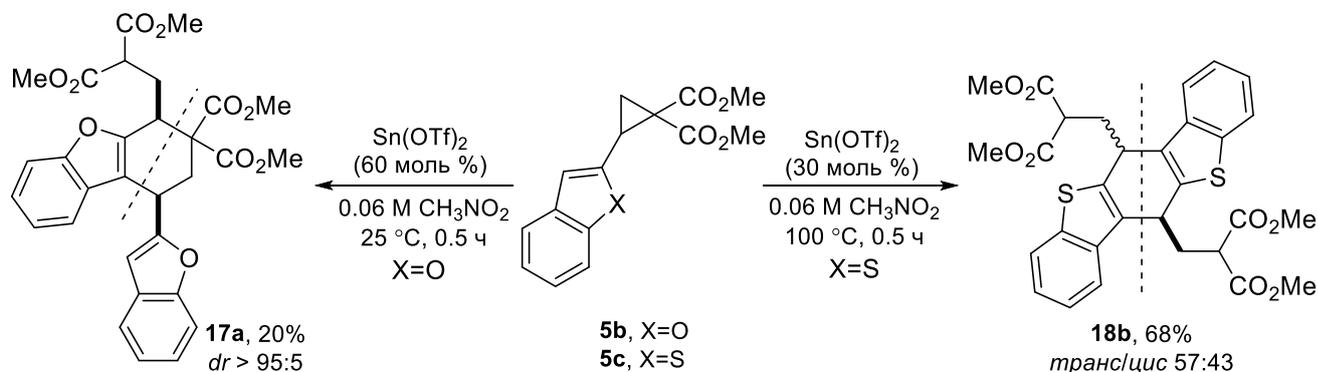


Схема 17. Реакции (3+3)-димеризации 2-бензофурил- и 2-бензотиенилзамещенных ДАЦ.

### 2.2.3. Реакции (3+4)-аннелирования

Первый пример (3+4)-аннелирования ДАЦ датируется 2009 годом [50]. Авторы изучали (3+4)-циклоприсоединение соединений **1** к антрацену и при исследовании границ применимости процесса ввели в реакцию с незамещенным антраценом соединение **1d** в присутствии  $\text{TiCl}_4$ . Однако вместо ожидаемого продукта (3+4)-циклоприсоединения был получен продукт (3+4)-аннелирования **20a** с выходом 70% (Схема 18). Использование же 2-тиенилзамещенного ДАЦ **21a** позволило получить продукт (3+4)-аннелирования **20b** с выходом 71% в смеси с 14% продукта циклоприсоединения **22**.

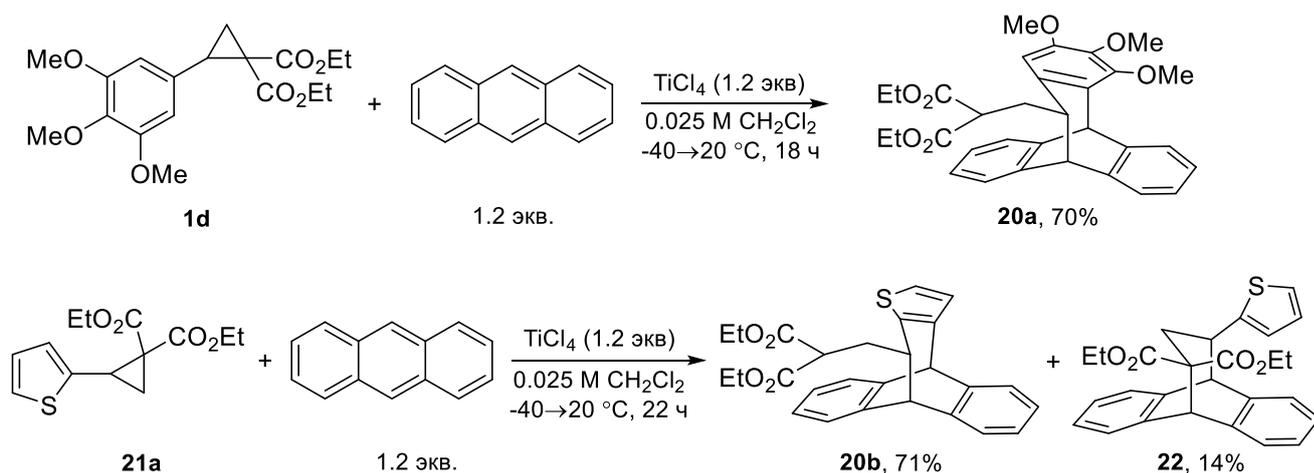


Схема 18. Первые примеры (3+4)-аннелирования ДАЦ с антраценом.

Дальнейшим развитием данного направления стало использование цикlopentadiена в качестве четырехуглеродной компоненты. В работе [51] удалось реализовать процесс (3+4)-аннелирования с 2-гетарилзамещенными ДАЦ **21** на основе фурана, пиррола, тиофена, а также с их бензаннелированными аналогами **5b** и **5c** (Схема 19). Применимость метода была показана на 7 примерах, продукты **23** были получены с выходами 33–81% в виде смеси диастереомеров с

соотношением *эндо*- и *экзо*-изомеров до 95:5. Также (3+4)-аннелирование удалось реализовать для 3-индолилного производного **8b** и для 3-тиенильного производного **24** с получением **23a** и **23b** с выходами 67% и 68%, соответственно. Стоит отметить, что в данной работе не рассматривалось (3+4)-аннелирование циклопентадиена с арилзамещенными ДАЦ **1**. Как было показано в более поздних работах той же группы, в реакции с соединениями типа **1**, в которых ароматический фрагмент проявляет умеренную нуклеофильность, 1,3-диены ведут себя подобно алкенам и дают продукты (3+2)-циклоприсоединения [52].

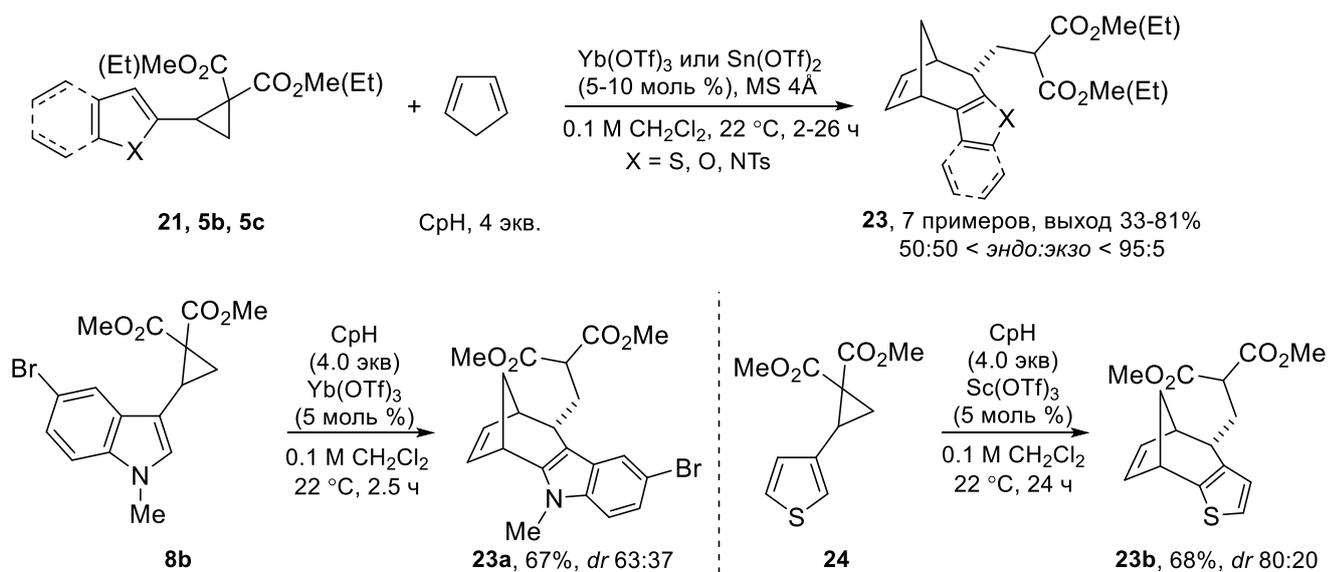


Схема 19. Примеры (3+4)-аннелирования гетарилзамещенных ДАЦ с циклопентадиеном.

Для объяснение высокой хемоселективности и преобладающей *эндо*-селективности процесса авторы предложили механизм с участием комплекса с переносом заряда (Схема 20). Кислота Льюиса, координируясь по акцепторным заместителям ДАЦ, усиливает поляризацию C(1)–C(2) связи и увеличивает частичный положительный заряд при атоме C(2). Гетероциклический заместитель, обогащенный электронами, предоставляет свою электронную плотность для стабилизации данного катионного центра, тем самым становясь электронодефицитным. Циклопентадиен приближается к электрофильному участку при атоме C(2) таким образом, чтобы быть параллельным гетероареновому кольцу, поскольку такая ориентация обеспечивает взаимодействие обогащенной электронами сопряженной  $\pi$ -системы циклопентадиена с обедненными электронами гетероциклическим заместителем, в результате чего образуются  $\pi$ - $\pi^*$  донорно-акцепторные комплексы **A-I** и **A-II**. Затем циклопентадиен как нуклеофил атакует атом C(2), что приводит к образованию новых цвиттер-ионов **B-I** и **B-II** с инверсией в положении C(2). На этом этапе образуются два стереогенных центра, которые однозначно определяют стереохимию конечного продукта **30**. Нуклеофильная атака, приводящая к образованию *эндо*-**23**, характеризуется минимальными стерическими взаимодействиями в переходном состоянии, в то время как в переходном состоянии для

образования *экзо-23* имеется значительное отталкивание между гетероарильным заместителем и одним из атомов Н-5 диена. Образование бициклооктанового скелета определяется орбитальными взаимодействиями между аллильной катионной системой и гетероареновым кольцом в промежуточных соединениях **В-I** и **В-II**. Таким образом, исключительная хемоселективность (3+4)-аннелирования может быть объяснена близостью двух реакционных центров в **В-I** или **В-II**, т.е. аллильного катиона и нуклеофильного *орто*-положения гетероцикла.

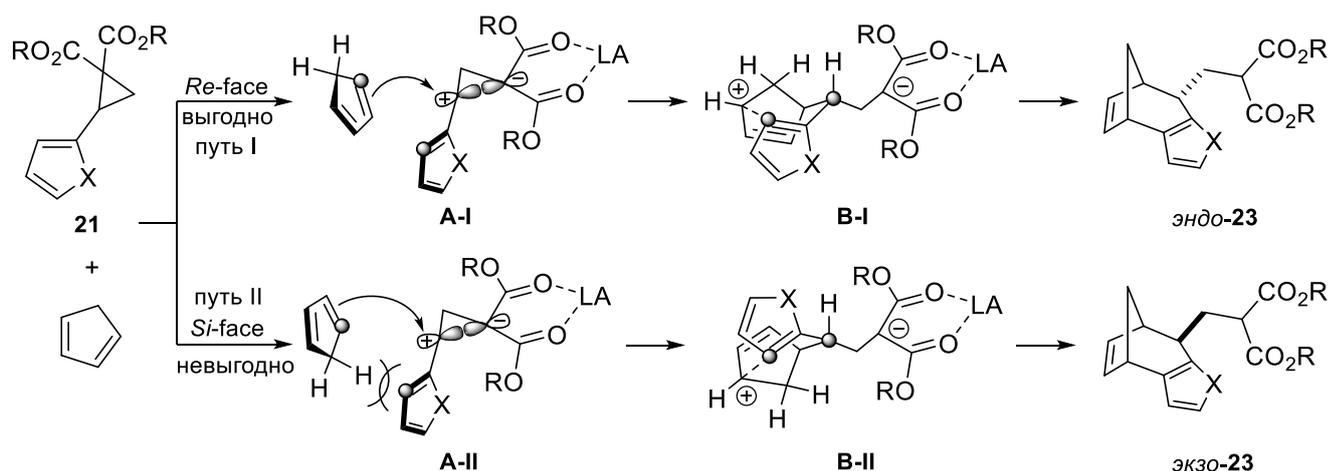


Схема 20. Механизм (3+4)-аннелирования 2-гетарилзамещенных ДАЦ **21** с циклопентадиеном.

Кроме антрацена и циклопентадиена в качестве четырехуглеродной компоненты может выступать другая молекула ДАЦ. В работе [53] данный подход был продемонстрирован при использовании 2-нафтилзамещенного ДАЦ **25** в реакции димеризации (Схема 21). Поскольку в донорном ароматическом заместителе молекулы **25** присутствуют два 6-членных ароматических цикла, примерно равных по своей склонности вступать в реакции электрофильного замещения, реакция димеризации, проведенная в присутствии 1 экв.  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{THF}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре, привела к образованию смеси продуктов (3+3)- и (3+4)-аннелирования **26** и **27** с выходами 30% и 40%, соответственно. Оба продукта были получены в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1.

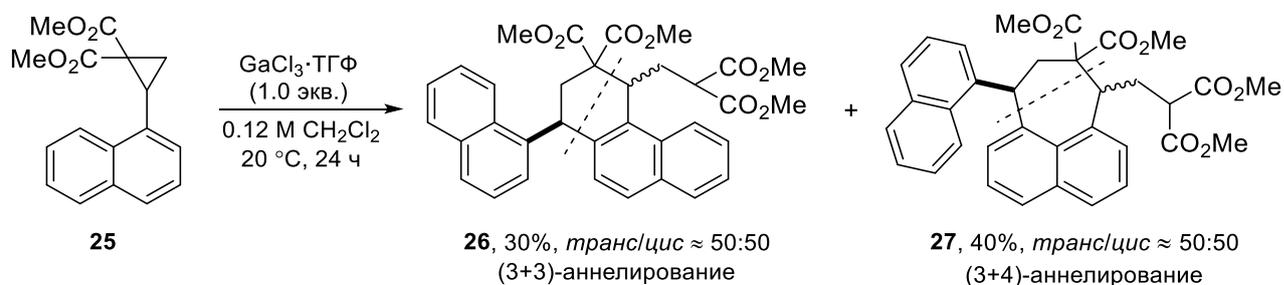


Схема 21. ДАЦ **25** в реакциях (3+3)- и (3+4)-димеризации.

### 2.2.4. Реакции (4+2)-аннелирования

Донорно-акцепторные циклопропаны могут служить предшественниками не только 1,3-цвиттер-ионов. В многочисленных работах группы Ю.В. Томилова показано, что 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты **1** в присутствии эквивалентных количеств  $\text{GaCl}_3$  образуют прочные комплексы, которые изомеризуются в арилиденмалонаты **28**; последние описываются авторами как 1,2-диполи. Это свойство позволяет использовать соединения **1** как двухуглеродные компоненты в реакциях (2+n)-циклоприсоединения и как четырехуглеродные компоненты в реакциях (4+n)-аннелирования (Рис. 3). Подробное исследование процессов комплексообразования  $\text{GaCl}_3$  с ДАЦ **1** приведено в работе [54].

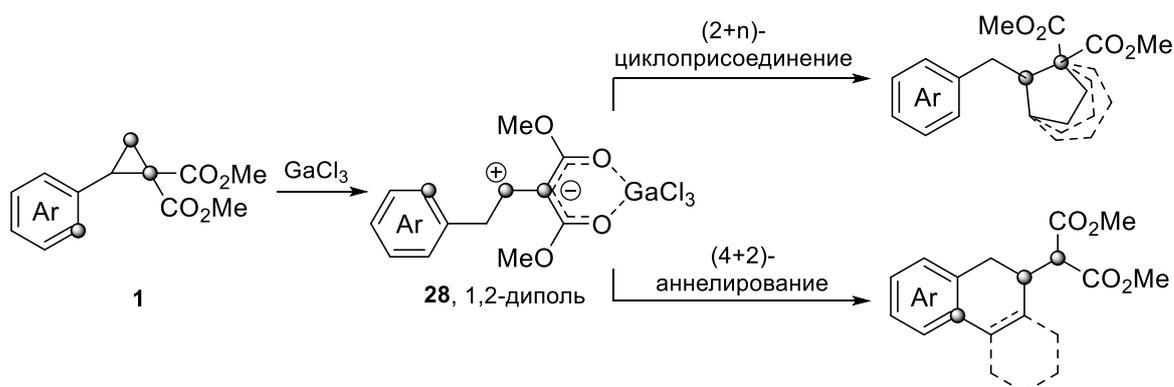


Рис. 3. Генерация “1,2-диполя” из ДАЦ под действием  $\text{GaCl}_3$ .

В работах [55, 56] была показана возможность (4+2)-аннелирования соединений **1** с алкенами и алкинами различного строения (Схема 22). Так, при аннелировании с алкенами были получены замещенные тетралины **29**. Применимость данной реакции была показана на 24 примерах, выходы составили 37–93%, для большинства продуктов наблюдалось преобладание *цис*-изомера. При использовании алкинов в аналогичном процессе при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  были получены замещенные дигидронафталины **30** с выходами 55–95%, а при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  - замещенные нафталины **31** с выходами 13–95%. В обеих работах реакция успешно протекала только с ДАЦ, содержащими галогены или алкильные фрагменты в качестве заместителей в ароматическом кольце, а также для 1-нафтилзамещенного субстрата **25**. Данное свойство обусловлено ограничениями метода генерации 1,2-диполя **28** в присутствии  $\text{GaCl}_3$ . Вместе с тем, если (4+2)-аннелирование с алкенами успешно протекало как для стиролов, так и для алкенов алифатического ряда, то в случае (4+2)-аннелирования с алкинами высокие выходы были получены только для арилзамещенных партнеров. Наблюдаемая региоселективность процессов (4+2)-аннелирования с алкенами и алкинами находилась в полном соответствии с правилом Марковникова.

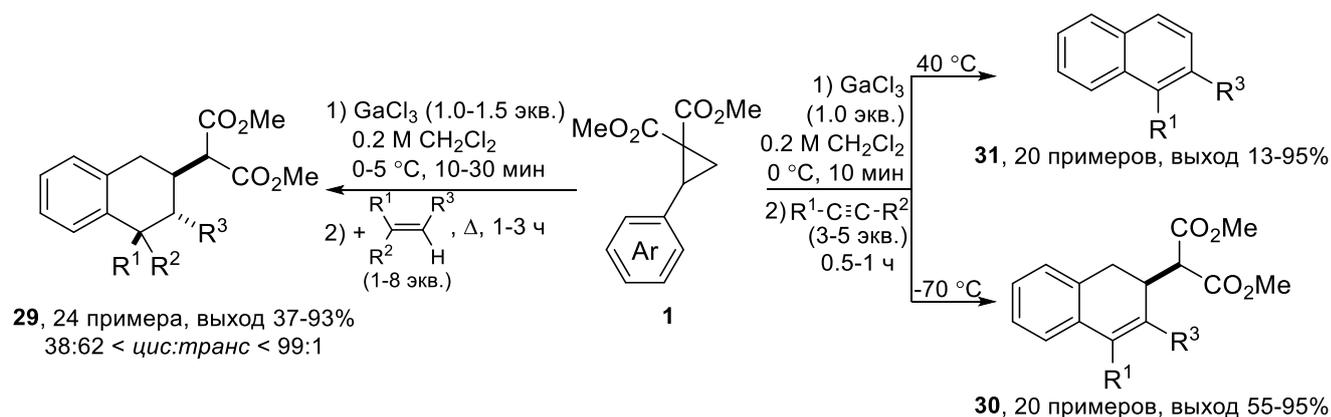


Схема 22. (4+2)-аннелирование ДАЦ **1** с алкенами и алкинами.

Примечательно, что для ряда субстратов наблюдались более сложные процессы. Так, в реакции соединения **1a** с 10 экв. 1-этинил-4-нитробензола при  $-30$  °C с выходом 28% был выделен продукт **32**, являющийся результатом формального (4+2+2)-аннелирования (Схема 23).



Схема 23. Пример (4+2+2)-аннелирования ДАЦ с алкинами.

Механизм (4+2)-аннелирования соединений **1** с алкенами и алкинами полностью аналогичен механизму (3+2)-аннелирования с алкенами, упомянутому ранее (Схема 4). В данном случае неопределенное соединение подвергается атаке катионного центра “1,2-диполя”, который предварительно *in situ* генерируется под действием  $\text{GaCl}_3$  при 0 °C в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Образование замещенных нафталинов **31** объясняется тем, что процесс (4+2)-аннелирования **1** с алкинами приводит к образованию дигидронафталина **30**, содержащего хорошую уходящую группу в положении С(2) – фрагмент диметилмалоната. При повышенной температуре продукты **30** претерпевают элиминирование, сопровождаемое ароматизацией системы с образованием **31**.

В работе [57] замещенные 1,3-диены были использованы для реализации каскадного процесса циклоприсоединения–аннелирования (Схема 24). На первой стадии под действием  $\text{GaCl}_3$  из ДАЦ **1** генерировался 1,2-диполь, который вступал в реакцию (2+4)-циклоприсоединения с 1,3-диеном с получением замещенного циклогексена **33**, который далее претерпевал внутримолекулярное алкилирование по Фриделю-Крафтсу. Применимость метода была показана на 11 примерах, выходы аддуктов **34** составили 40–72%. Важно отметить, что при использовании ДАЦ **1** с акцепторными заместителями в ароматическом кольце реакция

останавливалась на стадии образования **33**, что объясняется снижением активности ароматического кольца по отношению к электрофильному замещению.

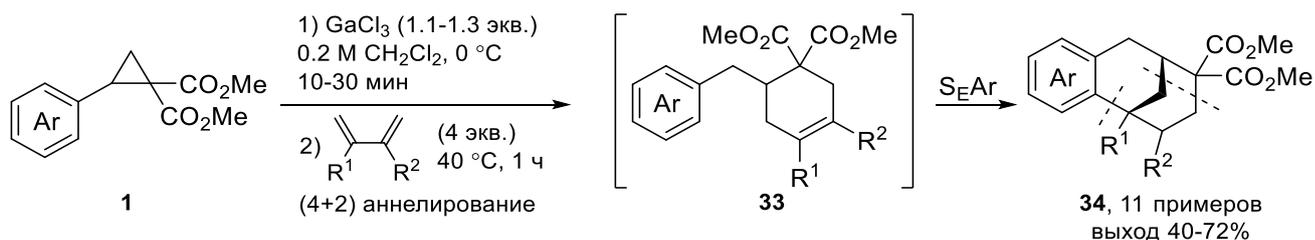


Схема 24. Каскадное взаимодействие ДАЦ **1** с 1,3-диенами с образованием трициклов **34**.

Красивым расширением данного процесса стала двойная С-Н функционализация ароматического заместителя как в *орто*-, так и в *мета*-позиции (Схема 25). Для реализации данного подхода авторы использовали 2-циклопропил-1,3-бутадиен. Малый цикл в аддукте **34а** в условиях превращения раскрывался, а образовавшийся карбокатион электрофильно атаковал ароматическое кольцо по *мета*-положению относительно расположения циклопропильного заместителя в исходной молекуле **1а**. Таким образом был получен тетрациклический продукт **35** с выходом 68% с *dr* 3.5: 1 с преобладанием *транс*-изомера.

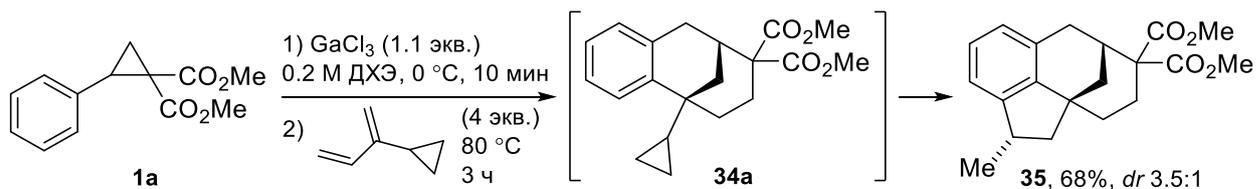


Схема 25. Двойная С-Н функционализация ароматического заместителя в ходе каскадной реакции ДАЦ **1** с 2-циклопропил-1,3-бутадиеном.

Как и в случае процессов (3+2)-аннелирования, двухуглеродной компонентой в (4+2)-аннелировании может выступать стирилмалонат **6**. В работе [58] данный подход был использован для реализации еще одного метода синтеза замещенных тетралинов посредством *гомо*- и *кросс*-димеризации ДАЦ **1** (Схема 26). Несмотря на использование GaCl<sub>3</sub>, соответствующий стирилмалонат может быть сгенерирован *in situ*, однако использование заранее синтезированного стирилмалоната **6** более предпочтительно, поскольку позволяет не только получить более высокие выходы *гомо*-димеров, но и провести реакцию в *кросс*-режиме. Для *гомо*-варианта превращения применимость процесса была показана на 10 примерах, выходы составили 44–88%, а в *кросс*-варианте было синтезировано 10 соединений с выходами 40–77%. Для процесса характерна исключительная *транс,транс*-диастереоселективность. Более того, в ходе (4+2)-димеризации наблюдался единственный 2-арилзамещенный региоизомер, образование которого, на первый взгляд, не согласуется с правилом Марковникова.

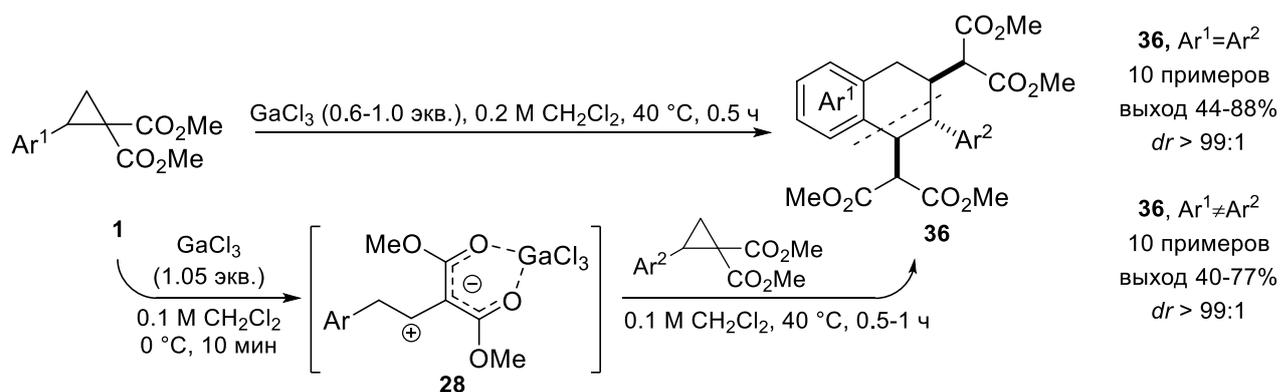


Схема 26. Димеризация ДАЦ **1** посредством (4+2)-аннелирования.

Авторы разрешают кажущееся противоречие в ходе обсуждения механизма рассматриваемого процесса (Схема 27). При добавлении GaCl<sub>3</sub> к ДАЦ **1** или к его смеси с соответствующим стирилмалонатом **6** формируются комплексы **A** и **B**, где **A** представляет собой 1,2-диполь. Последний электрофильно атакует двойную связь комплекса **B**. В полученном интермедиате **C** карбокатион стабилизирован не ароматическим кольцом, а малонатным фрагментом, координированным с GaCl<sub>3</sub>. Таким образом, формируется новый 1,2-диполь, внутримолекулярное электрофильное замещение в котором приводит к образованию тетралина **36**. Диастереоселективность данного процесса авторы пояснили в своей последующей работе [59] на примере димеризации 1-нафтилзамещенного ДАЦ **25** под действием GaCl<sub>3</sub>·ТГФ (молекула ТГФ необходима для снижения активности кислоты Льюиса и повышения селективности процесса). Когда 1,2-диполь **A** атакует стирилмалонат **B**, возможно сформировать два переходных состояния, в которых ароматический и малонильный заместители будут расположены в *транс*- или *цис*-положениях относительно друг друга. *Транс*-конфигурация вызывает меньшее стерическое отталкивание заместителей, а потому энергетически выгоднее. Таким образом, активационный барьер стадии, приводящей к *транс*-продукту, ниже, что и определяет диастереоселективность всего процесса.

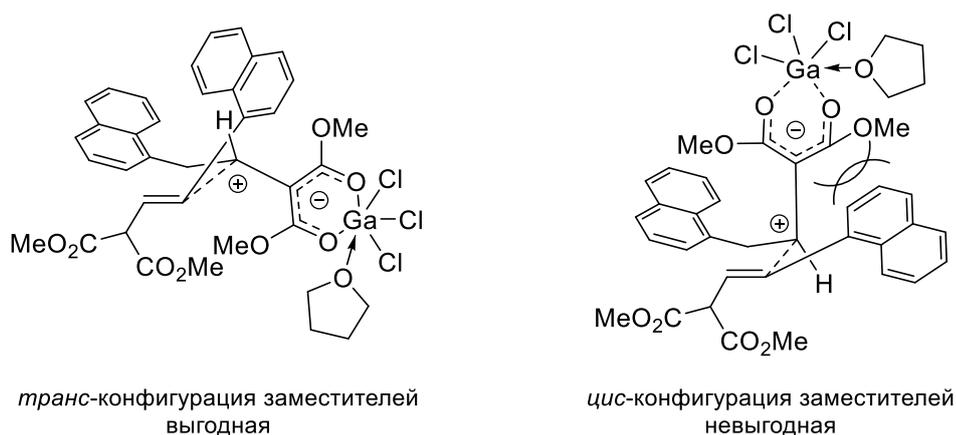
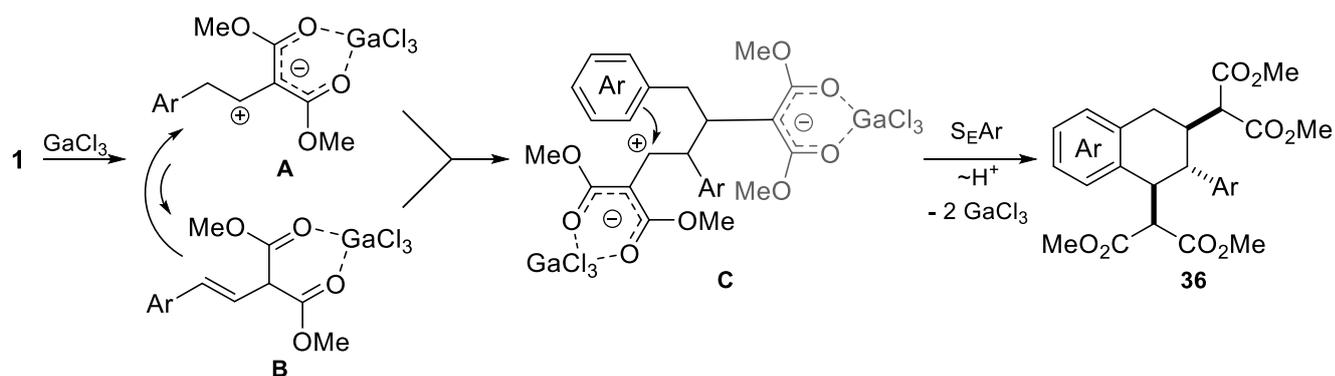


Схема 27. Механизм димеризации ДАЦ **1** посредством (4+2)-аннелирования.

Вместе с этим объяснением авторы предложили способ изменить диастереоселективность процесса (4+2)-димеризации для ДАЦ **25** [59]. Используя пирен-1-карбальдегид вместо молекулы ТГФ в качестве дополнительного лиганда для снижения активности  $\text{GaCl}_3$ , авторам удалось получить продукт *транс,цис*-аннелирования с выходом 64% и *dr* 92:8 (Схема 28). Авторы считают, что определяющую роль в стабилизации *цис*-конфигурации в переходном состоянии электрофильного присоединения играет  $\pi$ - $\pi$  стекнинг между нафталиновым и пиреновым циклами.

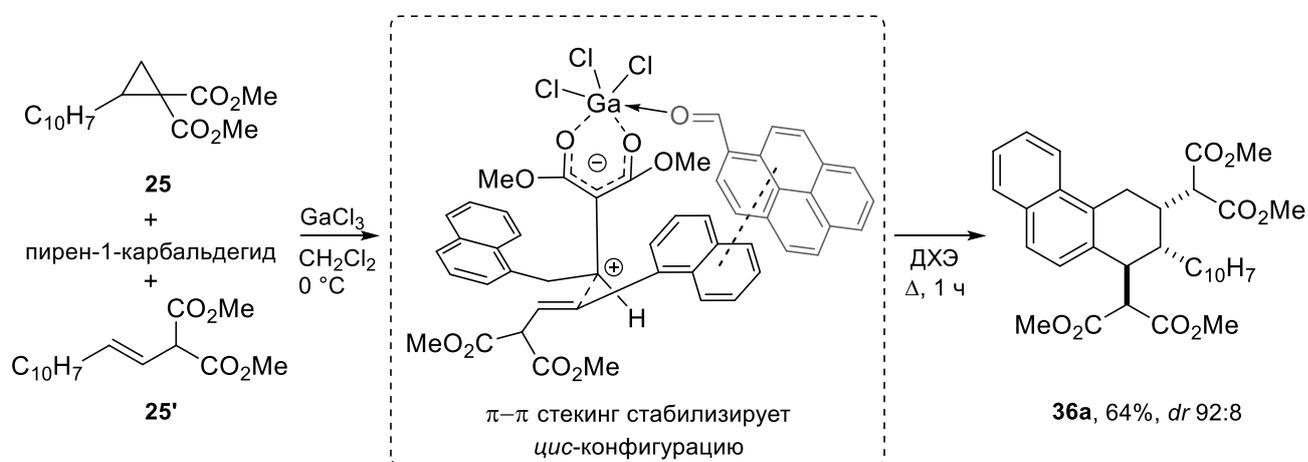


Схема 28. Обращение диастереоселективности (4+2)-димеризации для 1-нафтилзамещенного ДАЦ **25**.

Как и в случае (4+2)-аннелирования ДАЦ **1** с алкинами, полученные тетралины **36** содержат малонильные заместители, при отщеплении которых молекула может быть ароматизована. Эта идея была реализована в последующей работе тех же авторов [60] для гомодимеров **36** (Схема 29). Поскольку для ароматизации требовалось отщепить две молекулы диметилмалоната, элиминирование проводили в более жестких условиях, используя нагрев в закрытой виале при 50–80 °С. Таким образом было получено 5 примеров 2-арилзамещенных нафталинов **37** с выходами 22–94%. Использование 1-нафтил- и 2-нафтилзамещенных ДАЦ позволило получить 2- и 3- замещенные фенантрены с выходами 94% и 59%, соответственно.

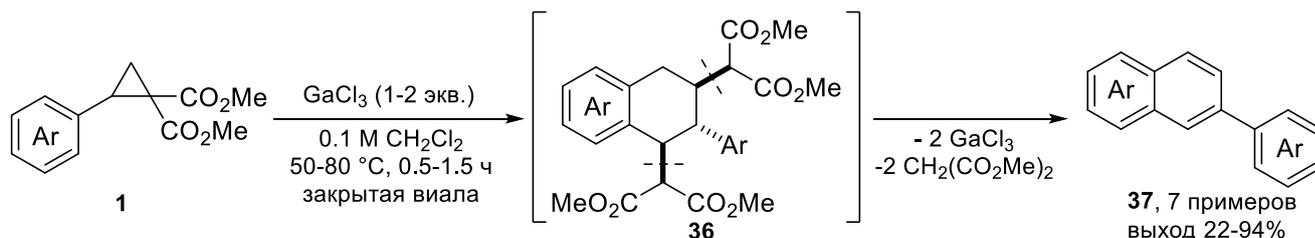


Схема 29. Синтез 2-арилзамещенных нафталинов (4+2)-димеризацией ДАЦ.

Также предпринимались попытки провести реакцию *кросс*-димеризации с образованием замещенных нафталинов **37**, используя эквимольную смесь двух соединений **1**, отличающихся заместителями в ароматическом кольце [61]. Было показано, что несмотря на теоретическую возможность образования 4 типов димеров, правильный подбор пар соединений позволяет добиться образования только одного из *гетеро*-димеров с выходом около 50% в присутствии только одного из *гомо*-димеров с выходом 25–35%.

### 2.2.5. Побочные продукты димеризации, образующиеся по реакциям аннелирования более высокого порядка

В работе [58] были выделены и охарактеризованы побочные продукты (5+2)-, (4+3)- и (5+4)-аннелирования **38–40**, полученные в ходе димеризации соединения **25** в продукт **36a** (Схема 30). Однако на данный момент разработка реакций аннелирования высокого порядка не получила дальнейшего развития.

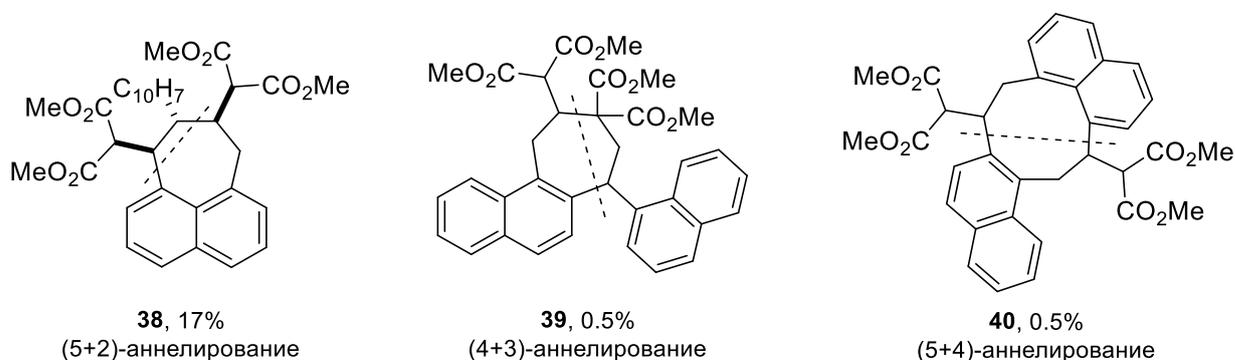


Схема 30. Примеры процессов димеризации ДАЦ, приводящих к продуктам (5+2)-, (4+3)- и (5+4)-аннелирования.

### 2.2.6. (2+3+1)-Аннелирование донорно-акцепторных циклопропанов с альдегидами

Взаимодействие ДАЦ **1** с альдегидами известно еще с 2005 года, когда было реализовано их (3+2)-циклоприсоединение с получением замещенных тетрагидрофуранов [62, 63]. В 2016 году данное направление получило существенное развитие: группой Ю.В. Томилова была разработана реакция (2+3+1)-комбинации ДАЦ **1** с ароматическими альдегидами с получением пентациклических производных **41** [64] (Схема 31). Однако непосредственно с ДАЦ **1** процесс давал невысокие выходы, поэтому аннелирование проводилось с продуктами их изомеризации - стирилмалонатами **6**. Первоначально применимость метода была показана на 9 примерах с двумя одинаковыми молекулами замещенного бензальдегида. Продукты **41** были получены с выходами 15–85% преимущественно в виде единственного диастереомера. Также авторам удалось реализовать процесс в *кросс*-режиме. Для этого реакцию сначала проводили с 3–6 экв. одного альдегида в течение 30–60 мин, а затем добавляли дополнительное количество GaCl<sub>3</sub> вместе с 6–8 экв. второго альдегида и продолжали нагревание в течение 4–7 ч. применимость *кросс*-версии процесса была показана на 7 примерах, продукты **41** были получены с выходами 58–75% преимущественно в виде единственного диастереомера. Более того, авторы показали возможность остановить реакцию на стадии однократного аннелирования, получив индены **42** с выходами 71–88%.

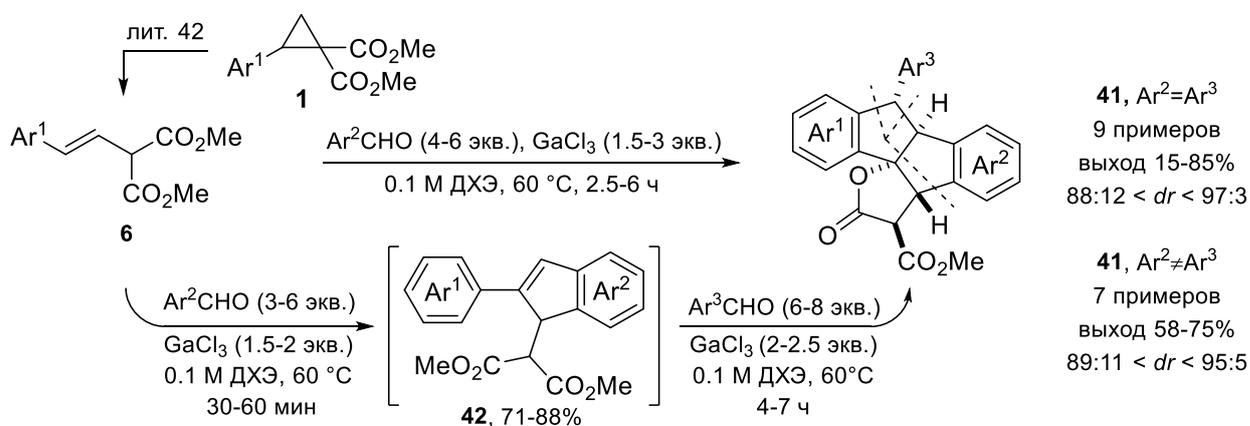


Схема 31. (2+3+1)-Взаимодействие донорно-акцепторных циклопропанов с альдегидами.

Для столь необычного процесса авторы предложили следующий механизм (Схема 32). Координация GaCl<sub>3</sub> по сложноэфирным группам стирилмалоната **6** (комплекс **A**) с последующим электрофильным присоединением ароматического альдегида по двойной связи приводит к образованию арилиденмалоната **B**, представляющим собой 1,2-диполь. В данном интермедиате положительный заряд преимущественно сосредоточен в β-положении относительно сложноэфирных групп, что делает удобным внутримолекулярное электрофильное замещение по ароматическому кольцу, принадлежащему бывшей молекуле бензальдегида. Полученный таким образом интермедиат **C** в условиях реакции отщепляет воду и дает стабильный замещенный инден **42**. Затем вторая молекула бензальдегида электрофильно

атакует образовавшуюся двойную связь с образованием интермедиата **D**, который стабилизируется за счет внутримолекулярной нуклеофильной атаки сложноэфирной группы. Полученный интермедиат **E** гидролизуется водой, выделяющейся на предыдущих стадиях в качестве побочного продукта, давая интермедиат **F**. Из последнего под действием катализатора генерируется карбокатион **G**, который претерпевает внутримолекулярное электрофильное замещение уже по ароматическому кольцу, принадлежащему исходному стирилмалонату **6**, с получением целевого соединения **41**. Примечательно, что стадия **6**→**42** требует в среднем 30–60 минут, в то время как **42**→**41** протекает за 4–7 часов. Именно эта разница в скоростях аннелирования позволяет провести каскадное превращение в *кросс*-режиме. Для дополнительного подтверждения механизма авторы ввели в превращение бензальдегид, обогащенный изотопом  $^{18}\text{O}$ . В итоге метка была полностью внедрена в структуру конечной молекулы, что однозначно доказывает, что гидролиз происходит *in situ* молекулами воды, выделяемыми в ходе превращения.

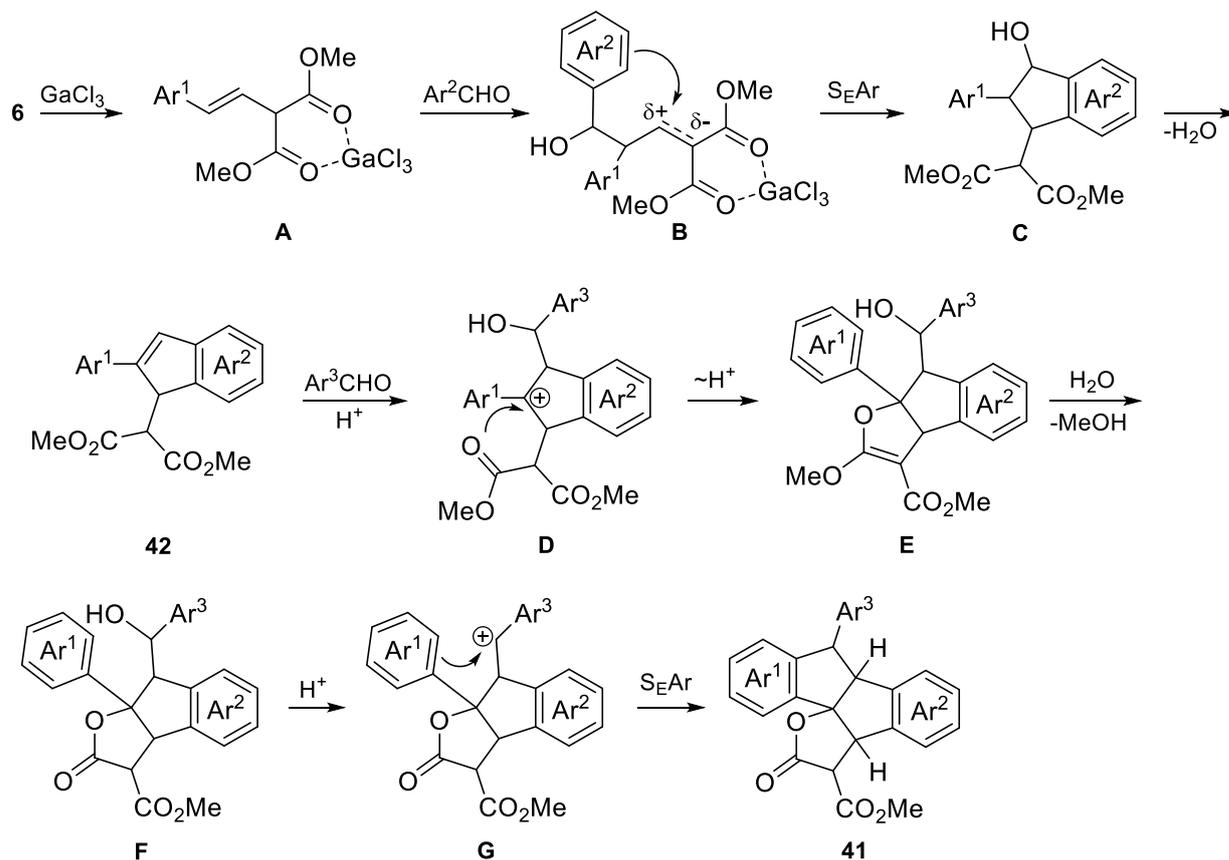


Схема 32. Механизм (2+3+1)-комбинации ДАЦ с альдегидами.

### 2.2.7. Процессы аннелирования, сопровождаемые образованием спиросочлененных аддуктов

Во всех упомянутых выше процессах в качестве нуклеофила в реакциях аннелирования с различными партнерами выступало *орто*-положение донорного ароматического заместителя ДАЦ. Тем не менее, в ряде случаев *инсо*-положение также может подвергаться атаке

электрофильных агентов. Данное обстоятельство позволило реализовать несколько уникальных превращений с образованием спиросочлененных систем.

В работе [48] в ходе оптимизации процессов (3+3)-димеризации 4-метоксифенилзамещенного ДАЦ **1e** по пути II (Рис. 2) авторы наблюдали образование продукта спироаннелирования. При нагревании соединения **1e** в бензоле в присутствии 1.5 экв.  $\text{SnCl}_4$  в качестве побочного продукта было получено производное **43** с выходом 30% в виде единственного диастереомера, в то время как основным продуктом реакции стал димер **15a**. (Схема 33). Авторы полагают, что образование соединения **43** связано с *ипсо*-атакой бензильного катиона в интермедиате **A** на 4-метоксифенильное кольцо. Данное обстоятельство объясняется пониженной стабилизацией катиона при атаке электрофила в *орто*-положение ароматического кольца относительно бывшего циклопропильного заместителя, в то время как *ипсо*-атака с точки зрения электронных факторов более выгодна, хотя и затруднена стерически. После стадии электрофильного присоединения полученный интермедиат **B** стабилизируется за счет атаки малонат-аниона на катионный центр, в результате чего после водной обработки был выделен спироаддукт **43**.

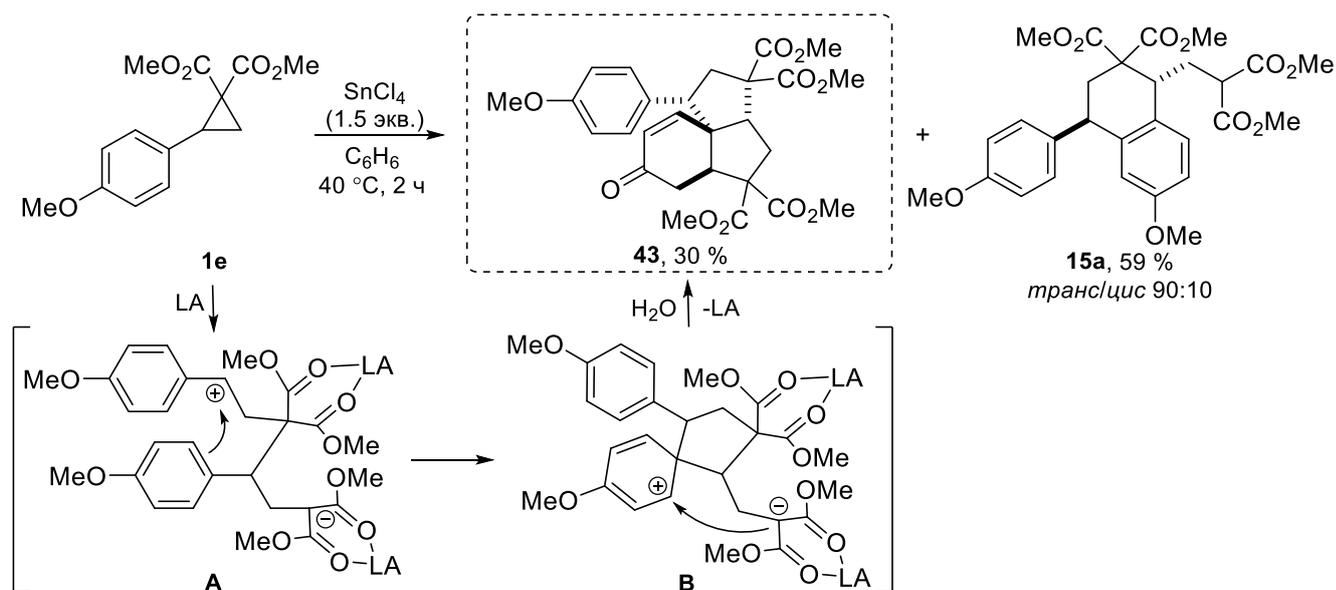


Схема 33. Образование спиросочлененного продукта **41** в ходе димеризации 4-метоксифенилзамещенного ДАЦ **1e**.

В 2013 году группой Томилова в работе [53] было показано, что продукт **43** можно получить с выходом 55% вместе с 20% димера **44**, если проводить димеризацию в хлористом метиле при  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии 20% моль  $\text{GaCl}_3$  и 20 моль % 3,3,5,5-тетразамещенного 4,5-дигидропиразола **45** в качестве лиганда (Схема 34). Однако, если в работе [48] соединение **43** было получено в виде единственного диастереомера, то в данном случае была получена смесь *транс/цис*-изомеров в соотношении 90:10.

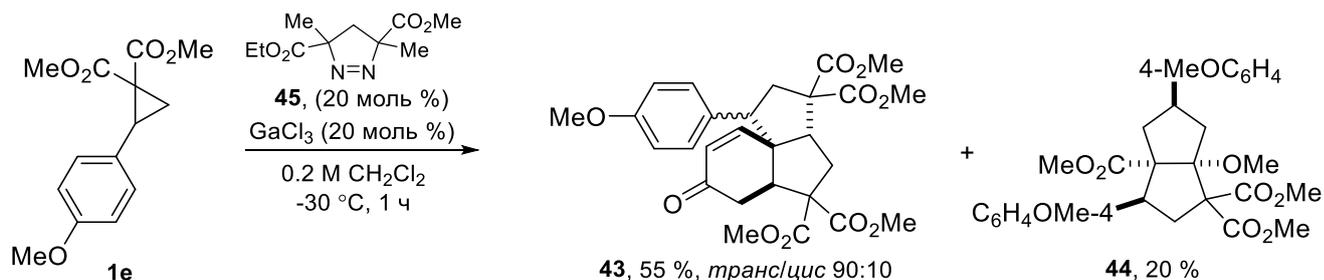


Схема 34. Альтернативный метод получения спироаннелированного продукта **43**.

Тот же метод был применен для получения спироаннелированного продукта **46** в результате димеризации 1-нафтилзамещенного ДАЦ **25**. Примечательно, что несмотря на отсутствие в ароматическом заместителе группы, направляющей электрофильную атаку в *инсо*-положение, в присутствии тех же количеств  $\text{GaCl}_3$  и лиганда **45** процесс протекал почти столь же эффективно. В результате после нагревания в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 1.5 часов димер **46** был получен с выходом 50% в виде единственного диастереомера (Схема 35).

Далее авторами были исследованы причины, по которым добавление лиганда **45** позволяет управлять хемоселективностью димеризации **25**. После координации  $\text{GaCl}_3$  по сложноэфирным группам соединения **25** образуется цвиттер-ион, в котором электрофильность бензильного атома углерода снижена за счёт делокализации положительного заряда по ароматической системе нафталинового цикла. Далее молекула лиганда **45** координируется неподеленной электронной парой атома азота по сформированной электронодефицитной  $\pi$ -системе с формированием комплекса **A**, образование которого было зафиксировано с помощью ЯМР. Данный комплекс димеризуется по описанному выше механизму (Схема 34, интермедиаты **A**, **B**). *Инсо*-атака бензильного катиона на нафталиновый цикл обеспечивается стабилизацией промежуточного катиона **B** координированной молекулой лиганда **45**.

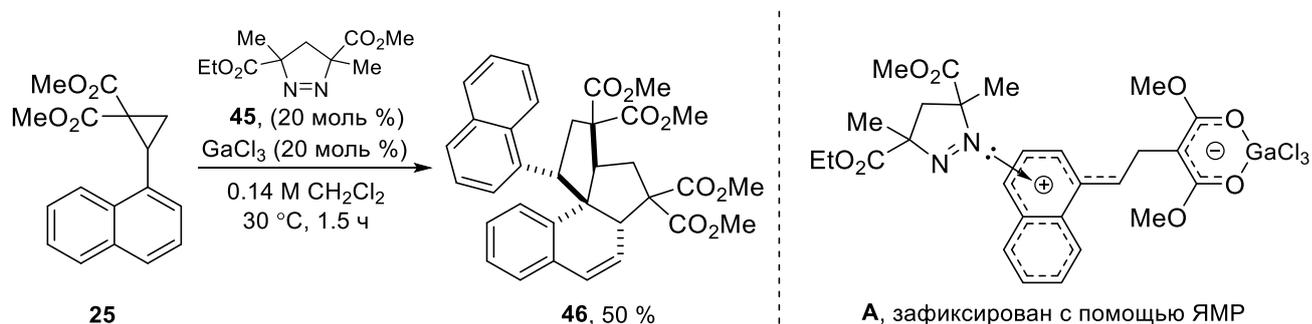


Схема 35. Образование спироаннелированного димера **46** из 1-нафтилзамещенного ДАЦ **25**.

В вышеупомянутых работах процесс спироаннелирования проходил неселективно и с невысоким выходом. Однако, О. Ивановой с сотрудниками удалось реализовать родственное превращение с высоким выходом и исключительной хемо- и диастереоселективностью (Схема 36). Для этого были использованы 3-индолилзамещенные ДАЦ **8**, в которых, как известно,

положение 3 активировано для атаки электрофилом за счет содействия электронной пары азота. Димеризация успешно протекала в присутствии 1.2 экв.  $\text{SnCl}_4$  в разбавленном растворе нитрометана при 60 °С в течение 2–3 часов. Авторами было получено 7 продуктов спиросочленения **47** с выходами 57–75%.

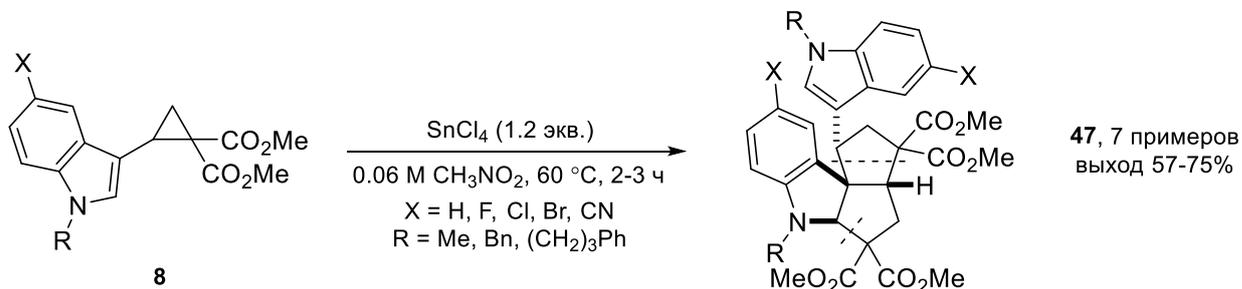


Схема 36. Образование продуктов спиросочленения **47** при димеризации 3-индолилзамещенных ДАЦ **8**.

Димеризация протекает по механизму, схожему с обсуждавшимся ранее для спиросочлененного димера **43** (Схема 37). После раскрытия трехчленного цикла под действием сильной кислоты Льюиса (интермедиат **A**) и последующей димеризации образуется интермедиат **B** (в виде конформаций **B-I** или **B-II**). Далее происходит атака электрофильного центра в **B** на C(3) атом индольного кольца с образованием цвиттерионного интермедиата **C**. Наконец, взаимодействие аниона малонильного фрагмента с катионным центром при атоме C(2) индольного кольца приводит к образованию целевого спиросочлененного димера **47**. Стереохимический результат этой реакции определяется во время превращения **B**→**C** и может быть объяснен с точки зрения возможных конформаций цвиттер-иона **B** перед электрофильной *inco*-атакой. Конформация **B-I** стабилизируется за счет перекрытия сопряженных  $\pi$ -систем двух индольных фрагментов, один из которых электронодефицитен за счет сопряжения с катионным центром. Это перекрытие приводит к образованию донорно–акцепторного  $\pi$ – $\pi^*$  предкомплекса. Электрофильная атака в конформации **B-I** с последующей циклизацией приводит к образованию целевого продукта **47**. Альтернативная электрофильная атака из конформации **B-II** не происходит, поскольку энергия соответствующего переходного состояния значительно выше из-за меньшего перекрытия орбиталей индольных систем и более высокого стерического отталкивания заместителей.

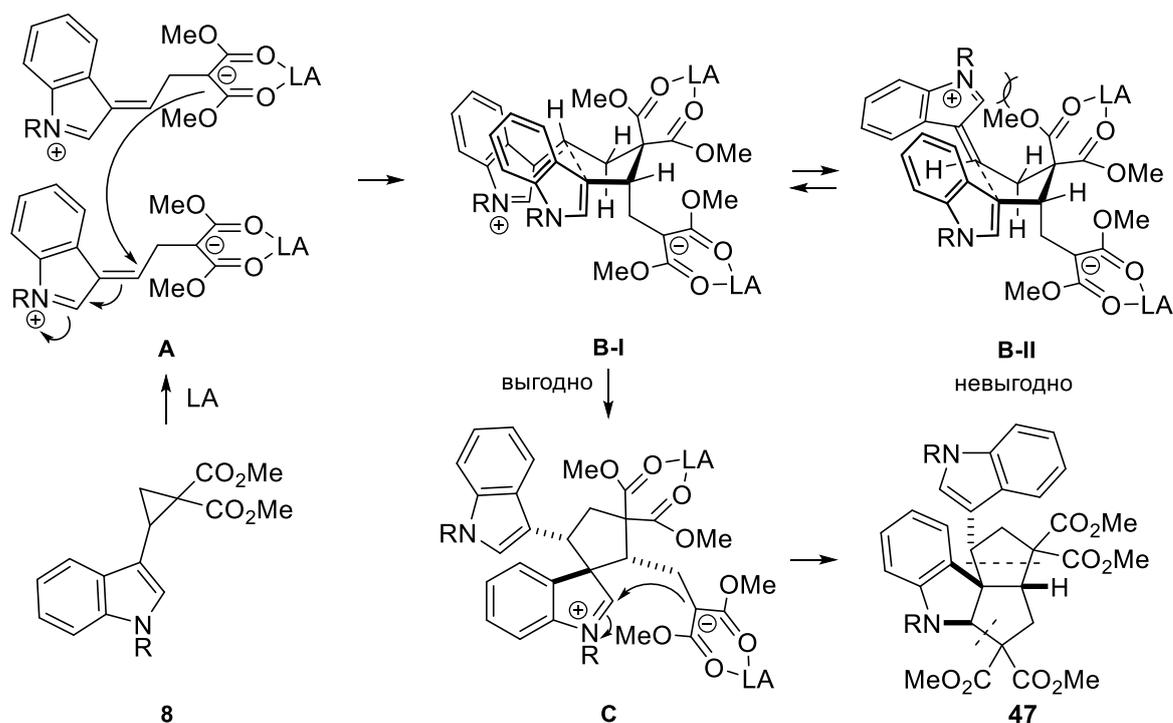


Схема 37. Механизм образования тетрациклического продукта **47** посредством димеризации 3-индолилзамещенного ДАЦ **8**.

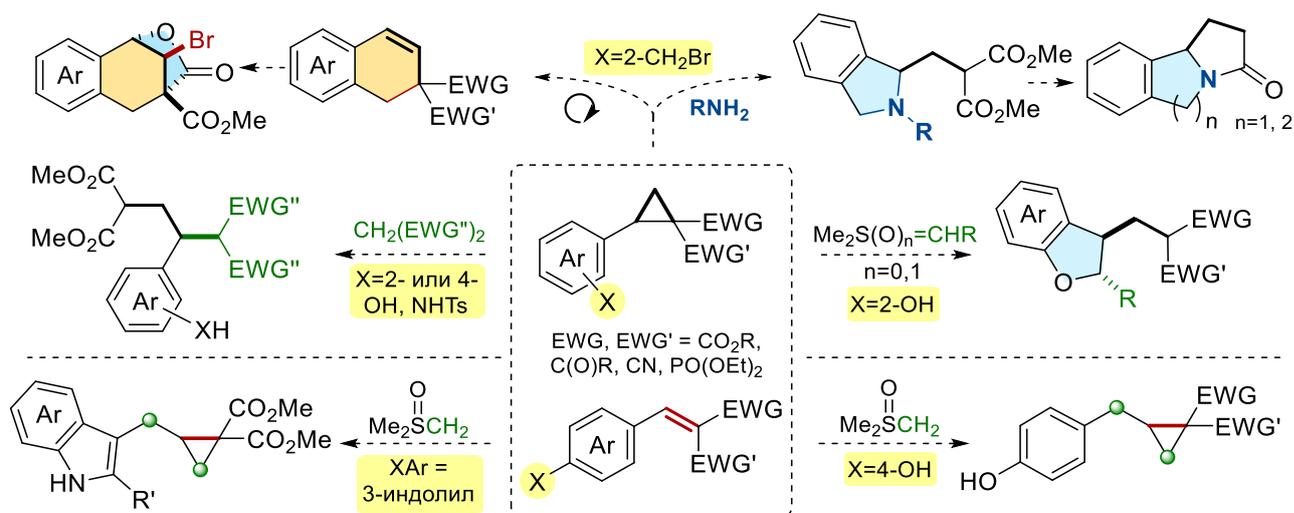
Таким образом, область превращений ДАЦ, в которой донорный заместитель выступает как нуклеофил в реакциях ароматического электрофильного замещения, является интенсивно изучаемым разделом химии активированных малых циклов. Контроль хемо-, регио- и стереоселективности их аннелирования осуществляется за счет регулирования донорных свойств ароматического заместителя и варьирования природы партнера. На основе полученных данных разработаны методы синтеза карбо- и гетероциклов, аннелированных и спиросочлененных структур в реакциях ДАЦ с партнерами различной природы, а также в разнообразных процессах *гомо*- и *кросс*-димеризации.

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Введение

Многофункциональные строительные блоки широко используются в современном органическом синтезе, и на протяжении многих лет разработка эффективных превращений таких соединений в разнообразные карбо- и гетероциклы остается для химиков-синтетиков актуальной задачей. ДАЦ [1-39] и донорно-акцепторные алкены представляют собой важные классы полифункциональных соединений, перспективные для синтеза различных молекулярных каркасов благодаря синергизму реакционной способности малого цикла или двойной связи, электронодонорной и электроноакцепторной групп. Введение функциональных групп в донорный или акцепторный заместитель циклопропанов или алкенов дает возможность их использования в качестве дополнительных реакционных центров для конструирования различных молекулярных скелетов. В нашей работе мы исследовали класс (гет)арилзамещенных циклопропанов и алкенов, содержащих дополнительную функциональную группу в донорном заместителе. Выбирая субстраты, предорганизованные для одновременного использования нескольких пространственно сближенных реакционных центров в превращениях с подходящими партнерами, можно обеспечить легкий путь к одностадийному получению конденсированных структур.

В данной работе на основе реакций с участием ДАЦ, содержащих в *орто*-положении донорного ароматического заместителя бромметильную группу, были разработаны методы синтеза производных изоиндолина, бенз[*e*]индолизидина, 1,2-дигидронафталина и 1,4-метанобенз[*c*]оксепина (Схема 38, a-d), а также структурных аналогов (+)-*крипина А* и



**Схема 38.** Исследуемые в работе превращения (гет)арилзамещенных донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов, содержащих дополнительную функциональную группу в донорном заместителе.

*неоклейстантоксина*. На примере 2-гидроксиарилзамещенных ДАЦ был показан новый подход к активации малого цикла к раскрытию *S*-нуклеофилами и разработаны методы синтеза производных 2,3-дигидробензофурана и замещенной бутановой кислоты (Схема 38, e, f). Кроме того, для такого подтипа донорно-акцепторных алкенов как 2-(4-гидроксиарилден)малонаты был реализован процесс двойного метиленового переноса с участием метилица диметилсульфоксония, открывающий путь к получению бензилциклопропанов и их гетероциклических аналогов (Схема 38, g, h). Нумерация соединений в этой главе начата заново, нумерация рисунков, схем и таблиц продолжает нумерацию, использованную в литературном обзоре.

### 3.2. Новый метод синтеза изоиндолинов. Получение структурных аналогов (+)-*криспина А*<sup>1</sup>

Полифункциональные ДАЦ, в составе донорной группы которых присутствуют заместители, способные служить новым нуклеофильным центром, довольно часто используются в синтезе различных циклических систем [65-69]. Напротив, субстраты, с прединсталированным электрофильным центром в донорном заместителе, редко применяются в химии ДАЦ [70-72]. С другой стороны, такие циклопропаны могут быть перспективными строительными блоками в реакциях с реагентами, обладающими несколькими нуклеофильными центрами. Мы предположили, что реакцией такого типа может быть взаимодействие циклопропана, содержащего в качестве донора ароматический фрагмент с бромметильной группой в *орто*-положении, с первичными аминами.

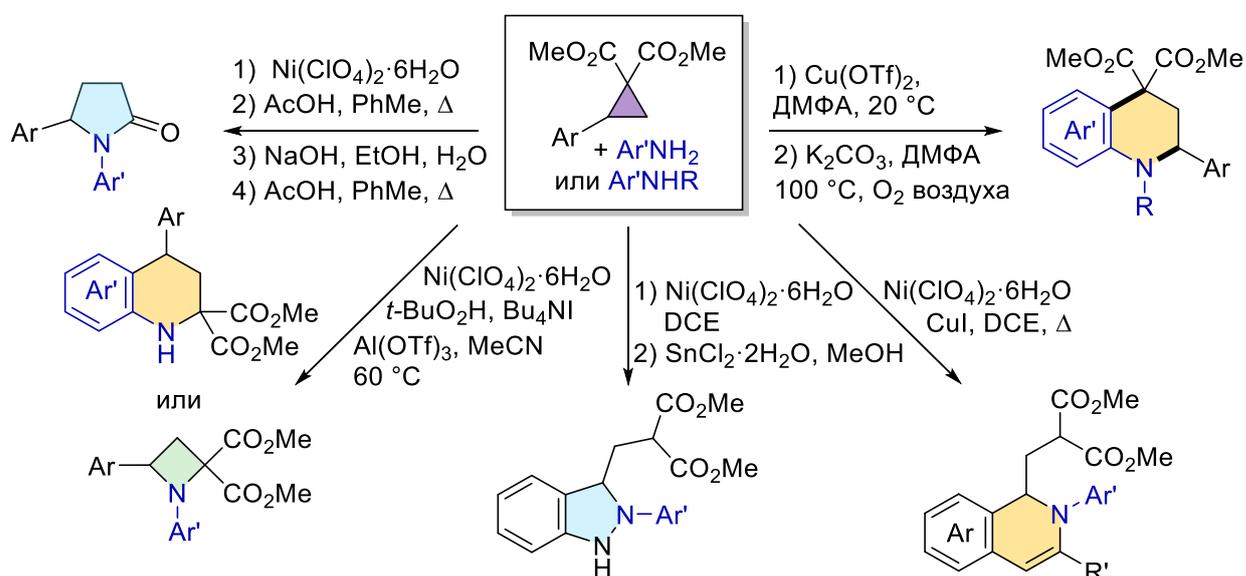
Необходимо отметить, что взаимодействие ДАЦ с первичными аминами достаточно широко изучено. В зависимости от структуры исходных соединений и условий проведения реакции оно может приводить к ациклическим продуктам раскрытия цикла [73-75] и целому ряду циклических продуктов: пирролидонам [73, 76], азетидинам [75, 77], дигидро- и тетрагидрохинолинам [73-75, 77, 78] и др. [79-86] (Схема 39, а). В частности, в реакции анилинов с 2-алкиниларилзамещенными циклопропанами образуются дигидрохинолины; в этом процессе алкинильная группа в составе арильного заместителя выступает в качестве второго электрофильного центра (Схема 39, а) [70]. Тем не менее, уже изученными превращениями эта область химии далеко не исчерпывается.

---

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Shorokhov V.V.**, Lebedev D.S., Boichenko M.A., Zhokhov S.S., Trushkov I.V., Ivanova O.A. A simple method for the synthesis of isoindoline derivatives. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2023. – V. 59 (1/2). – P. 54–62. (степень участия 45%)

В данной работе на основе домино-реакции с участием циклопропана **1a**, содержащего в *орто*-положении ароматического заместителя бромметильную группу, с первичными аминами **2** был разработан метод синтеза замещенных изоиндолинов **3**. С формальных позиций ДАЦ в этом процессе выступают в необычной для себя роли 1,4-диэлектрофила, в котором один центр находится на атоме углерода C(2) малого цикла, а второй центр у бензильного атома *орто*-бромметильного фрагмента. Синтез новых производных изоиндолинов представляет значительный интерес, поскольку представители этого типа соединений обладают различными видами биоактивности [87-96]. Кроме этого, разработанная методология была использована для получения производных бензо[*b*]пирролизидина и бензо[*e*]индолизидина (Схема 39, б).

а) Раскрытие ДА циклопропанов аминами в синтезе аза-гетероциклов (избранные примеры)



б) В данной работе



Схема 39. а) Раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов аминами в синтезе аза-гетероциклов (избранные примеры). б) Стратегия использования ДАЦ **1a** в качестве 1,4-диэлектрофила.

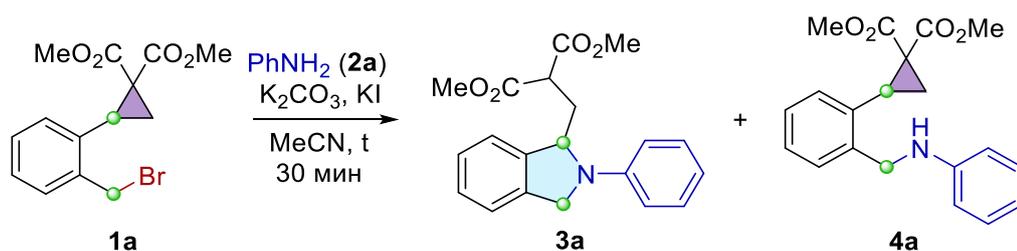
На начальном этапе исследования мы синтезировали 2-(2-бромметил)фенилзамещенный циклопропан **1a** из коммерчески доступного *орто*-толуальдегида по описанной М. Керром с соавторами трехстадийной методике, включающей: 1) конденсацию Кневенагеля с диметилмалонатом, 2) реакцию Кори-Чайковского с применением иллада диметилсульфоксония

и 3) бромирование метильной группы в *орто*-положении ароматического кольца при действии *N*-бромсукцинимид (NBS) в присутствии 10 мол % пероксида бензоила [97].

На начальном этапе работы мы изучили взаимодействие **1a** и незамещенного анилина **2a** в присутствии поташа и иодида калия в ацетонитриле при нагревании в закрытой виае и показали, что оно ведёт к производным изоиндолина **3a** (Таблица 2). Короткая оптимизация условий показала, что методика, подобная применявшейся для получения вторичных аминов из анилинов [98], хорошо подходит и для изучаемого нами процесса с участием циклопропана **1**. В этих условиях процесс не останавливался на стадии генерации вторичного амина, а приводил к получению изоиндолина **3a**. Использование эквимольного количества анилина, а также замена ацетонитрила на более полярный растворитель, такой как ДМФА, вели к понижению выхода продукта **3a** (Таблица 2, строки 3, 4). Разбавление реакционной смеси в два раза вело к небольшому уменьшению выхода **3a** (Таблица 2, строки 1, 5). Понижение температуры реакции драматически сказывалось на выходе изоиндолина **3a**, при этом в реакционной смеси в качестве побочного продукта наблюдался вторичный амин **4a** (Таблица 2, строки 6,7). Продукт **4a** становился единственным при проведении реакции при 90 °С (Таблица 2, строка 8).

Отметим, что добавление иодида калия никак не сказывалось на выходе целевого продукта **3a** (Таблица 2, строки 1, 9). При проведении реакции в отсутствии поташа выход продукта **3a** немного снижался (Таблица 2, строка 10). Таким образом, наиболее эффективно реакция протекала в ацетонитриле в присутствии 3 экв. анилина (**2a**) и 1 экв. поташа при нагревании в течение 35 минут в закрытой виае на бане, нагретой до 150 °С. В этих условиях препаративный выход соединения **3a** составил 76%.

**Таблица 2.** Оптимизация условий реакции циклопропана **1a** с анилином **2a**.



№	Растворитель (с( <b>1a</b> ), моль/л)	PhNH <sub>2</sub> , экв.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , экв.	T, °C	Выход, % <sup>a</sup>	
					<b>3a</b>	<b>4a</b>
1	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	3	1	150	91	-
2	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	2	1	150	88	-
3	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	1.1	1	150	55	-
4	ДМФА (0.75)	3	1	150	87	-
5	CH <sub>3</sub> CN (0.37)	3	1	150	89	-

6	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	3	1	130	49	40
7	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	3	1	100	25	66
8	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	3	1	90	5	89
9	CH <sub>3</sub> CN (0.75) <sup>b</sup>	3	1	150	91 (76) <sup>c</sup>	-
10	CH <sub>3</sub> CN (0.75)	3	-	150	87	-

<sup>a</sup> Выходы определены по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H в присутствии гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. <sup>b</sup> Реакция проведена в отсутствие KI. <sup>c</sup> В скобках указан препаративный выход.

Нами была изучена сфера применимости этого процесса и показано, что разнообразные анилины **2b-f**, содержащие фтор, алкильные заместители или алкоксигруппы, с высокими выходами дают изоиндолины **3b-f** (Схема 40). Напротив, при использовании *para*-нитроанилина **2g** реакция существенно замедлялась, в результате после нагревания реакционной смеси в течение 1.5 часов продукт **3g** был получен с выходом 18%. При этом основным продуктом реакции являлся аминзамещенный циклопропан **4b**. Понижение температуры реакции до 90 °C позволило нам селективно получить вторичный амин **4b** с выходом 78%.

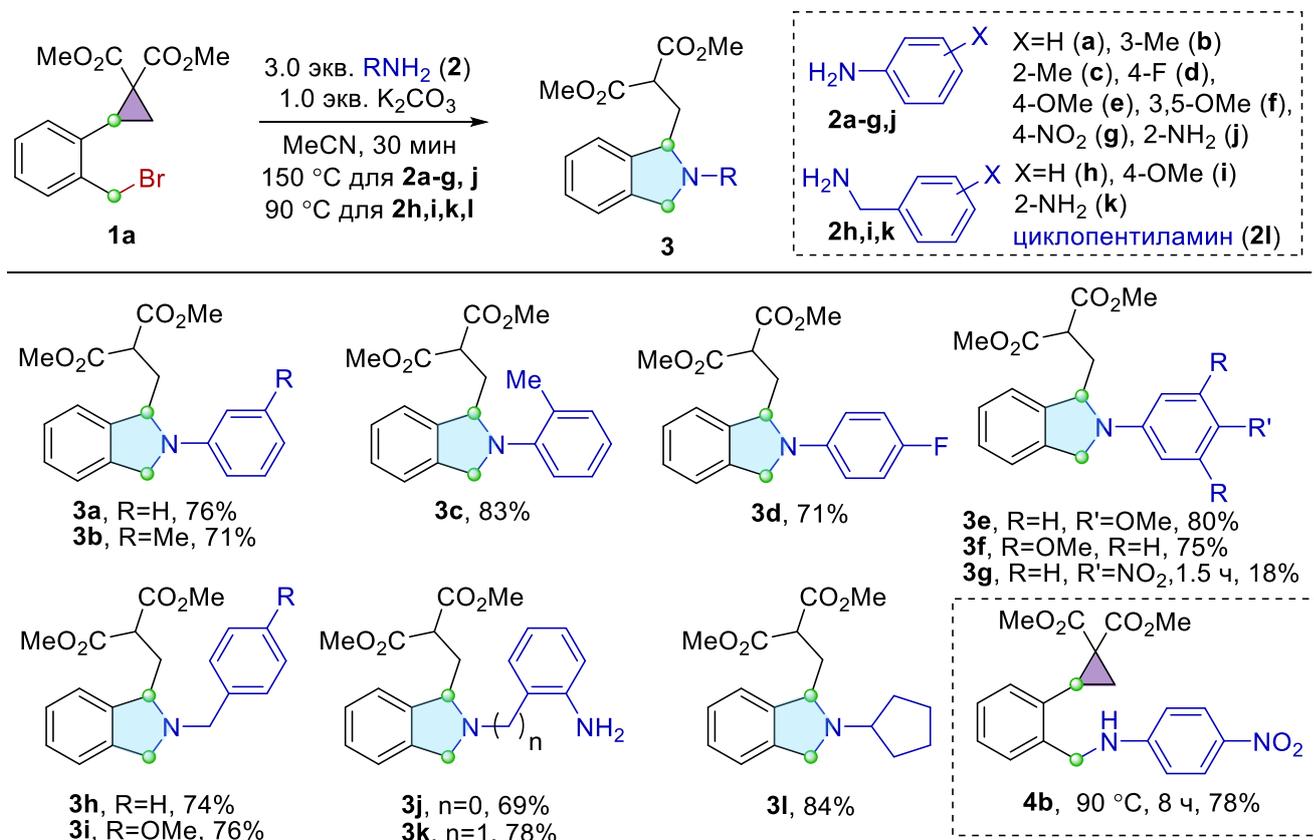
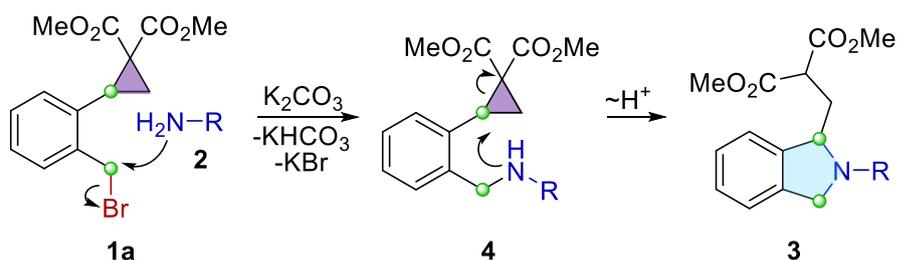


Схема 40. Синтез изоиндолинов.

Взаимодействие циклопропана **1a** с *ortho*-фенилендиамином **2j** приводило к селективному алкилированию только одной из двух эквивалентных аминогрупп с образованием изоиндолина

**3j** с выходом 69%. Взаимодействие более нуклеофильных по сравнению с анилинами бензиламинов **2h,i** эффективно протекало уже при 90 °С, и изоиндолины **3h,i** были получены с выходами 74% и 76% соответственно. Отметим, что при взаимодействии ДАЦ **1a** с 2-(аминометил)анилином **2k** реакция протекала с высокой хемоселективностью с образованием в качестве единственного продукта изоиндолина **3k** с выходом 78%. Кроме этого, на примере реакции **1a** с циклопентиламином **2l** было показано, что и алифатические первичные амины эффективно могут быть использованы в синтезе замещенных изоиндолинов **3**.

На основании полученных данных мы предположили, что исследуемый процесс протекает как домино-реакция, включающая алкилирование первичного амина бромметильной группой с последующей атакой того же атома азота по электрофильному атому С(2) циклопропана (**Схема 41**). Действительно, при понижении температуры до 90 °С (Таблица 2, строка 8) или при недостаточной нуклеофильности амина (**2g**) термической активации оказалось недостаточно для раскрытия малого цикла, и основными продуктами являлись вторичные амины **4a** и **4b**. Нужно отметить, что в отличие от межмолекулярных реакций аминов с ДАЦ или реакции родственного субстрата с 2-гидроксиметильной группой [69] нуклеофильное раскрытие цикла в данном случае не требовало катализа кислотами Льюиса.

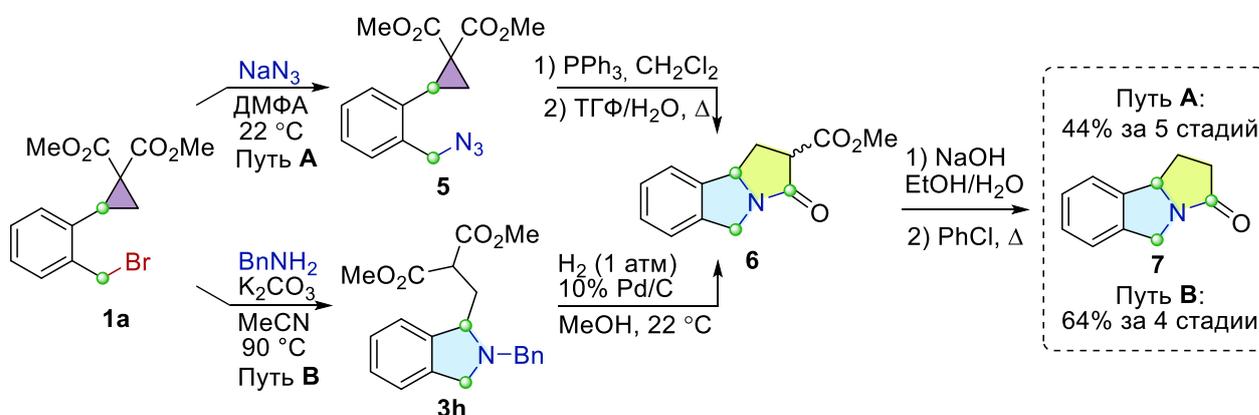


**Схема 41.** Механизм образования изоиндолинов **3**.

Разработанную методологию получения изоиндолинов мы использовали также в дивергентном синтезе конденсированных гетероциклических структур, содержащих изоиндолиновый фрагмент. Используя различные способы генерации аминогруппы, исходя из бромметильного фрагмента циклопропана **1**, мы разработали методы синтеза трициклических соединений **6,7,9**. Взаимодействием циклопропана **1a** с азидом натрия с последующей обработкой продукта трифенилфосфином был получен иминофосфоран, при гидролизе которого в смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О самопроизвольно протекала циклизация генерируемого *in situ* 2-(2-аминометилфенил)замещенного циклопропана в бенз[*e*]индолизидин **6**. Удаление сложноэфирной группы в продукте **6** с помощью щелочного гидролиза и декарбоксилирования приводило к получению бенз[*e*]индолизидина **7** с суммарным выходом 44% за 5 стадий. (**Схема 42**, путь А).

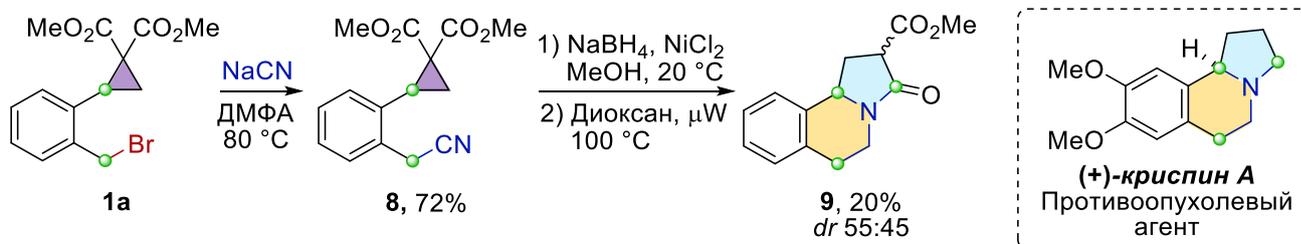
Еще более эффективный подход к получению бенз[*e*]индолизидина **7** был разработан на основе гидрогенолиза в присутствии 5% Pd/C *N*-бензилзамещенного изоиндолина **3h**. Отметим,

что снятие бензильной защиты протекало селективно с сохранением двух эндоциклических связей N-CH(R)Ar, при этом самопроизвольно происходила циклизация с формированием пирролидинового фрагмента трициклической системы **6**. Последующее деалкоксикарбонилирование привело к образованию соединения **7** с суммарным выходом 64% за 4 стадии (Схема 42, путь В).



**Схема 42.** Синтез производных бензо[*b*]пирролизидина.

Наконец, восстановление боргидридом натрия в присутствии хлорида никеля(II) нитрила **8**, полученного из бромида **1a**, приводило к образованию *орто*-(аминоэтил)фенилзамещенного циклопропана, из которого при нагревании в диоксане с выходом 20% было получено производное тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолина **9**. Отметим, что этот структурный фрагмент присутствует во многих биоактивных алкалоидах, например в (+)-*криспине А*, (-)-*троллине* и др. [99] (Схема 43).



**Схема 43.** Синтез структурного аналога (+)-*криспина А*.

Таким образом, на основе взаимодействия *орто*-(бромметил)фенилзамещенного ДАЦ с анилинами, бензиламинами и циклоалкиламинами был разработан метод синтеза производных изоиндолина. Эта реакция протекает как домино-процесс, включающий последовательное алкилирование амина бромметильным фрагментом и электрофильным атомом С(2) малого цикла. В дополнение к этому, мы показали, что генерация ДАЦ с 2-(аминоалкил)фенильной группой в качестве донорного заместителя сопровождается протеканием двойной циклизации с образованием производных бензо[*b*]пирролизидина и бенз[*e*]индолизидина.

### 3.3. Новая реакция расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов.

#### Синтез 1,2-дигидронафталинов

Среди различных превращений ДАЦ реакции *расширения цикла* являются эффективным инструментом для одностадийного получения циклических молекул с контролируемой реакционной способностью и селективностью [100-102]. Отметим, что реакциями *расширения цикла* называют реакции, в ходе которых все атомы, составляющие исходный цикл, включаются в структуру нового цикла с образованием не более одной новой связи.

На сегодняшний день определены три общие стратегии расширения цикла ДАЦ [102]. Первая группа превращений представлена раскрытием бициклических систем до моноциклических соединений в результате разрыва связи, общей для обоих колец, в ходе нуклеофильной атаки [103, 104], изомеризации циклопропана в алкен [105, 106] и т.д. [107, 108] (Схема 44, а). Вторая группа включает миграции эндоциклических атомов углерода на экзоциклические функциональные группы, характерные для винилциклопропан–циклопентеновой перегруппировки [109, 110], перегруппировки Клока–Уилсона [111-113], *гомо*-версии циклизации Назарова [114-116], а также для других процессов [117, 118] (Схема 44, б). В третью группу можно объединить превращения, в которых взаимодействие функциональностей в двух боковых цепях исходной молекулы сопровождается раскрытием малого цикла, такие как перегруппировка Коупа [115, 119, 120] (Схема 44, с). Во всех этих процессах экзоциклические функциональные группы, участвующие в расширении цикла, представляют собой кратные связи C=C или C=X.

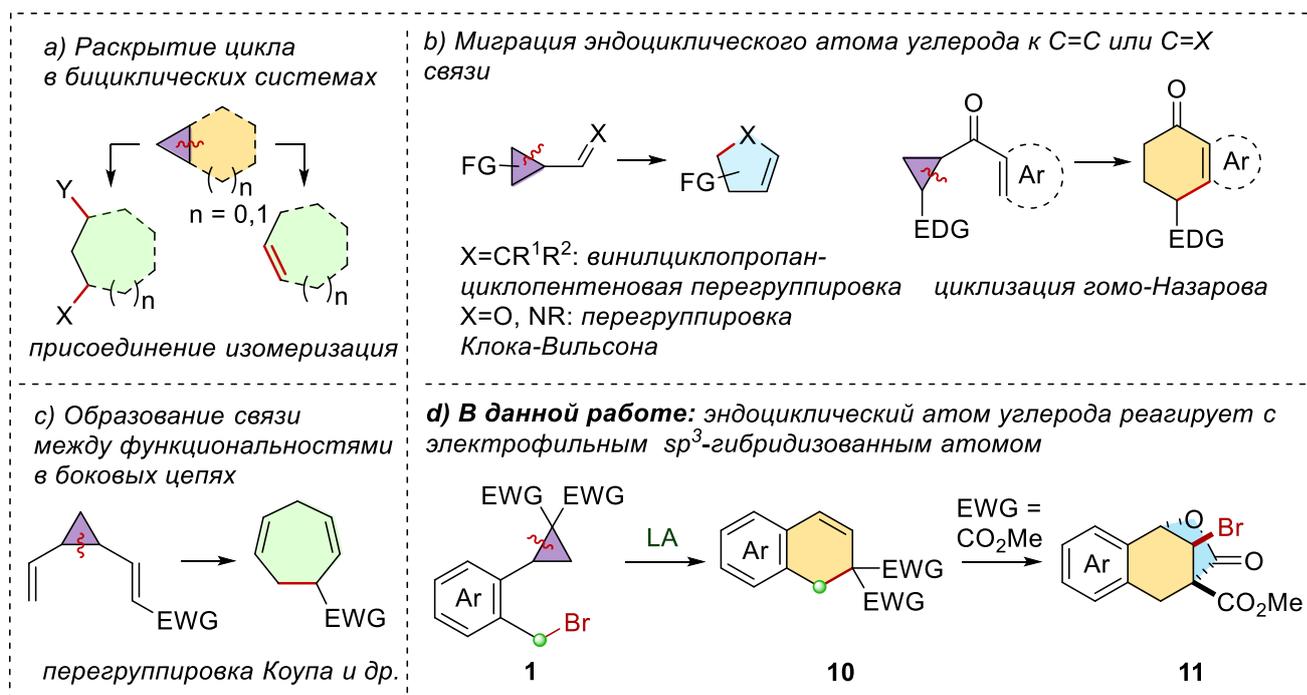
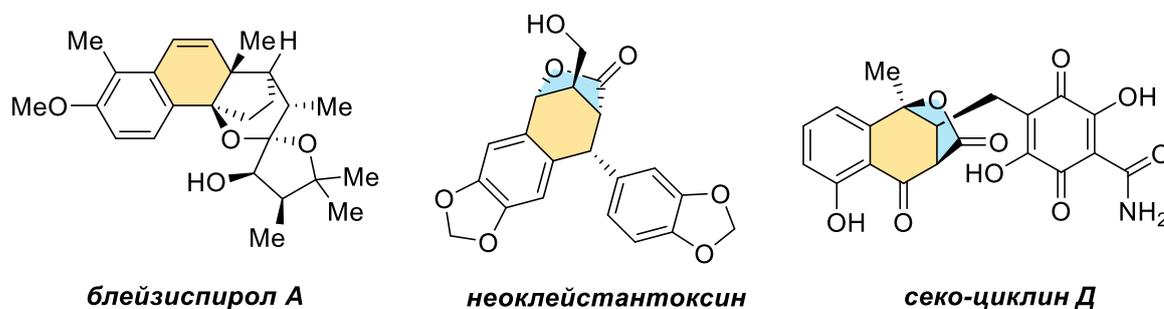


Схема 44. Стратегии расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов.

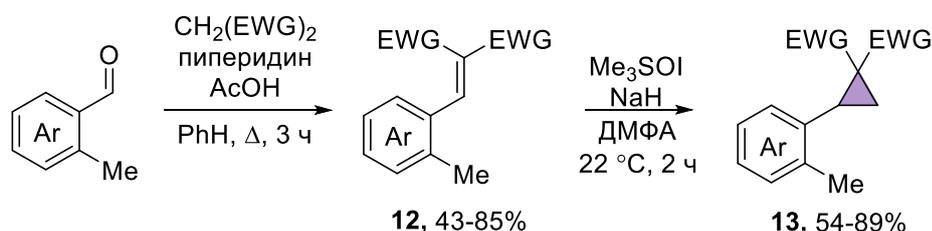
Напротив, примеры реакций расширения цикла ДА циклопропанов с участием электрофильного  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода в качестве экзоциклической группы были неизвестны. Мы предположили, что такой вариант расширения цикла может быть реализован с участием ДАЦ **1** [97, 121]. При раскрытии малого цикла под действием кислоты Льюиса бромметильная группа в циклопропанах **1** могла бы эффективно перехватывать образующийся промежуточный енолят-анион, приводя к производным 1,2-дигидронафталина **10** или их гетероциклическим аналогам (Схема 44, d). Более того, соединения типа **10** можно рассматривать как предшественники для стереоспецифического синтеза 3-оксо-1,4-метанобенз[с]оксепинов **11**.

Следует отметить, что структурный мотив 1,2-дигидронафталина входит в состав многих биологически активных соединений [122, 123]. В свою очередь, скелет соединений **11** является трициклическим ядром природного биоактивного соединения *неоклейстантоксина* [124] и производного тетрациклина *секо-циклина Д* [125] (Рис. 4).



**Рис. 4.** Примеры природных биологически активных 1,2-дигидронафталинов и 1,4-метанобенз[с]оксепинов.

В качестве исходных соединений для синтеза бромидов **1** были использованы 2-(2-метиларил)замещенные циклопропаны **13**, полученные по стандартной двухстадийной последовательности. На первой стадии из коммерчески доступных *орто*-толуальдегидов (или их гетероароматических аналогов) и диметилмалоната (или 1,3-индандиона) по реакции Кневенагеля были синтезированы соответствующие алкены **12** с выходами 43–85%. Далее арилиденмалонаты **12** вводили в реакцию Кори-Чайковского с применением илида диметилсульфоксония (или этил 2-(диметилсульфурилиден)ацетата, EDSA) с получением циклопропанов **13** с выходами 54–89% (Схема 45). Большая часть соединений **12** и **13** была описана впервые.



**Схема 45.** Синтез ДАЦ **13**.

К нашему удивлению метод бромирования Керра [97] оказался неэффективен для получения бромидов **1b-m** из толилзамещенных субстратов **13b-m**. Проведение реакции при повышенной температуре в высококипящих растворителях (PhCF<sub>3</sub>, PhCl) также не позволило достичь значимой конверсии. Для решения этой проблемы мы использовали метод бромирования при облучении лампой Omnilux 25W BL Energy Saving (black light), описанный для реакции в непрерывном потоке К. Матеосом и О. Каппе [126]. Мы модифицировали описанную методику и облучали виалу объемом 40 мл, содержащую 0.25 М раствор **13** (1 экв.) и NBS (1 экв.) в бензоле светодиодной лампой белого света (4000 К) мощностью 13 Вт в течение 1 ч при комнатной температуре, не используя радикальные инициаторы и внешнее охлаждение. Данный подход оказался эффективен для бромирования в бензильное положение всех исследуемых циклопропанов **13** (Схема 46). Отметим, что для каждого из бромидов **1a-m** наблюдалось образование в качестве побочного продукта соответствующего дибромидов **1'** (например, соединение **1h'**, Схема 46), что не позволяло достичь полной конверсии и осложняло очистку целевых соединений.

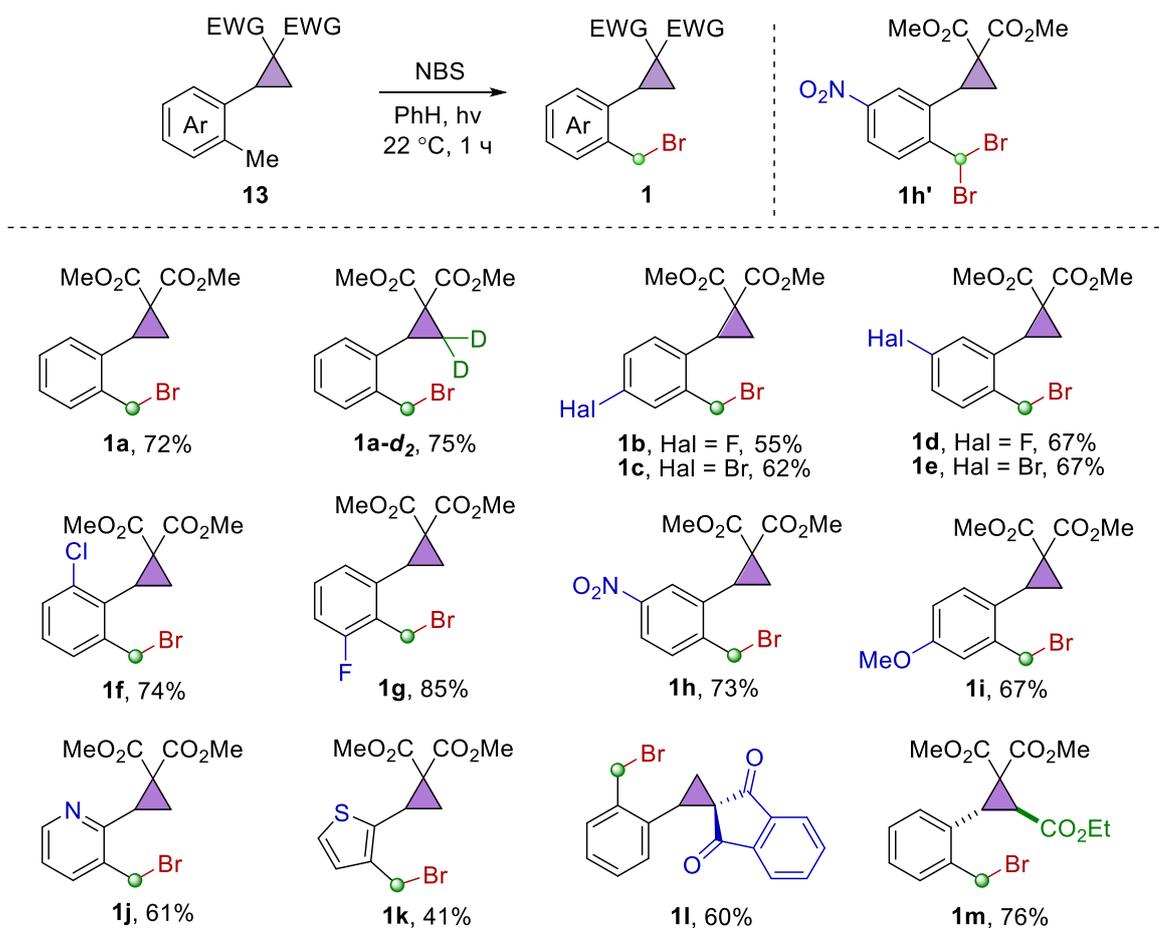


Схема 46. Синтез исходных бромидов **1**.

На начальном этапе работы мы исследовали превращение 2-(2-бромметил)арилзамещенных циклопропанов **1** в 1,2-дигидронафталины **10**, используя **1a** в качестве модельного соединения. Для поиска оптимальных условий мы провели серию экспериментов, варьируя инициатор,

температуру реакции, природу растворителя и соотношение реагентов. Иницирование реакции расширения цикла такими кислотами Льюиса, как трифлат скандия(III), трифлат меди(II), хлорид цинка в ацетонитриле оказалось неэффективным (Таблица 3, строки 1–3). Нагревание **1a** с сильноактивирующей кислотой Льюиса – эфиром фторида бора(III) – позволило получить лактон **15** с умеренным выходом (Таблица 3, строка 4), в то время как использование хлорида олова(IV) и хлорида титана(IV) при нагревании в 1,2-дихлорэтаноле (ДХЭ) или хлорбензоле привело к образованию лишь незначительных количеств 1,2-дигидронафталина **10a** с преобладанием продукта раскрытия хлорид-йодом **14'** и лактона **15** (Таблица 3, строки 5–7). Выбор хлорированных углеводородов в качестве растворителей в этих случаях объясняется известным фактом, что апротонные диполярные растворители, такие как ДМСО, ДМФА и т.д., а также протонные растворители дезактивируют эти кислоты Льюиса, в то время как MeCN реагирует с ДАЦ в присутствии хлорида олова(IV) [127-130].

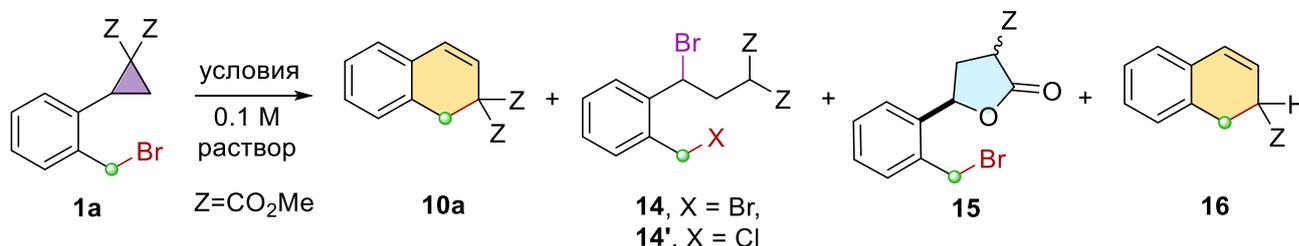
При дальнейшем поиске оптимальных условий мы использовали эфир бромид магния в качестве кислоты Льюиса, поскольку ранее была показана его эффективность для иницирования различных реакций ДАЦ, в которых предполагалось образование промежуточных продуктов типа **14** [131-133]. Нагревание раствора **1a** в хлорбензоле в присутствии эфира бромида магния привело к образованию 1,2-дигидронафталина **10a**, хотя и с низким выходом (Таблица 3, строка 8). В более полярных ТГФ и MeCN при нагревании в микроволновом реакторе целевой продукт **10a** был получен с выходом 24% и 44% соответственно (Таблица 3, строки 9, 10). В этих условиях в качестве побочных продуктов также образовывались дибромид **14** и лактон **15**.

Мы предположили, что для реализации целевого превращения требуется одновременная активация как кислотой, так и основанием Льюиса. Основание может способствовать циклизации дибромида **14** до соответствующего тетрагидронафталина и удалению HBr из получаемого тетралина и, таким образом, может улучшить выход целевого продукта **10a**. Ранее было показано, что одновременное использование бромида магния и основания Льюиса повышает как реакционную способность субстратов, так и селективность процессов [134-136]. Поэтому мы протестировали серию оснований Льюиса (ДБУ, ДИПЭА, 1-метилимидазол, карбонаты калия и цезия), а также соотношение инициатора и основания. Было обнаружено, что использование комбинации сверхстехиометрического количества эфира бромида магния и третичного амина (ДБУ, ДИПЭА, 1-метилимидазол) увеличило выход соединения **10a** за счет подавления образования побочных продуктов (Таблица 3, строки 11–27). Однако использование карбоната калия в идентичных условиях привело к формированию **10a** с выходом только 48% (Таблица 3, строка 28), что близко к результату опыта в отсутствие основания. Предположительно, это связано с чрезвычайно низкой растворимостью карбоната калия в

MeCN. При увеличении времени реакции выход продукта **10a** незначительно возрастал до 53% (Таблица 3, строка 29), однако в этих условиях образовывался новый побочный продукт **16** в результате деалкоксикарбонилирования дигидронафталина **10a**. Для решения этой проблемы мы заменили карбонат калия на карбонат цезия, который обладает более высокой растворимостью в органических растворителях и большей основностью [137]. Наилучший результат был получен при нагревании **1a** в закрытой виае в присутствии 120 мол % эфирата бромид магния и 110 мол % карбоната цезия в течение 2 ч. В этих условиях выход целевого продукта **10a** составил 80% (Таблица 3, строка 34).

С целью увеличения эффективности процесса мы исследовали возможность протекания реакции в присутствии субэквивалентных количеств кислоты Льюиса. При использовании 70 мол % и 50 мол % эфирата бромид магния целевое соединение **10a** было получено с сопоставимыми выходами (75% и 78% соответственно), но для достижения полной конверсии потребовалось значительное увеличение времени реакции (8 ч) (Таблица 3, строки 35, 36). Дальнейшее уменьшение загрузки эфирата бромид магния до 30 мол % привело к снижению выхода **10a** с сопутствующим образованием дибромид **14** и лактона **15** (Таблица 3, строка 37). В присутствии 10 мол % эфирата бромид магния после нагревания в течение 6 ч выход **10a** снизился до 25% (Таблица 3, строка 38).

**Таблица 3.** Оптимизация условий получения 1,2-дигидронафталинов.



№	Растворитель	Кислота Льюиса (мол %)	Основание (мол %)	Т, °С	t, мин	Выход, % <sup>a</sup>		
						<b>10a</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
1	MeCN	Sc(OTf) <sub>3</sub> (20)	-	100	360	- <sup>b</sup>	-	-
2	MeCN	Cu(OTf) <sub>3</sub> (20)	-	100	360	- <sup>b</sup>	-	-
3	MeCN	ZnCl <sub>2</sub> (120)	-	100	360	- <sup>b</sup>	-	-
4	ДХЭ	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	-	84	60	-	-	44
5	ДХЭ	SnCl <sub>4</sub> (120)	-	84	60	3 <sup>c</sup>	19 <sup>d</sup>	23
6	ДХЭ	TiCl <sub>4</sub> (120)	-	84	60	9 <sup>c</sup>	6 <sup>d</sup>	-
7	PhCl	SnCl <sub>4</sub> (120)	-	130	60	10	35 <sup>d</sup>	30
8	PhCl	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	-	130	60	12	8	2
9 <sup>e</sup>	ТГФ	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	-	130	10	24	9	6

10 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	-	130	10	44	22	13
11 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	ДИПЭА (40)	130	10	60	4	11
12 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	ДИПЭА (60)	130	10	55	-	7
13 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	ДИПЭА (75)	130	10	61	-	-
14 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	ДИПЭА (100)	130	10	55	-	-
15 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (70)	ДИПЭА (60)	130	10	49	-	-
16 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (150)	ДИПЭА (60)	130	10	62	-	6
17 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДИПЭА (60)	130	10	67	-	8
18 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (200)	ДИПЭА (60)	130	10	62	-	6
19 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	Et <sub>3</sub> N (60)	130	10	64	-	6
20 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДБУ (60)	130	10	62	-	8
21 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДИПЭА (60)	130	5	63	2	5
22 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДИПЭА (60)	130	15	59	-	6
23 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	1- метилимидазоз (60)	130	10	62	-	-
24 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДИПЭА (60)	140	5	61	-	9
25 <sup>e</sup>	ТГФ	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	ДИПЭА (60)	130	10	37	-	-
26 <sup>e</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	1- метилимидазоз (60)	130	5	56	-	6
27 <sup>f</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	1- метилимидазоз (60)	135	15	69	-	6
28 <sup>f</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (100)	135	15	48	20	11
29 <sup>f,g</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (170)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (120)	135	30	53	7	10
30 <sup>f</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	135	15	52	19	10
31 <sup>f</sup>	Диоксан	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	60	<sup>b</sup>	-	-
32 <sup>f</sup>	Диоксан	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	120	<sup>b</sup>	-	-
33 <sup>f</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (120)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	60	59	14	6
34 <sup>f</sup>	<b>MeCN</b>	<b>MgBr<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (120)</b>	<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (110)</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>80</b> <b>(78)<sup>h</sup></b>	-	<b>6</b>
35 <sup>g</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (70)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	480	75	-	-
36 <sup>g</sup>	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (50)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	480	78	-	-
37	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (30)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	360	61	11	10
38	MeCN	MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (10)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (110)	100	360	25	-	-

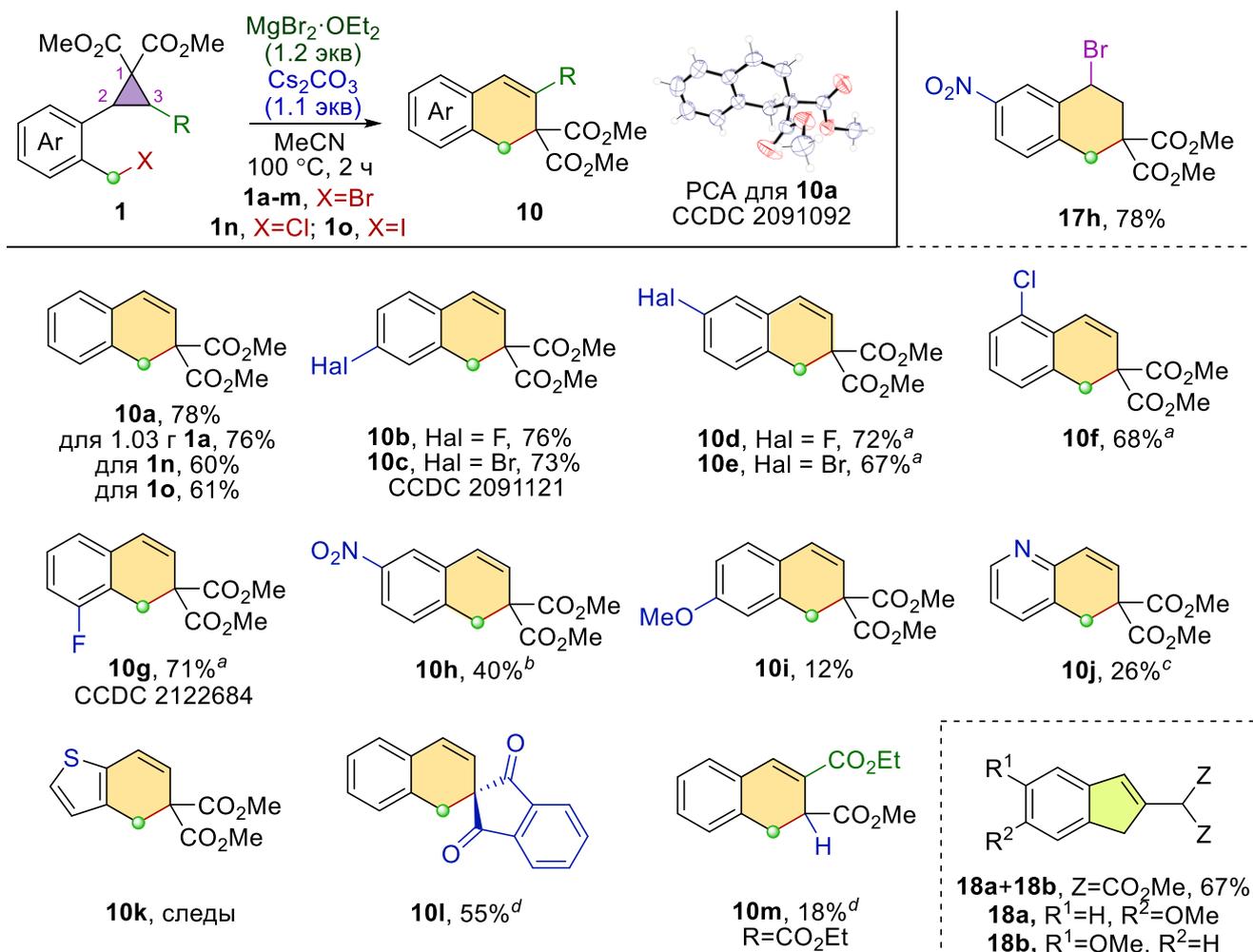
<sup>a</sup> Выходы определены по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H в присутствии гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. <sup>b</sup> Нет конверсии. <sup>c</sup> Сложная смесь продуктов. <sup>d</sup> Наблюдался продукт раскрытия хлорид-ионом **14'**. <sup>e</sup> Реакцию проводили в микроволновом реакторе. <sup>f</sup> Реакцию проводили в закрытой вials, указана температура масляной бани. <sup>g</sup> Наблюдали продукт **16** с выходом 4–6%. <sup>h</sup> В скобках указан препаративный выход.

Определив оптимальные условия, мы исследовали границы применимости обсуждаемой реакции расширения цикла и обнаружили ее высокую эффективность для широкого спектра циклопропанов **1a-m** с различными группами в ароматическом заместителе (Схема 47). Найдено, что рециклизация 4-фторфенил- и 4-хлорфенилзамещенных циклопропанов **1b,c** эффективно протекала, давая дигидронафталины **2b-c** с выходами 73% и 76%, соответственно. Однако нагревание субстратов **1d-g**, содержащих галогены при атомах C(3), C(5) и C(6) ароматического заместителя, в тех же условиях приводило к образованию смеси продуктов: дигидронафталинов **10d-g** и их предшественников – 4-бромзамещенных тетралинов **17d-g** (см механизм ниже, Схема 48, b). В этих случаях для достижения полной конверсии требовалось дополнительное нагревание при 100 °C в течение 2 часов в смеси ацетонитрил–ДМФА (1:1), в результате чего дигидронафталины **10d-g** были получены с выходами 67–72%. Отметим, что для циклопропана **1a** процесс был эффективно масштабирован с использованием граммовых количеств с получением 0.56 г **10a** с выходом 76%. Строение соединения **10a** было однозначно подтверждено данными РСА.

Затем мы изучили поведение циклопропанов **1h-k**, содержащих электронодефицитные и электронодонорные ароматические заместители, в реакции расширения цикла. Так, реакция 5-нитрофенилзамещенного субстрата **1h** в оптимальных условиях протекала с образованием в качестве единственного продукта тетралина **17h** с выходом 78%. Для получения целевого нитрозамещенного 1,2-дигидронафталина **10h** потребовалась дополнительная стадия дегидробромирования: нагревание полученного сырого продукта с триэтиламином (1.5 экв.) в ДМФА при 90 °C в течение 1.5 часов приводило к продукту **10h** с выходом 40%. Для получения 5,6-дигидрохинолина **10j** из 2-пиридилзамещенного циклопропана была применена аналогичная стратегия. В этом случае в качестве основания вместо триэтиламина нами был использован ДБУ, и продукт **10j** был получен с выходом 26%. Мы полагаем, что снижение активности циклопропана **1j** связано с частичной координацией кислоты Льюиса по атому азота гетероцикла.

В свою очередь, рециклизация циклопропанового субстрата, содержащего метоксигруппу в 4-ом положении ароматического цикла, приводила к образованию в качестве основного продукта реакции смеси региоизомерных инденов **18a,b** в равном соотношении с суммарным выходом 67%. При этом, 1,2-дигидронафталин **10i** был получен с выходом лишь 12%. Также

отметим, что для тиенилзамещенного субстрата **1k** наблюдалось образование полимерных продуктов и лишь следовых количеств 4,5-дигидробензотиофена **10k**.



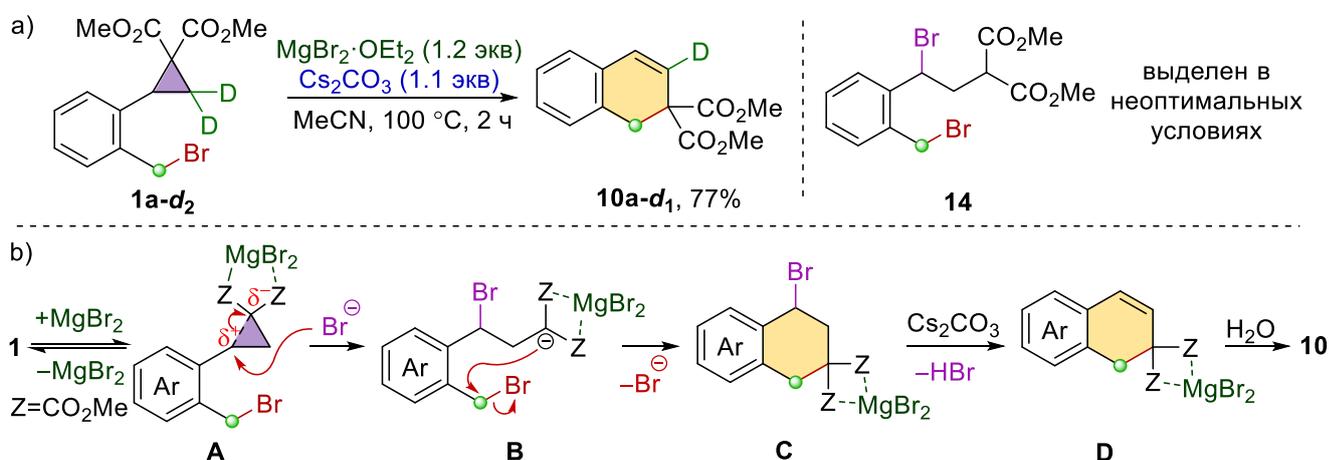
**Схема 47.** Синтез 1,2-дигидронафталинов. <sup>a</sup> После разбавления ДМФА и нагревания при 100 °C, 2 ч. <sup>b</sup> После дополнительной обработки ДМФА, Et<sub>3</sub>N, 90 °C, 1.5 ч; <sup>c</sup> ДМФА, ДБУ, 90 °C, 1.5 ч. <sup>d</sup> 110 °C, 30 ч.

Для лучшего понимания возможностей и ограничений изучаемого процесса, мы исследовали поведение циклопропанов **1l**, содержащего в качестве акцептора 1,3-индандионовый фрагмент, и **1m**, включающего дополнительную сложноэфирную группу в положении C(3) малого цикла. Субстраты **1l** и **1m** оказались значительно менее активны по сравнению с **1a-g**. В циклопропане **1l** это обусловлено менее эффективной координацией карбонильных групп с кислотой Льюиса из-за конформационной жесткости пятичленного цикла индандиона. С другой стороны, снижение реакционной способности циклопропана **1m** связано с меньшей поляризацией связи C(1)–C(2) малого цикла из-за наличия акцепторной этоксикарбонильной группы при атоме C(3) малого цикла. Увеличив температуру реакции до 110 °C, а время реакции – до 30 часов, мы получили 1,2-дигидронафталины **10l** и **10m** с выходами 55% и 18% соответственно. Примечательно, что циклизация **1m** сопровождалась

самопроизвольным деалкоксикарбонилированием, легкость которого обусловлена влиянием заместителя при атоме С(3) шестичленного цикла.

Также отметим, что нам удалось ввести в реакцию расширения цикла бензилхлорид **1n** и бензилиодид **1o**, полученные нуклеофильным замещением бромид-иона на соответствующий галогенид-ион. В оптимальных условиях 1,2-дигидронафталин **10a** также был получен, однако выходы оказались ниже по сравнению с бензилбромидом **1a** и составили 60% и 61%, соответственно.

Для выяснения механизма изучаемого процесса в реакцию расширения цикла был введен циклопропан **1a-d<sub>2</sub>**, меченый двумя атомами дейтерия в положении С(3) малого цикла. Полученный с выходом 77% продукт **10a-d<sub>1</sub>** содержал только один атом дейтерия в положении С(3) дигидронафталинового цикла (Схема 48, а). Принимая во внимание также образование в неоптимальных условиях полупродукта **14**, был предложен следующий механизм (Схема 48, б). В результате координации эфирата бромид магния по субстрату **1** образуется комплекс **A**, который претерпевает раскрытие бромид-ионом с образованием интермедиата **B**. Образующийся при этом енолят-анион внутримолекулярно алкилируется бромметильной группой, что приводит к образованию тетралина **C**. Дегидробромирование последнего под действием карбоната цезия дает интермедиат **D**, последующее разложение которого раствором гидрокарбоната натрия позволяет получить 1,2-дигидронафталин **10**.



**Схема 48.** Контрольные эксперименты и предполагаемый механизм.

Для демонстрации синтетического потенциала синтезированных нами дигидронафталинов **10** был осуществлен ряд их постмодификаций (Схема 49). Обработка соединения **10a** системой NBS/AcOH/DABCO привела к образованию полизамещенного тетралина **19** с выходом 62%, в то время как при окислении **10a** *мета*-хлорпербензойной кислотой был получен оксиран **20** с выходом 67%. Более того, взаимодействие дигидронафталина **10a** с метанольным раствором метиламина позволило получить диамид **21** с выходом 82%.

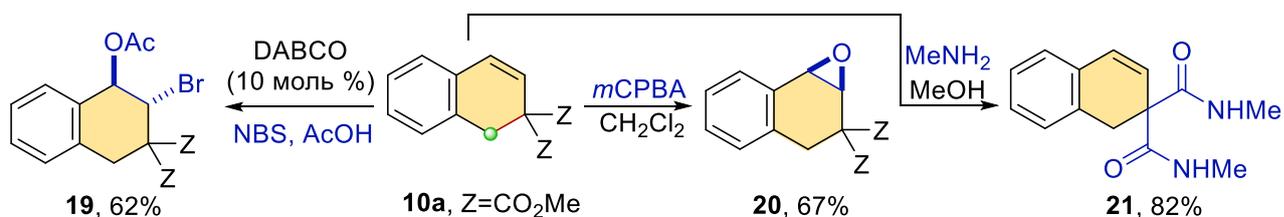


Схема 49. Постмодификации 1,2-дигидронафталина **10a**.

Для демонстрации синергизма реакционной способности двойной связи и карбонильной группы соединения **10** были введены в реакцию с NBS в смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О с последующей кислотнo-катализируемой внутримолекулярной переэтерификацией в присутствии *n*-TsOH. В результате с выходами 32–80% были получены 1,4-метанобенз[с]оксепины **11a-f**, трициклический скелет которых входит в структуру цитотоксичного природного соединения *неоклейстантоксина* (Схема 50). Механизм образования бромгидрина **15'**, включающий атаку молекулы воды на образующийся в ходе реакции бромониевый ион, обеспечивает *транс*-расположение атомов брома и кислорода, что было подтверждено данными РСА для продукта **11a**. Достоинством разработанного подхода к синтезу этого сложного скелета **11** является участие в этом процессе пяти (!) реакционных центров исходного ДАЦ (всех атомов углерода трехчленного цикла, заместителя в донорной группе и одной из двух акцепторных групп).

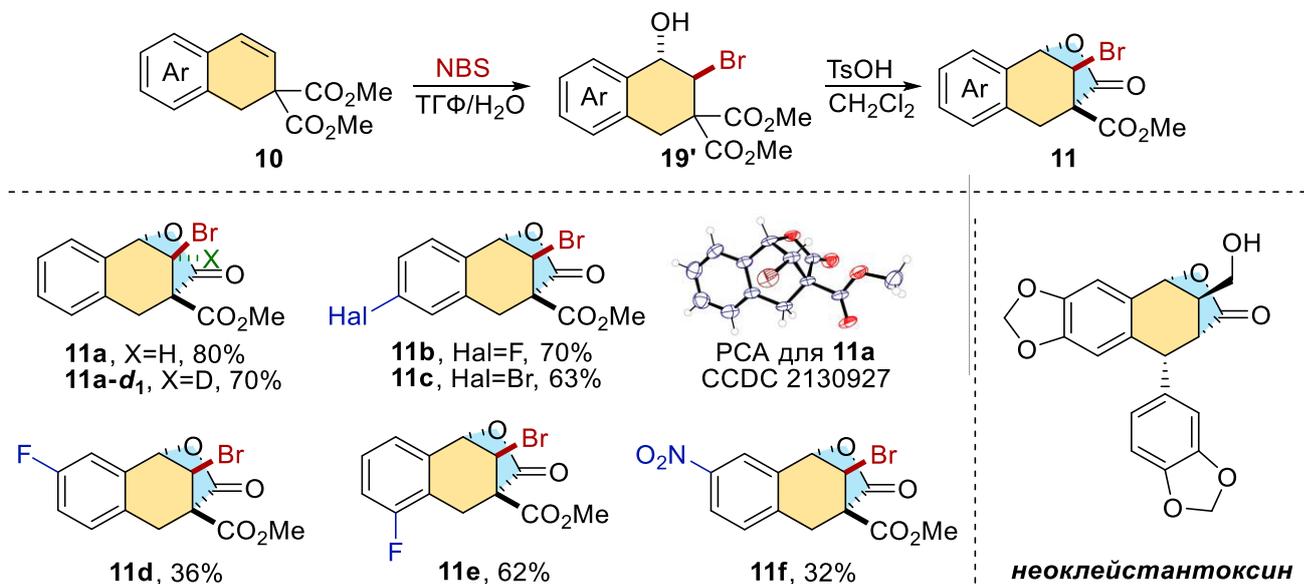


Схема 50. Синтез 1,4-метанобензо[с]оксепинов **11**.

Таким образом, нами была разработана новая реакция расширения цикла ДАЦ, содержащих бромметильную группу в *орто*-положении донорного ароматического заместителя, в 1,2-дигидронафталины. Включение электрофильного центра в донорный заместитель представляет собой новую концепцию использования ДАЦ и еще больше расширяет спектр реакционной способности этих соединений. Более того, мы осуществили превращение полученных дигидронафталинов в 1,4-метанобенз [с]оксепины, структурный мотив которых присутствует в биоактивных природных соединениях.

### 3.4. Новый способ активации донорно-акцепторных циклопропанов. Генерация (аза)хинонметидов и их перехват C-нуклеофилами

Циклопропан, несмотря на высокую энергию напряжения (около 27.6 ккал/моль [138]), представляет собой кинетически стабильную молекулу. Введение донора и акцептора в вицинальные положения циклопропана приводит к поляризации EDGC(2)–C(1)EWG связи и позволяет более эффективно проводить раскрытие цикла. Однако большинство процессов, сопровождающихся разрывом C(1)–C(2) связи, все еще требуют дополнительной активации ДАЦ.

Термическая активация имеет ограниченное применение ввиду низкой селективности процессов в жестких условиях [139-141]. Быстрое развитие химии ДАЦ в течение последних двух десятилетий во многом было обусловлено широким использованием кислот Льюиса для активации малого цикла (Схема 51, а). Их координация с анионстабилизирующим заместителем повышает его электроноакцепторные свойства, увеличивает поляризацию EDGC(2)–C(1)EWG связи и облегчает ее гетеролиз. Кислоты Бренстеда также катализируют реакции ДАЦ по аналогичному механизму, но в настоящее время они используются реже [142, 143]. Также для активации ДАЦ путем модификации акцепторных групп применяются различные процессы органокатализа [116]. Например, циклопропаны с альдегидной группой в качестве акцептора могут быть активированы взаимодействием со вторичными аминами с образованием иминиевого катиона с более высокой электроноакцепторной способностью, чем у исходной альдегидной группы [144, 145]. Для активации нитроциклопропанкарбоксилатов были использованы борсодержащие мочевины, способные образовывать две водородные связи между NH-группами мочевины и атомами кислорода нитрогруппы [146, 147].

В отличие от активации ДАЦ модификацией акцепторного заместителя, активация малого цикла модификацией электронодонорной группы изучена в меньшей степени. Первым примером такой методологии служит работа Райссига [148], в которой легкость раскрытия ДАЦ с силоксизаместителями была обусловлена *in situ* генерацией соответствующего алкокси-аниона (Схема 51, б). В последние годы повышенное внимание привлекают стратегии, включающие фотокаталитическую [149, 150] и электрохимическую [151-153] (Схема 51, в) активацию ДАЦ. Несмотря на это, способы активации, основанные на модификациях донорной группы, редко встречаются, что оставляет значительный простор для дальнейших исследований.

Мы предположили, что альтернативным способом активации малого цикла может служить самопроизвольная изомеризация ДАЦ **22**, содержащих фенольный или анилиновый фрагмент в качестве донора, в *орто*- или *пара*-(аза)хинонметиды (Схема 51, д). В качестве подходящих субстратов были выбраны 2-(2-гидроксиарил)замещенные циклопропаны **22**, ранее хорошо зарекомендовавшие себя в реакциях внутримолекулярного раскрытия малого цикла [69] и (4+2)-

аннелирования с алкенами [68]. В данной работе нами было изучено инициируемое основанием Бренстеда раскрытие циклопропанов **22** некоторыми *S*-нуклеофилами, а именно илидами серы и анионами СН-кислот. Было найдено, что реакция ДАЦ **22** с илидами серы протекает как (4+1)-аннелирование и приводит к получению замещенных 2,3-дигидробензофуранов **23**, являющихся важным структурным фрагментом некоторых широко используемых лекарств (Рис. 5). В то же время, взаимодействие субстратов **22** с анионами 1,3-дикарбонильных соединений может давать продукты формального раскрытия малого цикла – полифункциональные соединения **24**.

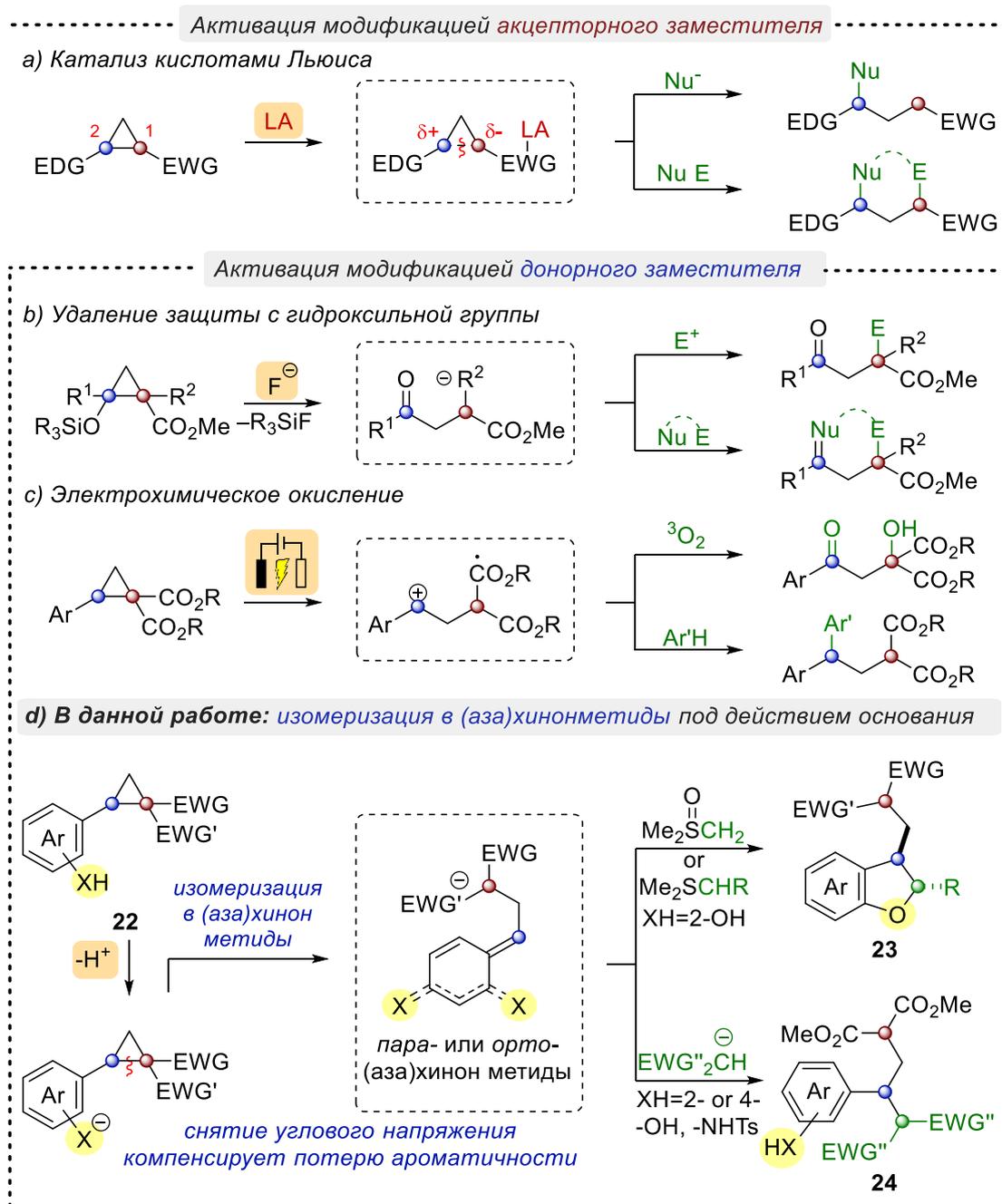
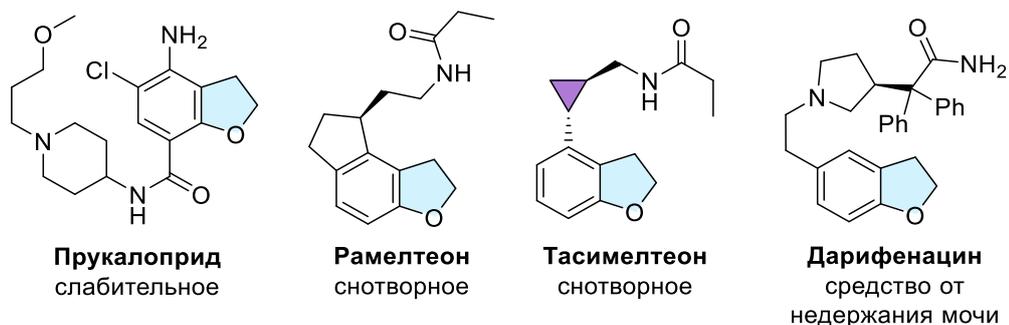


Схема 51. Подходы к активации ДАЦ.



**Рис. 5.** Некоторые лекарства, содержащие дигидробензофурановый фрагмент.

Кроме того, найденная спонтанная изомеризация фенолзамещенных циклопропанов под действием оснований представляет собой концептуально новый подход к высоко реакционноспособным хинонметидам [154] и их аза-аналогам. В этом процессе снятие энергии напряжения при раскрытии малого цикла компенсирует потерю энергии ароматичности, возникающую в результате образования хинонметида.

Эту часть исследования мы начали с разработки метода получения 2,3-дигидробензофуранов **23**, используя ДАЦ **22a** в качестве четырехуглеродной компоненты и диметилсульфоний метилдид (илид Кори) как источник метиленовой группы. Для поиска оптимальных условий мы провели серию экспериментов, варьируя природу растворителя и основания, а также соотношение реагентов. Поскольку для активации циклопропана **22a** в исследуемом процессе требуется депротонирование гидроксильной группы, мы использовали илид Кори как в качестве аннелирующего агента, так и в качестве гомогенного основания. Для проведения (4+1)-аннелирования мы предварительно генерировали 2.1 экв. илида Кори, используя эквимольные количества  $\text{Me}_3\text{SOI}$  и  $\text{NaN}$  в 0.2 М растворе ДМФА, затем добавили к полученному раствору циклопропан **22a**. В результате дигидробензофуран **23a** был получен с выходом 77% (Таблица 4, строка 1). Увеличение концентрации до 0.4 М снизило выход продукта **23a** до 72%, в то время как разбавление до концентрации 0.1 М увеличило выход до 84% (Таблица 4, строки 2, 3). Обратное добавление илида Кори к раствору циклопропана **22a** в ДМФА привело к резкому снижению выхода до 37% (Таблица 4, строка 4), что указывает на высокую активность аниона циклопропана **22a** в изученных условиях. Далее мы провели реакцию в 0.1 М растворе ДМСО и получили продукт **23a** с выходом 96%, что свидетельствует о решающем влиянии природы растворителя на эффективность исследуемого процесса (Таблица 4, строка 5). Несмотря на то, что реакция протекала с почти количественным выходом, мы попытались оптимизировать эффективность синтеза, используя другие коммерчески доступные основания и сократив количество используемых ДМСО и  $\text{Me}_3\text{SOI}$ . К сожалению, ни увеличение концентрации, ни замена природы основания (*t*-BuOK вместо  $\text{NaN}$ ) не привело к увеличению выхода целевого соединения (Таблица 4, строки 6–8). Таким образом, наиболее эффективно реакция протекала при использовании 2.1 экв. илида Кори, который

выполнял одновременно роль реагента и основания, в 0.1 М растворе ДМСО в течение 0.5 ч. В описанных условиях продукт **23a** был получен с препаративным выходом 84%.

**Таблица 4.** Оптимизация условий реакции (4+1)-аннелирования циклопропана **22** с илидом Кори<sup>a</sup>



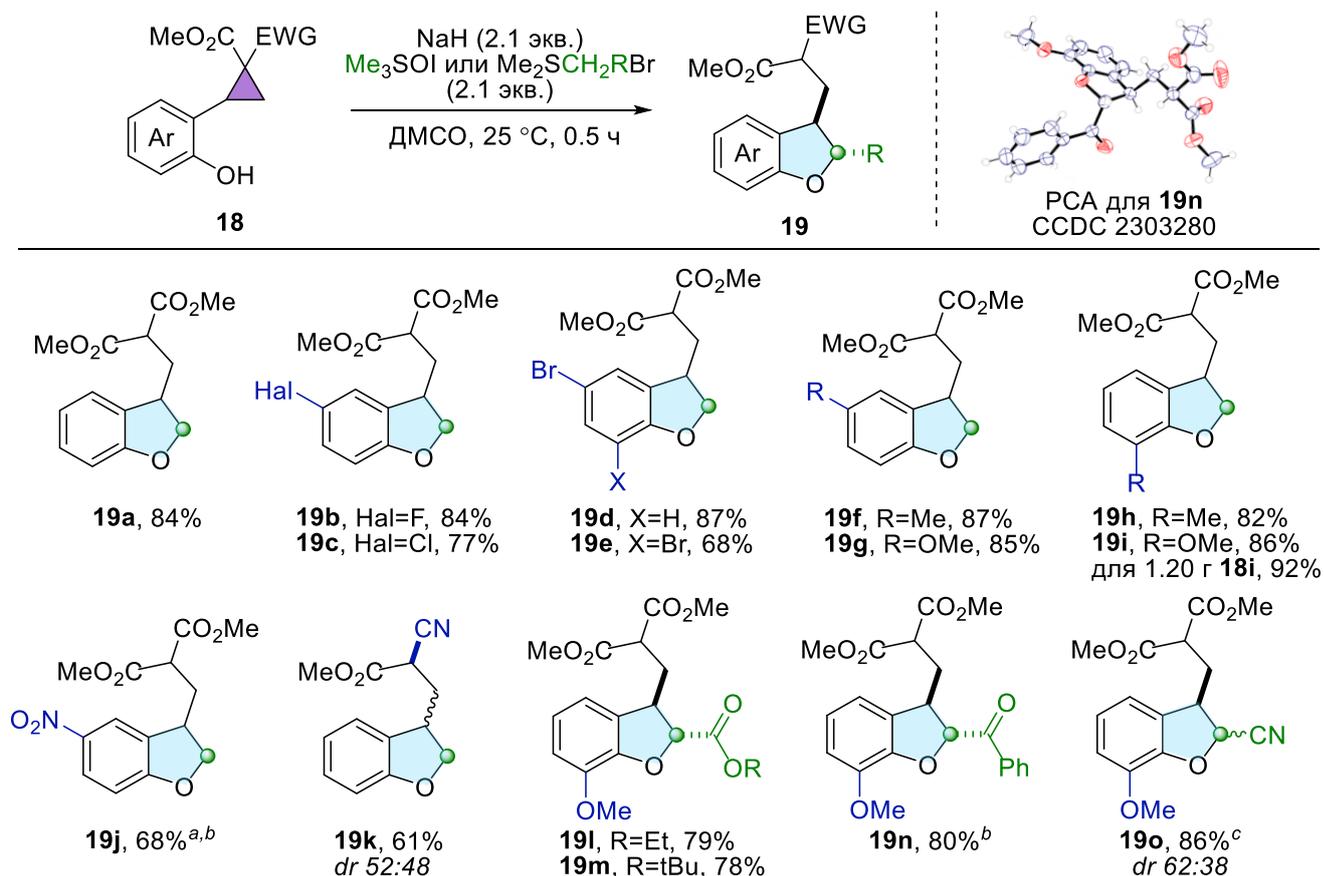
№	$\text{Me}_3\text{SOI}$ , экв	Основание	Растворитель	С, М	Выход <b>23a</b> , % <sup>b</sup>
1	2.1	NaH	DMF	0.2	77
2	2.1	NaH	DMF	0.4	72
3	2.1	NaH	DMF	0.1	84
4 <sup>c</sup>	2.1	NaH	DMF	0.1	37
<b>5</b>	<b>2.1</b>	<b>NaH</b>	<b>DMCO</b>	<b>0.1</b>	<b>96(84)<sup>d</sup></b>
6	2.1	NaH	DMCO	0.2	95
7	1.1	NaH	DMCO	0.1	73
8	1.1	<i>t</i> -BuOK	DMCO	0.1	71

<sup>a</sup> Условия: основание (0.84 ммоль) и  $\text{Me}_3\text{SOI}$  перемешивали в DMF или в DMCO в атмосфере аргона в течение 40 мин при комнатной температуре, затем добавили соединение **22a** (0.4 ммоль), время реакции составило 30 мин. <sup>b</sup> Выходы определены по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в присутствии гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. <sup>c</sup> Использовали обратное добавление илида. <sup>d</sup> В скобках указан препаративный выход.

Определив оптимальные условия, мы приступили к изучению границ применимости найденной реакции (4+1)-аннелирования (Схема 52). Реакция успешно протекала для циклопропанов, содержащих галоген, метил- и метоксигруппы при атомах C(3) и C(5) ароматического заместителя, приводя к продуктам **23b-i** с выходами 68–87%. Введение нитрогруппы в 5-е положение ароматического заместителя циклопропана **22j** существенно уменьшило как скорость, так и выход продукта аннелирования. При проведении реакции с **22j** в присутствии 3.0 экв. илида Кори в течение 3 часов выход целевого 2,3-дигидробензофурана **23j** составил 68%. (4+1)-Аннелирование с участием циклопропана **22k**, содержащего цианогруппу в качестве одного из акцепторных заместителей при атоме C(1) малого цикла, приводило к

получению целевого продукта **23k** с выходом 61% в виде смеси двух диастереомеров в примерно равном соотношении. Отметим, что нам удалось успешно масштабировать исследуемый процесс: из 1.20 г циклопропана **22i** было получено 1.16 г продукта **23i** с выходом 92%.

Общий характер метода синтеза 2,3-дигидробензофуранов из циклопропанов **22** был показан на примере взаимодействия соединения **22i** со стабилизированными илидами сульфония. Использование илидов серы с различными электроноакцепторными заместителями (CO<sub>2</sub>Et, CO<sub>2</sub>tBu, COPh) приводило к образованию 2,3-дигидробензофуранов **23l-n** с выходами 78–80% в виде единственного диастереомера. *Транс*-расположение заместителей было подтверждено данными, полученными в результате анализа NOESY спектров для соединений **23l-n**, и данными PCA для продукта **23n**. В случае использования цианзамещенного илида (Me<sub>2</sub>S=CHCN) с менее объемной цианогруппой дигидробензофуран **23o** был получен с выходом 86% в виде смеси диастереомеров в соотношении 62:38, с преобладанием *транс*-изомера.



**Схема 52.** Синтез дигидробензофуранов. <sup>a</sup> Было использовано 3.0 экв. илида Кори. <sup>b</sup> Время реакции составило 3 ч; <sup>c</sup> 2 ч.

Для демонстрации универсальности разработанного нами нового метода активации ДАЦ **22** мы изучили их взаимодействие с другим типом *C*-нуклеофилов: анионами СН-кислот. При взаимодействии циклопропана **22i** с диметилмалонатом и дибензоилметаном, взятыми в

количестве 2.0 экв., в присутствии 4.0 экв. поташа в течение 0.5 ч были получены продукты раскрытия малого цикла **24a** и **24b** с выходами 81% и 52% соответственно (Схема 53).

Было показано, что данная стратегия также может быть использована для активации ДАЦ, содержащих анилиновый фрагмент. Депротонирование ArNH(EWG) фрагмента также способно инициировать изомеризацию циклопропана в *аза-орто*-хинонметидный интермедиат. С этой целью циклопропан **22i**, содержащий NHTs фрагмент в *орто*-положении донорного ароматического заместителя, был введен в реакцию с диметилмалонатом в присутствии карбоната калия. Для достижения полной конверсии исходного циклопропана **22i** реакционную смесь перемешивали в течение 5 суток в присутствии большого избытка реагентов; выход продукта **24c** составил 63%. Аналогичный синтетический протокол был успешно применен по отношению к соединениям **22m,n**, содержащим -OH и -NHTs фрагменты в *пара*-положении ароматического заместителя. В результате их взаимодействия с диметилмалонатом в присутствии карбоната калия в течение 6 ч были получены продукты **24d** и **24e** с выходами 86% и 87% соответственно.

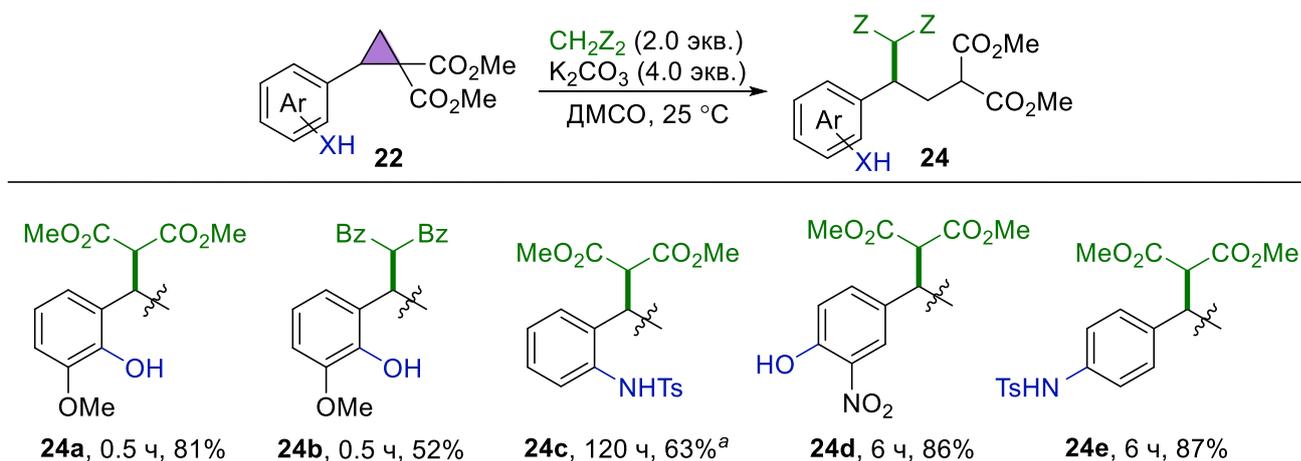
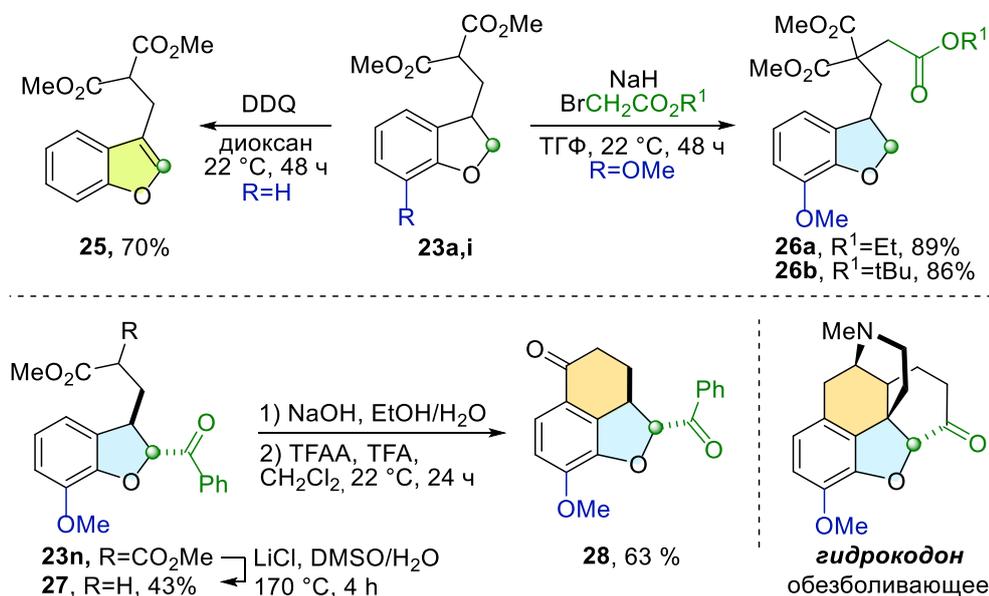


Схема 53. Раскрытие ДАЦ **22** 1,3-дикарбонильными соединениями. <sup>a</sup> Было использовано 5.0 экв  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  и 6.0 экв  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Для демонстрации практической применимости полученных соединений **23**, мы провели серию их постмодификаций (Схема 54). Для субстрата **23a** мы успешно осуществили ароматизацию при действии DDQ, в результате с выходом 70% был получен бензофуран **25**. Однако синтетический потенциал соединений **23**, главным образом, обусловлен наличием в боковой цепи метилмалонатного заместителя. Мы показали возможность использования данного фрагмента для введения новых функциональных групп на примере алкилирования соединения **22i** этил- и *трет*-бутил бромацетатом, и получили продукты **26a,b** с выходами 89% и 86%. Кроме того, на основе постмодификации соединения **23n** был разработан подход к синтезу трициклического соединения **28**, структурный мотив которого присутствует в обезболивающем препарате *гидрокодон*. В условиях реакции Крапчо было проведено

деалкоксикарбонилирование соединения **23n**, а образующийся продукт **27** затем был подвергнут щелочному гидролизу и циклизации в присутствии трифторуксусной кислоты и ее ангидрида. В результате описанной последовательности превращений продукт **28** был получен с выходом 63%.

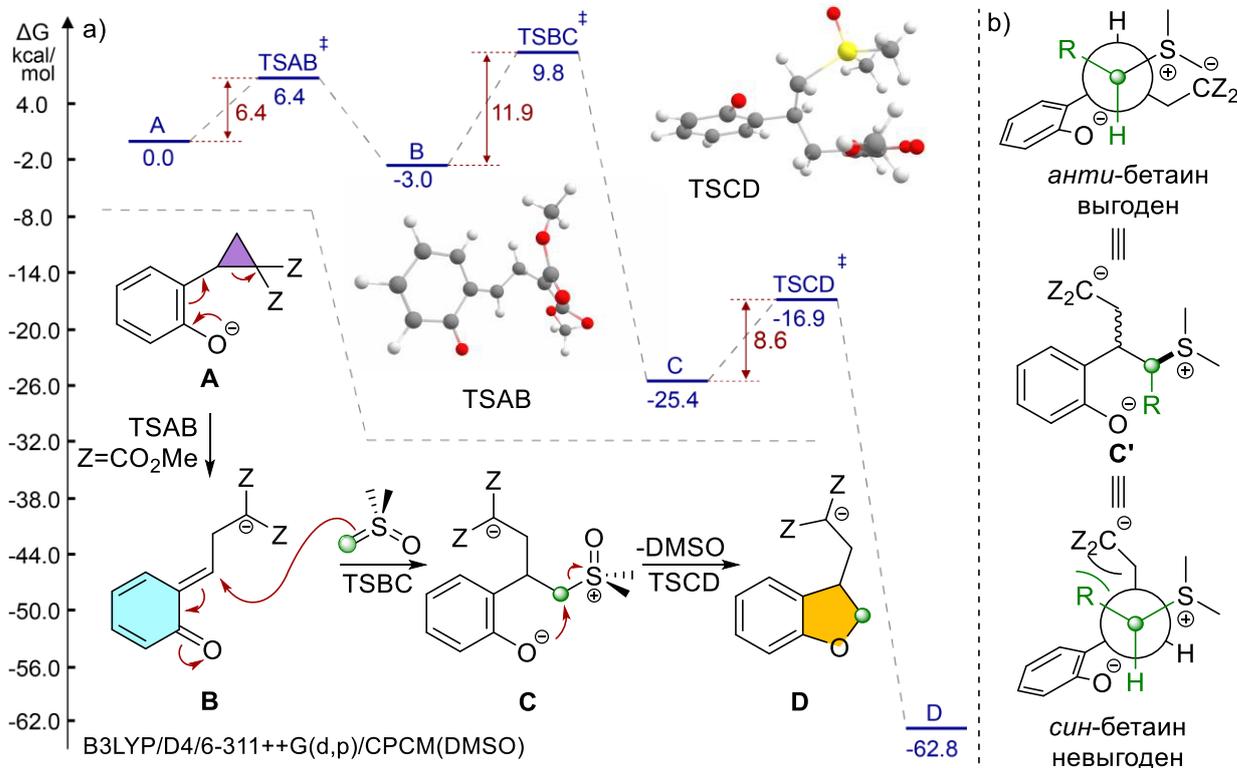


**Схема 54.** Постмодификации 2,3-дигидробензофуранов.

Механизм нового способа активации ДАЦ был изучен на примере взаимодействия аниона **22a** с илидом Кори с помощью программного пакета ORCA 5.0<sup>2</sup> (Схема 55, а). Согласно данным квантово-химических расчетов, изомеризация феноксида **A** (аниона **22a**) в *орто*-хинонметид **B**, несмотря на нарушение ароматичности системы, выгодна как кинетически ( $\Delta G_{AB}^{\ddagger} = 6.4$  ккал/моль), так и термодинамически ( $\Delta G_{AB} = -3.0$  ккал/моль), и эффективно протекает при комнатной температуре. При взаимодействии с илидом Кори интермедиат **B** восстанавливает ароматическую систему, образуя значительно более стабильную сульфоксониевую соль **C**. Последующее внутримолекулярное *5-экзо-тет* нуклеофильное замещение молекулы ДМСО фенолят-анионом приводит к замыканию пятичленного цикла с образованием интермедиата **D**, подкислением которого получают целевой 2,3-дигидробензофуран **23a**. (4+1)-Аннелирование циклопропанов **22** со стабилизированными илидами сульфония протекает аналогичным образом. Однако, в этом случае интермедиат **C'** образуется в виде смеси *син*- и *анти*-цвиттер-ионов. (Схема 55, b). В конформации, необходимой для замыкания 5-членного цикла, в цвиттер-ионе *анти*-**C'** объемные заместители удалены друг от друга, а в цвиттер-ионе *син*-**C'**, напротив, сближены и испытывают значительное стерическое отталкивание. Таким образом, переходное состояние *5-экзо-тет* циклизации для интермедиата *анти*-**C'** имеет более низкую энергию, вследствие чего в реакционной смеси преобладает *транс*-продукт **23**. В свою очередь,

<sup>2</sup> Расчеты выполнены асп. В. К. Chabuka, проф. И.В. Алабугиным, Florida State University, методом B3LYP/D4/6-311++G(d,p)/CPCM(DMSO).

обратимость присоединения стабилизированных илидов сульфония [155] обеспечивает смещение равновесия (4+1)-аннелирования в сторону образования исключительно *транс*-2,3-дигидробензофуранов **23**.



**Схема 55.** а) Предполагаемый механизм образования 2,3-дигидробензофуранов. б) Объяснение диастереоселективности при аннелировании со стабилизированными илидами сульфония.

Таким образом, в данной работе разработан новый метод активации ДАЦ, основанный на изомеризации в основных условиях (2-гидроксиарил)- и (2-тозиламиноарил)замещенных ДАЦ в *орто*-хинонметидный интермедиат. Эта инновационная стратегия была применена для нуклеофильного раскрытия малого цикла 1,3-дикарбонильными соединениями, а также для (4+1)-аннелирования с илидами серы с получением 2,3-дигидробензофуранов. Квантово-химическим моделированием было подтверждено, что спонтанная изомеризация аниона ДАЦ в *орто*-хинонметид играет решающую роль в активации малого цикла.

### 3.5. Реакция двойного метиленового переноса к активированным алкенам: синтез бензилциклопропанов и их аналогов

Для дальнейшего развития методов активации трехчленных циклов за счет модификации донорного ароматического заместителя мы планировали изучить (4-силоксиарил)замещенные циклопропаны. Удаление силильной защиты должно приводить к генерации фенокси-аниона и активации циклопропана к раскрытию за счет изомеризации в *пара*-хинонметид. Для синтеза одного из таких соединений **22a'** арилиденмалонат **29a'** был введен в реакцию Кори-

Чайковского с метилидом диметилсульфоксония. К нашему удивлению, мы не обнаружили даже следовых количеств **22a'**, а единственным продуктом реакции являлся бензилциклопропан **30a** (Схема 56).

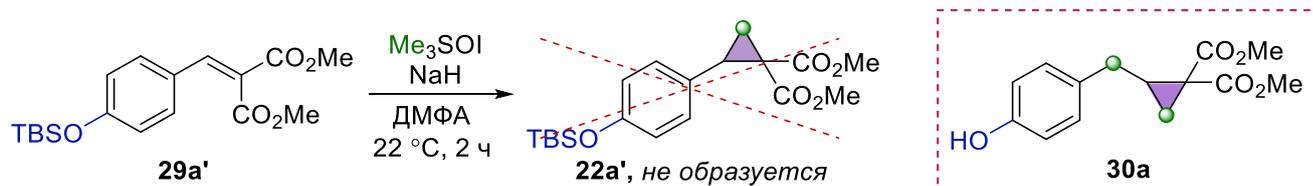
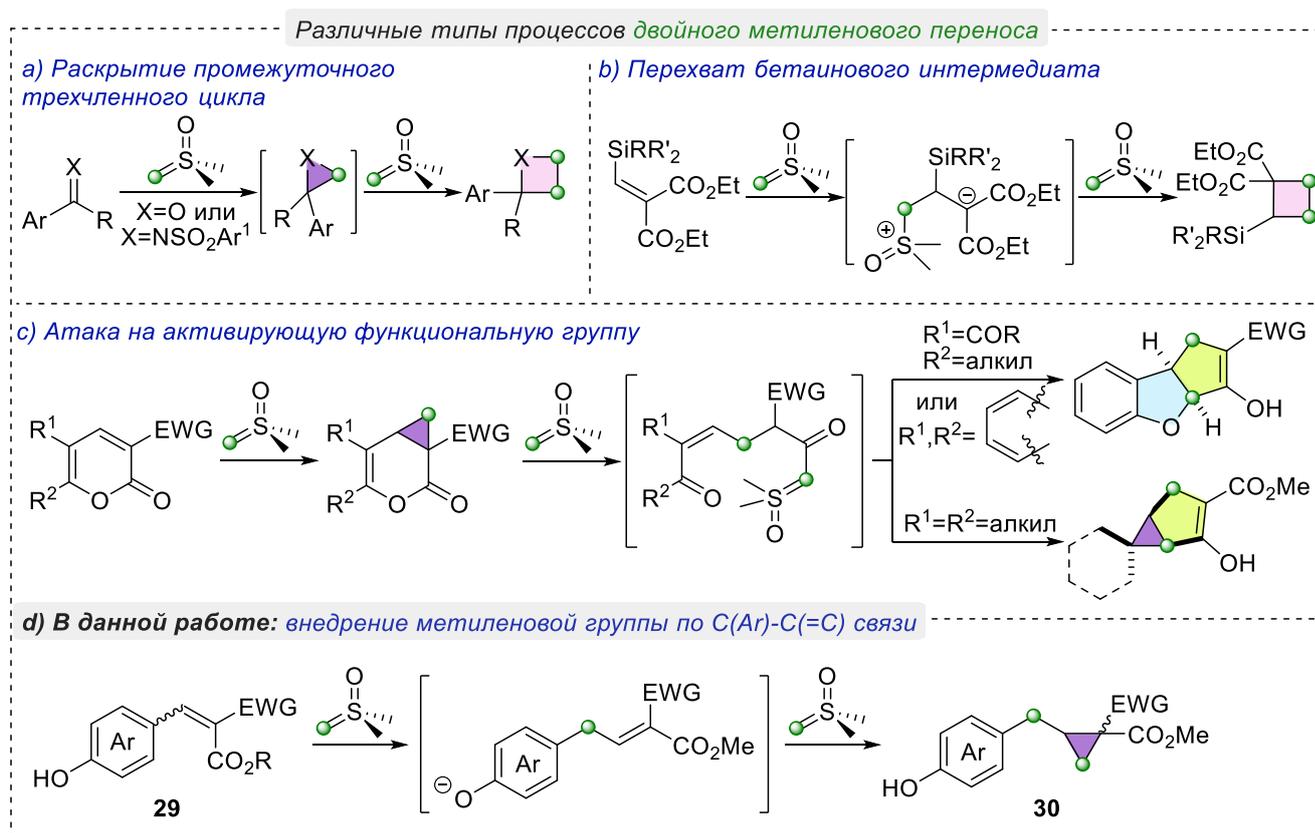


Схема 56. Первый пример процесса двойного метиленового переноса.

Реакция Кори-Чайковского [156-158] занимает важное место в химии малых циклов, так как открывает удобный, надежный и хорошо масштабируемый подход к синтезу циклопропанов, оксиранов и азиридинов. За свою более чем шестидесятилетнюю историю реакция Кори-Чайковского нашла множество применений как в лабораторной практике, так и в промышленных процессах [159-161] синтеза различных классов органических соединений. Развитие модификаций реакции Кори-Чайковского происходит в основном за счет поиска субстратов, в которых предорганизация функциональных групп обуславливает возможность альтернативных или вторичных процессов. Данный подход может быть использован для (4+1)-аннелирования карбонильных соединений различного строения с илидами серы с получением дигидрофуранов [162], бензофуранов [163], 1,2-диазолов [164], лактамов [165] и иных гетероциклических систем [164, 166]. Взаимодействие илида Кори с  $\alpha,\beta$ -непредельными карбонильными соединениями в ряде случаев может быть использовано для синтеза аннелированных или спиросочлененных с трехчленным циклом структур [167-169]. Недавно в нашей группе на основе реакций активированных алкенов с илидами Кори были разработаны методы синтеза замещенных фуранов [170], дигидрофуранов [171] и дигидробензофуранов [65].

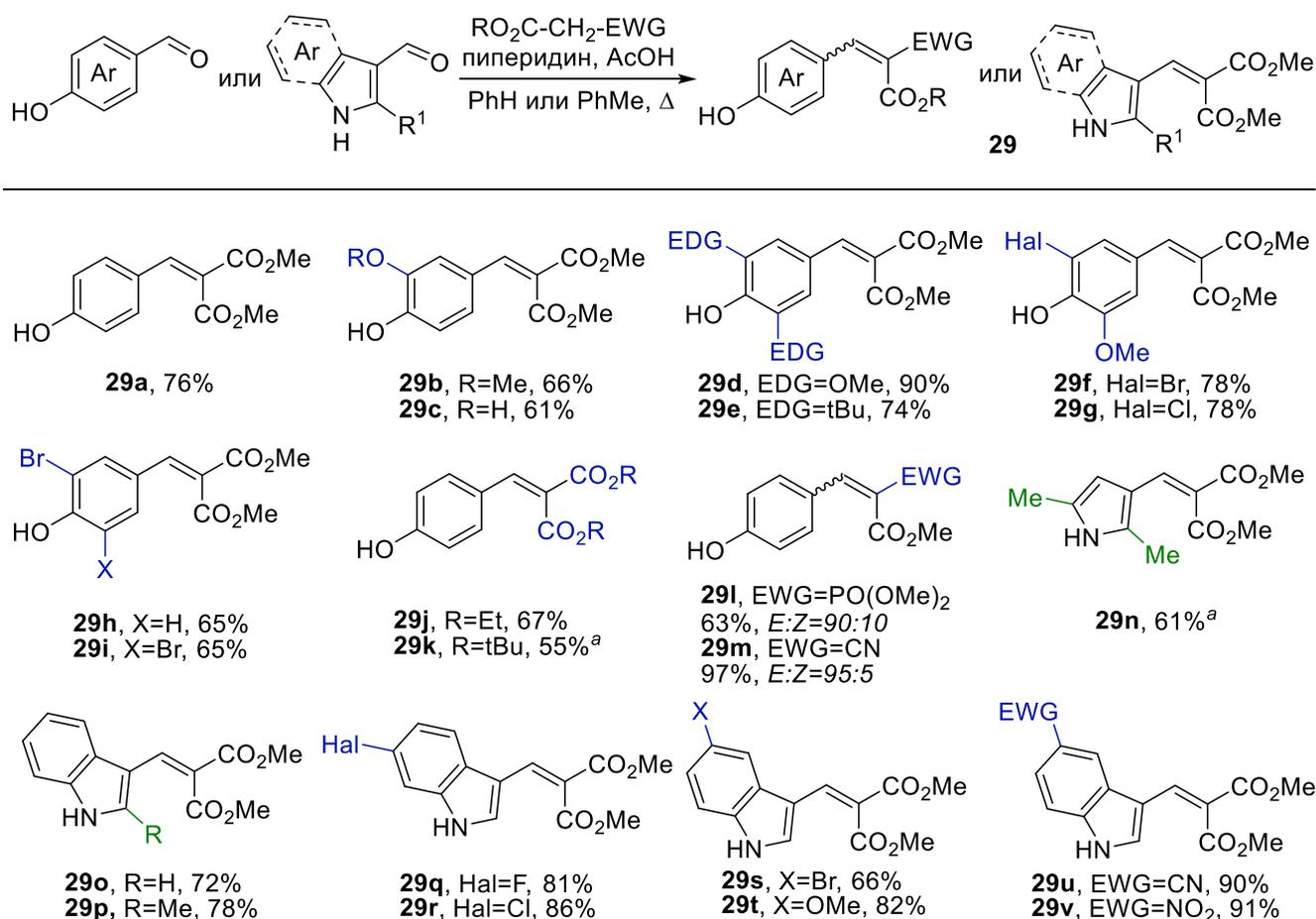
В ряде случаев взаимодействие субстрата с илидом Кори сопровождается внедрением двух метиленовых групп в структуру конечного соединения. Синтез оксетанов [172-174] из соответствующих кетонов и азетицинов из *N*-сульфонилзамещенных иминов [175] может быть реализован атакой илида Кори на трехчленный интермедиат (Схема 57, а). Исходя из 2-силилзамещенных метилиденмалонатов [176], можно реализовать синтез циклобутанов. Однако в данном случае четырехчленный цикл формируется за счет атаки илида Кори на бетаиновый интермедиат (Схема 57, б). В свою очередь, если субстратом для атаки служит  $\alpha,\beta$ -непредельное карбонильное соединение с активирующей функциональной группой, первый эквивалент илида реагирует с C=C связью, в то время как второй эквивалент атакует активирующую функциональную группу [177-180]. Этот подход приводит к формированию сложных аннелированных и спиросочлененных структур (Схема 57, с). В данной работе взаимодействием 4-гидроксиарилзамещенных алкенов **29** с двумя эквивалентами метилида

диметилсульфоксония были получены соединения типа **30**. Превращение сопровождалось внедрением метиленовой группы по C(Ar)–C(C=) связи с формированием двух новых C–C связей и малого цикла одновременно. Данный продукт является результатом ранее неизвестного процесса двойного метиленового переноса и открывает новую грань реакционной способности илида Кори. Полученные 4-гидроксibenзилзамещенные циклопропаны **30** представляют собой новый неизученный подтип ДАЦ, перспективный для построения карбо- и гетероциклических систем.



**Схема 57.** Различные типы процессов двойного метиленового переноса.

На начальном этапе исследования из коммерчески доступных 4-гидроксibenзальдегидов или индол-3-карбальдегидов и различных метиленовых компонент (диметил-, диэтил- или ди-*трет*-бутилмалоната, триэтилфосфоацетата, этилцианоацетата) по реакции Кневенегеля были получены алкены **29** с выходами 61–91% (**Схема 58**).



**Схема 58.** Получение активированных алкенов **29**. <sup>a</sup> Реакция проходила в присутствии 2.0 экв  $\text{TiCl}_4$  и 4.0 экв пиридина в 0.2 М растворе ТГФ.

Мы выбрали алкен **29a** в качестве модельного субстрата и изучили его поведение в условиях, типичных для реакции Кори-Чайковского. Ирид Кори генерировали взаимодействием триметилсульфоний иодида с  $\text{NaNH}$  в качестве основания, а реакцию проводили при комнатной температуре в 0.15 М растворе ДМФА. В результате бензилциклопропан **30a** был получен с выходом 43%, в качестве побочного продукта образовывался - сульфоксид **31** с выходом 12% (Таблица 5, строка 1). Далее мы изучили влияние природы растворителя на исследуемый процесс и обнаружили, что наибольший выход бензилциклопропана **30a**, равный 66%, достигается в ДМСО (Таблица 5, строки 2–5). При увеличении концентрации раствора алкена в ДМСО выход целевого продукта **30a** уменьшился до 42%, а выход побочного сульфоксида **31** увеличился до 22% (Таблица 5, строка 6). В то же время разбавление реакционной смеси до концентрации 0.07 М незначительно повлияло на выход **30a** (Таблица 5, строки 2, 7). Увеличение времени реакции с 2 ч до 6 ч не привело к изменению выхода, однако после перемешивания в течение 1 ч выход продукта **30a** снизился. Нами было замечено, что значительная часть реакционной массы теряется при гашении водой и обработке реакционной

смеси. Мы предположили, что потери связаны с образованием водорастворимых интермедиатов при неполной конверсии (**Таблица 5**, строки 8,9).

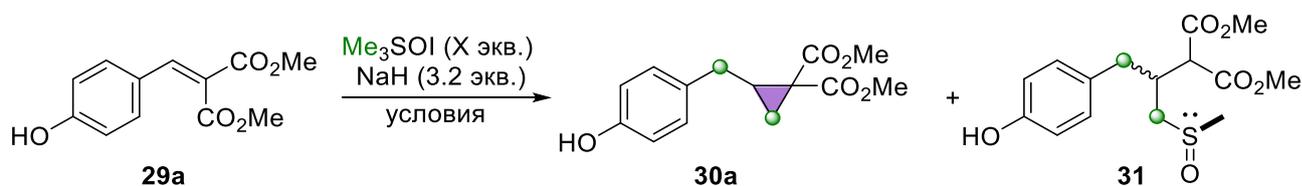
Затем мы изучили влияние на процесс двойного метиленового переноса различных температурных режимов. После перемешивания при температуре 5 °С в течение 2 часов весь исходный алкен **30a** был израсходован, но после водной обработки реакционной смеси мы наблюдали значительную потерю массы и низкий выход целевого продукта (**Таблица 5**, строка 10). При проведении реакции сначала при 5 °С, а затем при комнатной температуре в течение 2 ч выход циклопропана **30a** составил только 36%, в то время как выход сульфоксида **31** увеличился до 25% (**Таблица 5**, строка 11). В то же время, увеличение температуры реакции до 40 °С в течение 1 ч привело к значительному увеличению выхода бензилциклопропана **30a** (78%) (**Таблица 5**, строка 12).

Из полученных данных мы сделали вывод, что наличие избытка илида Кори снижает выход целевого циклопропана **30a** за счет образования водорастворимых побочных продуктов и увеличения выхода сульфоксида **31**. Чтобы избежать локального избытка илида Кори, мы решили проводить реакцию: 1) в условиях обратного порядка добавления раствора илида к предварительно сгенерированному аниону алкена; 2) при повышенной температуре для увеличения скорости реакции.

Кроме этого, мы предположили, что сульфоксид **31** может образовываться из-за депротонирования илидом Кори промежуточных интермедиатов (см. обсуждение ниже **Схема 62**, b). Введение заведомого избытка триметилсульфоксоний иодида в качестве сопряженной илиду кислоты, по нашему мнению, должно было подавить этот процесс. С целью проверки этого предположения к аниону алкена **29a** при 40 °С был добавлен раствор илида (2.2 экв.) и  $\text{Me}_3\text{SOI}$  (1 экв.), реакцию вели при этой температуре в течение 1 ч. В результате, хотя выход бензилциклопропана **30a** не изменился, выход побочного сульфоксида **31** уменьшился с 9% до 5% (**Таблица 5**, строка 13). Дальнейшее повышение температуры реакции до 50 °С и до 55 °С позволило увеличить выход **30a** до 87% и 84%, соответственно, при этом образование побочного сульфоксида **31** было практически подавлено (**Таблица 5**, строки 14,15). Далее мы показали, что уменьшение концентрации алкена и использование практически эквимольного количества илида Кори (2.05 экв.) позволяет получить целевой бензилциклопропан **30a** с выходом 90% в течение 15 мин (**Таблица 5**, строка 16).

Таким образом, наибольший выход достигается при добавлении 2.05 экв. илида Кори и 1.05 экв.  $\text{Me}_3\text{SOI}$  в 0.6 М растворе ДМСО к аниону алкена **29a**, полученному депротонированием с помощью 1.0 экв.  $\text{NaNH}$ , в 0.15 М растворе ДМСО, при 55 °С в течение 15 мин. В описанных условиях препаративный выход бензилциклопропана **30a** составил 83%.

**Таблица 5.** Оптимизация условий получения бензилциклопропана **29a** из алкена **28a<sup>a</sup>**



№	X, экв.	Растворитель	С, М	Т, °С	t, ч	Выход, % <sup>b</sup>	
						30a	31
1	2.2	ДМФА	0.15	25	2	43	12
2	2.2	ДМСО	0.15	25	2	66	7
3 <sup>c</sup>	2.2	<i>N,N'</i> -диметил пропиленмочевина	0.15	25	2	37	-
4 <sup>c</sup>	2.2	<i>N</i> -метилпирролидон	0.15	25	2	25	-
5 <sup>d</sup>	2.2	ДМСО:ТГФ=1:2	0.15	25	2	39	26
6	2.2	ДМСО	0.3	25	1	46	22
7	2.2	ДМСО	0.07	25	4	62	9
8	2.2	ДМСО	0.15	25	1	55	15
9	2.2	ДМСО	0.15	25	6	65	12
10 <sup>d</sup>	2.2	ДМСО:ТГФ=1:2	0.15	5	2	11	13
11 <sup>d</sup>	2.2	ДМСО:ТГФ=1:2	0.15	0→25	4	36	25
12	2.2	ДМСО	0.15	40	1	78	9
13 <sup>e</sup>	3.2	ДМСО	0.15	40	1	78	5
14 <sup>e</sup>	3.2	ДМСО	0.15	50	0.5	87	5
15 <sup>e</sup>	3.2	ДМСО	0.15	55	0.5	84	2
<b>16<sup>e,f</sup></b>	<b>3.1</b>	<b>ДМСО</b>	<b>0.1</b>	<b>55</b>	<b>0.25</b>	<b>90(83<sup>g</sup>)</b>	<b>2</b>

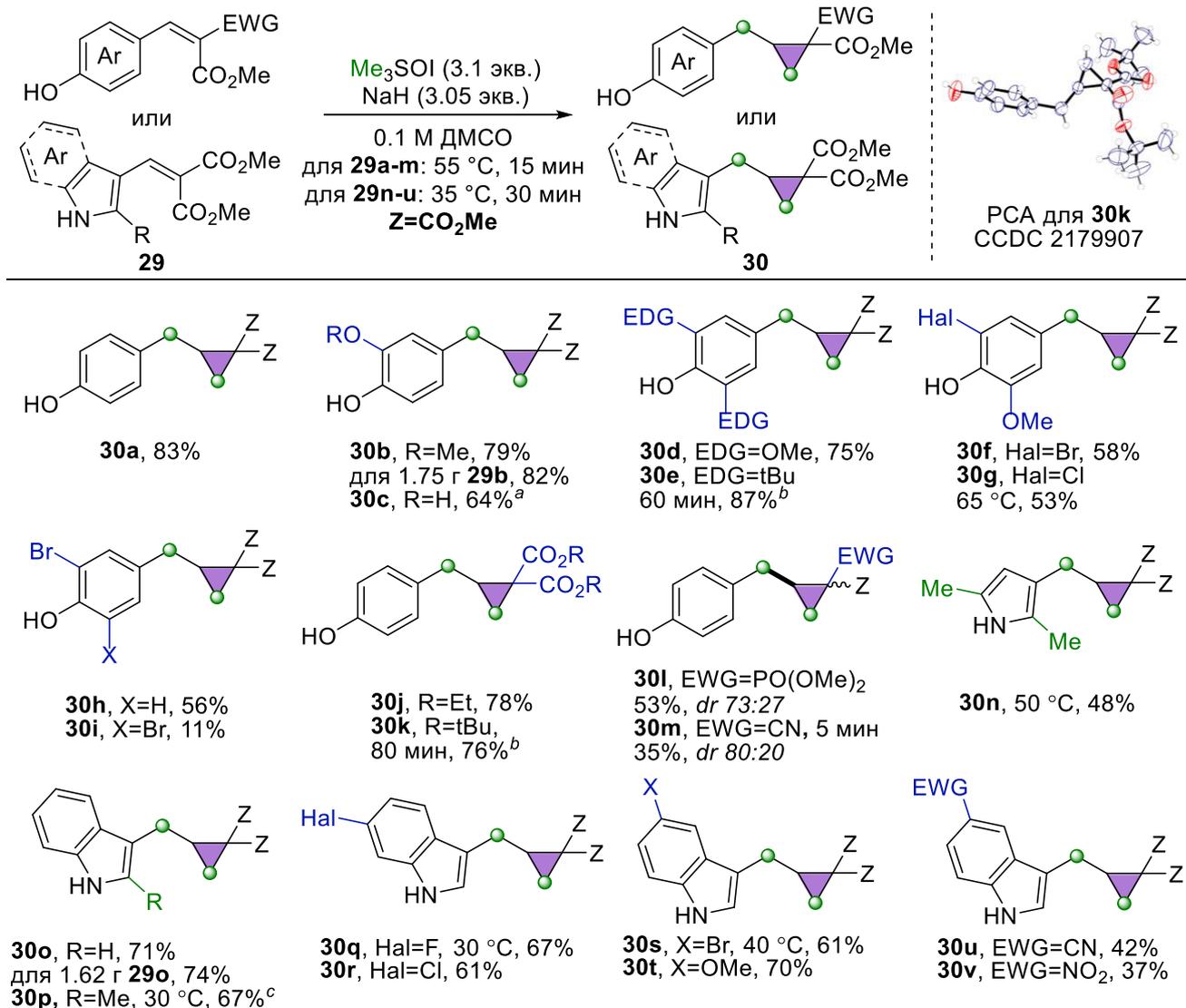
<sup>a</sup> Условия:  $\text{Me}_3\text{SOI}$  (X экв.) и  $\text{NaH}$  (3.2 экв.) перемешивали в указанном растворителе в течение 15-40 мин, затем добавили **29a** (1.0 экв.); указана внутренняя температура. <sup>b</sup> Выходы определены по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в присутствии гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. <sup>c</sup> Илид генерировали в течение 2.5 ч. <sup>d</sup> Раствор илида (2.2 экв.) в ДМСО добавляли к раствору аниона **29a** (1.0 экв.) в ТГФ, полученного депротонированием с помощью  $\text{NaH}$  (1.0 экв.), указана итоговая концентрация раствора. <sup>e</sup> Раствор илида (2.2 экв.), полученный из  $\text{Me}_3\text{SOI}$  (3.2 экв.) и  $\text{NaH}$  (2.2 экв.) в ДМСО добавили к раствору аниона **29a** (1.0 экв.) в ДМСО, полученному депротонированием с помощью  $\text{NaH}$  (1.0 экв.), указана итоговая концентрация. <sup>f</sup> Использовано  $\text{Me}_3\text{SOI}$  (3.1 экв.) и  $\text{NaH}$  (2.05 экв.) 0.6 М растворе ДМСО. <sup>g</sup> В скобках указан препаративный выход.

Определив оптимальные условия, мы приступили к изучению границ применимости найденного процесса двойного метиленового переноса (Схема 59). Реакция успешно протекала с участием алкенов, содержащих донорные группы в ароматическом заместителе, приводя к продуктам **30b-e** с выходами 64–87%. Отметим, что в субстрате **29e** *трет*-бутильные заместители при атомах С(3) и С(5) ароматического цикла создают существенную стерическую нагрузку, поэтому для достижения оптимального выхода количество использованного илида Кори было увеличено до 2.5 экв., а время реакции - до 60 минут. Для алкенов **29f-h**, содержащих атомы хлора или брома в ароматическом заместителе, выходы бензилциклопропанов **30f-h** были средними, а 3,5-дибромпроизводное **30i** было получено с выходом только 11%.

Далее мы изучили влияние на исследуемый процесс природы акцепторного заместителя при двойной связи в алкенах **29j-m**. С этой целью мы ввели в превращение диэтиловый и *трет*-бутиловый эфиры арилиденмалонатов **29j,k** и получили бензилциклопропаны **30j,k** с выходами 78% и 76% соответственно. Ввиду стерических затруднений, создаваемых *трет*-бутильными группами, скорость реакции была снижена, поэтому для получения соединения **30k** было использовано 2.5 экв илида Кори, а время реакции было увеличено до 80 минут. Замена одной из сложноэфирных групп на фосфорильную привела к снижению выхода бензилциклопропана **30l** до 53%, а введение в структуру алкена цианогруппы резко уменьшило выход целевого соединения **30m** до 35%. Структура соединения **30k** была однозначно доказана данными РСА.

Важным шагом в этом исследовании стало расширение границ применимости найденной методологии на 3-пирролил- и 3-индолилзамещенные арилиденмалонаты **29n-v**. Мы обнаружили, что в этом случае для успешного превращения алкенов в циклопропаны требовалась более низкая температура проведения реакции. Так, бензилциклопропан **30n**, содержащий в качестве ароматического заместителя 2,5-диметил-3-пирролилный фрагмент, был получен при 50 °С с выходом 48%, а 3-индолилзамещенное производное **30o** было получено при 35 °С с выходом 71%. Для субстратов **29q-t**, содержащих атомы галогенов или метоксигруппу в положениях 5 и 6 индольного цикла, реакция успешно протекала при 30–40 °С, а соответствующие бензилциклопропаны **30q-t** были получены с выходами 61–70%. В то же время введение электроакцепторных циано- и нитрогрупп в 5-е положение индольного фрагмента снизило выход целевых соединений **30u** и **30v** до 42% и 37%, соответственно, при этом в качестве побочных продуктов были выделены димеры **32a,b** (Схема 61, b). Для соединения **29p**, содержащего 2-метил-3-индольный заместитель, мы наблюдали снижение скорости реакции, поэтому для достижения полной конверсии было использовано 3.3 экв. илида Кори. В результате нами была получена смесь целевого соединения **30p** и продукта его

гидролиза по одной из карбоксильных групп. Для увеличения выхода целевого продукта реакционную смесь обработали метилиодидом в присутствии поташа в ДМФА и получили бензилциклопропан **30p** с выходом 67%. Отметим, что разработанный нами процесс протекает в мягких условиях с использованием коммерчески доступных реагентов и масштабируется вплоть до граммовых количеств: из 1.75 г **29b** было получено 1.59 г **30b** с выходом 82%, а из 1.62 г **29o** было получено 1.33 г **30o** с выходом 74%.



**Схема 59.** Синтез бензилциклопропанов. <sup>a</sup> Было использовано: 4.05 экв NaH; <sup>b</sup> 3.5 экв Me<sub>3</sub>SOI и 3.5 экв NaH. <sup>c</sup> Было использовано 4.0 экв Me<sub>3</sub>SOI и 4.3 экв NaH. Выход после метилирования CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ДМФА, 25 °С, 16 ч.

В то же время для ряда субстратов мы наблюдали образование обычных продуктов реакции Кори-Чайковского – циклопропанов **22** (Схема 60), а не их гомологов. Например, из алкена **29w**, содержащего 3-NO<sub>2</sub> группу в ароматическом заместителе, при –20 °С был получен арилциклопропан **22m** с выходом 65%, в то время как реакция с илдом Кори при комнатной температуре приводила лишь к полимерным продуктам. В тех же условиях арилциклопропан

**22n**, содержащий в *para*-положении NHTs фрагмент, был получен с выходом 74%. К сожалению, нам не удалось добиться успеха даже при проведении реакций при пониженной температуре в превращениях производных индол-5-карбальдегида **29y**, а также алкенов **29z** и **29aa**, содержащих в качестве активирующей группы в *para*-положении арила СН-кислотные -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> и -CH<sub>2</sub>PO(OMe)<sub>2</sub> фрагменты. Нам удалось зафиксировать лишь следовые количества циклопропанов **22o-q**.

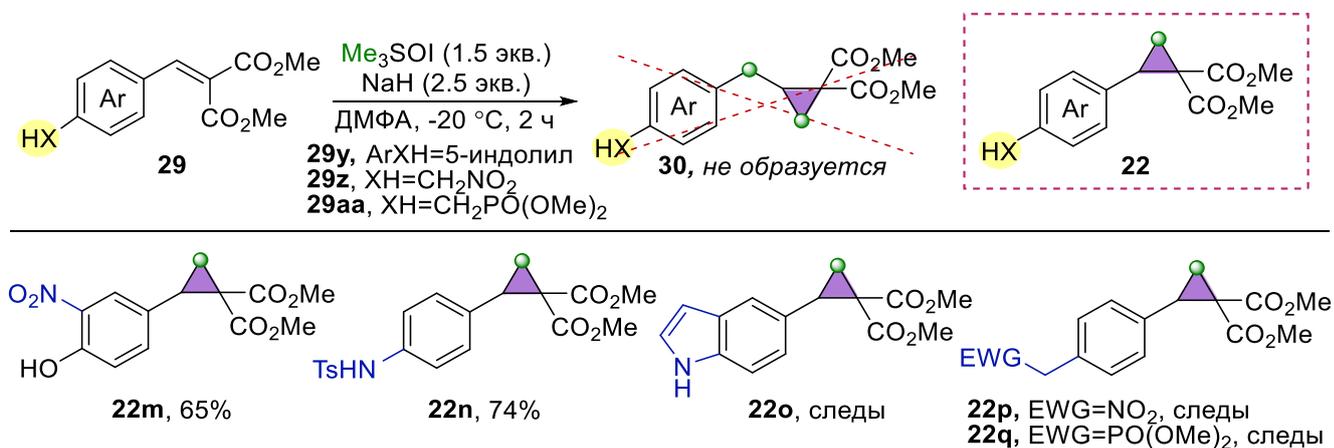


Схема 60. Ограничения процесса двойного метиленового переноса.

### 3.5.1. Изучение механизма образования продуктов двойного метиленового переноса

Для выяснения механизма изучаемого процесса мы провели серию контрольных экспериментов (Схема 61).

- В первом опыте мы ввели соединение **29a** в реакцию с perdeuterированным метилидом диметилсульфоксония при комнатной температуре. В результате с выходом 62% было получено соединение **30a-d<sub>4</sub>**, в структуру которого входили две CD<sub>2</sub>-группы без какого-либо изотопного перераспределения.
- Затем мы пытались зафиксировать полупродукты или остановить реакцию на стадии однократного метиленового переноса, используя в реакции с алкеном **29a** только 1.0 экв. илида Кори. Однако в качестве единственного продукта нами был получен бензилциклопропан **30a** с выходом 43%, а исходный алкен **29a** был выделен с выходом 48%.
- С целью проверки решающего значения на ход реакции присутствия гидроксильной группы в *para*-положении субстрата мы изучили поведение алкена **29ab**, содержащего гидроксильную группу в *meta*-положении ароматического заместителя. В результате в качестве единственного продукта нами был получен арилциклопропан **22r** с выходом 89%.
- Кроме того, образование в некоторых опытах побочных продуктов типа **31** и **32a,b** также помогло нам пролить свет на механистические аспекты изучаемого процесса.

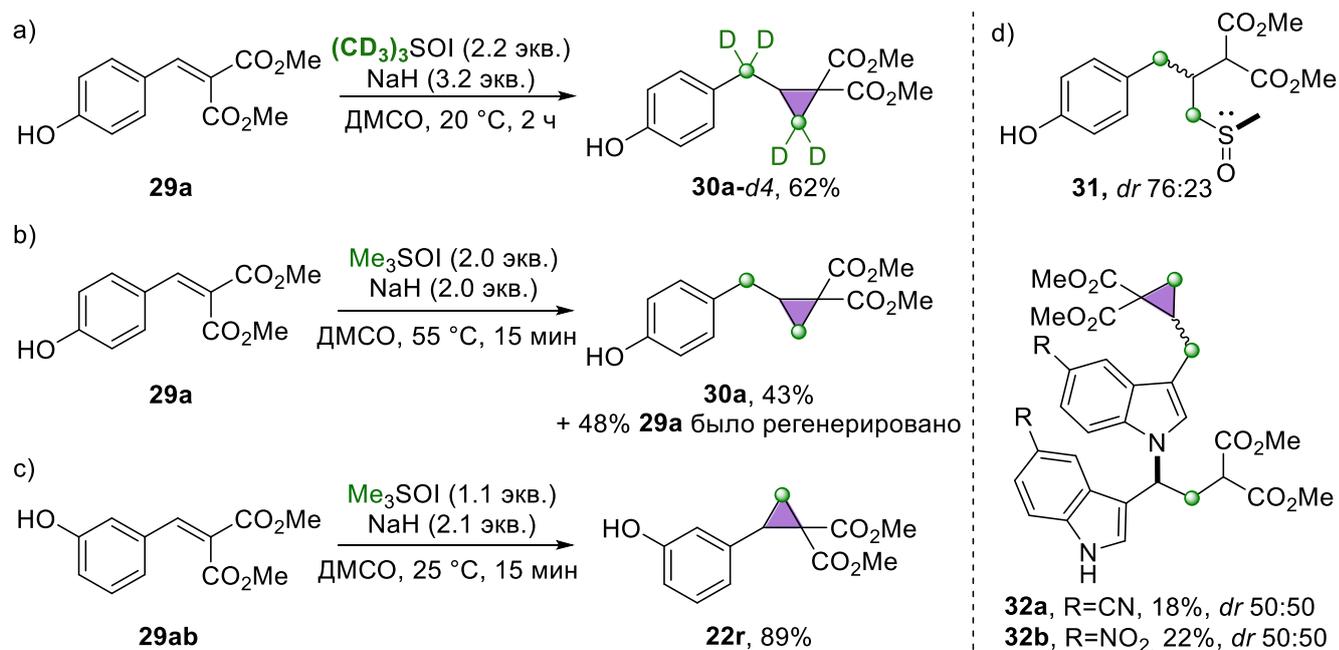
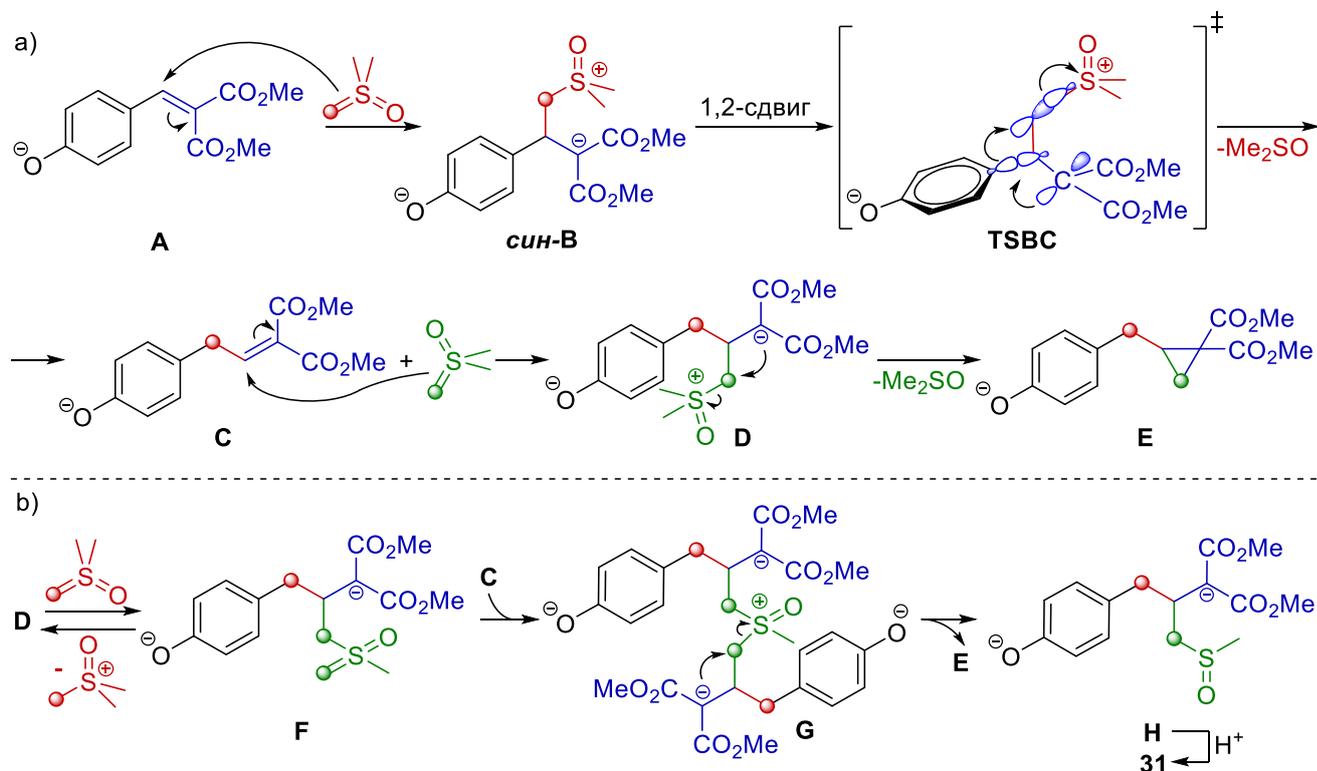


Схема 61. а) Контрольные эксперименты. б) Выделенные побочные продукты.

На основании полученных данных мы предположили следующий механизм (Схема 62, а). Атака ильда Кори на анион **A** (депротонированный алкен **29a**) приводит к образованию цвиттер-иона **B**, который далее претерпевает 1,2-сдвиг ароматического заместителя с одновременным отщеплением молекулы ДМСО. Полученный 2-арилэтилиденмалонат **C** атакуется второй молекулой ильда Кори, что формирует цвиттер-ион **D**. Последующее замыкание трехчленного цикла завершает процесс и приводит к образованию интермедиата **E**, являющегося анионом бензилциклопропана **30a**. Мы полагаем, что в переходном состоянии **TSBC** реализуется согласованное взаимодействие копланарных р-орбитали енолят-аниона, связывающей  $\sigma(\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3))$ -орбитали ароматического кольца и разрыхляющей  $\sigma^*(\text{C--S})$ -орбитали фрагмента ильда. В свою очередь, частичный перенос через пространство электронной плотности от атома кислорода феноксида на  $\sigma^*(\text{C--S})$ -орбиталь оказывает дополнительное содействие при разрыве связи C–S. Синергическое действие упомянутых факторов позволяет снизить энергию переходного состояния **TSBC** и эффективно реализовать 1,2-сдвиг.

Образование побочного сульфоксида **31** объясняется взаимодействием интермедиата **D** с молекулой ильда Кори (Схема 62, б). Поскольку интермедиат **D** представляет собой соль сульфоксония, он способен равновесно депротонироваться под действием ильда Кори, формируя новый ирид **F**. В свою очередь, молекула **F** также способна атаковать интермедиат **C** с образованием бетаина **G**. Последующее замыкание трехчленного цикла приводит к образованию интермедиата **E**, а интермедиат **H** (анион **31**) в данном случае выступает в качестве уходящей группой. Мы полагаем, что при повышенной температуре интермедиат **D**

претерпевает замыкание трехчленного цикла быстрее, чем депротонируется илдом Кори. Этим объясняется практически полное отсутствие побочного продукта **31** при проведении реакции при 55 °С.



**Схема 62.** а) Предполагаемый механизм образования бензилциклопропанов. б) Предполагаемый механизм образования сульфоксида **31**.

Снижение выхода бензилциклопропанов **30f-i** в случае использования галогензамещенных алкенов **29f-i** и образование арилциклопропанов **22m,n** может быть объяснено конкуренцией процессов 1,2-сдвига и замыкания трехчленного цикла в интермедиате **B** (Схема 63). При введении в ароматическое кольцо атомов галогенов, нитрогруппы или же замене фенолята на TsN<sup>-</sup> фрагмент энергия связывающей  $\sigma(\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3))$ -орбитали ароматического кольца снижается, что уменьшает скорость стадии 1,2-сдвига. Это позволяет интермедиату **B** принять *анти*-конформацию, что облегчает замыкание трехчленного цикла с образованием интермедиата **I**. Если в реакцию были введены алкены **29w,x**, данный анион стабилен при пониженной температуре, а соответствующие арилциклопропаны **22m,n** могут быть выделены после подкисления реакционной смеси. В остальных случаях интермедиат **I** претерпевает внутримолекулярное раскрытие малого цикла с образованием *пара*-хинонметида **J**. Ввиду крайне высокой реакционной способности *пара*-хиноидной формы интермедиат **J** вступает в хаотичные превращения и дает лишь полимерные продукты. При реализации аналогичного процесса для 5-циано- и 5-нитрозамещенных алкенов **29u,v** *аза*-хиноидная форма частично перехватывается анионом целевого циклопропана с получением побочных продуктов **32a,b**.

Также отметим, что формально интермедиат **J** способен претерпевать сдвиг гидрид-иона с образованием интермедиата **C'**, формально являющегося региоизомером **C** (Схема 63). Однако, в этом случае продукт **30a-d4'**, получающийся взаимодействием алкена **29a** с пердеийтерированным илидом Кори, имел бы атом дейтерия в бензильном положении. Поскольку в данном опыте в качестве единственного продукта был выделен бензилциклопропан **30a-d4**, то, по-видимому, сдвиг гидрид-иона не реализуется.

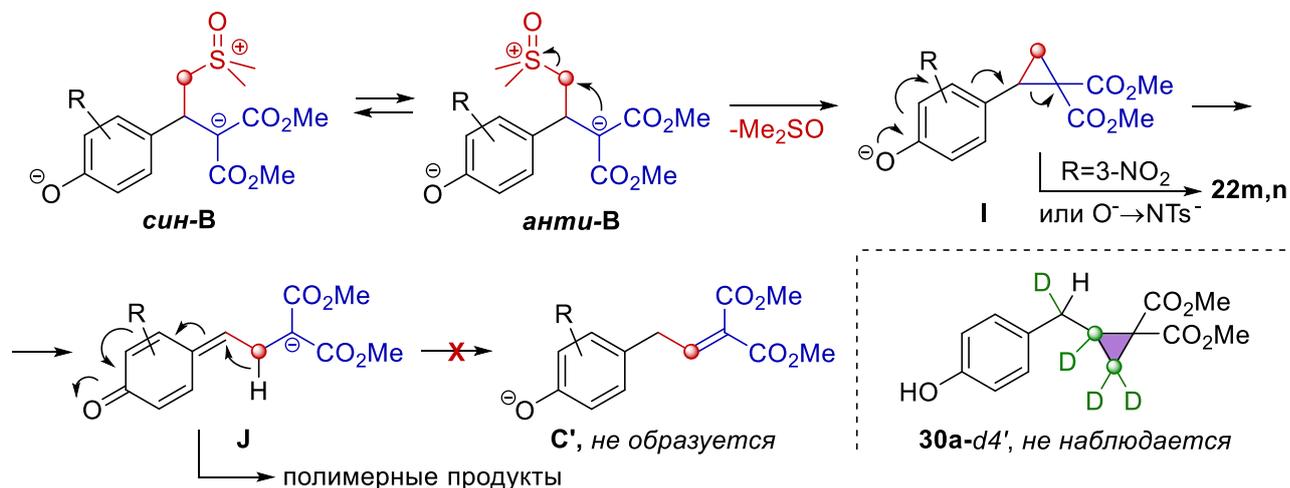
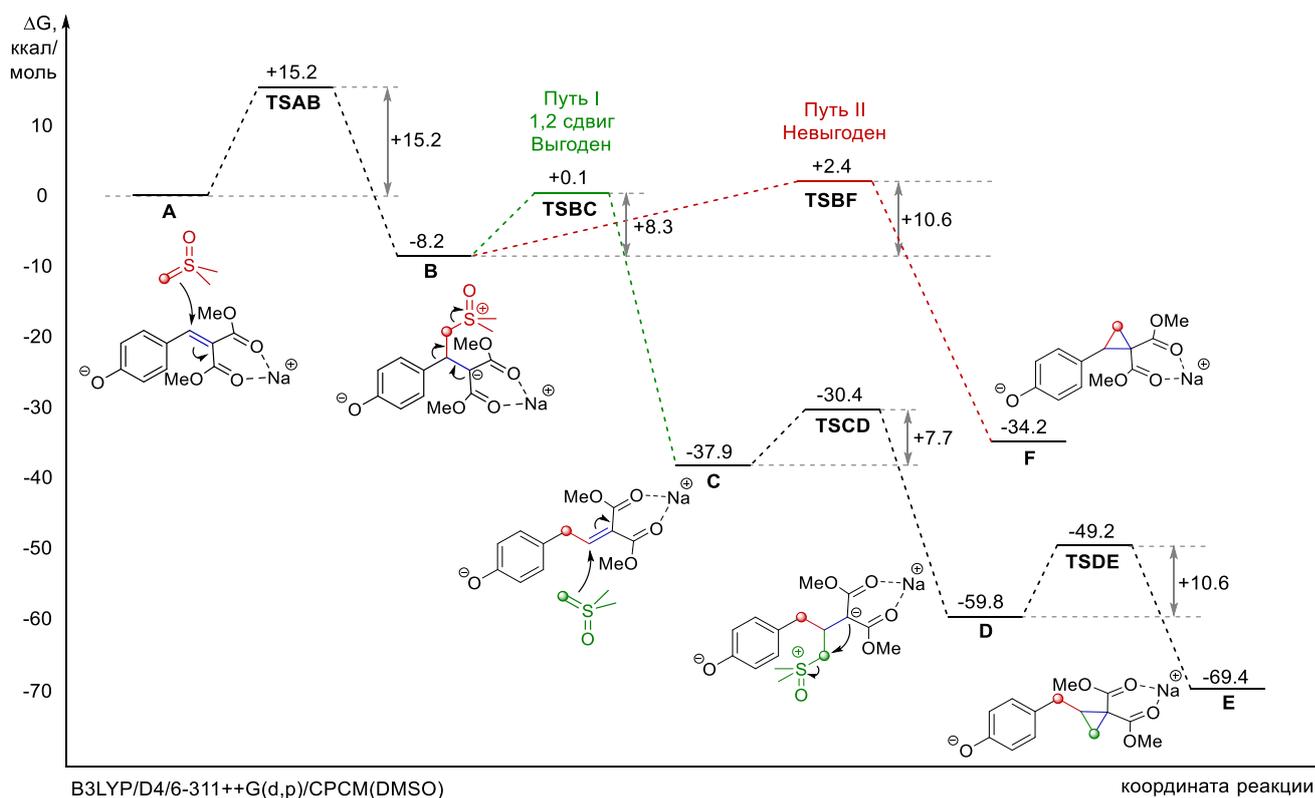


Схема 63. Предполагаемый механизм образования арилциклопропанов.

Для более тщательного анализа механизма реакции двойного метиленового переноса было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия аниона алкена **29a** с илидом Кори в программном пакете ORCA 5.0<sup>3</sup> (Схема 64). Из полученных данных следует, что активационный барьер первой стадии **A**→**B** имеет наибольшее значение среди барьеров всех последующих стадий процесса. Это обуславливает отсутствие наблюдаемых промежуточных продуктов при проведении реакции алкена **29a** с недостатком илида Кори. Отметим также, что активационный барьер стадии образования арилциклопропана **B**→**F** превышает барьер стадии 1,2-сдвига **B**→**C** на 2.3 ккал/моль. С одной стороны, различие в активационных барьерах достаточно для преимущественной реализации направления **B**→**C**. С другой стороны, незначительное изменение структуры ароматического заместителя (введение атома галогена) или замена природы акцепторного заместителя влекут за собой существенное изменение разницы в энергиях **TSBC** и **TSBF**, что обуславливает резкое снижение выхода процесса двойного метиленового переноса при использовании галогензамещенных алкенов **29f-i** или же циано- и фосфорилзамещенных субстратов **29l,m**.

<sup>3</sup> Расчеты выполнены асп. В. К. Chabuka, проф. И.В. Алабугиным, Florida State University, методом B3LYP/D4/6-311++G(d,p)/CPCM(DMSO).



**Схема 64.** Энергетический профиль реакции двойного метиленового переноса.

Таким образом, нами был разработан метод одностадийного получения бензилциклопропанов и их аналогов на основе последовательного метиленового переноса от двух молекул илзда диметилсульфоксония к активированным алкенам. Этот процесс представляет собой принципиально новый способ гомологизации, приводящий к формированию двух новых С–С связей и малого цикла одновременно. К тому же получаемые этим методом (гет)арилметилзамещенные циклопропаны, будучи новым субклассом ДАЦ, можно рассматривать в качестве перспективных субстратов для создания новых подходов к синтезу карбо- и гетероциклических систем.

#### 4. Экспериментальная часть

Строение синтезированных соединений было определено с помощью методов одномерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) и двумерной спектроскопии ЯМР (HSQC, HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ). Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 500, Avance 600 и Agilent 400-MR при комнатной температуре; химические сдвиги  $\delta$  измеряли в м.д. по отношению к растворителю ( $^1\text{H}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$  м.д.;  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta = 3.35$  м.д.;  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta = 2.50$  м.д.;  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.0$  м.д.;  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta = 49.9$  м.д.;  $\text{DMCO-}d_6$ ,  $\delta = 39.5$  м.д.). Сигналы обозначаются как с, синглет; д, дублет; т, триплет; м, мультиплет; к, квадруплет; дд, дублет дублетов; ддд., дублет дублета дублетов; дддд, дублет дублета дублета дублетов; уш., уширенный. Константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) даны в герцах. ИК спектры записывали на Фурье-спектрометрах Thermo Nicolet IR200 и Infracum FT-801. Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборах Bruker micrOTOF-QTM ESI-TOF. Элементный анализ выполнен на приборе Fisons EA-1108. Температуры плавления измерены на приборе Electrothermal 9100. Реакции с микроволновым облучением проводили в реакторе Monowave 200 фирмы Anton Paar в герметичных реакционных сосудах. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре STOE STADI VARI PILATUS-100K. Структуры были разрешены прямыми методами. Все расчеты были проведены с использованием программного набором SHELXT и SHELXL-1514. Аналитическую тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинах с силикагелем (силикагель 60, F254); выявление производили УФ-лампой (254 или 365 нм). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 60 (230-400 меш, Merck).

Все реакции проводились в свежеперегнанных и высушенных растворителях. Коммерчески доступные реактивы использовались без дополнительной очистки. Соединения **1a**, **5**,  $(\text{CD}_3)_3\text{SOI}$ , **S1b**, **S1c**, **S3b**, **S4a-d**, **22a-e,g-j** были синтезированы согласно описанным ранее методикам [69, 97, 181-187].

Все расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [188] с использованием гибридного функционала B3LYP [189, 190]. Первоначальный поиск всех промежуточных и переходных состояний (TS) проводили в программном пакете ORCA 5.0.3 [191], используя стандартный базисный набор def2-TZVP [192] и вспомогательный базисный набор def2/J [193]. Далее расчеты уточняли, используя базисный набор 6-311++G(d,p) [194, 195] с поправкой на попарную дисперсию атомов (D4) [196, 197]. Все расчеты были выполнены в среде диметилсульфоксида (DMSO) с использованием неявной модели проводниковоподобного поляризуемого континуума (CPCM) [198]. Для нахождения стационарных точек на

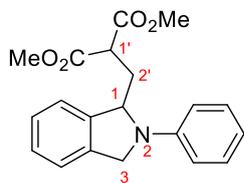
поверхностях потенциальной энергии была проведена полная оптимизация геометрии с использованием критериев сходимости TightOpt. Для локальных минимумов не были найдены мнимые частоты, и для каждого переходного состояния была найдена только одна мнимая частота. Все энергетические характеристики реакций были рассчитаны с учетом поправки на энергию нулевого колебания.

#### 4.1. Новый метод синтеза изоиндолинов. Получение структурных аналогов (+)-*крипина А*

##### Общая методика 1 синтеза соединений 3

В винтовую виалу на 4 мл помещают 0.75 М раствор циклопропана **1a** в ацетонитриле, добавляют карбонат калия (1 экв.) и амин (3 экв.). Реакционную смесь перемешивают в закрытой виале, нагревая на масляной бане при 150 °С (в реакции с анилинами) или при 90 °С (в реакциях с бензиламинами и циклопентиламином) в течение 35 минут, после чего фильтруют через силикагель, используя этилацетат в качестве элюента. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир : этилацетат, от 12 : 1 к 4 : 1) и выделяют продукт **3**.

Диметил 2-[(2-фенилизоиндолин-1-ил)метил]малонат (**3a**) был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и анилина (83 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 79 мг (76%); оранжевое масло; *R<sub>f</sub>* = 0.43 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).



**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц): δ = 7.36–7.26 (м, 6H, Ar), 6.77 (тт, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Гц, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Гц, 1H, Ar), 6.74 (уш. д, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Гц, 2H, Ar), 5.29–5.26 (м, 1H, C(1)H), 4.73 (дд, <sup>2</sup>*J* = 13.1 Гц, <sup>4</sup>*J* = 3.5 Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>), 4.50 (д, <sup>2</sup>*J* = 13.1 Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>), 3.56 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.22 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.09 (ддд, <sup>2</sup>*J* = 14.1 Гц, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Гц, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Гц, 1H, C(2')H<sub>2</sub>), 3.03 (дд, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Гц, <sup>3</sup>*J* = 4.3 Гц, 1H, C(1')H), 2.56 (ддд, <sup>2</sup>*J* = 14.1 Гц, <sup>3</sup>*J* = 4.3 Гц, <sup>3</sup>*J* = 2.1 Гц, 1H, C(2')H<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц): δ = 169.9 (C=O<sub>2</sub>Me), 168.6 (C=O<sub>2</sub>Me), 146.4 (C, Ar), 139.5 (C, Ar), 138.1 (C, Ar), 129.3 (2×CH, Ar), 127.9 (CH, Ar), 127.6 (CH, Ar), 122.7 (CH, Ar), 122.5 (CH, Ar), 117.0 (CH, Ar), 112.6 (2×CH, Ar), 61.7 (C(1)H), 55.4 (C(3)H<sub>2</sub>), 52.6 (OCH<sub>3</sub>), 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 47.4 (C(1')H), 32.9 (C(2')H<sub>2</sub>).

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 340.1055 [M+H]<sup>+</sup> (340.1043 вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 3641, 3466, 3030, 2953, 2844, 2387, 2287, 1743, 1727, 1599, 1502, 1466, 1436, 1376, 1343, 1240, 1198, 1151, 1041, 868, 751, 695.

Диметил 2-{[2-(*мета*-толил)изоиндолин-1-ил]метил}малонат (**3b**) был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и

*мета*-толуидина (98 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 77 мг (71%); оранжевое масло;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.36\text{--}7.25$  (м, 4H, Ar), 7.19–7.15 (м, 1H, Ar), 6.60 (уш. д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, Ar), 6.57–6.55 (м, 2H, Ar), 5.29–5.23 (м, 1H, CHN), 4.72 (дд,  $^2J = 13.0$  Гц,  $^4J = 3.3$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.49 (д,  $^2J = 13.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.55 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.24 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.12–3.01 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ , CH), 2.58–2.52 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 169.9, 168.7, 146.5, 139.5, 139.0, 138.2, 129.2, 127.9, 127.5, 122.7, 122.6, 117.9, 113.3, 109.8, 61.7, 55.5, 52.6, 52.0, 47.4, 32.9, 22.0$ .

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 354.1695$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (354.1700 вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_4^+$ ).

Диметил 2-{{2-(*орто*-толил)изоиндолин-1-ил}метил}малонат (**3c**) был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43 мг, 0.31 ммоль) и *орто*-толуидина (98 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 90 мг (83%); оранжевое масло;  $R_f = 0.46$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.32\text{--}7.11$  (м, 7H, Ar), 7.00–6.95 (м, 1H, Ar), 5.36–5.31 (м, 1H, CHN), 4.97 (дд,  $^2J = 13.2$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.10 (д,  $^2J = 13.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.53–3.47 (м, 7H, CH,  $2 \times \text{OCH}_3$ ), 2.54 (ддд,  $^2J = 14.4$  Гц,  $^3J = 6.9$  Гц,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.48–2.39 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 170.3, 169.7, 147.6, 140.5, 139.0, 132.1, 131.9, 127.6, 127.0, 126.6, 122.8, 122.6, 122.3, 119.4, 62.9, 58.2, 52.4, 52.3, 47.6, 32.3, 19.9$ .

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 354.1707$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (354.1700 вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_4^+$ ).

Диметил 2-{{2-(4-фторфенил)изоиндолин-1-ил}метил}малонат (**3d**) был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43 мг, 0.31 ммоль) и *пара*-фторанилина (87 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 79 мг (76%); желтое масло;  $R_f = 0.40$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.34\text{--}7.29$  (м, 3H, Ar), 7.24–7.38 (м, 1H, Ar), 7.02–6.98 (м, 2H, Ar), 6.64 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 4.2$  Гц, 2H, Ar), 5.22–5.18 (м, 1H, CHN), 4.70 (дд,  $^2J = 13.1$  Гц,  $^4J = 3.3$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.44 (д,  $^2J = 13.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.56 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.25 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.08–2.97 (м, 2H,  $\text{CH}_2+\text{CH}$ ), 2.60–2.49 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 169.8, 168.6, 155.6$  (д,  $^1J_{\text{CF}} = 234.9$  Гц), 143.0, 139.4, 138.0, 128.0, 127.6, 122.7, 122.5, 115.8 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22.3$  Гц,  $2 \times \text{CH}$ ), 113.0 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7.0$  Гц,  $2 \times \text{CH}$ ), 62.0, 55.9, 52.6, 52.0, 47.3, 32.8.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 358.1453$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (358.1449 вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FNO}_4^+$ ).

Диметил 2-{{2-(4-метоксифенил)изоиндолин-1-ил}метил}малонат (**3e**) был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43 мг, 0.31 ммоль) и

*пара*-анизидина (113 мг, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 90 мг (80%); оранжевое масло;  $R_f = 0.46$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 7.34\text{--}7.28$  (м, 3H, Ar), 7.27–7.23 (м, 1H, Ar), 6.89 (уш. д,  $^3J = 9.0$  Гц, 2H, Ar), 6.68 (уш. д,  $^3J = 9.0$  Гц, 2H, Ar), 5.21–5.17 (м, 1H, C(1)H), 4.70 (дд,  $^2J = 12.9$  Гц,  $^4J = 3.3$  Гц Гц, 1H, C(3)H), 4.43 (д,  $^2J = 12.9$  Гц, 1H, C(3)H), 3.77 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.55 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.25 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.08–3.00 (м, 2H, C(2'')H<sub>2</sub>+ C(1'')H), 2.58–2.51 (м, 1H, C(2'')H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 169.9$  (C=O<sub>2</sub>Me), 168.6 (C=O<sub>2</sub>Me), 151.6 (C(4')), 141.1 (C(1')), 139.6 (C(3a)), 138.3 (C(7a)), 127.8 (C(6)H), 127.4 (C(5)H), 122.6 (C(4)H), 122.4 (C(7)H), 115.0 (C(3')H+C(5')H), 113.3 (C(2')H+C(6')H), 62.0 (C(1)H), 56.0 (C(3)H<sub>2</sub>), 55.9 (OCH<sub>3</sub>), 52.5 (OCH<sub>3</sub>), 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 47.3 (C(1'')H), 32.9 (C(2'')H<sub>2</sub>).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 370.1651$  [M+H]<sup>+</sup> (370.1649 вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2-{{2-(3,4,5-триметоксифенил) изоиндолин-1-ил}метил}малонат (3f)** был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и 3,4,5-триметоксианилина (168 мг, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 98 мг (75%); желтое масло;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.33\text{--}7.23$  (м, 4H, Ar), 5.93 (с, 2H, Ar), 5.21–5.16 (м, 1H, CHN), 4.70 (дд,  $^2J = 13.1$  Гц,  $^4J = 3.1$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 4.43 (д,  $^2J = 13.1$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 3.90 (с, 6H, 2×OCH<sub>3</sub>), 3.78 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.56 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.34 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.09 (дд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц, 1H, CH), 2.90 (ддд,  $^2J = 14.4$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.59 (ддд,  $^2J = 14.4$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^3J = 2.1$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 169.7$ , 168.7, 154.0 (×2), 143.2, 139.4, 137.9, 129.9, 127.9, 127.5, 122.6, 122.5, 90.2 (×2), 61.8, 61.2, 56.27, 56.23, 55.5, 52.6, 52.1, 47.4, 32.8.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 430.1852$  [M+H]<sup>+</sup> (430.1860 вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>7</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2-{{2-(4-нитрофенил)изоиндолин-1-ил}метил}малонат (3g)** был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и *пара*-нитроанилина (127 мг, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 21 мг (18%); желтое масло;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 8.20$  (уш. д,  $^3J = 9.0$  Гц, 2H, Ar), 7.38–7.34 (м, 3H, Ar), 7.31–7.27 (м, 1H, Ar), 6.71 (уш. д,  $^3J = 9.0$  Гц, 2H, Ar), 5.38–5.33 (м, 1H, CHN), 4.79 (дд,  $^2J = 13.7$  Гц,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 4.61 (д,  $^2J = 13.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 3.59 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.29 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.06–2.90 (м, 2H, CH<sub>2</sub>+CH), 2.61 (ддд,  $^2J = 14.4$  Гц,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 169.3$ , 168.6, 151.0, 138.3, 138.1, 136.6, 128.6, 128.2, 126.3 (×2), 122.9, 122.7, 111.5 (×2), 62.2, 55.3, 52.9, 52.4, 47.1, 32.8.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 385.1387$  [M+H]<sup>+</sup> (358.1394 вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2-[(2-бензилизоиндолин-1-ил)метил]малонат (3h)** был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и бензиламина (100 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 80 мг (74%); белое твердое вещество, т. пл. 93–94 °C (Et<sub>2</sub>O); *R<sub>f</sub>* = 0.46 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц): δ = 7.40–7.33 (м, 4H, Ar), 7.30–7.20 (м, 3H, Ar), 7.18 (д, <sup>3</sup>J = 7.2 Гц, 1H, Ar), 7.14 (д, <sup>3</sup>J = 7.2 Гц, 1H, Ar), 4.25–4.22 (м, 1H, CH), 4.18 (д, <sup>2</sup>J = 13.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.08 (уш. д, <sup>2</sup>J = 13.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.68 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.66 (уш. д, <sup>3</sup>J = 13.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.60–3.53 (м, 5H, CH+CH<sub>2</sub>+OCH<sub>3</sub>), 2.74 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.9 Гц, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, <sup>3</sup>J = 4.5 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>); 2.57 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.9 Гц, <sup>3</sup>J = 5.0 Гц, <sup>3</sup>J = 3.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц): δ = 170.8, 170.5, 140.9, 140.3, 139.1, 129.1 (×2), 128.4 (×2), 127.4, 127.1, 126.9, 122.6, 122.5, 67.0, 58.1, 58.0, 52.52, 52.49, 47.3, 31.0.

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 354.1694 [M+H]<sup>+</sup> (354.1700 вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2-{[2-(4-метоксибензил)изоиндолин-1-ил]метил}малонат (3i)** был получен из раствора циклопропана **1a** (80 мг, 0.24 ммоль) в MeCN (0.31 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (34 мг, 0.24 ммоль) и *пара*-метоксибензиламина (96 мкл, 0.73 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 71 мг (76%); оранжевое масло; *R<sub>f</sub>* = 0.38 (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц): δ = 7.28 (д, <sup>3</sup>J = 8.6 Гц, 2H, Ar), 7.24–7.18 (м, 2H, Ar), 7.17–7.12 (м, 2H, Ar), 6.87 (д, <sup>3</sup>J = 8.6 Гц, 2H, Ar), 4.21–4.17 (м, 1H, CH), 4.08 (д, <sup>2</sup>J = 12.8 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.03 (д, <sup>2</sup>J = 13.5 Гц, <sup>4</sup>J = 2.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (уш. д, <sup>2</sup>J = 13.5 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.58 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.51 (дд, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>3</sup>J = 4.8 Гц, 1H, CH), 3.49 (д, <sup>3</sup>J = 12.8 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>3</sup>J = 4.5 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 4.8 Гц, <sup>3</sup>J = 3.2 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц): δ = 170.8, 170.5, 158.7, 140.9, 140.3, 131.1, 130.2 (×2), 127.4, 122.52, 122.48, 113.7 (×2), 126.9, 66.8, 57.9, 57.4, 55.3, 52.49, 52.45, 47.3, 31.0.

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 384.1804 [M+H]<sup>+</sup> (384.1805 вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

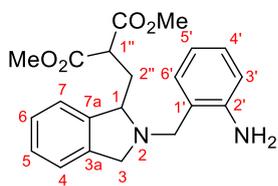
**Диметил 2-{[2-(2-аминофенил)изоиндолин-1-ил]метил}малонат (3j)** был получен из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43 мг, 0.31 ммоль) и *орто*-фенилендиамин (99 мг, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 75 мг (69%); бесцветное масло; *R<sub>f</sub>* = 0.45 (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц): δ = 7.31–7.23 (м, 4H, Ar), 7.10 (дд, <sup>3</sup>J = 7.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, 1H, Ar), 6.98–6.95 (м, 1H, Ar), 6.78 (дд, <sup>3</sup>J = 7.9 Гц, <sup>4</sup>J = 1.5 Гц, 1H, Ar), 6.76–6.73 (м, 1H, Ar), 5.17–5.14 (м, 1H, CHN), 4.91 (дд, <sup>2</sup>J = 13.5 Гц, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 4.06 (уш. с, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.93 (дд, <sup>2</sup>J = 13.5 Гц, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 3.54 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.50 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.48 (дд, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, <sup>3</sup>J = 6.2 Гц, 1H, CH), 2.55 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.5 Гц, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, <sup>3</sup>J = 4.6 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (ддд, <sup>2</sup>J = 14.5 Гц, <sup>3</sup>J = 6.2 Гц, <sup>3</sup>J = 5.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 170.2, 169.9, 143.1, 141.1, 139.2, 135.8, 127.6, 127.0, 125.0, 122.6, 122.4, 121.6, 118.8, 115.9, 32.6; 63.7, 57.8, 52.4, 52.3, 47.9$ .

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 355.1648$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (355.1652 вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4^+$ ).

Диметил 2-{{2-(2-аминобензил)изоиндолин-1-ил}метил}малонат (**3к**) был получен из



раствора циклопропана **1а** (80 мг, 0.24 ммоль) в MeCN (0.31 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (34 мг, 0.24 ммоль) и 2-аминобензиламина (89 мг, 0.73 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 71 мг (78%); бесцветное масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 7.25\text{--}7.18$  (м, 3H, Ar), 7.16 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, Ar), 7.14–7.12 (м, 1H, Ar), 7.04 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 6.72–6.65 (м, 2H, Ar), 4.59 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.12–4.05 (м, 3H,  $\text{C}(3)\text{H}_2 + \text{CH}_2 + \text{C}(1)\text{H}$ ), 3.72 (д,  $^3J = 13.7$  Гц, 1H,  $\text{C}(3)\text{H}_2$ ), 3.68 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.66 (т,  $^3J = 6.7$  Гц, 1H,  $\text{C}(1'')\text{H}$ ), 3.60 (д,  $^3J = 12.5$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.51 (ддд,  $^2J = 14.7$  Гц,  $^3J = 7.0$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H,  $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ), 2.45 (ддд,  $^2J = 14.7$  Гц,  $^3J = 6.5$  Гц,  $^3J = 4.9$  Гц, 1H,  $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 170.3$  ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 170.2 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 146.6 ( $\text{C}(2')$ ), 141.3 ( $\text{C}(7a)$ ), 139.8 ( $\text{C}(3a)$ ), 130.6 ( $\text{C}(6')\text{H}$ ), 128.6 ( $\text{C}(4')\text{H}$ ), 127.5 ( $\text{C}(7)\text{H}$ ), 126.9 ( $\text{C}(6)\text{H}$ ), 123.0 ( $\text{C}(5)\text{H}$ ), 122.7 ( $\text{C}(1')$ ), 122.6 ( $\text{C}(4)\text{H}$ ), 117.7 ( $\text{C}(5')\text{H}$ ), 115.6 ( $\text{C}(3')\text{H}$ ), 67.8 ( $\text{C}(1)\text{H}$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ ), 57.9 ( $\text{C}(3)\text{H}_2$ ), 52.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.0 ( $\text{C}(1'')\text{H}$ ), 32.4 ( $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 369.1816$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (369.1809 вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4^+$ ).

Диметил 2-[(2-циклопентилизоиндолин-1-ил)метил]малонат (**3l**) был получен из раствора циклопропана **1а** (100 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.4 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43 мг, 0.31 ммоль) и циклопентиламина (90.3 мкл, 0.92 ммоль) согласно **общей методике 1**. Выход 89 мг (84%); желтоватое масло;  $R_f = 0.39$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 7.22\text{--}7.17$  (м, 3H, Ar), 7.13–7.09 (м, 1H, Ar), 4.70 (дд,  $^2J = 13.6$  Гц,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H,  $\text{C}(3)\text{H}_2$ ), 4.34–4.30 (м, 1H,  $\text{C}(1)\text{H}$ ), 3.91 (дд,  $^2J = 13.6$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H,  $\text{C}(3)\text{H}_2$ ), 3.68 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.56 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.09 (дд,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H,  $\text{C}(1'')\text{H}$ ), 3.22–3.16 (м, 1H,  $\text{C}(1')\text{H}$ ), 2.90 (ддд,  $^2J = 14.5$  Гц,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H,  $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ), 2.59 (ддд,  $^2J = 14.5$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц,  $^3J = 3.0$  Гц, 1H,  $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ), 1.88–1.81 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76–1.61 (м, 3H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 1.58–1.38 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 170.6$  ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 170.4 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 141.3 (C, Ar), 140.5 (C, Ar), 127.3 (CH, Ar), 126.9 (CH, Ar), 122.50 (CH, Ar), 122.45, (CH Ar), 65.7 ( $\text{C}(1)\text{H}$ ), 62.7 ( $\text{C}(1')\text{H}$ ), 54.6 ( $\text{C}(3)\text{H}_2$ ), 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 47.5 ( $\text{C}(1'')\text{H}$ ), 32.7 ( $\text{C}(2'')\text{H}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 332.1856$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (332.1856 вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NO}_4^+$ ).

**Диметил 2-{2-[(фениламино)метил]фенил}циклопропан-1,1-дикарбоксилат (4a)** был получен из раствора циклопропана **1a** (80 мг, 0.24 ммоль) в MeCN (0.31 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (34 мг, 0.24 ммоль) и анилина (67 мкл, 0.73 ммоль) согласно **общей методике 1** при 90 °С. Выход 49 мг (59%); белое твердое вещество, т. пл. 101–102 °С (Et<sub>2</sub>O); *R<sub>f</sub>* = 0.38 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц): δ = 7.40–7.39 (м, 1H, Ar), 7.29–7.22 (м, 2H, Ar), 7.19 (дд, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Гц, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Гц, 1H, Ar), 7.11–7.07 (м, 1H, Ar), 6.72–6.70 (м, 1H, Ar), 6.64 (уш. д, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Гц, 2H, Ar), 4.48–4.32 (м, 3H, CH<sub>2</sub>+NH), 3.63 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.39 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.31 (дд, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Гц, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Гц, 1H, CH), 2.38 (дд, <sup>2</sup>*J* = 5.3 Гц, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (дд, <sup>2</sup>*J* = 5.3 Гц, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 101 МГц): δ = 169.9, 167.2, 148.2, 139.5, 132.5, 129.2 (×2), 128.9, 128.0, 127.3, 127.0, 117.2, 112.6 (×2), 52.9, 52.4, 46.4, 37.1, 30.6, 18.2.

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 340.1540 [M+H]<sup>+</sup> (340.1543 вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

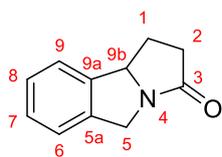
**Диметил 2-(2-[(4-нитрофенил)амино]метил)фенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (4b)** был получен при температуре 90 °С из раствора циклопропана **1a** (100 мг, 0.31 ммоль, 1.1 экв.) в MeCN (0.4 мл), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (46 мг, 0.33 ммоль, 1.2 экв.) и *пара*-нитроанилина (38 мг, 0.28 ммоль, 1 экв.) согласно **общей методике 1** при 90 °С в течение 8 ч. Выход 84 мг (78%); желтое масло; *R<sub>f</sub>* = 0.50 (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц): δ = 8.07 (уш. д, <sup>3</sup>*J* = 9.3 Гц, 2H, Ar), 7.35–7.31 (м, 1H, Ar), 7.30–7.26 (м, 2H, Ar), 7.10–7.06 (м, 1H, Ar), 6.58 (уш. д, <sup>3</sup>*J* = 9.3 Гц, 2H, Ar), 5.72 (уш. т, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Гц, 1H, NH), 4.53 (дд, <sup>2</sup>*J* = 13.6 Гц, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 4.34 (дд, <sup>2</sup>*J* = 13.5 Гц, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>N), 3.55 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.19 (дд, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Гц, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Гц, 1H, CH), 2.39 (дд, <sup>2</sup>*J* = 5.5 Гц, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (дд, <sup>2</sup>*J* = 5.5 Гц, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 101 МГц): δ = 169.6, 167.6, 153.2, 137.8, 137.3, 132.7, 129.7, 128.3, 128.2, 126.9, 126.4 (×2), 111.0 (×2), 53.0, 52.5, 46.4, 37.1, 30.4, 17.9.

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 385.1402 [M+H]<sup>+</sup> (385.1394 вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>).

### 1,2,5,9b-Тетрагидробенз[*b*]пирролизин-3-он (7).



К раствору азиды **5** (285 мг, 0.99 ммоль) в сухом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл) добавляют PPh<sub>3</sub> (258 мг, 0.99 ммоль) и перемешивают в течение 3 часов при комнатной температуре. Затем растворитель упаривают при пониженном давлении, добавляют ТГФ (5 мл), воду (200 мкл) и нагревают при 60 °С в течение 3 часов в микроволновом реакторе. Затем ТГФ и воду упаривают при пониженном давлении, растворяют в диоксане (6 мл) и нагревают в микроволновом реакторе при 100 °С в течение 3 часов. После этого диоксан упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле и выделяют продукт **6** в виде смеси диастереомеров

(133 мг, 58% за 2 стадии). Затем очищенный продукт растворяют в этаноле (3.4 мл), добавляют 1 М водный раствор NaOH (1.2 мл) и перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После подкисляют 1 М раствором HCl до pH = 2, экстрагируют этилацетатом (3×5 мл), промывают насыщенным раствором NaCl и высушивают над Na<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>. Затем растворитель упаривают при пониженном давлении, разбавляют хлорбензолом (10 мл), после кипятят в течение 7 ч с обратным холодильником. Хлорбензол упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 к 1 : 1) и выделяют продукт **7**. Выход 75 мг (44% за 4 стадии); коричневое твердое вещество; т. пл. 72–75 °С;  $R_f = 0.31$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц): δ = 7.31–7.24 (м, 4H, Ar), 5.18–5.15 (м, 1H, C(9b)H), 4.93 (д, <sup>2</sup>J = 15.1 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 4.23 (д, <sup>2</sup>J = 15.1 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 2.85–2.79 (м, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.74–2.69 (м, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 2.42–2.38 (м, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.06–1.99 (м, 1H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц): δ = 177.3 (C(3)), 141.8 (C(9a)), 139.1 (C(5a)), 128.0 (C(9)H), 127.9 (C(6)H), 123.3 (C(8)H), 121.9 (C(7)H), 65.9 (C(9b)H), 48.5 (C(5)H<sub>2</sub>), 33.9 (C(2)H<sub>2</sub>), 29.3 (C(1)H<sub>2</sub>).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 174.0912$  [M+H]<sup>+</sup> (174.0913 вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sup>+</sup>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 3476, 2867, 1694, 747.

**1,2,5,9b-Тетрагидробенз[b]пирролизин-3-он (7)**. К раствору циклопропана **1a** (160 мг, 0.49 ммоль) в ацетонитриле (0.640 мл) добавляют K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (68 мг, 0.49 ммоль) и бензиламин (161 мкл, 1.47 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в закрытой виале, нагревая на масляной бане при 90 °С в течение 35 минут, после чего фильтруют через силикагель, с использованием в качестве элюента системы петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1. Фильтрат упаривают при пониженном давлении. Полученный остаток (157 мг) растворяют в метаноле (11 мл), добавляют 5% Рд/С (94 мг, 0.044 ммоль), смесь перемешивают в атмосфере водорода в течение 26.5 часов. Реакционную смесь отфильтровывают через слой целита, промывают метанолом, фильтрат упаривают при пониженном давлении. Получают 110 мг сырого продукта **6**, растворяют в этаноле (1.7 мл), добавляют 1М водный раствор NaOH (0.6 мл) и перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После подкисляют 1 М HCl до pH 2, экстрагируют этилацетатом (3×3 мл), промывают насыщенным раствором NaCl и сушат безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>. Затем растворитель упаривают при пониженном давлении, разбавляют хлорбензолом (5 мл), после кипятят в течение 7 ч с обратным холодильником. Хлорбензол упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 к 1 : 1) и выделяют продукт **7**. Выход 54 мг (64%).

**Диметилвый эфир 2-[2-(цианометил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (8)**. К раствору циклопропана **1a** (1.44 г, 4.39 ммоль) в ДМФА (2.2 мл) добавляют NaCN (0.32 г, 6.59 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в закрытой виале, нагревая на масляной бане

при 80 °С в течение 5 часов, после чего охлаждают, выливают в насыщенный раствор соли (25 мл). Водную фазу экстрагируют этилацетатом (4×7 мл). Промывают насыщенным раствором NaCl (5×10 мл) и сушат безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 к 2 : 1) и выделяют продукт **8**. Выход 0.87 г (72%); бесцветное масло;  $R_f = 0.34$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц):  $\delta = 7.48$  (уш. д,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H, Ar), 7.35–7.26 (м, 2H, Ar), 7.14 (уш. д,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H, Ar), 3.86 (с, 2H, CH<sub>2</sub>CN), 3.84 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.10 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, CH), 2.30 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц):  $\delta = 169.9, 166.8, 132.4, 131.2, 128.69, 128.66, 128.2, 128.0, 117.7, 53.3, 52.6, 36.4, 29.9, 21.4, 18.4$ .

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 296.0900$  [M+Na]<sup>+</sup> (296.0893 вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 3105, 3007, 3030, 2955, 2849, 2250, 1728, 1438, 1376, 1333, 1284, 1231, 1204, 1133, 1088, 987.

**(2RS,10bRS)-** и **(2RS,10bSR)-Метилловый эфир 3-оксо-1,2,3,5,6,10b-гексагидропирроло[2,1-а]изохинолин-2-карбоновой кислоты (9)**. К раствору диметилового эфира 2-[2-(цианометил)фенил]циклопропанмалоновой кислоты **8** (227 мг, 1.01 ммоль) в метаноле (9.4 мл) добавляют безв. NiCl<sub>2</sub> (122 мг, 1.01 ммоль). Затем порционно при охлаждении на ледяной бане добавляют NaBH<sub>4</sub> (320 мг, 9.12 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 часов. Образовавшуюся смесь фильтруют через фильтровальную бумагу, фильтрат разбавляют небольшим количеством водного раствора ЭДТА. Метанол упаривают при пониженном давлении, остаток разбавляют водным раствором ЭДТА. Водную фазу экстрагируют этилацетатом (4×7 мл) и сушат безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток растворяют в ТГФ (6 мл). Полученную смесь нагревают в микроволновом реакторе в закрытой вials при температуре 100 °С в течение 7 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле с использованием в качестве элюента системы петролейный эфир : этилацетат от 8 : 1 до 1 : 1. Продукт **9** был выделен в виде смеси диастереомеров (**A** : **B** = 55 : 45). Выход 42 мг (20%); оранжевое масло;  $R_f = 0.31$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1). **ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц):  $\delta = 7.26$ –7.19 (м, 4H, Ar, **B**), 7.16–7.11 (м, 4H, Ar, **A**), 5.02–5.00 (м, 1H+1H, CH, **A**, **B**), 4.76–4.73 (м, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**), 4.29–4.22 (м, 1H+1H, CH<sub>2</sub>, **A**, **B**), 3.80 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>, **B**), 3.76 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>, **A**), 3.68–3.64 (м, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**), 3.53–3.51 (дд,  $^3J = 9.4$  Гц,  $^3J = 2.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **B**), 3.16–3.10 (м, 1H+1H, CH<sub>2</sub>, **A**, **B**), 3.01–2.92 (м, 1H+2H, CH<sub>2</sub>, **A**, **B**), 2.90–2.86 (м, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**), 2.81–2.78 (м, 1H+1H, CH<sub>2</sub>, **A**, **B**), 2.36–2.30 (м, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**); 2.12–2.07 (м, 1H, CH<sub>2</sub>, **B**).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 170.4$  (В), 170.2 (А), 168.1 (В), 167.8 (А), 137.0 (А), 136.5 (В), 133.5 (А), 133.4 (В), 129.2 (А, В), 127.2 (В), 127.1 (А), 127.0 (В), 127.0 (А), 124.9 (В), 124.8 (А), 55.8 (В), 54.8 (А), 52.9 (В), 52.7 (А), 49.4 (В), 49.3 (А), 37.7 (В), 37.7 (А), 31.6 (В), 31.6 (А), 28.5 (А), 28.5 (В).

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 246.1131$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (246.1125 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3^+$ ).

#### 4.2. Новая реакция расширения цикла донорно-акцепторных циклопропанов.

##### Синтез 1,2-дигидронафталинов

###### Общая методика 2 синтеза соединений 12

К 3 М раствору 2-метилбензальдегида (1 экв.) и диметилмалоната (1.01 экв) в бензоле или толуоле добавили ледяную уксусную кислоту (0.2 экв.) и пиперидин (0.1 экв). Реакционную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После охлаждения реакционная смесь была разбавлена водой (20 мл), органический слой отделен, а водный слой был экстрагирован этилацетатом (3×10 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (3×10 мл), высушили над безводным сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был перекристаллизован из смеси петролейный эфир : изопропанол (4.5 : 1), используя 1.2 мл смеси на 1 г реакционной смеси (метод А), или очищен колоночной хроматографией на силикагеле, используя смесь петролейный эфир : этилацетат в качестве элюента (метод В).

**Диметил 2-(2-метилбензилиден)малонат (12a)** был получен из 2-толуальдегида (12.5 г, 104.4 ммоль) и диметилмалоната (11.9 мл, 104.4 ммоль) в присутствии пиперидина (1.03 мл, 10.4 ммоль) и уксусной кислоты (1.19 мл, 20.9 ммоль) в толуоле (35 мл) согласно **общей методике 2**; 2 ч. Выход 19.5 г (80%); бесцветные кристаллы; т. пл. 85–86 °С (лит.: 82–83 °С [199]);  $R_f = 0.64$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1). Аналитические данные согласуются с опубликованными ранее.[97]

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 8.01$  (с, 1H), 7.32–7.24 (м, 2H), 7.21 (уш. д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 7.18–7.14 (м, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 2.38 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 166.9$  (С), 164.5 (С), 142.4 (СН), 137.8 (С), 132.6 (С), 130.6 (СН), 130.3 (СН), 127.6 (СН), 127.0 (С), 126.2 (СН), 52.7 (СН<sub>3</sub>), 52.5 (СН<sub>3</sub>), 20.0 (СН<sub>3</sub>).

**Диметил 2-(4-фторо-2-метилбензилиден)малонат (12b)** был получен из 4-фтор-2-метилбензальдегида (9.36 г, 61.8 ммоль) и диметилмалоната (7.14 мл, 62.4 ммоль) в присутствии пиперидина (610 мкл, 6.18 ммоль) и уксусной кислоты (705 мкл, 12.4 ммоль) в толуоле (21 мл) согласно **общей методике 2**; 1.5 ч. Выход 12.5 г (73%); белое твердое вещество; т. пл. 32–33 °С;  $R_f = 0.36$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.89$  (с, 1H), 7.26 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.7$  Гц, 1H), 6.90 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.5$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H), 6.86–6.80 (м, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 2.34 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 166.7$  (C), 164.8 (C), 163.6 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Гц, C), 141.0 (CH), 140.7 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7$  Гц, C), 129.6 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, CH), 128.6 (C), 126.8 (C), 117.4 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 113.2 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000, 2954, 1734, 1628, 1605, 1584, 1494, 1436, 1370, 1246, 1221, 1157, 1098, 1068, 986, 959, 866, 831, 763, 723.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 253.0871$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (253.0871 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{FO}_4$ : C, 61.90; H, 5.19. Найдено: C, 62.01; H, 5.17.

**Диметил 2-(4-бromo-2-метилбензилиден)малонат (12c)** был получен из 4-бром-2-метилбензальдегида (2.23 г, 11.2 ммоль) и диметилмалоната (1.29 мл, 11.3 ммоль) в присутствии пиперидина (110 мкл, 1.12 ммоль) и уксусной кислоты (128 мкл, 2.24 ммоль) в толуоле (3.7 мл) согласно **общей методике 2**; 5 ч. Выход 3.00 г (85%); белое твердое вещество; т. пл. 53–54 °C;  $R_f = 0.54$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц):  $\delta = 7.88$  (с, 1H), 7.38 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.29 (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.15 (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 2.34 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц):  $\delta = 166.5$  (C), 164.2 (C), 141.0 (CH), 139.8 (C), 133.4 (CH), 131.5 (C), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 127.6 (C), 124.4 (C), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953, 1732, 1629, 1588, 1480, 1436, 1367, 1260, 1218, 1183, 1069, 985, 943, 871, 828.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 313.0063$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (313.0070 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ : C, 49.86; H, 4.18. Найдено: C, 49.89; H, 4.07.

**Диметил 2-(5-фтор-2-метилбензилиден)малонат (12d)** был получен из 5-фтор-2-метилбензальдегида (2.06 г, 14.9 ммоль) и диметилмалоната (1.70 мл, 14.9 ммоль) в присутствии пиперидина (147 мкл, 1.49 ммоль) и уксусной кислоты (171 мкл, 2.98 ммоль) в бензоле (5.0 мл) согласно **общей методике 2**; 3 ч. Выход 3.16 г (84%); светло-зеленое твердое вещество; т. пл. 62–63 °C;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц):  $\delta = 7.90$  (с, 1H), 7.16 (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.8$  Гц, 1H), 7.01 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.6$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H), 7.00–6.95 (м, 1H), 3.86 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 2.33 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 166.4$  (C), 164.2 (C), 161.0 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 245$  Гц, C), 141.0 (CH), 133.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C), 133.4 (C), 131.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, CH), 127.9 (C), 117.0 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 114.3 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3081, 2958, 1733, 1722, 1629, 1582, 1491, 1437, 1367, 1271, 1226, 1225, 1161, 1068, 931, 878, 835, 768, 709.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 253.0878$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (253.0871 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FO}_4^+$ ).

**Диметил 2-(5-бromo-2-метилбензилиден)малонат (12e)** был получен из 5-бром-2-метилбензальдегида (2.18 г, 10.9 ммоль) и диметилмалоната (1.26 мл, 11.0 ммоль) в присутствии пиперидина (108 мкл, 1.09 ммоль) и уксусной кислоты (125 мкл, 2.19 ммоль) в толуоле (4.0 мл) согласно **общей методике 2**; 2.5 ч. Выход 2.32 г (67%); желтоватое мало;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.88$  (с, 1H), 7.42 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.39 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.08 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 3.86 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 2.31 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 166.2$  (C), 164.1 (C), 140.7 (CH), 136.6 (C), 134.5 (C), 132.9 (CH), 132.1 (CH), 130.3 (CH), 128.3 (C), 119.6 (C), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000, 2953, 2846, 2572, 2378, 2300, 2055, 1902, 1731, 1629, 1592, 1559, 1478, 1436, 1390, 1365, 1257, 1216, 1181, 1121, 1068, 1037, 986, 947, 931, 879, 840, 816, 762, 713.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 313.0068$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (313.0070 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ : C, 49.86; H, 4.18. Найдено: C, 50.09; H, 4.03.

**Диметил 2-(2-хлоро-6-метилбензилиден)малонат (12f)** был получен из 2-хлор-6-метилбензальдегида (1.03 г, 6.65 ммоль) и диметилмалоната (0.76 мл, 6.65 ммоль) в присутствии пиперидина (66 мкл, 1.66 ммоль) и уксусной кислоты (76 мкл, 1.33 ммоль) в толуоле (3.0 мл) согласно **общей методике 2**; 3 ч. Выход 777 мг (43%); оранжевое масло;  $R_f = 0.42$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 7.83$  (с, 1H), 7.23 (уш. д,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 7.18–7.14 (м, 1H), 7.10 (уш. д,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 3.89 (с, 3H), 3.60 (с, 3H), 2.25 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц):  $\delta = 165.0$  (C), 164.2 (C), 143.5 (CH), 137.8 (C), 132.7 (C), 132.3 (C), 130.9 (C), 129.4 (CH), 128.4 (CH), 126.8 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3002, 2954, 1734, 1642, 1593, 1564, 1438, 1361, 1265, 1361, 1265, 1224, 1178, 1144, 1072, 1035, 986, 944, 911, 858, 835, 777, 734.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 269.0578$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (269.0575 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$ : C, 58.11; H, 4.88. Найдено: C, 58.31; H, 4.82.

**Диметил 2-(3-фторо-2-метилбензилиден)малонат (12g)** был получен из 3-фтор-2-метилбензальдегида (5.17 г, 37.5 ммоль) и диметилмалоната (4.29 мл, 37.5 ммоль) в присутствии пиперидина (370 мкл, 3.75 ммоль) и уксусной кислоты (429 мкл, 7.50 ммоль) в толуоле (12 мл) согласно **общей методике 2**; 3 ч. Выход 6.11 г (64%); белое твердое вещество; т. пл. 45–47 °C;  $R_f = 0.58$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.93$  (с, 1H), 7.16–7.00 (м, 3H), 3.85 (с, 3H), 3.70 (с, 3H), 2.26 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 166.4$  (C), 164.2 (C), 161.2 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Гц, C), 141.4 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 4$  Гц, CH), 134.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5$  Гц, C), 128.3 (C), 127.1 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, CH), 124.7 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 17$  Гц, C),

123.3 (д,  $^4J_{CF} = 3$  Гц, CH), 116.7 (д,  $^2J_{CF} = 23$  Гц, CH), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (д,  $^3J_{CF} = 6$  Гц, CH<sub>3</sub>).

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 3444, 3073, 3000, 2995, 2891, 2855, 1827, 1723, 1628, 1608, 1571, 1473, 1459, 1436, 1375, 1296, 1281, 1241, 1227, 1185, 1084, 1062, 979, 950, 933, 915, 901, 841, 817, 803, 766, 744, 713.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 253.0879$  [M+H]<sup>+</sup> (253.0871 вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>FO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>FO<sub>4</sub>: C, 61.90; H, 5.19. Найдено: C, 61.91; H, 5.30.

**Диметил 2-(2-метил-5-нитробензилиден)малонат (12h)** был получен из 5-нитро-2-метилбензальдегида (5.11 г, 31.0 ммоль) и диметилмалоната (3.53 мл, 31.0 ммоль) в присутствии пиперидина (305 мкл, 3.10 ммоль) и уксусной кислоты (354 мкл, 6.19 ммоль) в толуоле (10 мл) согласно **общей методике 2**; 1.5 ч. Выход 6.28 г (72%); белое твердое вещество; т. пл. 95–96 °С (лит. 92–94 °С [97]);  $R_f = 0.62$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц):  $\delta = 8.19$  (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 8.12 (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 7.89 (с, 1H), 7.39 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 3.88 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 2.47 (с, 3H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 101 МГц):  $\delta = 165.8$  (C), 163.8 (C), 146.4 (C), 145.2 (C), 139.4 (CH), 133.7 (C), 131.5 (CH), 129.7 (C), 124.5 (CH), 122.7 (CH), 53.0 (CH<sub>3</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 3561, 3541, 3498, 3433, 3234, 3085, 3042, 3009, 2956, 2930, 2856, 2481, 2354, 3218, 2190, 2088, 1944, 1734, 1712, 1628, 1612, 1581, 1524, 1480, 1435, 1380, 1349, 1310, 1283, 1265, 1242, 1220, 1180, 1094, 1065, 974, 949, 929, 904, 839, 824, 805, 767, 740, 706.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 280.0816$  [M+H]<sup>+</sup> (280.0816 вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>: C, 55.91; H, 4.69. Найдено: C, 55.95; H, 4.79.

**Диметил 2-(4-метокси-2-метилбензилиден)малонат (12i)** был получен из 4-метокси-2-метилбензальдегида (2.08 г, 13.9 ммоль) и диметилмалоната (1.59 мл, 13.9 ммоль) в присутствии пиперидина (137 мкл, 1.39 ммоль) и уксусной кислоты (159 мкл, 2.77 ммоль) в толуоле (5 мл) согласно **общей методике 2**; 2.5 ч. Выход 3.00 г (82%); белое твердое вещество; т. пл. 69–70 °С;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц):  $\delta = 7.94$  (с, 1H), 7.27 (д,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H), 6.74 (д,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H), 6.69 (дд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 2.37 (с, 3H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 101 МГц):  $\delta = 167.6$  (C), 164.8 (C), 161.3 (C), 141.4 (CH), 140.5 (C), 129.4 (CH), 124.7 (C), 124.3 (C), 116.1 (CH), 111.8 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (2×CH<sub>3</sub>), 20.3 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 3026, 2987, 2949, 2923, 2835, 1738, 1719, 1601, 1565, 1495, 1437, 1387, 1377, 1303, 1251, 1218, 1199, 1107, 1064, 1045, 980, 954, 924, 857, 816, 792, 762, 710.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 265.1075$  [M+H]<sup>+</sup> (265.1071 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2-[(3-метилпиридин-2-ил)метилен]малонат (12j)** был получен из 3-метилпиколиналидегида (2.57 г, 21.2 ммоль) и диметилмалоната (2.44 мл, 21.3 ммоль) в

присутствии пиперидина (209 мкл, 4.25 ммоль) и уксусной кислоты (243 мкл, 4.25 ммоль) в толуоле (7 мл) согласно **общей методике 2**; 3 ч. Выход 4.51 г (83%); белое твердое вещество; т. пл. 94–95 °С;  $R_f = 0.52$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 8.43$  (дд,  $^3J = 4.6$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.92 (с, 1H), 7.54 (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.20 (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^3J = 4.6$  Гц, 1H), 3.87 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 2.46 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 167.4$  (C), 164.5 (C), 149.1 (C), 147.1 (CH), 138.6 (CH), 137.0 (CH), 134.3 (C), 128.6 (C), 124.7 (CH), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3447, 3426, 3042, 3000, 2951, 2900, 2846, 1733, 1628, 1581, 1563, 1451, 1437, 1392, 1370, 1281, 1267, 1232, 1212, 1169, 1116, 1074, 1054, 1003, 981, 944, 932, 868, 838, 803, 773, 752, 712.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 236.0923$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (236.0917 вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ : C, 61.27; H, 5.57; N, 5.95. Найдено: C, 61.28; H, 5.60; N, 5.80.

**Диметил 2-[(3-метилтиофен-2-ил)метилен]малонат (12k)** был получен из 3-метилтиофен-2-карбальдегида (2.15 г, 17.1 ммоль) и диметилмалоната (2.25 г, 17.1 ммоль) в присутствии пиперидина (169 мкл, 1.71 ммоль) и уксусной кислоты (196 мкл, 3.42 ммоль) в толуоле (6 мл) согласно **общей методике 2**; 2 ч. Выход 2.50 г (61%); белое твердое вещество; т. пл. 76–77 °С;  $R_f = 0.54$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 7.97$  (с, 1H), 7.42 (д,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H), 6.91 (д,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H), 3.93 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 2.39 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 166.9$  (C), 164.9 (C), 145.2 (C), 133.4 (CH), 130.6 (CH), 130.3 (CH), 129.9 (C), 120.4 (C), 52.8 ( $\text{CH}_3$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427, 3099, 3072, 3032, 3003, 2953, 2842, 1723, 1611, 1518, 1489, 1436, 1413, 1395, 1354, 1263, 1236, 1203, 1174, 1100, 1070, 978, 949, 932, 917, 835, 748.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 241.0535$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (241.0529 вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ : C, 54.99; H, 5.03. Найдено: C, 54.93; H, 5.01.

### **2-(2-Метилбензилиден)-1H-инден-1,3(2H)-дион (12l)**

К 1.5 М раствору 2-метилбензальдегида (2.73 г, 22.8 ммоль) и 1H-инден-1,3(2H)-диона (3.32 г, 22.8 ммоль) в толуоле добавили ледяную уксусную кислоту (260 мкл, 4.55 ммоль) и пиперидин (45 мкл, 0.45 ммоль). Реакционную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 3 часов. После реакция смесь охладили до  $-15$  °С, выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из толуола, используя 2 мл растворителя на 1 г осадка. После осадок был отфильтрован и высушен на воздухе, давая **12l** (4.08 г, 72%) в виде желтых

пластинок; т. пл. 151–152 °С (лит. 159.6–161.3 °С);  $R_f = 0.60$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1). Данные ЯМР согласуются с описанными ранее [200].

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta = 8.54$  (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H), 8.21 (с, 1H), 8.02–7.94 (м, 2H), 7.82–7.76 (м, 2H), 7.42–7.37 (м, 1H), 7.34–7.28 (м, 1H), 7.25 (уш. д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 2.53 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 190.2$  (C), 188.8 (C), 144.2 (CH), 142.5 (C), 140.9 (C), 140.0 (C), 135.4 (CH), 135.3 (CH), 132.8 (CH), 132.6 (CH), 131.5 (C), 130.6 (CH), 129.2 (C), 126.0 (CH), 123.3 ( $2 \times \text{CH}$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ).

### Общая методика 3 синтеза соединений 13

К суспензии NaH (1.2 экв., 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (0.5 М) добавили триметилсульфоний иодид (1.2 экв.) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. После добавили алкен **12** одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем вылили в насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 мл) и экстрагировали этилацетатом ( $4 \times 7$  мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl ( $5 \times 10$  мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4 : 1).

Диметил 2-(*o*-толил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**13a**) был получен из алкена **12a** (22.4 г, 95.7 ммоль), триметилсульфоний иодида (25.6 г, 114.9 ммоль) и NaH (4.59 г, 114.9 ммоль) в ДМФА (190 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 17.1 г (72%); белое твердое вещество; т. пл. 56–57 °С;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1). Данные ЯМР  $^1\text{H}$  согласуются с опубликованными ранее. [97]

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.17$ –7.12 (м, 2H), 7.12–7.08 (м, 1H), 7.03 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.28 (с, 3H), 3.18 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 2.36 (с, 3H), 2.31 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 1.72 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (C), 167.1 (C), 139.1 (C), 132.7 (C), 129.8 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 125.5 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 36.5 (C), 31.5 (CH), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2$ ).

Диметил 2-(4-фтор-2-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**13b**) был получен из алкена **12b** (3.74 г, 14.9 ммоль), триметилсульфоний иодида (3.92 г, 17.9 ммоль) и NaH (713 мг, 17.8 ммоль) в ДМФА (30 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 2.54 г (64%); белое твердое вещество; т. пл. 67–69 °С;  $R_f = 0.46$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**$^1\text{H}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 6.98$  (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.8$  Гц, 1H), 6.84 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.8$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H), 6.81–6.75 (м, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.32 (с, 3H), 3.10 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 2.33 (с, 3H), 2.26 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.71 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц):  $\delta = 170.3$  (C), 167.0 (C), 162.2 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 246$  Гц, C), 141.5 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C), 129.0 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, CH), 128.5 (C), 116.7 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 112.1 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 (C), 30.8 (CH), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2994, 2980, 2958, 2948, 1736, 1722, 1687, 1616, 1501, 1451, 1435, 1378, 1321, 1290, 1257, 1212, 1190, 1172, 1132, 1093, 1066, 992, 953, 897, 879, 829, 820, 777, 725, 717.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 289.0850$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (289.0847 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FO}_4$ : C, 63.15; H, 5.68. Найдено: C, 63.19; H, 5.63.

**Диметил 2-(4-бром-2-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13c)** был получен из алкена **12c** (3.11 г, 9.93 ммоль), триметилсульфоний иодида (2.62 г, 11.9 ммоль) и NaH (477 мг, 11.9 ммоль) в ДМФА (20 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.88 г (58%); желтоватое масло;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.28$  (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.22 (дд,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 6.88 (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.33 (с, 3H), 3.08 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 2.32 (с, 3H), 2.25 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.85 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.2$  (C), 167.0 (C), 141.3 (C), 132.6 (CH), 131.9 (C), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 121.5 (C), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 (C), 30.9 (CH), 19.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953, 1728, 1593, 1488, 1437, 1374, 1332, 1285, 1231, 1205, 1131, 874, 857, 824.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 327.0226$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (327.0226 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ : C, 51.40; H, 4.62. Найдено: C, 51.39; H, 4.69.

**Диметил 2-(5-фтор-2-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13d)** был получен из алкена **12d** (3.00 г, 11.9 ммоль), триметилсульфоний иодида (3.14 г, 14.3 ммоль) и NaH (572 мг, 14.3 ммоль) в ДМФА (24 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.97 г (62%); бесцветное масло;  $R_f = 0.37$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.08$  (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.8$  Гц, 1H), 6.86–6.79 (м, 1H), 6.75 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.8$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.32 (с, 3H), 3.13 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 2.29 (с, 3H), 2.22 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.71 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.2$  (C), 166.9 (C), 160.9 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Гц, C), 134.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C), 134.6 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, C), 130.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, CH), 114.5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 114.1 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 36.3 (C), 31.1 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 2$  Гц, CH), 18.8 ( $\text{CH}_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 1729, 1614, 1590, 1498, 1439, 1374, 1334, 1278, 1213, 1132, 877, 814.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 267.1026$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (267.1027 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FO}_4$ : C, 63.15; H, 5.68. Найдено: C, 63.55; H, 5.43.

**Диметил 2-(2-метил-5-бромфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13e)** был получен из алкена **12e** (1.55 г, 4.96 ммоль), триметилсульфоний иодида (1.31 г, 5.95 ммоль) и NaH

(238 мг, 5.95 ммоль) в ДМФА (10 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 883 мг (54%); белое твердое вещество; т. пл. 55–57 °С;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.26$  (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.16 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.00 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 3.80 (с, 3H), 3.34 (с, 3H), 3.11 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 2.29 (с, 3H), 2.25 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.71 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.1$  (C), 166.8 (C), 138.1 (C), 135.2 (C), 131.4 (CH), 130.55 (CH), 130.51 (CH), 119.1 (C), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 36.3 (C), 30.9 (CH), 19.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3002, 2953, 2847, 1730, 1595, 1566, 1487, 1438, 1399, 1371, 1331, 1280, 1232, 1206, 1175, 1131, 1089, 1064, 1021, 991, 953, 928, 881, 833, 813, 781, 765, 710.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 327.0232$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (327.0226 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ : C, 51.40; H, 4.62. Найдено: C, 51.43; H, 4.57.

**Диметил 2-(2-хлор-6-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13f)** был получен из алкена **12f** (690 мг, 2.57 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (618 мг, 3.09 ммоль) и NaH (123 мг, 3.08 ммоль) в ДМФА (6 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 509 мг (70%); белое твердое вещество; т. пл. 57–58 °С;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.16$  (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H), 7.07–7.03 (м, 1H), 7.02 (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.39 (с, 3H), 3.06 (дд,  $^3J = 9.6$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H), 2.47 (уш. с,  $\Delta\nu_{1/2} = 43$  Гц, 1H), 2.37 (с, 3H), 2.01 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.1$  (C), 167.8 (C), 140.7 (C), 135.8 (C), 131.1 (C), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 (C), 31.4 (CH), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 3011, 2956, 2844, 1723, 1646, 1591, 1562, 1435, 1378, 1321, 1292, 1228, 1197, 1178, 1135, 1096, 1068, 1038, 1018, 991, 930, 898, 852, 824, 781, 625.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 305.0556$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (305.0551 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ : C, 59.48; H, 5.35. Найдено: C, 59.50; H, 5.31.

**Диметил 2-(3-фтор-2-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13g)** был получен из алкена **12g** (2.71 г, 10.7 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (2.83 г, 12.9 ммоль) и NaH (515 мг, 12.9 ммоль) в ДМФА (22 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.90 г (66%); белое твердое вещество; т. пл. 79–81 °С;  $R_f = 0.40$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.08$ –7.03 (м, 1H), 6.94–6.89 (м, 1H), 6.83 (уш. д,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 3.80 (с, 3H), 3.33 (с, 3H) 3.15 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 2.263 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 2.256 (с, 3H), 1.71 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.2$  (C), 167.0 (C), 161.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Гц, C), 135.4 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4$  Гц, C), 126.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, CH), 126.0 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 17$  Гц, C), 123.1 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 2$  Гц, CH), 114.5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 23$  Гц, CH), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 36.4 (C), 30.9 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, CH), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 10.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3476, 3433, 3406, 3109, 3083, 3031, 3016, 2962, 2929, 2855, 2739, 2599, 2535, 2423, 2349, 2321, 2250, 2220, 2113, 2080, 2002, 1945, 1904, 1875, 1744, 1710, 1616, 1579, 1468, 1442, 1376, 1343, 1299, 1279, 1258, 1242, 1226, 1189, 1126, 1094, 1062, 999, 987, 969, 900, 881, 854, 802, 772, 750, 718.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 267.1027$  [M+H]<sup>+</sup> (267.1027 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>FO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>4</sub>: C, 63.15; H, 5.68. Найдено: C, 63.06; H, 5.65.

**Диметил 2-(2-метил-5-нитрофенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13h)** был получен из алкена **12h** (2.99 г, 10.7 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (2.83 г, 12.9 ммоль) и NaH (515 мг, 12.9 ммоль) в ДМФА (22 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.57 г (59%); белое твердое вещество; т. пл. 93–94 °С;  $R_f = 0.48$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2). Данные ЯМР согласуются с описанными ранее.[97]

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 8.00$  (дд, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, <sup>4</sup>J = 2.4 Гц, 1H), 7.90 (д, <sup>4</sup>J = 2.4 Гц, 1H), 7.29 (д, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.33 (с, 3H), 3.16 (дд, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, 1H), 2.44 (с, 3H), 2.32 (дд, <sup>2</sup>J = 5.4 Гц, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, 1H), 1.78 (дд, <sup>2</sup>J = 5.4 Гц, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, 1H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.8$  (C), 166.7 (C), 147.2 (C), 146.2 (C), 135.0 (C), 130.6 (CH), 122.8 (CH), 122.6 (CH), 53.1 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 36.3 (C), 30.5 (CH), 19.8 (CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3551, 3541, 3465, 3112, 3080, 3043, 3014, 2961, 2928, 2851, 2755, 2608, 2409, 2322, 2160, 2088, 2015, 1920, 1736, 1663, 1647, 1611, 1586, 1518, 1439, 1374, 1350, 1331, 1279, 1232, 1203, 1159, 1131, 1092, 1036, 1020, 990, 960, 936, 919, 901, 885, 831, 805, 786, 765, 739, 711.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 294.0963$  [M+H]<sup>+</sup> (294.0972 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>: C, 57.34; H, 5.16; N, 4.78. Найдено: C, 57.30; H, 5.09; N, 4.67.

**Диметил 2-(4-метокси-2-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13i)** был получен из алкена **12i** (1.97 г, 7.46 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (1.95 г, 8.95 ммоль) и NaH (358 мг, 8.95 ммоль) в ДМФА (15 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.36 г (65%); белое твердое вещество; т. пл. 65–67 °С;  $R_f = 0.41$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.93$  (д, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, 1H), 6.69 (д, <sup>4</sup>J = 2.7 Гц, 1H), 6.62 (дд, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, <sup>4</sup>J = 2.7 Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.74 (с, 3H), 3.31 (с, 3H), 3.11 (дд, <sup>3</sup>J = 9.2 Гц, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 1H), 2.32 (с, 3H), 2.26 (дд, <sup>2</sup>J = 5.1 Гц, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 1H), 1.69 (дд, <sup>2</sup>J = 5.1 Гц, <sup>3</sup>J = 9.2 Гц, 1H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.5$  (C), 167.2 (C), 159.0 (C), 140.5 (C), 128.5 (CH), 124.8 (C), 115.7 (CH), 110.3 (CH), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 36.3 (C), 31.2 (CH), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3441, 3272, 3155, 3097, 3077, 3036, 2998, 2976, 2953, 2924, 2844, 2712, 2636, 2572, 2523, 2481, 2408, 2329, 2180, 2153, 2095, 2069, 2033, 1977, 1900, 1739, 1719, 1649, 1610,

1580, 1552, 1510, 1457, 1438, 1322, 1288, 1264, 1220, 1204, 1175, 1135, 1175, 1135, 1101, 1079, 1034, 990, 970, 938, 913, 900, 873, 824, 776, 713.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 279.1222$   $[M+H]^+$  (279.1227 вычислено для  $C_{15}H_{19}O_5^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{15}H_{18}O_5$ : С, 64.74; Н, 6.52. Найдено: С, 64.78; Н, 6.77.

**Диметил 2-(3-метилпиридин-2-ил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13j)** был получен из алкена **12j** (2.52 г, 10.7 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (2.83 г, 12.9 ммоль) и NaH (515 мг, 12.9 ммоль) в ДМФА (22 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 1.87 г (70%); зеленоватое масло;  $R_f = 0.52$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.23$  (дд,  $^3J = 4.8$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.39 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.00 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H), 3.75 (с, 3H), 3.37 (с, 3H), 3.16 (дд,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 2.52 (дд,  $^2J = 4.4$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 2.36 (с, 3H), 1.75 (дд,  $^2J = 4.4$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (C), 167.3 (C), 153.2 (C), 146.1 (CH), 137.4 (CH), 133.3 (C), 122.0 (CH), 52.9 ( $CH_3$ ), 52.2 ( $CH_3$ ), 37.1 (C), 30.7 (CH), 19.7 ( $CH_2$ ), 18.5 ( $CH_3$ ).

**ИК** (пленка,  $cm^{-1}$ ): 3002, 2954, 2847, 2154, 1729, 1576, 1456, 1437, 1371, 1333, 1278, 1212, 1132, 1095, 1054, 1016, 998, 970, 951, 925, 894, 880, 835, 803, 766.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 272.0894$   $[M+Na]^+$  (272.0893 вычислено для  $C_{13}H_{15}NO_4Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{13}H_{15}NO_4$ : С, 62.64; Н, 6.07; N, 5.62. Найдено: С, 62.57; Н, 5.93; N, 5.68.

### **Диметил 2-(3-метилтиофен-2-ил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13k)**

К суспензии NaH (112 мг, 2.80 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (5 мл) добавили триметилсульфоксоний иодид (616 мг, 2.80 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. После добавили алкен **12k** одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при 0 °С, затем вылили в насыщенный раствор  $NH_4Cl$  (15 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×7 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $NaCl$  (5×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20:1 до 4:1). Выход 340 мг (58%); бесцветное масло;  $R_f = 0.48$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 МГц)  $\delta = 6.99$  (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H), 6.75 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.43 (с, 3H), 3.17 (дд,  $^3J = 9.3$  Гц,  $^3J = 7.8$ , 1H), 2.19 (с, 3H), 2.12 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 1.78 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 9.3$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 101 МГц)  $\delta = 169.9$  (C), 166.8 (C), 137.9 (C), 131.3 (C), 130.1 (CH), 122.6 (CH), 52.8 ( $CH_3$ ), 52.3 ( $CH_3$ ), 36.7 (C), 26.2 (CH), 21.1 ( $CH_2$ ), 13.9 ( $CH_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3106, 3063, 3002, 2953, 2925, 2897, 2848, 1728, 1437, 1355, 1330, 1280, 1218, 1196, 1177, 1130, 1105, 1026, 987, 967, 925, 909, 882, 836, 817, 776, 758, 713.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 255.0691$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (255.0686 вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ : С, 56.68; Н, 5.55. Найдено: С, 56.85; Н, 5.41.

### 2-(*o*-Толил)спиро[циклопропан-1,2'-инден]-1',3'-дион (**13l**)

К суспензии NaH (177 мг, 4.43 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (9 мл) добавили триметилсульфоний иодид (974 мг, 4.43 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. После раствор иллада был по каплям добавлен к раствору алкена **12l** (999 мг, 4.03 ммоль) в сухом ДМФА (20 мл) при  $-10$  °С в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при  $0$  °С, затем вылили в насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 мл) и экстрагировали этилацетатом ( $4 \times 7$  мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl ( $5 \times 10$  мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из толуола (0.8 мл толуола на 1 г твердого остатка). Выход 792 мг (75%); белое твердое вещество; т. пл  $189\text{--}191$  °С;  $R_f = 0.37$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , петролейный эфир : дихлорметан = 1 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 8.02\text{--}7.98$  (м, 1H), 7.83–7.73 (м, 3H), 7.39–7.33 (м, 1H), 7.28–7.18 (м, 2H), 7.10–7.06 (м, 1H), 3.34 (дд,  $^3J = 8.8$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H), 2.50 (дд,  $^2J = 4.0$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H), 2.31 (дд,  $^2J = 4.0$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H), 1.96 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 198.5$  (C), 195.5 (C), 142.2 (C), 141.3 (C), 137.8 (C), 134.9 (CH), 134.7 (CH), 132.6 (C), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 125.7 (CH), 122.4 ( $2 \times \text{CH}$ ), 41.8 (C), 39.4 (CH), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 2995, 1731, 1703, 1643, 1595, 1490, 1460, 1426, 1377, 1336, 1314, 1288, 1247, 1229, 1197, 1170, 1148, 1119, 1103, 1052, 1037, 1007, 954, 894, 832, 818, 775, 762, 742, 729.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 263.1073$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (263.1067 вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : С, 82.42; Н, 5.38. Найдено: С, 82.41; Н, 5.48.

### 2-Этил-1,1-диметил (2*RS*,3*SR*)-3-(*o*-толил)циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (**13m**)

Соединение **13m** было получено на основе описанной методики. К раствору (2-этокси-2-оксиметил)диметилсульфоний бромида (4.88 г, 21.3 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 мл) был медленно добавлен раствор ДБУ (3.8 мл, 25.6 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 мл) при комнатной температуре. Раствор перемешивали 45 мин, после добавили алкен **12a** (1.99 г, 8.53 ммоль) и перемешивали в течение 4 часов. После растворитель был упарен при пониженном давлении, остаток разбавлен раствором NaCl (25 мл), водный слой экстрагировали этилацетатом ( $3 \times 10$  мл). Объединенные органические фракции промыли раствором NaCl ( $2 \times 10$  мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией

на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 10 : 1 до 4 : 1). Выход 2.43 г (89%); белое твердое вещество; т. пл. 82–84 °С;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.20\text{--}7.10$  (м, 4Н, Ar), 4.29–4.15 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.82 (с, 3Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.56 (д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1Н, CH), 3.46 (с, 3Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.29 (д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1Н,  $\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 2.42 (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 169.2$  ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 166.6 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 165.9 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 138.5 (C, Ar), 131.1 (C, Ar), 130.1 (CH, Ar), 128.2 (CH, Ar), 128.0 (CH, Ar), 125.6 (CH, Ar), 61.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 53.1 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 43.7 (C), 35.5 (CH), 31.1 ( $\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3465, 3433, 3020, 2996, 2959, 2905, 2877, 2841, 2390, 1758, 1741, 1728, 1633, 1492, 1430, 1389, 1366, 1331, 1296, 1263, 1224, 1184, 1166, 1120, 1072, 1037, 1012, 952, 924, 864, 837, 810, 794, 779, 760, 730, 716.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 321.1327$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (321.1333 вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ : C, 63.74; H, 6.29. Найдено: C, 63.77; H, 6.50.

#### Диметил 3,3-дидейтерио-2-(*o*-толил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (13a-d<sub>2</sub>)

К суспензии NaH (56 мг, 1.40 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (3 мл) добавили триметилсульфоний-*d*<sub>9</sub> иодид (320 мг, 1.39 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. После добавили алкен **12a** (297 мг, 1.27 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, затем вылили в насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×7 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (5×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4:1). Выход 215 мг (89%); бесцветное масло;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.17\text{--}7.08$  (м, 3Н), 7.03 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1Н), 3.81 (с, 3Н), 3.28 (с, 3Н), 3.17 (с, 1Н), 2.36 (с, 3Н).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (C), 167.1 (C), 139.3 (C), 132.7 (C), 129.8 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 125.5 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 (C), 31.4 (CH), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.2 (квинт,  $^1J_{\text{CD}} = 26$  Гц,  $\text{CD}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3026, 3000, 2954, 2847, 1730, 1606, 1493, 1460, 1437, 1378, 1323, 1276, 1230, 1210, 1118, 1053, 986, 962, 936, 893, 873, 841, 817, 802, 750, 727.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 251.1246$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (251.1247 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{D}_2\text{O}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{D}_2\text{O}_4$ : C, 67.18; H, 7.25. Найдено: C, 67.18; H, 7.29.

#### Общая методика 4 синтеза соединений 1

Раствор циклопропана **13** (1 экв.) и NBS (1 экв) в бензоле (0.25 М) перемешивали при облучении белым светом светодиодной лампы (4000К) в течение 1 часа. Для ряда субстратов затем добавили дополнительное количество NBS и облучали реакционную смесь при перемешивании еще 1 час (для каждого вещества указано общее количество NBS). После бензол упарили при пониженном давлении, остаток разбавили  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл), промыли насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2×20 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4 : 1).

**Диметил 2-[2-(бромметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1a)** был получен из циклопропана **13a** (1.06 г, 4.26 ммоль) и NBS (758 мг, 4.26 ммоль) в бензоле (17 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 1.00 г (72%); белое твердое вещество; т. пл. 51–52 °С;  $R_f = 0.41$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1). Данные ЯМР согласуются с описанными ранее. [97]

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.37\text{--}7.34$  (м, 1H), 7.27–7.23 (м, 2H), 7.12–7.09 (м, 1H), 4.74 (д,  $^2J = 10.3$  Гц, 1H), 4.49 (д,  $^2J = 10.3$  Гц, 1H), 3.84 (с, 3H), 3.45 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 3.31 (с, 3H), 2.32 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.80 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.9$  (C), 167.0 (C), 138.3 (C), 133.4 (C), 130.3 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 36.7 (C), 31.5 (CH), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**Диметил 2-[2-(бромметил)-4-фторфенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1b)** был получен из циклопропана **13b** (1.15 г, 4.34 ммоль) и NBS (773 мг, 4.34 ммоль) в бензоле (18 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 826 мг (55%); бесцветное масло;  $R_f = 0.31$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.10\text{--}7.05$  (м, 2H), 6.95–6.89 (м, 1H), 4.67 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 4.42 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.342 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 3.339 (с, 3H), 2.26 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 1.79 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 169.8$  (C), 166.9 (C), 162.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 248$  Гц, C), 140.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7$  Гц, C), 130.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, CH), 129.1 (C), 117.1 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 115.3 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 36.6 (C), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 (CH), 18.5 ( $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -113.55$ .

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3004, 2953, 1732, 1615, 1590, 1501, 1437, 1374, 1332, 1285, 1212, 1158, 1133, 1095, 1020, 988, 964, 923, 875, 830, 771, 731.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 345.0134$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (345.0132 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{BrFO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrFO}_4$ : C, 48.72; H, 4.09. Найдено: C, 48.56; H, 3.80.

**Диметил 2-[4-бром-2-(бромметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1c)** был получен из циклопропана **13c** (526 мг, 1.62 ммоль) и NBS (288 мг, 1.62 ммоль) в бензоле (6.5 мл)

согласно **общей методике 4**. Выход 408 мг (62%); белое твердое вещество; т. пл. 88–90 °С;  $R_f = 0.39$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.49$  (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.36 (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 6.97 (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 4.65 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 4.40 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.36 (с, 3H), 3.33 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 2.25 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.79 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 169.6$  (C), 166.7 (C), 140.2 (C), 133.0 (CH), 132.4 (C), 131.5 (CH), 130.1 (CH), 121.8 (C), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 36.6 (C), 30.0 (CH), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 3049, 3005, 2953, 1736, 1723, 1593, 1565, 1488, 1438, 1396, 1377, 1339, 1281, 1231, 1210, 1192, 1131, 1092, 1076, 1061, 981, 967, 951, 906, 892, 874, 827, 769, 746, 705.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 404.9339$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (404.9332 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2\text{O}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4$ : C, 41.41; H, 3.48. Найдено: C, 41.38; H, 3.22.

**Диметил 2-[2-(бромметил)-5-фторфенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1d)** был получен из циклопропана **13d** (837 мг, 3.15 ммоль) и NBS (560 мг, 3.15 ммоль) в бензоле (16 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 718 мг (66%); желтоватое масло;  $R_f = 0.38$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.08$  (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.7$  Гц, 1H), 6.96–6.92 (м, 1H), 6.82 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.6$  Гц,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H), 4.68 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 4.47 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.41 (дд,  $^3J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 3.37 (с, 3H), 2.23 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.81 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.7$  (C), 166.8 (C), 162.6 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Гц, C), 136.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C), 134.2 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, C), 132.1 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, CH), 115.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 23$  Гц, CH), 115.1 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, CH), 53.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 36.8 (C), 30.7 (CH), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 18.5 ( $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -112.13$ .

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073, 3006, 2955, 2848, 1731, 1612, 1589, 1498, 1438, 1375, 1334, 1283, 1246, 1214, 1159, 1132, 1098, 1070, 999, 982, 949, 878, 827, 783, 758, 701.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 345.0132$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (345.0132 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{BrFO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrFO}_4$ : C, 48.72; H, 4.09. Найдено: C, 48.73; H, 4.01.

**Диметил 2-[5-бром-2-(бромметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1e)** был получен из циклопропана **13e** (246 мг, 0.75 ммоль) и NBS (140 мг, 0.79 ммоль) в бензоле (3 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 224 мг (73%); желтоватое масло;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.36$  (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.24 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.21 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 4.65 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 4.42 (д,  $^2J = 10.6$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.38–3.34 (м, 4H), 2.24 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 1.79 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.6$  (C), 166.7 (C), 137.3 (C), 135.7 (C), 131.7 (2 $\times$ CH), 131.3 (CH), 122.6 (C), 53.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 36.6 (C), 30.4 (CH), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3099, 3003, 2953, 2848, 2319, 2105, 2020, 1903, 1731, 1725, 1592, 1562, 1486, 1437, 1401, 1371, 1330, 1283, 1205, 1178, 1131, 1088, 1065, 1019, 989, 972, 954, 930, 883, 841, 823, 774, 750, 706.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 404.9332$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (404.9332 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2\text{O}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4$ : C, 41.41; H, 3.48. Найдено: C, 41.73; H, 3.30.

**Диметил 2-[2-(бромметил)-6-хлорфенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1f)** был получен из циклопропана **13f** (329 мг, 1.16 ммоль) и NBS (249 мг, 1.40 ммоль) в бензоле (4.6 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 312 мг (74%); бесцветное масло;  $R_f = 0.41$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.31$  (дд,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H), 7.27 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H), 7.17 (дд,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 4.71 (уш.с, 1H), 4.58 (уш.с, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.42 (с, 3H), 3.34 (дд,  $^3J = 9.6$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H), 2.55 (уш.с, 1H), 2.13 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.7$  (C), 167.7 (C), 140.4 (C), 136.7 (C), 132.1 (C), 130.5 (CH), 129.6 (CH), 128.8 (CH), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 36.0 (C), 31.1 (CH), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3002, 2953, 2847, 1729, 1592, 1565, 1437, 1374, 1325, 1287, 1226, 1197, 1181, 1131, 1017, 989, 953, 931, 901, 817, 777, 748, 730.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 382.9649$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (382.9656 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{79}\text{BrClO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrClO}_4$ : C, 46.50; H, 3.90. Найдено: C, 46.69; H, 3.88.

**Диметил 2-[2-(бромметил)-3-фторфенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1g)** был получен из циклопропана **13g** (1.01 г, 3.81 ммоль) и NBS (678 мг, 3.81 ммоль) в бензоле (15 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 1.12 г (85%); белое твердое вещество; т. пл. 54–55 °C;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.21$  (ддд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.4$  Гц, 1H), 6.98 (уш. дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.5$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 6.89 (уш. д,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 4.71 (д,  $^2J = 10.5$  Гц, 1H), 4.55 (дд,  $^2J = 10.5$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 2.4$  Гц, 1H), 3.82 (с, 3H), 3.37 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 3.34 (с, 3H), 2.27 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 1.80 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.6$  (C), 166.8 (C), 160.9 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Гц, C), 135.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 3$  Гц, C), 129.7 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, CH), 125.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 14$  Гц, C), 124.1 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, CH), 115.2 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH), 53.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 36.8 (C), 28.9 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, CH), 22.6 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -116.37$ .

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3093, 3052, 3032, 3009, 2876, 2850, 2635, 2413, 2330, 2158, 2109, 2029, 1963, 1884, 1738, 1723, 1647, 1616, 1582, 1516, 1482, 1465, 1435, 1374, 1290, 1263, 1248, 1209, 1193, 1136, 1098, 1079, 1060, 1037, 986, 954, 896, 872, 839, 826, 810, 771, 754, 716.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 345.0128$  [M+H]<sup>+</sup> (345.0132 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrFO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrFO<sub>4</sub>: С, 48.72; Н, 4.09. Найдено: С, 48.64; Н, 3.84.

**Диметил 2-[2-(бромметил)-5-нитрофенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1h)** был получен из циклопропана **13h** (539 мг, 1.84 ммоль) и NBS (458 мг, 2.58 ммоль) в бензоле (7 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 505 мг (73%); белое твердое вещество; т. пл. 78–80 °С;  $R_f = 0.42$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2). Данные ЯМР согласуются с приведенными ранее.[97]

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 8.09$  (дд, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H), 7.98 (д, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H), 7.54 (д, <sup>3</sup>J = 8.4 Гц, 1H), 4.72 (д, <sup>2</sup>J = 10.6 Гц, 1H), 4.52 (д, <sup>2</sup>J = 10.6 Гц, 1H), 3.84 (с, 3H), 3.39 (дд, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, 1H), 3.38 (с, 3H), 2.34 (дд, <sup>2</sup>J = 5.1 Гц, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц, 1H), 1.90 (дд, <sup>2</sup>J = 5.1 Гц, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, 1H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.3$  (C), 166.6 (C), 147.7 (C), 145.3 (C), 135.7 (C), 131.2 (CH), 123.9 (CH), 123.3 (CH), 53.4 (CH<sub>3</sub>), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 36.7 (C), 29.0 (CH), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 18.5 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3107, 3071, 3032, 2995, 2951, 2876, 2846, 2384, 2333, 2159, 2023, 1925, 1720, 1614, 1588, 1530, 1437, 1354, 1334, 1285, 1241, 1209, 1137, 1112, 1091, 1025, 997, 941, 919, 892, 847, 809, 781, 756, 740, 727, 702.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 393.9904$  [M+Na]<sup>+</sup> (393.9897 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>6</sub>: С, 45.18; Н, 3.79; N, 3.76. Найдено: С, 45.09; Н, 3.89; N, 3.81.

**Диметил 2-[2-(дибромметил)-5-нитрофенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1h')**. Выход 116 мг (14%); белое твердое вещество; т. пл. 117–118 °С;  $R_f = 0.52$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 8.21$  (дд, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H, Ar), 8.14 (д, <sup>3</sup>J = 8.7 Гц, 1H, Ar), 7.97 (д, <sup>4</sup>J = 2.3 Гц, 1H, Ar), 7.15 (с, 1H, CHBr<sub>2</sub>), 3.89 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.46 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.18 (дд, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, 1H, CH), 2.31 (дд, <sup>2</sup>J = 5.4 Гц, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (дд, <sup>2</sup>J = 5.4 Гц, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.1$  (C=O<sub>2</sub>Me), 166.4 (C=O<sub>2</sub>Me), 148.1 (C, Ar), 148.0 (C, Ar), 131.5 (C, Ar), 131.2 (CH, Ar), 124.0 (CH, Ar), 123.9 (CH, Ar), 53.6 (CH<sub>3</sub>O), 53.2 (CH<sub>3</sub>O), 36.9 (C), 35.7 (CHBr<sub>2</sub>), 28.0 (CH), 18.5 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (КВг, см<sup>-1</sup>): 3464, 3435, 3109, 3091, 3075, 3031, 3009, 2953, 2870, 1728, 1614, 1585, 1518, 1485, 1432, 1385, 1359, 1305, 1244, 1231, 1207, 1176, 1135, 1102, 1069, 1017, 987, 968, 956, 905, 887, 840, 813, 784.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 471.9005 [M+Na]^+$  (471.9002 вычислено для  $C_{14}H_{13}Br_2NO_6Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{13}Br_2NO_6$ : С, 37.28; Н, 2.91; N, 3.11. Найдено: С, 37.24; Н, 2.91; N, 3.14.

**Диметил 2-[2-(бромметил)-4-метоксифенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1i)** был получен из циклопропана **13i** (860 мг, 3.09 ммоль) и NBS (606 мг, 3.40 ммоль) в бензоле (12 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 740 мг (67%); белое твердое вещество; т. пл. 71–73 °С;  $R_f = 0.39$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.01$  (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H), 6.88 (д,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H), 6.75 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H), 4.69 (д,  $^2J = 10.4$  Гц, 1H), 4.42 (д,  $^2J = 10.4$  Гц, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.35 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 3.33 (с, 3H), 2.26 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 1.77 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.0$  (C), 167.1 (C), 159.2 (C), 139.4 (C), 129.8 (CH), 125.2 (C), 115.8 (CH), 113.7 (CH), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 53.0 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 36.6 (C), 31.5 (CH), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 18.5 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3003, 2954, 2840, 2388, 2347, 1729, 1611, 1576, 1506, 1437, 1374, 1331, 1311, 1284, 1264, 1218, 1132, 1098, 1069, 1039, 988, 971, 934, 893, 877, 824, 771, 749, 771, 749, 729, 712.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 357.0330 [M+H]^+$  (357.0332 вычислено для  $C_{15}H_{18}^{79}BrO_5^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{15}H_{17}BrO_5$ : С, 50.44; Н, 4.80. Найдено: С, 50.15; Н, 4.89.

**Диметил 2-[3-(бромметил)пиридин-2-ил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1j)** был получен из циклопропана **13j** (992 мг, 3.98 ммоль) и NBS (992 мг, 5.57 ммоль) в бензоле (16 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 796 мг (61%); бесцветное масло;  $R_f = 0.35$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.38$  (дд,  $^3J = 4.8$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.63 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.13 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H), 4.66 (д,  $^2J = 10.9$  Гц, 1H), 4.52 (д,  $^2J = 10.9$  Гц, 1H), 3.81 (с, 3H), 3.44 (с, 3H), 3.34 (дд,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H), 2.57 (дд,  $^2J = 4.5$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H), 1.87 (дд,  $^2J = 4.5$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.1$  (C), 167.2 (C), 153.8 (C), 148.6 (CH), 137.7 (CH), 133.2 (C), 122.4 (CH), 53.1 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 37.8 (C), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH), 19.8 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $cm^{-1}$ ): 3432, 3005, 2954, 2848, 2638, 2321, 2154, 2021, 1953, 1743, 1727, 1614, 1575, 1539, 1486, 1438, 1378, 1332, 1283, 1215, 1134, 1056, 1013, 986, 951, 928, 895, 882, 845, 802, 770, 720.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 328.0177 [M+H]^+$  (328.0179 вычислено для  $C_{13}H_{15}^{79}BrNO_4^+$ ).

**Диметил 2-[3-(бромметил)тиофен-2-ил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1k)** был получен из циклопропана **13k** (569 мг, 2.24 ммоль) и NBS (399 мг, 2.24 ммоль) в бензоле (11 мл)

согласно **общей методике 4**. Выход 309 мг (41%); желтоватое масло;  $R_f = 0.33$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.07$  (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H), 6.97 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H), 4.52 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H), 4.45 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.46 (с, 3H), 3.26 (дд,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 2.14 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 1.84 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 169.1$  (C), 166.2 (C), 137.3 (C), 135.5 (C), 129.0 (CH), 123.6 (CH), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 36.6 (C), 25.1 (CH), 24.6 ( $\text{CH}_2$ ), 20.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3108, 3005, 2953, 2901, 2846, 1729, 1606, 1437, 1357, 1331, 1281, 1243, 1211, 1179, 1131, 1095, 1070, 1022, 987, 949, 936, 911, 885, 833, 815, 778, 738, 714.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 334.9760$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (334.9770 вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}^{81}\text{BrO}_4\text{S}^+$ ).

**2-[2-(Бромметил)фенил]спиро[циклопропан-1,2'-инден]-1',3'-дион (II)** был получен из циклопропана **13l** (917 мг, 3.50 ммоль) и NBS (791 мг, 4.44 ммоль) в бензоле (14 мл) согласно **общей методике 4**. Очистка проводили перекристаллизацией из толуола (1 мл толуола на 1 г остатка). Выход 653 мг (55%); светло-фиолетовое твердое вещество. т. пл. 154–155 °C;  $R_f = 0.39$  (толуол :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$ ).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.02$ –7.99 (м, 1H), 7.80–7.77 (м, 2H), 7.76–7.72 (м, 1H), 7.45 (уш. д,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 7.40–7.36 (м, 1H), 7.30–7.26 (м, 2H), 4.36 (д,  $^2J = 10.2$  Гц, 1H), 4.22 (д,  $^2J = 10.2$  Гц, 1H), 3.52 (дд,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H), 2.54 (дд,  $^2J = 4.2$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H), 2.30 (дд,  $^2J = 4.2$  Гц,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 198.1$  (C), 195.8 (C), 142.9 (C), 141.8 (C), 137.2 (C), 135.0 (CH), 134.8 (CH), 132.7 (C), 130.4 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 122.7 (CH), 122.6 (CH), 41.9 (C), 36.6 (CH), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.6 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 3080, 3014, 2962, 2928, 1731, 1702, 1593, 1491, 1451, 1426, 1381, 1358, 1336, 1317, 1287, 1249, 1231, 1212, 1196, 1154, 1136, 1115, 1084, 1052, 1037, 1006, 972, 949, 895, 868, 829, 775, 761, 742.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 362.9990$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (362.9991 вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}_2\text{Na}^+$ ).

**2-Этил 1,1-диметил (2RS,3SR)-3-[2-(бромметил)фенил]циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (Im)** был получен из циклопропана **13m** (741 мг, 2.31 ммоль) и NBS (452 мг, 2.54 ммоль) в бензоле (9 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 700 мг (76%); белое твердое вещество. т. пл. 61–62 °C;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.39$ –7.36 (м, 1H), 7.29–7.24 (м, 2H), 7.19–7.17 (м, 1H), 4.88 (д,  $^2J = 10.3$  Гц, 1H), 4.60 (д,  $^2J = 10.3$  Гц, 1H), 4.28–4.18 (м, 2H), 3.85 (с, 3H), 3.76 (д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 3.45 (с, 3H), 3.33 (д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H), 1.31 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 168.9 (C), 166.5 (C), 165.7 (C), 138.0 (C), 131.4 (C), 130.7 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (C), 61.9 ( $\text{CH}_2$ ), 53.3 ( $\text{CH}_3$ ), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 43.9 (C), 34.1 (CH), 30.88 (CH), 30.85 ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3065, 2984, 2955, 2906, 2845, 1737, 1605, 1578, 1496, 1437, 1390, 1369, 1344, 1271, 1234, 1210, 1184, 1140, 1119, 1038, 1016, 943, 924, 861, 838, 821, 780, 762.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 399.0440  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (399.0438 вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}^{79}\text{BrO}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrO}_6$ : C, 51.14; H, 4.80. Найдено: C, 51.18; H, 4.91.

**Диметил 3,3-дидейтерио-2-[2-(бромметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1a-d<sub>2</sub>)** был получен из циклопропана **13a-d<sub>2</sub>** (188 мг, 0.752 ммоль) и NBS (134 мг, 0.752 ммоль) в бензоле (3 мл) согласно **общей методике 4**. Выход 185 мг (75%); белое твердое вещество. т. пл. 49–51 °C;  $R_f$  = 0.40 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.34–7.30 (м, 1H), 7.23–7.19 (м, 2H), 7.10–7.06 (м, 1H), 4.72 (д,  $^2J$  = 10.4 Гц, 1H), 4.47 (д,  $^2J$  = 10.4 Гц, 1H), 3.79 (с, 3H), 3.41 (с, 1H), 3.27 (с, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.7 (C), 166.7 (C), 138.1 (C), 133.2 (C), 130.1 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 36.4 (C), 31.4 (CH), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 18.1–17.3 (м,  $\text{CD}_2$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3425, 3074, 3031, 3001, 2954, 2866, 2841, 1740, 1723, 1605, 1581, 1497, 1458, 1430, 1380, 1320, 1279, 1236, 1209, 1159, 1117, 1085, 1065, 1052, 1036, 992, 956, 933, 900, 868, 839, 824, 794, 755, 723.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 329.0349  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (329.0352 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{D}_2^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{D}_2\text{BrO}_4$ : C, 51.08; H, 5.20. Найдено: C, 51.11; H, 5.22.

#### **Диметил 2-[2-(хлорметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (1n)**

Бромид **1a** (156 мг, 0.477 ммоль) и LiCl (40.5 мг, 0.954 ммоль) растворили в ДМФА (4.8 мл, 0.1 М) и перемешивали в микроволновом реакторе при 100 °C в течение 40 мин. Затем реакционную смесь вылили в насыщенный раствор NaCl (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (5×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4 : 1). Выход 119 мг (89%); бесцветное масло;  $R_f$  = 0.52 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 7.40–7.34 (м, 1H), 7.29–7.24 (м, 2H), 7.15–7.09 (м, 1H), 4.84 (д,  $^2J$  = 11.8 Гц, 1H), 4.59 (д,  $^2J$  = 11.8 Гц, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.43 (дд,  $^3J$  = 9.2 Гц,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H), 3.30 (с, 3H), 2.31 (дд,  $^2J$  = 5.2 Гц,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H), 1.79 (дд,  $^2J$  = 5.2 Гц,  $^3J$  = 9.2 Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  = 169.9 (C), 166.9 (C), 138.0 (C), 133.2 (C), 129.8 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 44.1 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 (C), 29.7 (CH), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 283.0732  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (283.0723 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClO}_4^+$ ).

**Диметил 2-[2-(иодметил)фенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (10)**

К раствору бромида **1a** (366 мг, 1.12 ммоль) в ацетоне (2.2 мл, 0.5 М) добавили NaI (335 мг, 2.24 ммоль), затем перемешивали смесь в течение 1 часа при комнатной температуре. После смесь вылили в насыщенный раствор NaCl (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Объединенные органические фракции высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 10 : 1 до 4 : 1). Выход 396 мг (95%); бежевое твердое вещество; т. пл. 78–79 °С;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

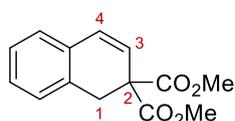
**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.35\text{--}7.30$  (м, 1H), 7.22–7.17 (м, 2H), 7.08–7.03 (м, 1H), 4.59 (д,  $^2J = 9.7$  Гц, 1H), 4.47 (д,  $^2J = 9.7$  Гц, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.33 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 3.30 (с, 3H), 2.32 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H), 1.80 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.0$  (C), 167.0 (C), 139.5 (C), 132.8 (C), 129.8 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 36.7 (C), 29.7 (CH), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 4.1 ( $\text{CH}_2$ ).

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 375.0088$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (375.0077 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{IO}_4^+$ ).

**Общая методика 5 синтеза соединений 10**

В винтовую вialу поместили раствор циклопропана **1** (1 экв.) в ацетонитриле (0.1 М),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.1 экв.) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1.2 экв.), после смесь нагревали при 100 °С в течение 2 часов (метод **A**); или нагревали 100 °С в течение 2 часов, а затем разбавили равным объемом ДМФА и нагревали течение 2 часов (метод **B**); или нагревали при 110 °С в течение 30 часов (метод **C**). После ацетонитрил упарили при пониженном давлении, смесь разбавили этилацетатом (6 мл) и вылили в насыщенный раствор  $\text{NaHCO}_3$  (15 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали этилацетатом (3×4 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 10 : 1 до 4 : 1).



**Диметил нафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10a)** был получен из бромида **1a** (483 мг, 1.48 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (529 мг, 1.62 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (457 мг, 1.77 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 283

мг (78%); белое твердое вещество; т. пл. 73–75 °С;  $R_f = 0.52$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**Масштабирование на 1.03 г:** бромид **1a** (1.03 г, 3.16 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.13 г, 3.48 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0.98 г, 3.79 ммоль) в ацетонитриле (31 мл). Выход 0.59 г (76%).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta = 7.20\text{--}7.14$  (м, 3H, Ar), 7.10–7.05 (м, 1H, Ar), 6.63 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(4)H), 6.15 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(3)H), 3.72 (с, 6H, 2× $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (с, 2H, C(1) $\text{H}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц)  $\delta$  = 170.6 ( $2\times\text{CO}_2\text{Me}$ ), 132.0 (C, Ar), 131.6 (C, Ar), 129.9 (C(4)H), 128.3 (CH, Ar), 127.9 (CH, Ar), 127.1 (CH, Ar), 126.7 (CH, Ar), 124.3 (C(3)H), 54.9 (C(2)), 53.1 ( $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.1 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3480, 3021, 2995, 2901, 2844, 1735, 1636, 1490, 1453, 1435, 1269, 1237, 1119, 1108, 1051, 966, 942, 910, 880, 852, 796, 773, 754, 715, 702.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 247.0967 [M+H]<sup>+</sup> (247.0965 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4^+$ ).

1,2-дигидронафталин **10a** был также получен из хлорида **1n** (108 мг, 0.382 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (137 мг, 0.420 ммоль) и  $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (118 мг, 0.458 ммоль) в ацетонитриле (3.8 мл) согласно **общей методике 5**, время реакции 4 ч. Выход 57 мг (60%).

1,2-дигидронафталин **10a** был также получен из иодида **1o** (162 мг, 0.433 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (155 мг, 0.476 ммоль) и  $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (134 мг, 0.519 ммоль) в ацетонитриле (4.2 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 65 мг (61%).

Диметил 7-фторнафталин-2,2-(1*H*)-дикарбоксилат (**10b**) был получен из бромида **1b** (484 мг, 1.40 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (503 мг, 1.54 ммоль) и  $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (434 мг, 1.68 ммоль) в ацетонитриле (14 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 281 мг (76%); белое твердое вещество; т. пл. 61–62 °С;  $R_f$  = 0.46 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 7.02 (дд,  $^3J$  = 8.5 Гц,  $^4J_{\text{HF}}$  = 5.6 Гц, 1H, C(5)H), 6.90 (дд,  $^3J_{\text{HF}}$  = 9.2 Гц,  $^4J$  = 2.6 Гц, 1H, C(8)H), 6.88–6.82 (м, 1H, C(6)H), 6.59 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(4)H), 6.10 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.39 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 170.5 ( $2\times\text{CO}_2\text{Me}$ ), 162.5 (д,  $^1J_{\text{CF}}$  = 248 Гц, C(7)), 134.6 (д,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8 Гц, C(8a)), 128.9 (C(4)H), 128.2 (д,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8 Гц, C(5)H), 127.9 (д,  $^4J_{\text{CF}}$  = 3 Гц, C(4a)), 123.7 (д,  $^6J_{\text{CF}}$  = 2 Гц, C(3)H), 115.2 (д,  $^2J_{\text{CF}}$  = 22 Гц, C(6)H), 113.8 (д,  $^2J_{\text{CF}}$  = 21 Гц, C(8)H), 54.5 (C(2)), 53.2 ( $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.1 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta$  = -113.00.

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 3051, 3013, 2962, 1748, 1732, 1610, 1586, 1532, 1497, 1440, 1417, 1394, 1322, 1283, 1245, 1215, 1187, 1147, 1115, 1065, 964, 944, 901, 880, 844, 830, 809, 789, 752, 727.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 287.0692 [M+Na]<sup>+</sup> (287.0690 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FO}_4$ : C, 63.63; H, 4.96. Найдено: C, 63.60; H, 4.93.

Диметил 7-бромнафталин-2,2-(1*H*)-дикарбоксилат (**10c**) был получен из бромида **1c** (288 мг, 0.71 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (254 мг, 0.78 ммоль) и  $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (219 мг, 0.85 ммоль) в ацетонитриле (7 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 168 мг (73%); белое твердое вещество; т. пл. 119–120 °С;  $R_f$  = 0.46 (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 7.32 (д,  $^4J$  = 2.1 Гц, 1H, C(8)H), 7.30 (дд,  $^3J$  = 7.9 Гц,  $^4J$  = 2.1 Гц, 1H, C(6)H), 6.93 (д,  $^3J$  = 7.9 Гц, 1H, C(5)H), 6.57 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(4)H), 6.17 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.38 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.3$  ( $2 \times \underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 134.2 (C(8a)), 130.9 (C(8)H), 130.6 (C(4a)), 130.2 (C(6)H), 129.0 (C(4)H), 128.1 (C(5)H), 125.0 (C(3)H), 121.9 (C(7)), 54.6 (C(2)), 53.2 ( $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 33.7 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 3003, 2996, 2951, 2843, 1751, 1720, 1588, 1557, 1482, 1459, 1433, 1419, 1405, 1317, 1265, 1219, 1203, 1132, 1125, 1074, 1042, 960, 946, 916, 888, 859, 838, 825, 790, 770, 756, 717.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 325.0068$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (325.0070 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{79}\text{BrO}_4^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ : C, 51.71; H, 4.03. Найдено: C, 51.62; H, 4.01.

**Диметил 6-фторнафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10d)** был получен из бромида **1d** (330 мг, 0.96 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (343 мг, 1.05 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (296 мг, 1.15 ммоль) в ацетонитриле (9.5 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 181 мг (72%); белое твердое вещество; т. пл. 91–93 °С;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.13$  (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.5$  Гц, 1H, C(8)H), 6.90–6.83 (м, 1H, C(7)H), 6.79 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 9.0$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H, C(5)H), 6.57 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(4)H), 6.21 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 3.37 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  ( $2 \times \underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 162.0 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 244$  Гц, C(6)), 133.3 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C(4a)), 129.2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C(8)H), 129.1 (C(4)H), 127.6 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 2$  Гц, C(8a)), 125.9 (C(3)H), 114.7 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, C(7)H), 113.5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, C(5)H), 55.0 (C(2)), 53.2 ( $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 33.4 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -116.10$ .

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3462, 2957, 2361, 1732, 1581, 1500, 1435, 1273, 1254, 1237, 1225, 1182, 1144, 1100, 1057, 950, 895, 879, 842, 814, 790.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 287.0692$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (287.0690 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FO}_4$ : C, 63.63; H, 4.96. Найдено: C, 63.46; H, 5.04.

**Диметил 6-бромнафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10e)** был получен из бромида **1e** (230 мг, 0.57 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (203 мг, 0.62 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (175 мг, 0.68 ммоль) в ацетонитриле (5.6 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 123 мг (67%); белое твердое вещество; т. пл. 70–72 °С;  $R_f = 0.37$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.28$  (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.20 (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.05 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, Ar), 6.54 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(4)H), 6.20 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(3)H), 3.72 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 3.35 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.3$  ( $2 \times \underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 133.5 (C, Ar), 131.0 (CH, Ar + C, Ar), 129.5 ( $2 \times \text{CH}$ , Ar), 128.7 (C(4)H), 126.0 (C(3)H), 120.6 (C, Ar), 54.8 (C(2)), 53.2 ( $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 33.6 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3044, 3012, 2953, 1732, 1647, 1591, 1561, 1375, 1331, 1276, 1236, 1209, 1196, 1181, 1129, 1105, 1057, 965, 935, 911, 885, 872, 824, 817, 786, 740, 725.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 325.0066$   $[M+H]^+$  (325.0070 вычислено для  $C_{14}H_{14}^{79}BrO_4^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{13}BrO_4$ : С, 51.71; Н, 4.03. Найдено: С, 51.74; Н, 3.99.

**Диметил 6-хлорнафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10f)** был получен из бромида **1f** (197 мг, 0.55 ммоль),  $Cs_2CO_3$  (195 мг, 0.60 ммоль) и  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  (169 мг, 0.65 ммоль) в ацетонитриле (5.5 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 104 мг (68%); белое твердое вещество; т. пл. 85–86 °С;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.22$ –7.18 (м, 1H, Ar), 7.12–7.07 (м, 2H, Ar), 7.03 (д,  $^3J = 9.8$  Гц, 1H, C(4)H), 6.27 (д,  $^3J = 9.8$  Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2 \times CH_3O$ ), 3.40 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.3$  ( $2 \times C=O_2Me$ ), 134.4 (C, Ar), 131.9 (C, Ar), 129.3 (C, Ar), 128.9 (CH, Ar), 128.2 (CH, Ar), 126.5 (CH, Ar), 126.2 (C(3)H), 125.7 (C(4)H), 54.6 (C(2)), 53.2 ( $2 \times CH_3O$ ), 34.4 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3473, 3448, 3423, 3051, 3018, 2964, 2918, 2852, 2361, 2327, 1917, 1744, 1717, 1633, 1592, 1559, 1434, 1325, 1270, 1228, 1203, 1177, 1146, 1111, 1062, 971, 947, 927, 895, 869, 834, 801, 787, 764, 711.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 281.0571$   $[M+H]^+$  (281.0575 вычислено для  $C_{14}H_{14}ClO_4^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{13}ClO_4$ : С, 59.90; Н, 4.67. Найдено: С, 59.66; Н, 4.48.

**Диметил 8-фторнафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10g)** был получен из бромида **1g** (372 мг, 1.08 ммоль),  $Cs_2CO_3$  (387 мг, 1.19 ммоль) и  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  (334 мг, 1.29 ммоль) в ацетонитриле (11 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 202 мг (71%); белое твердое вещество; т. пл. 78–80 °С;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 500 МГц)  $\delta = 7.15$ –7.09 (м, 1H, C(6)H), 6.95–6.90 (м, 1H, C(7)H), 6.87 (уш. д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, C(5)H), 6.63 (дд,  $^3J = 9.6$  Гц,  $^5J_{HF} = 1.9$  Гц, 1H, C(4)H), 6.20 (д,  $^3J = 9.6$  Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2 \times CH_3O$ ), 3.44 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 126 МГц)  $\delta = 170.3$  ( $2 \times C=O_2Me$ ), 160.0 (д,  $^1J_{CF} = 245$  Гц, C(8)), 133.6 (д,  $^3J_{CF} = 5$  Гц, C(4a)), 129.1 (д,  $^4J_{CF} = 4$  Гц, C(4)H), 128.0 (д,  $^3J_{CF} = 8$  Гц, C(6)H), 125.3 (C(3)H), 122.5 (д,  $^4J_{CF} = 3$  Гц, C(5)H), 118.6 (д,  $^2J_{CF} = 17$  Гц, C(8a)), 115.4 (д,  $^2J_{CF} = 22$  Гц, C(7)H), 54.1 (C(2)), 53.2 ( $2 \times CH_3O$ ), 26.2 (д,  $^3J_{CF} = 4$  Гц, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}F$**  ( $CDCl_3$ , 376 МГц)  $\delta = -120.40$ .

**ИК** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3005, 2956, 2901, 2845, 1738, 1636, 1614, 1576, 1465, 1436, 1336, 1272, 1253, 1226, 1202, 1115, 1084, 1052, 1009, 961, 936, 886, 845, 806, 772, 707.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 265.0873$   $[M+H]^+$  (265.0871 вычислено для  $C_{14}H_{14}FO_4^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{13}FO_4$ : С, 63.63; Н, 4.96. Найдено: С, 63.59; Н, 4.89.

**Диметил 7-метоксинафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10i)** был получен из бромида **1i** (140 мг, 0.39 ммоль),  $Cs_2CO_3$  (141 мг, 0.43 ммоль) и  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  (122 мг, 0.47 ммоль) в

ацетонитриле (4 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 13 мг (12%); желтоватое масло;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.00$  (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H, Ar), 6.74 (д,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H, Ar), 6.69 (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H, Ar), 6.57 (д,  $^3J = 9.5$  Гц, 1H, C(4)H), 6.00 (д,  $^3J = 9.5$  Гц, 1H, C(3)H), 3.79 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.73 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 3.38 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.9$  ( $2 \times \text{CO}_2\text{Me}$ ), 159.7 (C, Ar), 133.9 (C, Ar), 129.4 (C(4)H), 128.0 (CH, Ar), 124.9 (C, Ar), 121.7 (C(3)H), 114.1 (CH, Ar), 112.0 (CH, Ar), 54.9 (C(2)), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.1 ( $2 \times \text{OCH}_3$ ), 34.6 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3003, 2955, 2911, 2840, 1736, 1609, 1571, 1502, 1392, 1258, 1214, 1160, 1131, 1004, 1160, 1131, 1104, 1061, 1035, 366, 925, 906, 870, 838, 818, 788, 705.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 277.1080$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (277.1071 вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5^+$ ).

**1'-H-Спиро[инден-2,2'-нафталин]-1,3-дион (10l)** был получен из бромида **1l** (253 мг, 0.74 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (266 мг, 0.82 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (230 мг, 0.89 ммоль) в ацетонитриле (7.4 мл) согласно **общей методике 5** и был очищен методом колоночной хроматографии на силикагеле (толуол :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , от 4 : 1 до 1 : 2). Выход 106 мг (55%); желтое твердое вещество; т. пл. 158–159 °С;  $R_f = 0.44$  (толуол :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$ ).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.01$  (уш. дд,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 3.1$  Гц, 2H, Ar), 7.88 (уш. дд,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J = 3.1$  Гц, 2H, Ar), 7.24–7.13 (м, 3H, Ar), 7.05 (уш. д,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H, Ar), 6.81 (д,  $^3J = 9.5$  Гц, 1H, C(4')H), 5.55 (д,  $^3J = 9.5$  Гц, 1H, C(3')H), 3.25 (с, 2H, C(1')H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 200.7$  ( $2 \times \text{CO}$ ), 140.9 ( $2 \times \text{C}$ , Ar), 136.2 ( $2 \times \text{CH}$ , Ar), 132.4 (C(4')H), 132.0 (C, Ar), 131.3 (C, Ar), 128.5 (CH, Ar), 127.7 (CH, Ar), 127.3 (CH, Ar), 127.0 (CH, Ar), 124.1 ( $2 \times \text{CH}$ , Ar), 122.1 (C(3')H), 56.7 (C(2)), 31.1 (C(1')H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 3055, 3018, 1741, 1701, 1590, 1489, 1464, 1450, 1422, 1380, 1353, 1333, 1269, 1203, 1179, 1157, 1106, 1077, 1054, 1037, 968, 945, 924, 902, 872, 806, 781, 767, 742, 713, 701.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 261.0911$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (261.0910 вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$ ).

**3-Этил 2-метил 1,2-дигидронафталин-2,3-дикарбоксилат (10m)** был получен из бромида **1m** (309 мг, 0.77 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (278 мг, 0.85 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (240 мг, 0.93 ммоль) в ацетонитриле (7.7 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 36 мг (18%); бесцветное масло;  $R_f = 0.65$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.65$  (с, 1H, C(4)H), 7.30–7.17 (м, 4H, Ar), 4.37–4.23 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.88 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 3.6$  Гц, 1H, C(2)H), 3.61 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.35 (дд,  $^2J = 16.2$  Гц,  $^3J = 3.6$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 3.14 (дд,  $^2J = 16.2$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 1.35 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 173.2$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 166.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Et}$ ), 137.6 (C(4)H), 134.7 (C, Ar), 131.6 (C, Ar), 130.2 (CH, Ar), 129.0 (CH, Ar), 128.0 (CH, Ar), 127.3 (CH, Ar), 127.1 (C(3), Ar), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 38.6 (C(2)H), 31.0 (C(1)H<sub>2</sub>), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064, 2983, 2954, 2904, 2841, 1737, 1709, 1633, 1572, 1454, 1436, 1393, 1378, 1342, 1310, 1276, 1207, 1175, 1117, 1097, 1079, 1041, 1025, 998, 949, 924, 864, 840, 781, 731, 713.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 261.1125$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (261.1121 вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4^+$ ).

**Диметил 3-дейтеронафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10a-d<sub>1</sub>)** был получен из бромида **1a-d<sub>2</sub>** (170 мг, 0.52 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (185 мг, 0.57 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (160 мг, 0.62 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 98 мг (77%); бесцветное масло;  $R_f = 0.40$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.19\text{--}7.15$  (м, 3H, Ar), 7.08–7.05 (м, 1H, CH, Ar), 6.63 (с, 1H, C(4)H), 3.72 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.7$  ( $2 \times \underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 132.1 (C, Ar), 131.6 (C, Ar), 129.7 (C(4)H), 128.3 (CH, Ar), 127.9 (CH, Ar), 127.1 (CH, Ar), 126.7 (CH, Ar), 124.1 (т,  $^1J_{\text{CD}} = 26$  Гц, C(3)D), 54.8 (C(2)), 53.1 ( $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 34.1 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3020, 2955, 2887, 2842, 1737, 1626, 1490, 1451, 1435, 1267, 1228, 1143, 1115, 1061, 962, 943, 917, 882, 807, 763.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 248.1030$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (248.1028 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{DO}_4^+$ ).

#### **Диметил 6-нитронафталин-2,2-(1H)-дикарбоксилат (10h)**

Бромид **1h** (489 мг, 1.37 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (493 мг, 1.51 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (425 мг, 1.65 ммоль) нагревали в ацетонитриле (13 мл) в закрытой вials при 100 °C в течение 2 часов. После ацетонитрил упарили при пониженном давлении, смесь разбавили этилацетатом (6 мл) и вылили в насыщенный раствор  $\text{NaHCO}_3$  (15 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали этилацетатом (3×4 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (3×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток растворили в ДМФА (1.5 мл) и нагревали в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  (183 мкл, 1.31 ммоль) в закрытой вials при 90 °C в течение 1.5 часов. После смесь вылили в насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×4 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (5×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 6 : 1 до 2 : 1). Выход 152 мг (40%); белое твердое вещество; т. пл. 117–119 °C;  $R_f = 0.51$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta$  = 8.03 (дд,  $^3J$  = 8.2 Гц,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 7.92 (д,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 7.34 (д,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H, Ar), 6.67 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(4)H), 6.33 (д,  $^3J$  = 9.6 Гц, 1H, C(3)H), 3.73 (с, 6H,  $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.48 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц)  $\delta$  = 169.9 ( $2\times\text{CO}_2\text{Me}$ ), 147.4 (C, Ar), 139.7 (C, Ar), 132.8 (C, Ar), 128.7 (CH, Ar), 128.3 (C(4)H), 127.3 (C(3)H), 123.1 (CH, Ar), 121.3 (CH, Ar), 54.6 (C(2)), 53.4 ( $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.0 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3467, 3152, 3085, 3041, 3001, 2958, 2929, 2852, 2772, 2390, 2350, 2288, 1935, 1732, 1696, 1635, 1615, 1516, 1456, 1389, 1352, 1270, 1198, 1174, 1127, 1083, 1049, 975, 955, 928, 902, 852, 792, 774, 740.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 292.0822 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (292.0816 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ : C, 57.73; H, 4.50; N, 4.81. Найдено: C, 57.69; H, 4.52; N, 4.92.

#### Диметил хинолин-6,6(5H)-дикарбоксилат (10j)

Бромид **1j** (359 мг, 1.09 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (392 мг, 1.20 ммоль) и  $\text{MgBr}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (339 мг, 1.31 ммоль) нагревали в ацетонитриле (11 мл) в закрытой вials при 100 °C в течение 6 часов. После ацетонитрил упарили при пониженном давлении, смесь разбавили этилацетатом (6 мл) и вылили в насыщенный раствор  $\text{NaHCO}_3$  (15 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали этилацетатом ( $3\times 4$  мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $3\times 5$  мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток растворили в ДМФА (2 мл) и нагревали в присутствии ДБУ (163 мкл, 1.09 ммоль) в закрытой вials при 90 °C в течение 1.5 часов. После смесь вылили в насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  (10 мл) и экстрагировали этилацетатом ( $3\times 4$  мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $5\times 5$  мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 5:1 до 1:1). Выход 70 мг (26%); коричневое масло;  $R_f$  = 0.34 (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 8.37 (уш. д,  $^3J$  = 4.3 Гц, 1H, C(2)H), 7.45 (уш. д,  $^3J$  = 7.5 Гц, 1H, C(4)H), 7.06 (дд,  $^3J$  = 7.5 Гц,  $^3J$  = 4.3 Гц, 1H, C(3)H), 6.76 (д,  $^3J$  = 9.8 Гц, 1H, C(8)H), 6.43 (д,  $^3J$  = 9.8 Гц, 1H, C(7)H), 3.72 (с, 6H,  $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.45 (с, 2H, C(5)H<sub>2</sub>).

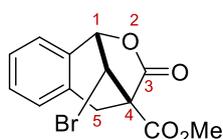
**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 170.1 ( $2\times\text{CO}_2\text{Me}$ ), 151.0 (C(8a)), 148.1 (C(2)H), 135.2 (C(4)H), 131.4 (C(8)H), 129.3 (C(7)H), 127.9 (C(4a)), 122.9 (C(3)H), 54.6 (C(6)), 53.3 ( $2\times\text{CH}_3\text{O}$ ), 33.4 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 3005, 2956, 2904, 2845, 1736, 1631, 1586, 1570, 1444, 1385, 1327, 1271, 1217, 1198, 1181, 1122, 1104, 1061, 966, 940, 913, 869, 813, 748, 715.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 248.0918 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (248.0917 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ).

## Общая методика 6 синтеза соединений 11

Раствор 1,2-дигидронафталина **10** (1 экв.) в смеси ТГФ : H<sub>2</sub>O = 3 : 1 (0.2 М) перемешивали в присутствии NBS (1.4 экв.) в течение 3 часов. Затем ТГФ удалили при пониженном давлении, разбавили CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл), промыли насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> (2×10 мл), высушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток растворили в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 М) и перемешивали в присутствии *para*-толуолсульфо кислоты (0.1 экв.) в течении 16 часов. После реакционную смесь сконцентрировали при пониженном давлении, остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 10 : 1 до 4 : 1).



**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11a)** был получен из 1,2-

дигидронафталина **10a** (138 мг, 0.561 ммоль), NBS (140 мг, 0.785 ммоль) и *para*-толуолсульфо кислоты (11.4 мг, 0.06 ммоль) в смеси ТГФ : H<sub>2</sub>O (3 мл) и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 140 мг (80%); белое твердое вещество; т. пл. 113–114 °С; *R<sub>f</sub>* = 0.61 (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta$  = 7.43–7.38 (м, 1H, Ar), 7.30–7.26 (м, 3H, Ar), 5.43 (д, <sup>3</sup>*J* = 5.2 Гц, 1H, C(1)H), 5.32 (д, <sup>3</sup>*J* = 5.2 Гц, 1H, CHBr), 3.92 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.53 (д, <sup>2</sup>*J* = 18.0 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.42 (д, <sup>2</sup>*J* = 18.0 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta$  = 170.4 (C(3)), 167.3 (C(=O)Me), 132.4 (C, Ar), 131.3 (C, Ar), 130.7 (CH, Ar), 129.3 (CH, Ar), 129.2 (CH, Ar), 127.3 (CH, Ar), 80.7 (C(1)H), 55.7 (C(4)), 53.7 (CH<sub>3</sub>O), 46.1 (CHBr), 30.7 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 3557, 3456, 3077, 3011, 2961, 2885, 2841, 1789, 1745, 1607, 1582, 1489, 1457, 1429, 1346, 1305, 1287, 1263, 1250, 1219, 1182, 1155, 1129, 1107, 1062, 1021, 952, 917, 879, 855, 796, 764, 727, 714, 700.

**HRMS ESI-TOF**: *m/z* = 332.9735 [M+Na]<sup>+</sup> (332.9733 вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>4</sub>: C, 50.18; H, 3.56. Найдено: C, 50.26; H, 3.29.

**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-10-дейтеро-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11a-d<sub>1</sub>)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10a-d<sub>1</sub>** (63.0 мг, 0.255 ммоль), NBS (63.5 мг, 0.357 ммоль) и *para*-толуолсульфо кислоты (4.9 мг, 0.025 ммоль) в смеси ТГФ : H<sub>2</sub>O (1.2 мл) и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.2 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 56 мг (70%); белое твердое вещество; т. пл. 112–114 °С; *R<sub>f</sub>* = 0.44 (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta$  = 7.43–7.38 (м, 1H, Ar), 7.30–7.25 (м, 3H, Ar), 5.42 (с, 1H, C(1)H), 3.92 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.53 (д, <sup>2</sup>*J* = 18.0 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.44 (д, <sup>2</sup>*J* = 18.0 Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (C(3)), 167.3 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 132.4 (C, Ar), 131.3 (C, Ar), 130.7 (CH, Ar), 129.3 (CH, Ar), 129.2 (CH, Ar), 127.3 (CH, Ar), 80.6 (C(1)H), 55.6 (C(4)), 53.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 45.9 (т,  $^1J_{\text{CD}} = 26$  Гц, CDBr), 30.7 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3553, 3475, 3074, 3029, 3001, 2961, 2845, 2265, 1787, 1751, 1609, 1582, 1489, 1457, 1434, 1334, 1298, 1287, 1237, 1229, 1210, 1181, 1167, 1130, 1105, 1026, 970, 946, 933, 920, 832, 797.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 333.9795$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (333.9796 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{D}^{79}\text{BrO}_4\text{Na}^+$ ).

**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-7-фтор-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11b)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10b** (70 мг, 0.265 ммоль), NBS (66 мг, 0.371 ммоль) и *пара*-толуолсульфонокислоты (5.0 мг, 0.026 ммоль) в смеси ТГФ :  $\text{H}_2\text{O}$  (1.4 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.3 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 61 мг (70%); бесцветное масло;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.27$  (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.2$  Гц, 1H, C(9)H), 7.01–6.93 (м, 2H, C(6)H + C(8)H), 5.43 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H, C(1)H), 5.31 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H, CHBr), 3.91 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.51 (д,  $^2J = 18.2$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.39 (д,  $^2J = 18.2$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.1$  (C(3)), 167.0 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 163.9 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Гц, C(7)), 135.2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, C(5a)), 131.1 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9$  Гц, C(9)H), 127.4 (C(9a)), 116.4 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH, Ar), 114.4 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, CH, Ar), 80.0 (C(1)H), 55.4 (C(4)), 53.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 46.1 (CHBr), 30.8 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -109.53$ .

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3006, 2956, 2848, 1791, 1743, 1619, 1595, 1499, 1357, 1335, 1304, 1284, 1253, 1206, 1158, 1136, 1126, 1098, 1058, 1022, 943, 917, 869, 826, 794.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 352.9615$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (352.9619 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{81}\text{BrFO}_4\text{Na}^+$ ).

**Метил (1RS,4SR,10RS)-7,10-дибром-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11c)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10c** (71 мг, 0.218 ммоль), NBS (54.5 мг, 0.306 ммоль) и *пара*-толуолсульфонокислоты (4.2 мг, 0.022 ммоль) в смеси ТГФ :  $\text{H}_2\text{O}$  (1.1 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 54 мг (63%); белое твердое вещество; т. пл. 177–178 °С;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.43$  (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H, C(6)H), 7.41 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H, C(8)H), 7.14 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, C(9)H), 5.39 (д,  $^3J = 5.2$  Гц, 1H, C(1)H), 5.28 (д,  $^3J = 5.2$  Гц, 1H, CHBr), 3.91 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.49 (д,  $^2J = 18.2$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.38 (д,  $^2J = 18.2$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.0$  (C(3)), 166.9 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 134.7 (C, Ar), 132.4 (CH, Ar), 130.7 (CH, Ar), 130.6 (CH, Ar), 130.4 (C, Ar), 124.8 (C, Ar), 80.0 (C(1)H), 55.3 (C(4)), 53.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 45.7 (CHBr), 30.4 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3562, 3081, 3032, 3006, 2963, 1794, 1737, 1697, 1597, 1573, 1483, 1432, 1358, 1336, 1305, 1283, 1268, 1222, 1205, 1167, 1132, 1161, 1075, 1059, 1021, 961, 954, 943, 923, 881, 832.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 410.8840$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (410.8838 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Na}^+$ ).

**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-8-фтор-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11d)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10d** (94 мг, 0.356 ммоль), NBS (88.7 мг, 0.498 ммоль) и *пара*-толуолсульфонокислоты (6.8 мг, 0.036 ммоль) в смеси ТГФ :  $\text{H}_2\text{O}$  (1.7 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.7 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 41 мг (36%); белое твердое вещество; т. пл. 108–109 °С;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.24$  (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 5.2$  Гц, 1H, C(6)H), 7.12–7.08 (м, 1H, C(7)H), 7.00 (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.7$  Гц, 1H, C(9)H), 5.37 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H, C(1)H), 5.28 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H, CHBr), 3.91 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.46 (д,  $^2J = 17.8$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.38 (д,  $^2J = 17.8$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.1$  (C(3)), 167.1 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 161.4 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 247$  Гц, C(8)), 133.2 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7$  Гц, C(9a)), 131.1 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C(6)H), 128.0 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, C(5a)), 117.7 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, C(7)H), 116.3 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Гц, C(9)H), 80.0 (C(1)H), 55.6 (C(4)), 53.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 45.7 (CHBr), 30.2 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -114.05$ .

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 3026, 2981, 2957, 2918, 2843, 1791, 1742, 1617, 1597, 1504, 1438, 1352, 1311, 1268, 1245, 1222, 1187, 1161, 1128, 1107, 1063, 1027, 950, 909, 883, 834, 807.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 350.9630$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (350.9639 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{79}\text{BrFO}_4\text{Na}^+$ ).

**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-6-фтор-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11e)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10g** (62 мг, 0.265 ммоль), NBS (58.5 мг, 0.329 ммоль) и *пара*-толуолсульфонокислоты (4.5 мг, 0.023 ммоль) в смеси ТГФ :  $\text{H}_2\text{O}$  (1.4 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.4 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 48 мг (62%); белое твердое вещество; т. пл. 128–129 °С;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.30$ –7.25 (м, 1H, C(8)H), 7.14–7.08 (м, 2H, C(7)H + C(9)H), 5.43 (дд,  $^3J = 5.2$  Гц,  $^5J_{\text{HF}} = 1.7$  Гц, 1H, C(1)H), 5.30 (д,  $^3J = 5.2$  Гц, 1H, CHBr), 3.92 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (д,  $^2J = 18.4$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.38 (д,  $^2J = 18.4$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.0$  (C(3)), 167.0 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 160.6 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Гц, C(6)), 133.4 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4$  Гц, C(9a)), 129.0 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C(8)H), 124.8 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3$  Гц, C(9)H), 119.8 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 18$  Гц, C(5a)), 117.5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21$  Гц, C(7)H), 79.8 (C(1)H), 55.0 (C(4)), 53.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 45.6 (CHBr), 25.5 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 4$  Гц, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -115.35$ .

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3023, 2991, 2963, 1789, 1742, 1585, 1474, 1440, 1362, 1345, 1314, 1307, 1270, 1262, 1250, 1221, 1207, 1185, 1129, 1076, 1060, 1022, 993, 945, 906, 899, 815, 795.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 350.9639$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (350.9639 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{79}\text{BrFO}_4\text{Na}^+$ ).

**Метил (1RS,4SR,10RS)-10-бром-8-нитро-3-оксо-1,3,4,5-тетрагидро-1,4-метанобензо[с]оксепин-4-карбоксилат (11f)** был получен из 1,2-дигидронафталина **10h** (80 мг, 0.275 ммоль), NBS (68.5 мг, 0.385 ммоль) и *para*-толуолсульфокислоты (5.2 мг, 0.027 ммоль) в смеси ТГФ: $\text{H}_2\text{O}$  (1.4 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.4 мл) согласно **общей методике 6**. Выход 32 мг (32%); белое твердое вещество; т. пл. 226–227 °С;  $R_f = 0.56$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

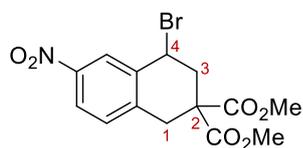
**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 МГц)  $\delta = 8.20$  (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H, C(7)H), 8.13 (д,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H, C(9)H), 7.42 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H, C(6)H), 5.52 (д,  $^3J = 5.2$  Гц, 1H, C(1)H), 5.28 (д,  $^3J = 5.2$  Гц, 1H, CHBr), 3.86 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.53 (д,  $^2J = 18.9$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>), 3.43 (д,  $^2J = 18.9$  Гц, 1H, C(5)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$ , 151 МГц)  $\delta = 169.7$  (C(3)), 166.6 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 146.8 (C, Ar), 140.3 (C, Ar), 133.1 (C, Ar), 130.5 (CH, Ar), 125.4 (CH, Ar), 124.1 (CH, Ar), 79.3 (C(1)H), 55.1 (C(4)), 53.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 45.0 (CHBr), 30.8 (C(5)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100, 3080, 3032, 2992, 2923, 2850, 1785, 1746, 1613, 1594, 1525, 1485, 1437, 1423, 1348, 1315, 1291, 1270, 1226, 1184, 1156, 1128, 1093, 1062, 1024, 953, 926, 905, 848, 812.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 377.9576$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (377.9584 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{79}\text{BrNO}_6\text{Na}^+$ ).

**Диметил 4-бром-6-нитро-3,4-дигидронафталин-2,2(1H)-дикарбоксилат (17h)** был



получен из бромида **1h** (131 мг, 0.352 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (126 мг, 0.387 ммоль) и  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (109 мг, 0.422 ммоль) в ацетонитриле (3.5 мл) согласно **общей методике 5**. Выход 102 мг (78%); бесцветное масло;  $R_f$

= 0.44 (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

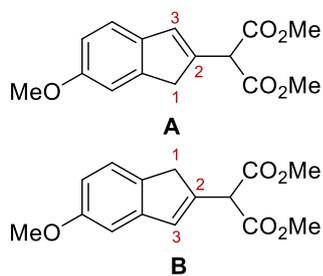
**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.37$  (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, C(5)H), 7.07 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, C(7)H), 7.30 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H, C(8)H), 5.51 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 6.2$  Гц, 1H, C(4)H), 3.77 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.70 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.50 (д,  $^2J = 17.2$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 3.31 (дд,  $^2J = 17.2$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 3.08 (ддд,  $^2J = 14.6$  Гц,  $^3J = 6.2$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>), 2.81 (дд,  $^2J = 14.6$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.2$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 170.1 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 147.0 (C(6)), 140.8 (C(8a)), 136.7 (C(4a)), 130.1 (C(8)H), 125.9 (C(5)H), 123.2 (C(7)H), 53.38 (C(2)), 53.33 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 53.31 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 48.3 (C(4)H), 38.4 (C(3)H<sub>2</sub>), 34.7 (C(1)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3475, 3448, 3112, 3074, 3047, 3014, 2987, 2957, 1734, 1614, 1588, 1526, 1486, 1434, 1352, 1330, 1319, 1271, 1246, 1208, 1170, 1147, 1096, 1067, 1050, 1027, 978, 928, 908, 886, 837, 811, 785, 744, 729.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 372.0076$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (372.0077 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{BrNO}_6^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{14}BrNO_6$ : C, 45.18; H, 3.79; N, 3.76. Найдено: C, 44.92; H, 3.87; N, 3.73.



**Диметил 2-(6-метокси-1H-инден-2-ил)малонат (А) (18a) и диметил 2-(5-метокси-1H-инден-2-ил)малонат (В) (18b)** были получены в виде неразделимой смеси в соотношении 52:48 как основной продукт при получении **10i**. Выход 67%; желтоватое масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1). Данные ЯМР согласуются с опубликованными ранее [201].

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.30$  (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H, CH, Ar, **A**), 7.24 (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H, CH, Ar, **B**), 7.02 (уш. д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, CH, Ar, **A**), 6.92 (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, CH, Ar, **B**), 6.82 (уш. с, 1H, C(3)H, **B**), 6.81 (дд,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, C(5)H, **B**), 6.78 (уш. с, 1H, C(3)H, **A**), 6.75 (дд,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, CH, Ar, **A**), 4.65 (уш. с, 1H, CH, **B**), 4.63 (уш. с, 1H, CH, **A**), 3.818 (с, 3H,  $CH_3O$ , **A**), 3.815 (с, 3H,  $CH_3O$ , **B**), 3.78 (с, 6H,  $2 \times CH_3O$ , **A**), 3.77 (с, 6H,  $2 \times CH_3O$ , **B**), 3.56 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>, **A**), 3.52 (с, 2H, C(1)H<sub>2</sub>, **B**).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 168.4$  ( $2 \times CO_2Me$ , **A**), 168.2 ( $2 \times CO_2Me$ , **B**), 159.0 (C, Ar, **A**), 158.3 (C, Ar, **B**), 145.7 (C, Ar, **A**), 145.2 (C, Ar, **B**), 140.3 (C(2), **B**), 137.0 (C, Ar, **A**), 136.5 (C(2), **A**), 135.9 (C, Ar, **B**), 132.4 (C(3)H, **B**), 132.0 (C(3)H, **A**), 124.1 (CH, Ar, **A**), 121.6 (CH, Ar, **B**), 112.2 (CH, Ar, **B**), 111.3 (CH, Ar, **A**), 110.3 (CH, Ar, **A**), 106.9 (CH, Ar, **B**), 55.67 ( $CH_3O$ , **B**), 55.64 ( $CH_3O$ , **A**), 54.2 (CH, **B**), 54.1 (CH, **A**), 53.0 ( $2 \times CH_3O$ , **B**), 52.9 ( $2 \times CH_3O$ , **A**), 40.2 (C(1)H<sub>2</sub>, **B**), 39.5 (C(1)H<sub>2</sub>, **A**).

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 277.1066$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup> (277.1071 вычислено для  $C_{15}H_{17}O_5^+$ ).

#### Диметил 2-{2-бром-2-[2-(бромметил)фенил]этил}малонат (**14**)

Раствор бромида **1a** (148 мг, 0.452 ммоль) и  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  (140 мг, 0.542 ммоль) в ацетонитриле (4.5 мл, 0.1 М) нагревали в микроволновом реакторе при 130 °С в течение 10 мин. Выход 32 мг (17%, 80% чистоты); желтоватое масло.  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.61$  (уш. д,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 7.38 (уш.тд,  $^3J = 7.5$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H), 7.32–7.27 (м, 2H), 5.44 (дд,  $^3J = 9.8$  Гц,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H), 4.61 (д,  $^2J = 10.7$  Гц, 1H), 4.53 (д,  $^2J = 10.7$  Гц, 1H), 3.80–3.77 (м, 4H), 3.76 (с, 3H), 2.87 (ддд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 9.8$  Гц,  $^3J = 5.3$  Гц, 1H), 2.73 (ддд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.1$  (2C), 139.9, 135.0, 130.9, 130.0, 129.2, 128.2, 53.1, 53.0, 50.5, 46.7, 38.0, 30.2.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 432.9277$  [ $M+Na$ ]<sup>+</sup> (432.9267 вычислено для  $C_{14}H_{16}^{81}Br_2O_4Na^+$ ).

**Метил (3RS,5SR)- и (3RS,5RS)-5-[2-(бромметил)фенил]-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилат (**15**)** был выделен в виде смеси диастереомеров **A** и **B** в соотношении 57:43 как

желтоватое масло при осуществлении синтеза **10a** на 1.03 г **1a**. Выход 49 мг (5%, 90% чистоты);  $R_f = 0.23$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.52$  (уш. д,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, Ar, **A**), 7.45–7.30 (м, 4H, Ar, **B** + 3H, Ar, **A**), 6.05 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H, **B**), 5.83 (дд,  $^3J = 10.4$  Гц,  $^3J = 6.0$  Гц, 1H, **A**), 4.63 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H, **A**), 4.61 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H, **B**), 4.47 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H, **B**), 4.45 (д,  $^2J = 10.8$  Гц, 1H, **A**), 3.90–3.82 (м, 4H, **A** + 3H, **B**), 3.77 (дд,  $^3J = 9.4$  Гц,  $^3J = 4.6$  Гц, 1H, **B**), 3.15 (ддд,  $^2J = 13.4$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^3J = 4.6$  Гц, 1H, **B**), 3.05 (ддд,  $^2J = 13.2$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц,  $^3J = 6.0$  Гц, 1H, **A**), 2.72 (ддд,  $^2J = 13.2$  Гц,  $^3J = 11.8$  Гц,  $^3J = 10.4$  Гц, 1H, **A**), 2.47 (ддд,  $^2J = 13.4$  Гц,  $^3J = 9.4$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, **B**).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 171.6$  (C, **B**), 171.4 (C, **A**), 168.0 (C, **A** + C, **B**), 137.3 (C, **B**), 136.8 (C, **A**), 135.0 (C, **A**), 134.8 (C, **B**), 131.2 (CH, **B**), 130.8 (CH, **A**), 129.9 (CH, **A**), 129.7 (CH, **B**), 129.4 (CH, **A**), 129.3 (CH, **B**), 126.6 (CH, **A**), 125.5 (CH, **B**), 77.3 (CH, **B**), 76.2 (CH, **A**), 53.5 ( $\text{CH}_3$ , **B**), 53.3 ( $\text{CH}_3$ , **A**), 47.7 (CH, **A**), 46.9 (CH, **B**), 34.7 ( $\text{CH}_2$ , **A**), 34.4 ( $\text{CH}_2$ , **B**), 30.5 ( $\text{CH}_2$ , **A**), 30.2 ( $\text{CH}_2$ , **B**).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 334.9898$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  (334.9889 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}_4\text{Na}^+$ ).

#### Метил 1,2-дигидронафталин-2-карбоксилат (**16**)

Бромид **1a** (203 мг, 0.621 ммоль),  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (272 мг, 1.055 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (103 мг, 0.745 ммоль) нагревали в ацетонитриле (6.2 мл, 0.1 М) при 135 °С в течение 30 минут в закрытой виале. Выход 7 мг (6%); бесцветное масло;  $R_f = 0.56$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1). Аналитические данные согласуются с опубликованными ранее [202].

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta = 7.20$ –7.14 (м, 3H, Ar), 7.08–7.04 (м, 1H, Ar), 6.67 (дд,  $^3J = 9.7$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H, C(4)H), 6.33 (дд,  $^3J = 9.7$  Гц,  $^3J = 3.5$  Гц, 1H, C(3)H), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.46 (дддд,  $^3J = 12.1$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц,  $^3J = 3.5$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H, C(2)H), 3.13 (дд,  $^2J = 15.7$  Гц,  $^3J = 12.1$  Гц, 1H, C(1)H), 3.05 (дд,  $^2J = 15.7$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц, 1H, C(1)H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц)  $\delta = 174.2$  ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 133.7 (C, Ar), 133.1 (C, Ar), 129.0 (C(4)H), 127.9 (CH, Ar), 127.7 (CH, Ar), 127.0 (CH, Ar), 126.5 (CH, Ar), 125.6 (C(3)H), 52.2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 40.4 (C(2)H), 30.3 (C(1)H $_2$ ).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 211.0730$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  (211.0730 вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Na}^+$ ).

#### Диметил (3*RS*,4*RS*)-4-ацетокси-3-бром-3,4-дигидронафталин-2,2(1*H*)-дикарбоксилат (**19**)

1,2-дигидронафталин **10a** (69 мг, 0.28 ммоль), NBS (60 мг, 0.34 ммоль) и 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октан (3.1 мг, 0.028 ммоль) перемешивали в ледяной уксусной кислоте (0.56 мл) в течение 24 часов. После реакцию смесь разбавили  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), промыли насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (3×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией

на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 до 3 : 1). Выход 66 мг (62%); белое твердое вещество; т. пл. 134–135 °С;  $R_f = 0.39$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.35\text{--}7.29$  (м, 1H, Ar), 7.28–7.21 (м, 3H, Ar), 6.27 (д,  $^3J = 3.3$  Гц, 1H, C(4)H), 5.17 (дд,  $^3J = 3.3$  Гц,  $^4J = 1.1$  Гц, 1H, C(3)H), 3.81 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (д,  $^2J = 17.2$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 3.69 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (дд,  $^2J = 17.2$  Гц,  $^4J = 1.1$  Гц, 1H, C(1)H<sub>2</sub>), 2.04 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.8$  ( $\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$ ), 168.4 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 167.5 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 134.0 (C, Ar), 130.2 (CH, Ar), 129.4 (CH, Ar), 129.3 (C, Ar), 128.8 (CH, Ar), 127.2 (CH, Ar), 73.2 (C(4)H), 57.5 (C(2)), 53.46 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 53.42 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 48.9 (C(3)H), 31.4 (C(1)H<sub>2</sub>), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3457, 3032, 3013, 2954, 2892, 2840, 1739, 1606, 1589, 1496, 1455, 1433, 1374, 1337, 1274, 1251, 1219, 1192, 1179, 1144, 1119, 1044, 1019, 954, 932, 902, 851, 813, 794, 774, 757, 741, 723, 684, 659, 634.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 402.0540$  [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ]<sup>+</sup> (402.0547 вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}^{79}\text{BrNO}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrO}_6$ : C, 49.89; H, 4.45. Найдено: C, 49.86; H, 4.41.

#### Диметил 3,7b-дигидронафто[1,2-b]оксиран-2,2(1aH)-дикарбоксилат (20)

1,2-Дигидронафталин **10a** (104 мг, 0.42 ммоль) и *мета*-хлорпербензойную кислота (97 мг, 0.42 ммоль, 75% чистоты) растворили в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 36 часов, затем добавили дополнительную порцию *мета*-хлорпербензойной кислоты (19 мг, 0.08 ммоль) и перемешивали до окончания реакции. Затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  удалили при пониженном давлении, остаток растворили в диэтиловом эфире (15 мл), промыли насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (3×5 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 до 2 : 1). Выход 74 мг (66%); белое твердое вещество; т. пл. 110–112 °С;  $R_f = 0.34$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta = 7.40$  (дд,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 7.29–7.24 (м, 1H, Ar), 7.24–7.20 (м, 1H, Ar), 7.13 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, Ar), 4.20 (дд,  $^3J = 4.1$  Гц,  $^4J = 1.1$  Гц, 1H, C(1a)H), 4.01 (д,  $^3J = 4.1$  Гц, 1H, C(7b)H), 3.86 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.61 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.21 (уш. с, 2H, C(3)H<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц)  $\delta = 170.1$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.9 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 133.5 (C, Ar), 130.8 (C, Ar), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH, Ar), 127.0 (CH, Ar), 57.4 (C(1a)H), 54.9 (C(2)), 53.5 (C(7b)H), 53.4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 31.6 (C(3)H<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3467, 3436, 3075, 3023, 2960, 2879, 2835, 2358, 1965, 1921, 1737, 1630, 1493, 1465, 1367, 1273, 1224, 1203, 1160, 1111, 1068, 1037, 997, 953, 896, 848, 814, 756, 724.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 263.0920$  [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ]<sup>+</sup> (263.0914 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ : C, 64.12; H, 5.38. Найдено: C, 64.15; H, 5.43.

***N,N'*-Диметилнафталин-2,2(1*H*)-дикарбоксимид (21)**

1,2-дигидронафталин **10a** (143 мг, 0.58 ммоль) и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (9.81 М раствор в MeOH, 0.6 мл, 5.81 ммоль) перемешивали в закрытой виале в при комнатной температуре в течение 16 часов, после чего метанол и избыток диметиламина были удалены при пониженном давлении. Выход 117 мг (82%); желтое твердое вещество; т. пл. 123–124 °С;  $R_f = 0.42$  (этилацетат : метанол = 10 : 1).

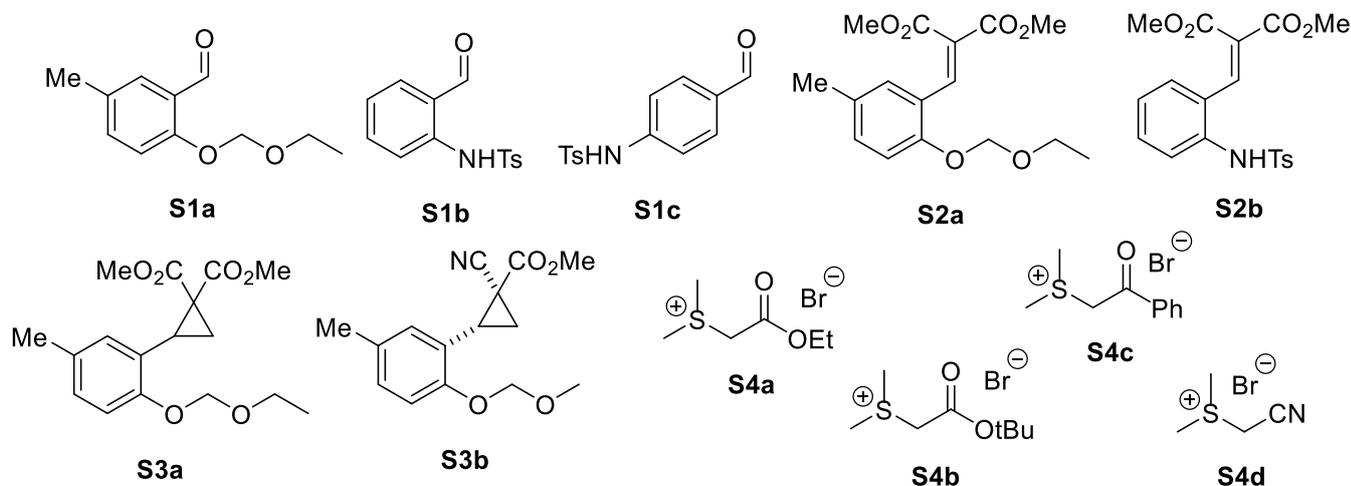
**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 7.52$  (уш. кв.,  $^3J = 4.4$  Гц, 2H), 7.16–7.10 (м, 4H), 6.62 (д,  $^3J = 9.7$  Гц, 1H), 6.36 (д,  $^3J = 9.7$  Гц, 1H), 3.28 (с, 2H), 2.54 (д,  $^3J = 4.4$  Гц, 6H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (2×C), 132.9 (C), 132.0 (C), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 127.76 (CH), 127.73 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 54.6 (C), 34.2 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (2×CH<sub>3</sub>).

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3328, 3067, 3053, 3037, 3019, 2942, 2886, 2805, 1666, 1652, 1528, 1487, 1450, 1405, 1262, 1220, 1198, 1157, 1127, 1075, 1055, 1036, 1012, 975, 959, 942, 909, 877, 850, 814, 798, 779, 752, 704.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 245.1290$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (245.1285 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ).

### 4.3. Новый способ активации донорно-акцепторных циклопропанов. Генерация (аза)хинон метидов и их перехват C-нуклеофилами



#### 2-(Этоксиметокси)-5-метилбензальдегид (S1a)

К раствору 2-гидрокси-5-метилбензальдегида (3.00 г, 22.0 ммоль) и *N,N*-диизопропилэтиламина (15.7 мл, 90.4 ммоль) в сухом ДМФА (66 мл, 3.00 мл/ммоль) по каплям добавили хлорметилэтиловый эфир (3.68 мл, 39.7 ммоль) при 0 °С в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа, затем вылили в 1 М HCl (100 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали этилацетатом (4×30 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (5×20 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен

колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 10:1 до 4:1). Выход 4.03 г (94%); желтоватое масло;  $R_f = 0.63$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 10.43$  (с, 1H), 7.59 (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 7.29 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 7.10 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H), 5.28 (с, 2H), 3.72 (кв,  $^3J = 7.1$  Гц, 2H), 2.27 (с, 3H), 1.19 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 189.9$  (C), 157.9 (C), 136.5 (CH), 131.2 (C), 128.2 (CH), 125.2 (C), 115.2 (CH), 93.5 ( $\text{CH}_2$ ), 64.8 (CH), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2978 (C-H), 1685 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 195.1018$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (195.1016 вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3^+$ ).

**Диметил 2-[2-(этоксиметокси)-5-метилбензилиден]малонат (S2a)** был получен из 2-(этоксиметокси)-5-метилбензальдегида **S1a** (4.57 г, 23.6 ммоль) и диметилмалоната (2.72 мл, 23.8 ммоль) в присутствии пиперидина (116 мкл, 1.18 ммоль) и уксусной кислоты (270 мкл, 4.71 ммоль) в бензоле (8 мл) согласно **общей методике 2**; 4 ч. Выход 6.60 г (90%); желтоватое масло;  $R_f = 0.48$  (петролейный эфир : этилацетат = 4 : 1).

**$^1\text{H}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 8.08$  (с, 1H), 7.15–7.10 (м, 2H), 7.05 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 5.21 (с, 2H), 3.82 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 3.71 (кв,  $^3J = 7.1$  Гц, 2H), 2.24 (с, 3H), 1.19 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 167.2$  (C), 164.8 (C), 154.2 (C), 139.1 (CH), 132.8 (CH), 131.0 (C), 129.2 (CH), 125.4 (C), 122.9 (C), 115.0 (CH), 93.7 ( $\text{CH}_2$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1737 (C=O), 1626 (C=C).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 347.0893$  [ $\text{M}+\text{K}$ ] $^+$  (347.0891 вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{KO}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ : C, 62.33; H, 6.54. Найдено: C, 62.52; H, 6.56.

### **Общая методика 7 синтеза алкенов с использованием хлорида титана (IV)**

В трехгорлую колбу на 100 мл поместили  $\text{TiCl}_4$  (2.0 экв.) и затем добавили по каплям ТГФ (0.2 М по альдегиду) при  $-15$  °С в атмосфере аргона. К образовавшейся желтой суспензии последовательно добавили альдегид (1.0 экв.), диметил или ди-*трет*-бутилмалонат (1.0 экв) и раствор пиридина (4.0 экв) в ТГФ (1 М) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 0 °С, затем 16 ч при комнатной температуре, после чего вылили в насыщенный раствор NaCl (100 мл). Водный слой экстрагировали этилацетатом (4×20 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×40 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле

**Диметил 2-{2-[(4-метилфенил)сульфонамид]бензилиден}малонат (S2b)** был получен из альдегида **S1b** (2.55 г, 9.29 ммоль), диметилмалоната (1.06 мл, 9.29 ммоль),  $\text{TiCl}_4$  (2.04 мл, 18.6

ммоль) и пиридина (2.88 мл, 37.2 ммоль) в ТГФ (45 мл) согласно **общей методике 7**. Выход 3.19 г (88%); белое твердое вещество; т. пл. 144–145 °С;  $R_f = 0.33$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 10.06$  (с, 1H), 7.75 (с, 1H), 7.52 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 2H), 7.40–7.35 (м, 1H), 7.31 (д,  $^3J = 8.0$  Гц, 2H), 7.29–7.24 (м, 1H), 7.21 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H), 7.07 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 1.3$  Гц, 1H), 3.78 (с, 3H), 3.68 (с, 3H), 2.32 (с, 3H).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 166.1$  (C), 163.8 (C), 143.3 (C), 139.0 (CH), 136.7 (C), 135.9 (C), 131.4 (CH), 129.7 (2×CH), 129.4 (C), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 126.7 (2×CH), 126.1 (C), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3301 (N–H), 1724 (C=O), 1707 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 390.1006$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (390.0967 рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{S}^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ : C, 58.60; H, 4.92; N, 3.60. Найдено: C, 58.65; H, 5.10; N, 3.75.

**Диметил 2-(4-гидрокси-3-нитробензилиден)малонат (S2c)** был получен из 4-гидрокси-3-нитробензальдегида (2.52 г, 15.10 ммоль) и диметилмалоната (1.74 мл, 15.2 ммоль) при кипячении в толуоле (5 мл) в присутствии пиперидина (118 мкл, 1.19 ммоль) и уксусной кислоты (136 мкл, 2.38 ммоль) в течение 3.5 ч согласно **общей методике 2**. Выход 3.31 г (78%); коричневое твердое вещество; т. пл. 151–152 °С;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.25$  (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.67 (с, 1H, =CH), 7.64 (дд,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.18 (д,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H, Ar), 3.90 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.86 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 166.5$  ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 164.1 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 156.3 (COH, Ar), 139.6 (=CH), 137.9 (CH, Ar), 133.6 (C, Ar), 126.3 (=C), 126.3 (CH, Ar), 125.3 (C, Ar), 120.8 (CH, Ar), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3251, 3122, 3064, 3016, 2960, 1719, 1626, 1573, 1531, 1494, 1442, 1424, 1373, 1330, 1257, 1227, 1214, 1177, 1142, 1081, 1070, 985, 955, 941, 926, 914, 856, 821, 798, 769, 686, 553.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 304.0436$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (304.0428 рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_7\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ : C, 51.25; H, 3.94; N, 4.98. Найдено: C, 51.21; H, 3.87; N, 5.32.

**Диметил 2-[4-(4-метилфенилсульфонамидо)бензилиден]малонат (S2d)** был получен из альдегида **S1c** (2.15 г, 7.83 ммоль) и диметилмалоната (0.90 мл, 7.91 ммоль) при кипячении в толуоле (5 мл) в присутствии пиперидина (39 мкл, 0.39 ммоль) и уксусной кислоты (90 мкл, 1.57 ммоль) в течение 3.5 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.34 г (77%); белое твердое вещество; т. пл. 137–138 °С;  $R_f = 0.46$  (петролейный эфир : этил ацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.72$  (уш. д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 7.63 (с, 1H, CH=), 7.54 (уш. с, 1H, NH), 7.28 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H, Ar), 7.24 (уш. д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 7.10 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H, Ar), 3.82 (с, 6H,  $2 \times \text{OCH}_3$ ), 2.37 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 167.3$  (C), 164.7 (C), 144.5 (C), 142.0 (CH), 139.3 (C), 136.1 (C), 131.0 ( $2 \times \text{CH}$ ), 130.0 ( $2 \times \text{CH}$ ), 128.9 (C), 127.4 ( $2 \times \text{CH}$ ), 124.7 (C), 120.0 ( $2 \times \text{CH}$ ), 52.84 ( $\text{CH}_3$ ), 52.80 ( $\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435, 3237, 2949, 1730, 1626, 1604, 1552, 1513, 1466, 1439, 1407, 1386, 1338, 1311, 1297, 1261, 1230, 1207, 1186, 1157, 1090, 1065, 983, 965, 941, 918, 828, 818, 761.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 390.1003$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (390.1006 рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{S}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ : C, 58.60; H, 4.92; N, 3.60. Найдено: C, 58.77; H, 4.80; N, 3.69.

**Диметил 2-[2-(этоксиметоки)-5-метилфенил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (S3a)** был получен из алкена **S2a** (6.60 г, 21.4 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (5.66 г, 25.7 ммоль) и NaH (1.03 г, 25.7 ммоль) в ДМФА (51 мл) согласно **общей методике 3**. Выход 5.33 г (77%); желтоватое масло;  $R_f = 0.60$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.01$ –6.94 (м, 2H), 6.78 (уш.с, 1H), 5.19 (с, 2H), 3.81–3.66 (м, 2H), 3.78 (с, 3H), 3.34 (с, 3H), 3.30 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 2.24 (с, 3H), 2.19 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 1.72 (дд,  $^2J = 5.1$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H), 1.22 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta = 170.5$  (C), 167.3 (C), 155.0 (C), 130.3 (C), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 123.5 (C), 114.0 (CH), 93.6 ( $\text{CH}_2$ ), 64.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 36.4 (C), 28.7 (CH), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953 (C-H), 1729 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 323.1488$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (323.1489 вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$ : C, 63.34; H, 6.88. Найдено: C, 63.41; H, 6.93.

#### **Диметил 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (22f)**

К раствору циклопропана **S3a** (1.43 г, 4.44 ммоль) в метаноле (24 мл, 5.3 мл/ммоль) и дихлорметане (12 мл, 2.65 мл/ммоль) по каплям добавили конц. раствор HCl (4.44 мл, 1 мл/ммоль) при 0 °C. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при комнатной температуре, после чего вылили в воду (30 мл), органический слой отделили, водный экстрагировали дихлорметаном ( $3 \times 10$  мл). Объединенные органические фракции высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 до 1 : 1). Выход 0.73 г (66%); белое твердое вещество; т. пл. 83–84 °C;  $R_f = 0.38$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 6.89 (дд,  $^3J$  = 8.2 Гц,  $^4J$  = 2.2 Гц, 1H), 6.78 (дд,  $^4J$  = 2.2 Гц, 1H), 6.70 (д,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H), 6.17 (уш. с, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.39 (с, 3H), 3.20 (дд,  $^3J$  = 9.3 Гц,  $^3J$  = 8.1 Гц, 1H), 2.21 (с, 3H), 2.20 (дд,  $^2J$  = 5.3 Гц,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H), 1.78 (дд,  $^2J$  = 5.1 Гц,  $^3J$  = 9.3 Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 МГц)  $\delta$  = 170.5 (C), 167.8 (C), 153.7 (C), 129.3 (CH), 129.1 (C), 129.0 (CH), 120.8 (C), 115.5 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 (C), 28.7 (CH), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3402 (OH), 1727 (C=O), 1710 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 287.0896 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (287.0890 вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NaO}_5^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ : C, 63.63; H, 6.10. Найдено: C, 63.61; H, 6.26.

**(1RS,2SR)-Метил 1-циано-2-(2-гидроксифенил)циклопропан-1-карбоксилат (22k)**

К раствору цианоциклопропана **S3b** (184 мг, 0.71 ммоль) в метаноле (3.8 мл, 5.3 мл/ммоль) и дихлорметане (1.6 мл, 2.65 мл/ммоль) по каплям добавили конц. раствор  $\text{HCl}$  (0.80 мл, 1 мл/ммоль) при 0 °C. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего вылили в воду (10 мл), органический слой отделили, водный экстрагировали дихлорметаном (3×5 мл). Объединенные органические фракции высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 до 1 : 1). Выход 119 мг (78%); белое твердое вещество; т. пл. 138–139 °C;  $R_f$  = 0.42 (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 7.18–7.13 (м, 1H), 7.02 (уш. д,  $^3J$  = 7.5 Гц, 1H), 6.85–6.78 (м, 2H), 3.82 (с, 3H), 3.20 (дд,  $^3J$  = 9.0 Гц,  $^3J$  = 8.6 Гц, 1H), 2.11 (дд,  $^2J$  = 5.1 Гц,  $^3J$  = 9.0 Гц, 1H), 2.09 (дд,  $^2J$  = 5.1 Гц,  $^3J$  = 8.6 Гц, 1H). Сигнал OH-группы не наблюдается.

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 101 МГц)  $\delta$  = 169.3 (C), 158.1 (C), 130.4 (CH), 129.0 (CH), 121.2 (C), 120.2 (CH), 117.7 (C), 115.7 (CH), 53.9 ( $\text{CH}_3$ ), 32.5 (CH), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7 (C).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 240.0633 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (240.0631 вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NNaO}_3^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ : C, 66.35; H, 5.10; N, 6.45. Найдено: C, 66.27; H, 4.95; N, 6.24.

**Диметил 2-{2-[(4-метилфенил)сульфонамид]фенил}циклопропан-1,1-дикарбоксилат (22l)** был получен из триметилсульфоксоний иодида (517 мг, 2.35 ммоль),  $\text{NaN}$  (94.0 мг, 2.35 ммоль) и алкена **S2b** (450 мг, 1.12 ммоль) в ДМСО (13 мл) согласно **общей методике 3** и был очищен колоночной хроматографией на основном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 336 мг (72%); бесцветное масло;  $R_f$  = 0.40 (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.65 (д,  $^3J$  = 8.3 Гц, 2H), 7.46 (дд,  $^3J$  = 8.0 Гц,  $^4J$  = 1.3 Гц, 1H), 7.29–7.20 (м, 3H), 7.13–7.05 (м, 2H), 7.05–6.98 (м, 1H), 3.89 (с, 3H), 3.38 (с, 3H), 2.43–2.34 (м, 4H), 2.04 (дд,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 5.3 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67–1.62 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.3 (C), 166.8 (C), 143.8 (C), 137.1 (C), 136.6 (C), 129.7 (2 $\times$ CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 127.4 (C) 127.1 (2 $\times$ CH), 125.7 (CH), 123.9 (CH), 53.4 ( $\text{CH}_3$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3$ ), 36.3(C), 28.1 (CH), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3303 (N–H), 1724 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 404.1162 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (404.1123 рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{S}^+$ ).

**Диметил 2-(4-гидрокси-3-нитрофенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (22m)**

К суспензии NaH (230 мг, 5.75 моль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (10 мл) добавили триметилсульфоний иодид (1.26 г, 5.74 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. Затем к суспензии NaH (164 мг, 4.10 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (17 мл) добавили алкен **29w** (1.15 г, 4.10 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 10 минут. После раствор аниона алкена **S2c** охладили до  $-20^\circ\text{C}$  и добавили по каплям раствор илида Кори. Реакционную смесь перемешивали при  $-20^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, затем вылили в 10% раствор  $\text{AcOH}$  (40 мл) и экстрагировали этилацетатом (4 $\times$ 15 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (5 $\times$ 20 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4 : 1). Выход 787 мг (65%); жёлтое твердое вещество; т. пл. 114–115  $^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  = 0.43 (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 10.51 (с, 1H, OH), 7.94 (д,  $^4J$  = 2.2 Гц, 1H, Ar), 7.45 (дд,  $^3J$  = 8.6,  $^4J$  = 2.3 Гц, 1H, Ar), 7.08 (д,  $^3J$  = 8.6 Гц, 1H, Ar), 3.80 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.46 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.18 (дд,  $^3J$  = 9.2,  $^3J$  = 7.9 Гц, 1H, CH), 2.15 (дд,  $^2J$  = 5.4,  $^3J$  = 7.9 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (дд,  $^2J$  = 5.4,  $^3J$  = 9.2 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 166.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 154.5 (C, Ar), 138.1 (CH, Ar), 133.3 (C, Ar), 127.4 (C, Ar), 124.8 (CH, Ar), 120.1 (CH, Ar), 53.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 37.0 (C), 31.0 (CH), 19.3 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3458, 3432, 3234, 2963, 1718, 1632, 1580, 1537, 1491, 1441, 1423, 1357, 1331, 1279, 1246, 1212, 1172, 1134, 1080, 1024, 984, 932, 884, 847, 823, 766.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 318.0593 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (318.0584 рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_7\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для: C, 52.89; H, 4.44; N, 4.74. Найдено: C, 53.05; H, 4.25; N, 4.73.

**Диметил 2-{4-[(4-метилфенил)сульфонамид]фенил}циклопропан-1,1-дикарбоксилат (22l)**

К суспензии NaH (177 мг, 4.42 моль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (9.6 мл) добавили триметилсульфоний иодид (972 мг, 4.42 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 40 минут. Затем к

суспензии NaH (118 мг, 2.95 моль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМФА (10.0 мл) добавили алкен **29x** (1.14 мг, 2.95 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 10 минут. После раствор аниона алкена **S2d** охладили до  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  и добавили по каплям раствор иллада Кори Реакционную смесь перемешивали при  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, затем вылили в 10% раствор AcOH (40 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×15 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (5×20 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 20 : 1 до 4 : 1). Выход 874 мг (74%); белое твердое вещество; т. пл. 119–120  $^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.63$  (уш. д,  $^3J = 8.1$  Гц, 2H), 7.19 (уш. д,  $^3J = 8.1$  Гц, 2H), 7.03 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H), 6.98 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H), 3.76 (с, 3H), 3.25 (с, 3H), 3.12 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H), 2.34 (с, 3H), 2.11 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H), 1.70 (дд,  $^2J = 5.3$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H). Сигнал NH группы не наблюдается.

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.2$  (C), 167.0 (C), 144.0 (C), 135.99 (C), 135.97 (C), 131.6 (C), 129.7 (2×CH), 129.5 (2×CH), 127.4 (2×CH), 121.2 (2×CH), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 37.3 (C), 32.1 (CH), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3261 (N-H), 1727 (C=O), 1337 (S=O), 1162 (S=O), 915 (S-N).

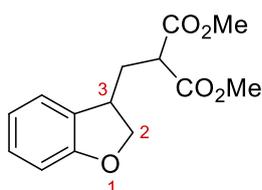
**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 404.1154$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (404.1162 рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{S}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для:  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{S}$ : C, 59.54; H, 5.25; N, 3.47. Найдено: C, 59.66; H, 5.28; N, 3.55.

### Общая методика 8 синтеза дигидробензофуранов **23a-i,k-o**

К суспензии NaH (2.1 экв., 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (0.1 М относительно циклопропана) одной порцией добавили триметилсульфоний иодид (2.1 экв.) или соответствующую соль сульфония (2.1 экв.). Смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 30 мин, после чего добавили циклопропан **22** (1.0 экв.) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем вылили в 10% раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 до 2 : 1).

**Диметил 2-[(2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (23a)** был получен из триметилсульфоний иодида (462 мг, 2.10 ммоль), NaH (84.0 мг, 2.10



ммоль) и циклопропана **22a** (250 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 223 мг (84%); бесцветное масло;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.20$  (уш. д,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H, Ar), 7.15–7.11 (м, 1H, Ar), 6.88–6.84 (м, 1H, Ar), 6.79 (уш. д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, Ar), 4.58 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.21 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 5.4$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.51 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц, 1H, CH), 3.39 (дддд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 6.8$  Гц,  $^3J = 5.4$  Гц, 1H, C(3)H), 2.34 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц,  $^3J = 6.8$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.5$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 169.4 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 159.9 (C, Ar), 129.3 (C, Ar), 128.7 (CH, Ar), 124.7 (CH, Ar), 120.6 (CH, Ar), 109.9 (CH, Ar), 76.5 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.7 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.4 (CH), 39.8 (C(3)H), 33.8 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2955 (C-H), 1735 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 265.1078$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (265.1071 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>: C, 63.63; H, 6.10. Найдено: C, 64.64; H, 6.14.

Диметил 2-[(5-фтор-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (**23b**) был получен из триметилсульфоксоний иодида (277 мг, 1.26 ммоль), NaN (50.5 мг, 1.26 ммоль) и циклопропана **22b** (161 мг, 0.600 ммоль) в ДМСО (6.0 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 142 мг (84%); бесцветное масло;  $R_f = 0.43$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.91$  (дд,  $^3J_{\text{HF}} = 8.0$  Гц,  $^4J = 2.8$  Гц, 1H, Ar), 6.83–6.79 (м, 1H, Ar), 6.68 (дд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^4J_{\text{HF}} = 4.1$  Гц, 1H, Ar), 4.60 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.18 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.47 (дд,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H, CH), 3.38 (дддд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(3)H), 2.32 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 7.9$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.4$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 169.3 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 157.5 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 237$  Гц, C, Ar), 155.9 (C, Ar), 130.8 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, C, Ar), 115.0 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 24$  Гц, CH, Ar), 111.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 24$  Гц, CH, Ar), 110.0 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Гц, CH, Ar), 77.1 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.9 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.4 (CH), 40.2 (C(3)H), 33.6 (CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 МГц)  $\delta = -124.00$ .

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957 (C-H), 1733 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 283.0966$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (283.0976 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>FO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>5</sub>: C, 59.57; H, 5.36. Найдено: C, 59.64; H, 5.29.

Диметил 2-[(5-хлор-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (**23c**) был получен из триметилсульфоксоний иодида (462 мг, 2.10 ммоль), NaN (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана

**22c** (285 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 232 мг (77%); белое твердое вещество; т. пл. 52–53 °С;  $R_f = 0.46$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.16$  (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 7.08 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 6.70 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H, Ar), 4.61 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.23 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.75 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.47 (дд,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц, 1H, CH), 3.39 (дддд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(3)H), 2.34 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 7.9$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.4$  (C=O<sub>2</sub>Me), 169.2 (C=O<sub>2</sub>Me), 158.6 (C, Ar), 131.4 (C, Ar), 128.7 (CH, Ar), 125.3 (C, Ar), 124.9 (CH, Ar), 110.9 (CH, Ar), 77.1 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.9 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.4 (CH), 40.0 (C(3)H), 33.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2955 (C-H), 1734 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 321.0509$  [M+Na]<sup>+</sup> (321.0500 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ClNaO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>5</sub>: C, 56.29; H, 5.06. Найдено: C, 56.23; H, 4.99.

**Диметил 2-[(5-бром-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (23d)** был получен из триметилсульфоний иодида (313 мг, 1.42 ммоль), NaNH (56.9 мг, 1.42 ммоль) и циклопропана **22d** (223 мг, 0.668 ммоль) в ДМСО (6.7 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 202 мг (87%); белое твердое вещество; т. пл. 53–54 °С;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.29$  (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 7.21 (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 6.65 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H, Ar), 4.59 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.22 (дд,  $^2J = 9.0$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.74 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.46 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, CH), 3.39 (дддд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(3)H), 2.34 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.3$  (C=O<sub>2</sub>Me), 169.2 (C=O<sub>2</sub>Me), 159.1 (C, Ar), 131.9 (C, Ar), 131.6 (CH, Ar), 127.7 (CH, Ar), 112.4 (C, Ar), 111.5 (CH, Ar), 77.0 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.9 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.4 (CH), 39.9 (C(3)H), 33.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1732 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 364.9982$  [M+Na]<sup>+</sup> (364.9995 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrNaO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>5</sub>: C, 49.00; H, 4.41. Найдено: C, 49.11; H, 4.25.

**Диметил 2-[(5,7-дибром-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (23e)** был получен из триметилсульфоний иодида (169 мг, 0.767 ммоль), NaNH (30.7 мг, 0.767 ммоль) и циклопропана **22e** (149 мг, 0.365 ммоль) в ДМСО (3.7 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 105 мг (68%); бесцветное масло;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.41$  (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.23 (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 4.59 (дд,  $^2J = 9.1$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.22 (дд,  $^2J = 9.1$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.74 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.51 (дддд,  $^3J = 8.8$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц, 1H, C(3)H), 3.43 (дд,  $^3J = 7.7$

Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, CH), 2.34 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.2$  (C=O), 169.0 (C=O), 156.6 (C, Ar), 133.9 (CH, Ar), 132.7 (C, Ar), 126.8 (CH, Ar), 112.7 (C, Ar), 103.7 (C, Ar), 77.3 (C(2)H<sub>2</sub>), 53.0 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.2 (CH), 40.9 (C(3)H), 33.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1732 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 420.9281$  [M+H]<sup>+</sup> (420.9285 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 39.84; H, 3.34. Найдено: C, 39.92; H, 3.31.

**Диметил 2-[(5-метил-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (23f)** был получен из триметилсульфоний иодида (218 мг, 0.994 ммоль), NaN (39.8 мг, 0.994 ммоль) и циклопропана **22f** (125 мг, 0.473 ммоль) в ДМСО (4.7 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 115 мг (87%); бесцветное масло;  $R_f = 0.48$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 7.01$  (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H, Ar), 6.92 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H, Ar), 6.69 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H, Ar), 4.56 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.18 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 5.4$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.51 (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H, CH), 3.35 (дддд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц,  $^3J = 5.4$  Гц, 1H, C(3)H), 2.33 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.5$  (C=O), 169.3 (C=O), 157.7 (C, Ar), 129.8 (C, Ar), 129.4 (C, Ar), 129.0 (CH, Ar), 125.2 (CH, Ar), 109.3 (CH, Ar), 76.5 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.7 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.8 (CH), 39.9 (C(3)H), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1733 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 279.1222$  [M+H]<sup>+</sup> (279.1227 вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C, 64.74; H, 6.52. Найдено: C, 64.71; H, 6.62.

**Диметил 2-[(5-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (23g)** был получен из триметилсульфоний иодида (239 мг, 1.09 ммоль), NaN (43.5 мг, 1.09 ммоль) и циклопропана **22g** (145 мг, 0.518 ммоль) в ДМСО (5.2 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 130 мг (85%); бесцветное масло;  $R_f = 0.56$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.79$  (д,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H, Ar), 6.70 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H, Ar), 7.21 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H, Ar), 4.57 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.19 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.76 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.75 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.50 (дд,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, CH), 3.36 (дддд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц,  $^3J = 5.5$  Гц, 1H, C(3)H), 2.34 (ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.6 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 169.5 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 154.3 (C, Ar), 154.0 (C, Ar), 130.4 (C, Ar), 113.8 (CH, Ar), 111.0 (CH, Ar), 109.9 (CH, Ar), 76.8 (C(2)H<sub>2</sub>), 56.2 (CH<sub>3</sub>O), 52.9 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.5 (CH), 40.4 (C(3)H), 33.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2955 (C-H), 1734 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 295.1184 [M+H]<sup>+</sup> (295.1176 вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>: C, 61.22; H, 6.17. Найдено: C, 61.23; H, 6.03.

Диметил 2-[(7-метил-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (**23h**) был получен из триметилсульфоксоний иодида (173 мг, 0.787 ммоль), NaN (31.5 мг, 0.787 ммоль) и циклопропана **22h** (99 мг, 0.375 ммоль) в ДМСО (3.7 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 85 мг (82%); бесцветное масло;  $R_f$  = 0.50 (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.05 (уш.д,  $^3J$  = 7.4 Гц, 1H, Ar), 6.97 (уш.д,  $^3J$  = 7.5 Гц, 1H, Ar), 6.78 (дд,  $^3J$  = 7.5 Гц,  $^3J$  = 7.4 Гц, 1H, Ar), 4.59 (дд,  $^2J$  = 8.9 Гц,  $^3J$  = 8.6 Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.22 (дд,  $^2J$  = 8.9 Гц,  $^3J$  = 5.3 Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.52 (дд,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 7.2 Гц, 1H, CH), 3.39 (дддд,  $^3J$  = 8.6 Гц,  $^3J$  = 7.9 Гц,  $^3J$  = 6.9 Гц,  $^3J$  = 5.3 Гц, 1H, C(3)H), 2.33 (ддд,  $^2J$  = 13.9 Гц,  $^3J$  = 7.2 Гц,  $^3J$  = 6.9 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (ддд,  $^2J$  = 13.9 Гц,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.6 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 169.5 ( $\underline{\text{CO}_2\text{Me}}$ ), 158.2 (C, Ar), 130.0 (CH, Ar), 128.6 (C, Ar), 122.1 (CH, Ar), 120.5 (CH, Ar), 120.1 (C, Ar), 76.3 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.8 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.5 (CH), 40.2 (C(3)H), 34.0 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (C-H), 1734 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 279.1227 [M+H]<sup>+</sup> (279.1228 вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>: C, 64.74; H, 6.52. Найдено: C, 64.83; H, 6.48.

Диметил 2-[(7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (**23i**) был получен из триметилсульфоксоний иодида (462 мг, 2.10 ммоль), NaN (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана **22i** (280 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 253 мг (86%); бесцветное масло;  $R_f$  = 0.41 (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**Масштабирование на 1.20 г**: триметилсульфоксоний иодид (1.98 г, 9.00 ммоль), NaN (360 мг, 9.00 ммоль) и циклопропан **22i** (1.20 г, 4.28 ммоль) в ДМСО (43 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 1.16 г (92%).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 6.84–6.80 (м, 2H, Ar), 6.77–6.74 (м, 1H, Ar), 4.59 (дд,  $^2J$  = 9.0 Гц,  $^3J$  = 8.6 Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.27 (дд,  $^2J$  = 9.0 Гц,  $^3J$  = 5.4 Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.85 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.50 (дд,  $^3J$  = 8.0 Гц,  $^3J$  = 7.3 Гц, 1H, CH), 3.42 (дддд,  $^3J$  = 8.6 Гц,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 6.7 Гц,  $^3J$  = 5.4 Гц, 1H, C(3)H), 2.33 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 7.3 Гц,  $^3J$  = 6.7 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 169.5 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 169.4 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 148.2 (C, Ar), 144.9 (C, Ar), 130.6 (C, Ar), 121.3 (CH, Ar), 116.9 (CH, Ar), 111.8 (CH, Ar), 77.2 (C(2)H<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>O), 52.8 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.5 (CH), 40.5 (C(3)H), 33.8 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (C-H), 1733 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 295.1176  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (364.9995 вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ : C, 61.22; H, 6.17. Найдено: C, 61.28; H, 6.01.

**(2RS,2'RS)- и (2RS,2'SR)- метил 2-циано-3-(2,3-дигидробензофуран-3-ил)пропионат (23k)** был получен из триметилсульфоний иодида (191 мг, 0.871 ммоль), NaH (34.8 мг, 0.871 ммоль) и циклопропана **22k** (90 мг, 0.414 ммоль) в ДМСО (4.1 мл) согласно **общей методике 8**. Продукт был получен в виде смеси диастереомеров **(2RS,2'RS)-2k** : **(2RS,2'SR)-2k**, **A:B**, dr = 52:48. Выход 57 мг (61%); бесцветное масло;  $R_f$  = 0.45 (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.23–7.15 (м, 2H+2H, 2×CH, Ar, **A, B**), 6.91–6.87 (м, 1H+1H, CH, Ar, **A, B**), 6.85–6.81 (м, 1H+1H, CH, Ar, **A, B**), 4.70–4.63 (м, 1H+1H, C(2)H, **A, B**), 4.30 (дд,  $^2J$  = 9.1 Гц,  $^3J$  = 5.3 Гц, 1H, C(2)H, **A**), 4.30 (дд,  $^2J$  = 9.1 Гц,  $^3J$  = 4.5 Гц, 1H, C(2)H, **B**), 3.82 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **A**), 3.82 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **B**), 3.66–3.56 (м, 2H+2H, C(3)H+CH, **A, B**), 2.36 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 8.4 Гц,  $^3J$  = 5.1 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**), 2.33 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 7.8 Гц,  $^3J$  = 5.8 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **B**), 2.25 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 9.2 Гц,  $^3J$  = 6.2 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **A**), 2.20 (ддд,  $^2J$  = 14.0 Гц,  $^3J$  = 9.8 Гц,  $^3J$  = 7.1 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **B**).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 166.2 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ , **B**), 169.1 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ , **A**), 159.8 (C, Ar, **B**), 159.8 (C, Ar, **A**), 129.3 (CH, Ar, **B**), 129.3 (CH, Ar, **A**), 128.3 (C, Ar, **A**), 128.2 (C, Ar, **B**), 124.50 (CH, Ar, **B**), 124.48 (CH, Ar, **A**), 120.91 (CH, Ar, **B**), 120.88 (CH, Ar, **A**), 116.2 (CN, **B**), 116.1 (CN, **A**), 110.3 (CH, Ar, **A**), 110.1 (CH, Ar, **B**), 76.4 (C(2)H<sub>2</sub>, **A**), 75.7 (C(2)H<sub>2</sub>, **B**), 53.80 (CH<sub>3</sub>O, **B**), 53.77 (CH<sub>3</sub>O, **A**), 39.8 (C(3)H, **B**), 39.7 (C(3)H, **A**), 35.5 (CH, **B**), 35.3 (CH, **A**), 34.8 (CH<sub>2</sub>, **A**), 34.7 (CH<sub>2</sub>, **B**).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2250 (CN), 1743 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 254.0786  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (254.0788 вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ : C, 67.52; H, 5.67; N, 6.06. Найдено: C, 67.48; H, 5.59; N, 5.99.

**Диметил 2-{{(2RS,3RS)-2-(этоксикарбонил)-7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил}метил}малонат (23l)** был получен из соли сульфония **S4a** (481 мг, 2.10 ммоль), NaH (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана **22i** (280 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 290 мг (79%); желтоватое масло;  $R_f$  = 0.42 (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 6.84 (дд,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^3J$  = 7.6 Гц, 1H, Ar), 6.78 (дд,  $^3J$  = 7.6 Гц,  $^4J$  = 1.0 Гц, 1H, Ar), 6.76 (дд, 1H,  $^3J$  = 8.1 Гц,  $^4J$  = 1.0 Гц, 1H, Ar), 4.86 (д,  $^3J$  = 5.1 Гц, 1H, C(2)H), 4.19 (кв,  $^3J$  = 7.1 Гц, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 3.85 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.70 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.64 (дд,  $^3J$  = 8.3 Гц,  $^3J$  = 6.7 Гц, 1H, CH), 3.58 (ддд,  $^3J$  = 8.6 Гц,  $^3J$  = 5.6 Гц,  $^3J$  = 5.1 Гц, 1H, C(3)H), 2.42

(ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 6.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (CO<sub>2</sub>Et), 169.3 (CO<sub>2</sub>Me), 169.2 (CO<sub>2</sub>Me), 147.3 (C, Ar), 144.7 (C, Ar), 128.7 (C, Ar), 122.2 (CH, Ar), 116.6 (CH, Ar), 112.4 (CH, Ar), 84.7 (C(2)H), 61.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.1 (CH<sub>3</sub>O), 52.79 (CH<sub>3</sub>O), 52.76 (CH<sub>3</sub>O), 49.0 (CH), 45.4 (C(3)H), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1749 (C=O), 1729 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 367.1385$  [M+H]<sup>+</sup> (367.1387 вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>: C, 59.01; H, 6.05. Найдено: C, 59.02; H, 5.97.

Диметил 2-**[(2RS,3RS)-2-(трет-бутоксикарбонил)-7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил]метил** малонат (**23m**) был получен из соли сульфония **S4b** (540 мг, 2.10 ммоль), NaNH (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана **22i** (280 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**. Выход 310 мг (78%); бесцветное масло;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.84$  (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H, Ar), 6.80 (дд,  $^3J = 7.4$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц, 1H, Ar), 6.78 (дд, 1H,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц, 1H, Ar), 4.75 (д,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H, C(2)H), 3.87 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.76 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.61 (дд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H, CH), 3.57 (ддд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц,  $^3J = 5.0$  Гц, 1H, C(3)H), 2.43 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 5.6$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (с, 9H, 3×CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.51$  (CO<sub>2</sub>tBu), 169.47 (CO<sub>2</sub>Me), 169.3 (CO<sub>2</sub>Me), 147.6 (C, Ar), 144.8 (C, Ar), 128.8 (C, Ar), 122.1 (CH, Ar), 116.7 (CH, Ar), 112.5 (CH, Ar), 84.9 (C(2)H), 82.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 56.2 (CH<sub>3</sub>O), 52.9 (CH<sub>3</sub>O), 52.8 (CH<sub>3</sub>O), 49.1 (CH), 45.7 (C(3)H), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 28.0 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1748 (C=O), 1731 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 417.1512$  [M+Na]<sup>+</sup> (417.1520 вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NaO<sub>8</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>: C, 60.90; H, 6.64. Найдено: C, 60.87; H, 6.59.

Диметил 2-**[(2RS,3RS)-2-бензоил-7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил]метил** малонат (**23n**) был получен из соли сульфония **S4c** (548 мг, 2.10 ммоль), NaNH (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана **22i** (280 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**, время реакции составило 3 ч. Выход 319 мг (80%); белое твердое вещество; т. пл. 117–118 °C;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 8.03$  (уш. д,  $^3J = 8.1$  Гц, 2H, Ph), 7.62–7.58 (м, 1H, Ph), 7.51–7.47 (м, 2H, Ph), 6.86 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, Ar), 6.82 (дд,  $^3J = 7.5$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц, 1H, Ar), 6.79 (дд, 1H,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 1.2$  Гц, 1H, Ar), 5.62 (д,  $^3J = 5.1$  Гц, 1H, C(2)H), 3.88–3.83 (м, 4H, CH<sub>3</sub>O+C(3)H), 3.72 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.66 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.59 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 6.9$  Гц, 1H, CH),

2.51 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 6.9$  Гц,  $^3J = 6.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>),

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 195.0$  (CO), 169.4 (CO<sub>2</sub>Me), 169.3 (CO<sub>2</sub>Me), 147.2 (C, Ar), 144.8 (C, Ar), 134.4 (C, Ph), 133.8 (CH, Ph), 129.2 (2×CH, Ph), 129.1 (C, Ar), 128.8 (2×CH, Ph), 122.2 (CH, Ar), 116.9 (CH, Ar), 112.6 (CH, Ar), 88.8 (C(2)H), 56.2 (CH<sub>3</sub>O), 52.82 (CH<sub>3</sub>O), 52.77 (CH<sub>3</sub>O), 49.1 (CH), 43.1 (C(3)H), 34.0 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2952 (C-H), 1748 (C=O), 1730 (C=O), 1690 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 399.1428$  [M+H]<sup>+</sup> (399.1438 вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>: C, 66.32; H, 5.57. Найдено: C, 66.29; H, 5.55.

**(2RS,3RS)- и (2RS,3SR)- Диметил 2-{[2-циано-7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил]метил}малонат (23o)** был получен из соли сульфония **S4d** (382 мг, 2.10 ммоль), NaN (84.0 мг, 2.10 ммоль) и циклопропана **22i** (280 мг, 1.00 ммоль) в ДМСО (10 мл) согласно **общей методике 8**, время реакции составило 2 ч. Продукт был получен в виде смеси диастереомеров **(2RS,3RS)-2k** : **(2RS,3SR)-2k**, **A:B**,  $\delta r = 62:38$ . Выход 273 мг (86%); оранжевое масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.96$ – $6.92$  (м, 1H+1H, Ar, **A**, **B**),  $6.85$ – $6.81$  (м, 2H+2H, Ar, **A**, **B**), 5.49 (д,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, C(2)H, **B**), 5.13 (д,  $^3J = 3.8$  Гц, 1H, C(2)H, **A**), 3.865 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **A**), 3.861 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **B**), 3.77 (с, 3H+3H, CH<sub>3</sub>O, **A**, **B**), 3.76 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **B**), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O, **A**), 3.77–3.70 (м, 1H+1H, C(3)H, **A**, **B**), 3.65–3.61 (м, 1H, CH, **B**), 3.52–3.48 (м, 1H, CH, **A**), 2.57–2.47 (м, 2H, CH<sub>2</sub>, **B**), 2.31–2.28 (м, 2H, CH<sub>2</sub>, **A**).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 169.04$  (CO<sub>2</sub>Me, **B**), 168.97 (CO<sub>2</sub>Me, **A**), 168.91 (CO<sub>2</sub>Me, **B**), 168.86 (CO<sub>2</sub>Me, **A**), 145.73 (C, Ar, **A**), 145.68 (C, Ar, **B**), 145.2 (C, Ar, **A**), 145.1 (C, Ar, **B**), 128.2 (C, Ar, **B**), 127.8 (C, Ar, **A**), 123.7 (CH, Ar, **A**), 123.4 (CH, Ar, **B**), 117.4 (CN, **A**), 116.7 (CH, Ar, **A**), 116.3 (CH, Ar, **B**), 115.3 (CN, **B**), 113.0 (CH, Ar, **A**), 112.9 (CH, Ar, **B**), 74.1 (C(2)H, **B**), 73.9 (C(2)H, **A**), 56.2 (CH<sub>3</sub>O, **A** + CH<sub>3</sub>O, **B**), 53.1 (CH<sub>3</sub>O, **B**), 53.01 (CH<sub>3</sub>O, **B**), 52.98 (2×CH<sub>3</sub>O, **A**), 49.2 (CH, **B**), 48.9 (CH, **A**), 47.1 (C(3)H, **A**), 43.0 (C(3)H, **B**), 33.1 (CH<sub>2</sub>, **A**), 30.3 (CH<sub>2</sub>, **B**).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>): 2956 (C-H), 2250 (CN), 1728 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 320.1120$  [M+H]<sup>+</sup> (320.1129 вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>: C, 60.18; H, 5.37; N, 4.39. Найдено: C, 60.15; H, 5.34; N, 4.27.

### Диметил 2-[(5-нитро-2,3-дигидробензофуран-3-ил)метил]малонат (**23j**)

К суспензии NaN (74.4 мг, 1.86 ммоль, 3.0 экв., 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (6.2 мл, 0.1 М относительно циклопропана) одной порцией добавили триметилсульфоний иодид (409 мг, 1.86 ммоль, 3.0 экв.) Смесь перемешивали при комнатной

температуре в атмосфере аргона в течение 30 мин, после чего добавили циклопропан **22j** (183 мг, 0.620 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов, затем вылили в 10% раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 до 2 : 1). Выход 130 мг (68%); белое твердое вещество; т. пл. 110–111 °С;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.10\text{--}8.07$  (м, 2H, Ar), 6.80 (д,  $^3J = 9.5$  Гц, 1H, Ar), 4.59 (дд,  $^2J = 9.3$  Гц,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.37 (дд,  $^2J = 9.3$  Гц,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.74 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.51 (дддд,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 5.9$  Гц,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H, C(3)H), 3.47 (дд,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.34 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^3J = 5.9$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (ддд,  $^2J = 14.2$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.1$  (C=O), 169.0 (C=O), 165.3 (C, Ar), 142.1 (C, Ar), 131.1 (C, Ar), 126.3 (CH, Ar), 121.1 (CH, Ar), 109.7 (CH, Ar), 78.4 (C(2)H<sub>2</sub>), 52.9 (2×CH<sub>3</sub>O), 49.3 (CH), 39.1 (C(3)H), 33.7 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957 (C-H), 1733 (C=O), 1516 (N=O), 1335 (N=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 310.0924$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (310.0921 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>7</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub>: C, 54.37; H, 4.89; N, 4.53. Найдено: C, 54.28; H, 4.72; N, 4.57.

### Общая методика 9 синтеза соединений 24

К раствору циклопропана **22** (1 экв.) и диметилмалоната или дибензоилметана (2.0 экв) в ДМСО (0.1 М) добавили K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.0 экв.) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение указанного времени, после чего смесь вылили в 10 % раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 до 1 : 1).

**Тетраметил 2-(2-гидрокси-3-метоксифенил)бутан-1,1,4,4-тетракарбоксилат (24a)** был получен из диметилмалоната (82 мкл, 0.71 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (197 мг, 1.43 ммоль) и циклопропана **22i** (100 мг, 0.357 ммоль) в ДМСО (3.6 мл) согласно **общей методике 9**, время реакции

составило 0.5 ч. Выход 119 мг (81%); бесцветное масло;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.75\text{--}6.71$  (м, 2H, Ar), 6.66–6.62 (м, 1H, Ar), 5.90 (уш. с, 1H, OH), 4.06 (д,  $^3J = 10.6$  Гц, 1H, C(4)H), 3.83 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.62 (ддд,  $^3J = 11.8$  Гц,  $^3J = 10.6$  Гц,  $^3J = 3.5$  Гц, 1H, C(3)H), 3.53 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.10 (дд,  $^3J = 10.4$  Гц,  $^3J = 4.4$  Гц, 1H, C(1)H), 2.46 (ддд,  $^2J = 13.8$  Гц,  $^3J = 11.8$  Гц,  $^3J = 4.4$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.27 (ддд,  $^2J = 13.8$  Гц,  $^3J = 10.4$  Гц,  $^3J = 3.5$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.6$  ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 169.3 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 168.7 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 168.2 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 146.6 (C, Ar), 144.1 (C, Ar), 123.9 (C, Ar), 122.4 (CH, Ar), 119.6 (CH, Ar), 109.7 (CH, Ar), 56.0 (C(4)H), 55.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 49.9 (C(1)H), 39.5 (C(3)H), 30.6 (C(2)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 (OH), 2954 (C-H), 1727 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 413.1441$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (413.1442 вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_{10}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ : C, 55.34; H, 5.87. Найдено: C, 55.27; H, 5.92.

**Диметил 2-[3-бензоил-2-(2-гидрокси-3-метоксифенил)-4-окси-4-фенилбутил]малонат (24b)** был получен из дибензоилметана (160 мг, 0.714 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (197 мг, 1.43 ммоль) и циклопропана **22i** (100 мг, 0.357 ммоль) в ДМСО (3.6 мл) согласно **общей методике 9**, время реакции составило 0.5 ч. Выход 93 мг (52%); белая пена; т пл. 58–59 °С;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.06$  (уш. д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 7.84 (уш. д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 7.55–7.51 (м, 1H, Ar), 7.44–7.39 (м, 3H, Ar), 7.30–7.26 (м, 2H, Ar), 6.74 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 6.66 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, Ar), 6.60 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 6.23 (уш. д,  $^3J = 9.9$  Гц, 1H, C(4)H), 6.02 (уш. с, 1H, OH), 4.04 (ддд,  $^3J = 12.3$  Гц,  $^3J = 9.9$  Гц,  $^3J = 3.3$  Гц, 1H, C(3)H), 3.77 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.69 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.50 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.18 (дд,  $^3J = 9.9$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H, C(1)H), 2.74 (ддд,  $^2J = 13.5$  Гц,  $^3J = 12.3$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.24 (ддд,  $^2J = 13.5$  Гц,  $^3J = 9.9$  Гц,  $^3J = 3.3$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 194.9$  (CO), 194.6 (CO), 169.8 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 169.3 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 146.6 (C, Ar), 144.0 (C, Ar), 137.3 (C, Ar), 136.8 (C, Ar), 133.5 (CH, Ar), 133.1 (CH, Ar), 129.0 (2×CH, Ar), 128.9 (2×CH, Ar), 128.7 (2×CH, Ar), 128.4 (2×CH, Ar), 124.5 (C, Ar), 124.0 (CH, Ar), 119.8 (CH, Ar), 109.7 (CH, Ar), 60.3 (C(4)H), 56.1 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 50.4 (C(1)H), 42.0 (C(3)H), 30.1 (C(2)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435 (OH), 2952 (C-H), 1727 (C=O), 1694 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 527.1671$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (527.1676 вычислено для  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NaO}_8^+$ ).

**Тетраметил 2-(4-гидрокси-3-нитрофенил)бутан-1,1,4,4-тетракарбоксилат (24d)** был получен из диметилмалоната (78 мкл, 0.68 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (187 мг, 1.356 ммоль) и циклопропана

**22m** (100 мг, 0.339 ммоль) в ДМСО (3.4 мл) согласно **общей методике 9**, время реакции составило 6 ч. Выход 125 мг (86%); желтое масло;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 10.47$  (уш. с, 1H, OH), 7.92 (д,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H, Ar), 7.44 (дд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H, Ar), 7.09 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H, Ar), 3.76 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.65 (д,  $^3J = 10.1$  Гц, 1H, C(4)H), 3.57 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.48 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.39 (ддд,  $^3J = 11.8$  Гц,  $^3J = 10.1$  Гц,  $^3J = 3.4$  Гц, 1H, C(3)H), 3.02 (дд,  $^3J = 10.2$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(1)H), 2.35 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 10.2$  Гц,  $^3J = 3.4$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.18 (ддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 11.8$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.0$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 167.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 167.4 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 154.4 (C, Ar), 137.7 (CH, Ar), 133.4 (C, Ar), 131.4 (C, Ar), 124.7 (CH, Ar), 120.4 (CH, Ar), 57.8 (C(4)H), 53.0 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.72 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.68 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 49.5 (C(1)H), 42.2 (C(3)H), 32.6 (C(2)H<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3298 (OH), 2955 (C-H), 1728 (C=O), 1538 (C-NO<sub>2</sub>).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 445.1453$  [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ]<sup>+</sup> (445.1453 вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{11}^+$ ).

**Тетраметил 2-{4-[(4-метилфенил)сульфонамидо]фенил}бутан-1,1,4,4-тетракарбоксилат (24e)** был получен из диметилмалоната (57 мкл, 0.496 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (137 мг, 0.992 ммоль) и циклопропана **22n** (100 мг, 0.248 ммоль) в ДМСО (2.5 мл) согласно **общей методике 9**, время реакции составило 6 ч. Выход 116 мг (87%); бесцветное масло;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 3).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.63$  (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 7.21 (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 7.04 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H, Ar), 7.01 (уш. с, 1H, NH), 7.00 (уш. д,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H, Ar), 3.75 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.73 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.59 (д,  $^3J = 10.5$  Гц, 1H, C(4)H), 3.50 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.34 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.31 (ддд,  $^2J = 11.9$  Гц,  $^3J = 10.5$  Гц,  $^3J = 3.3$  Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>), 2.99 (дд,  $^3J = 10.1$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(1)H), 2.36 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (ддд,  $^2J = 13.7$  Гц,  $^3J = 10.1$  Гц,  $^3J = 3.3$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.13 (ддд,  $^2J = 13.7$  Гц,  $^3J = 11.9$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.4$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 169.1 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.2 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 167.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 144.0 (C, Ar), 136.2 (2×C, Ar), 135.7 (C, Ar), 129.8 (2×CH, Ar), 129.5 (2×CH, Ar), 127.4 (2×CH, Ar), 121.6 (2×CH, Ar), 58.3 (C(4)H), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 49.7 (C(1)H), 42.9 (C(3)H), 32.8 (C(2)H<sub>2</sub>), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3264 (N-H), 2954 (C-H), 1728 (C=O), 1154 (S=O), 910 (S-N).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 553.1852$  [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ]<sup>+</sup> (553.1850 вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}^+$ ).

**Тетраметил 2-{2-[(4-метилфенил)сульфонамидо]фенил}бутан-1,1,4,4-тетракарбоксилат (24c)**

К раствору циклопропана **221** (109 мг, 0.270 ммоль) и диметилмалоната (155 мкл, 1.35 ммоль) в ДМСО (2.7 мл) добавили  $K_2CO_3$  (224 мг, 1.62 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 5 суток, после чего смесь вылили в 10 % раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 5 : 1 до 1 : 1). Выход 91 мг (63%); белое твердое вещество; т пл. 111–112 °C;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.90$  (уш. с, 1H, NH), 7.83 (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 7.28 (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 7.15–7.07 (м, 4H, Ar), 3.82–3.77 (м, 1H, C(3)H), 3.80 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.56 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.52 (д,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H, C(4)H), 3.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.91 (дд,  $^3J = 9.6$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(1)H), 2.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 9.6$  Гц,  $^3J = 3.9$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 2.23 (ддд,  $^2J = 14.0$  Гц,  $^3J = 11.0$  Гц,  $^3J = 4.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>).

**$^{13}C$  ЯМР** ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 169.62$  ( $\underline{CO}_2Me$ ), 169.56 ( $\underline{CO}_2Me$ ), 168.7 ( $\underline{CO}_2Me$ ), 168.4 ( $\underline{CO}_2Me$ ), 143.6 (C, Ar), 138.1 (C, Ar), 136.1 (C, Ar), 132.5 (C, Ar), 129.8 (2×CH, Ar), 128.3 (CH, Ar), 127.5 (CH, Ar), 127.4 (2×CH, Ar), 126.0 (CH, Ar), 123.5 (CH, Ar), 58.1 (C(4)H), 53.15 (CH<sub>3</sub>O), 53.10 (CH<sub>3</sub>O), 52.9 (CH<sub>3</sub>O), 52.7 (CH<sub>3</sub>O), 49.7 (C(1)H), 35.4 (C(3)H), 33.0 (C(2)H<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 536.1584$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup> (536.1585 рассчитано для C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>10</sub>S<sup>+</sup>).

#### Диметил 2-(бензофуран-3-илметил)малонат (**25**)

К раствору 2,3-дигидробензофурана **23a** (143 мг, 0.541 ммоль) в диоксане (7.7 мл, 0.07 M) добавили DDQ (123 мг, 0.541 ммоль), затем смесь перемешивали в течение 16 часов в атмосфере аргона при комнатной температуре. После чего реакционную смесь разбавили  $CH_2Cl_2$  (10 мл), отфильтровали через тонкий слой основного  $Al_2O_3$  и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на основном  $Al_2O_3$  (петролейный эфир : этилацетат, от 6 : 1 до 2 : 1). Выход 99 мг (70%); желтоватое масло;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1H$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 7.76$  (т,  $^4J = 1.1$  Гц, 1H), 7.67 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 7.53 (уш. д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 7.33–7.29 (м, 1H), 7.28–7.24 (м, 1H), 3.97 (т,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H), 3.63 (с, 6H), 3.21 (дд,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^4J = 1.1$  Гц, 2H).

**ЯМР  $^{13}C$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 168.7$  (2×C), 154.4 (C), 142.8 (CH), 127.2 (C), 124.3 (CH), 122.5 (CH), 119.6 (CH), 116.2 (C), 111.2 (CH), 52.3 (2×CH<sub>3</sub>), 51.0 (CH), 22.3 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $cm^{-1}$ ): 2955 (C-H), 1752 (C=O), 1734 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 285.0740$  [ $M+Na$ ]<sup>+</sup> (285.0733 вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NaO<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>: C, 64.12; H, 5.38. Найдено: C, 64.15; H, 5.37.

**1-Этил 2,2-диметил 3-(7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил)пропан-1,2,2-трикарбоксилат (26a)**

К раствору 2,3-дигидробензофурана **23i** (180 мг, 0.614 ммоль) в ТГФ (1.0 мл) добавили NaN (24.6 мг, 0.614 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) и перемешивали в течение 15 минут в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавили этил бромацетат (68 мкл, 0.614 ммоль), перемешивали в течение 16 часов, после чего вылили в 10% раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 8 : 1 до 2 : 1). Выход 207 мг (89%); белое твердое вещество; т. пл. 95–96 °С;  $R_f = 0.42$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.83$  (уш. дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, Ar), 6.77 (уш. д,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H, Ar), 6.74 (уш. д,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, Ar), 4.66 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 4.14 (кв,  $^3J = 7.1$  Гц, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.11 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, C(2)H<sub>2</sub>), 3.85 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.77 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.76 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.54 (дддд,  $^3J = 9.9$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H, C(3)H), 3.07 (д,  $^2J = 16.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.98 (д,  $^2J = 16.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H, C(1')H<sub>2</sub>), 2.29 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 9.9$  Гц, 1H, C(1')H<sub>2</sub>), 1.25 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.9$  (C=O), 170.7 (C=O), 170.0 (C=O), 147.8 (C, Ar), 144.7 (C, Ar), 131.5 (C, Ar), 121.4 (CH, Ar), 116.3 (CH, Ar), 111.6 (CH, Ar), 78.2 (C(2)H<sub>2</sub>), 61.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.1 (CH<sub>3</sub>O), 55.2 (C), 53.1 (CH<sub>3</sub>O), 53.0 (CH<sub>3</sub>O), 39.6 (C(1')H<sub>2</sub>), 39.3 (C(3)H), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960 (C-H), 1757 (C=O), 1731 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 381.1535$  [M+H]<sup>+</sup> (381.1544 вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>: C, 59.99; H, 6.36. Найдено: C, 60.04; H, 6.37.

**1-(трет-Бутил) 2,2-диметил 3-(7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил)пропан-1,2,2-трикарбоксилат (26b)**

К раствору 2,3-дигидробензофурана **23i** (480 мг, 1.632 ммоль) в ТГФ (3.2 мл) добавили NaN (71.8 мг, 1.795 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) и перемешивали в течение 15 минут в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавили трет-бутил бромацетат (361 мкл, 2.45 ммоль), перемешивали в течение 16 часов, после чего вылили в 10% раствор уксусной кислоты (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над

сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 6 : 1 до 2 : 1). Выход 578 мг (86%); бесцветное масло;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.83$  (дд,  $^3J = 7.9$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 6.77 (уш. д,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H), 6.74 (уш. д,  $^3J = 7.9$  Гц, 1H), 4.66 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H), 4.11 (дд,  $^2J = 8.9$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.758 (с, 3H), 3.756 (с, 3H), 3.54 (дддд,  $^3J = 9.9$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^3J = 2.2$  Гц, 1H), 3.00 (д,  $^2J = 16.2$  Гц, 1H), 2.91 (д,  $^2J = 16.2$  Гц, 1H), 2.63 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 2.2$  Гц, 1H), 2.29 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 9.9$  Гц, 1H), 1.43 (с, 9H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.9$  (C), 170.7 (C), 169.1 (C), 147.8 (C), 144.7 (C), 131.6 (C), 121.4 (CH), 116.3 (CH), 111.6 (CH), 81.8 (C), 78.2 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.2 (C), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ), 39.8 ( $\text{CH}_2$ ), 39.5 (CH), 39.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $3 \times \text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953 (C-H), 1727 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 431.1666$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (431.1676 вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NaO}_8^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$ : C, 61.75; H, 6.91. Найдено: C, 61.69; H, 6.95.

**(2RS,3RS)-метил 3-(2-бензоил-7-метокси-2,3-дигидробензофуран-3-ил)пропионат (27)**

К раствору 2,3-дигидробензофурана **23n** (251 мг, 0.360 ммоль) в ДМСО (3.1 мл, 0.2 М) добавили LiCl (53.6 мг, 1.26 ммоль) и  $\text{H}_2\text{O}$  (56.8 мкл, 3.15 ммоль), затем смесь перемешивали при 170 °C в течение 3 часов. После чего реакционную смесь вылили в насыщенный раствор NaCl (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 6 : 1 до 2 : 1). Выход 92 мг (43%); желтоватое масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир : этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.03$  (уш. дд,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 2H), 7.60 (тт,  $^3J = 7.4$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 1H), 7.49 (уш. дд,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 7.4$  Гц, 2H), 6.87 (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 7.1$  Гц, 1H), 6.81–6.78 (м, 2H), 5.59 (д,  $^3J = 5.3$  Гц, 1H), 3.88 (ддд,  $^3J = 6.8$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц,  $^3J = 5.3$  Гц, 1H), 3.87 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.64 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.48 (ддд,  $^2J = 16.0$  Гц,  $^3J = 9.4$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц, 1H), 2.38 (ддд,  $^2J = 16.0$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H), 2.22 (дддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц,  $^3J = 6.1$  Гц, 1H), 2.14 (дддд,  $^2J = 13.9$  Гц,  $^3J = 9.4$  Гц,  $^3J = 6.9$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 195.4$  (C), 173.5 (C), 147.4 (C), 144.8 (C), 134.6 (C), 133.8 (CH), 129.6 (C), 129.3 ( $2 \times \text{CH}$ ), 128.9 ( $2 \times \text{CH}$ ), 122.2 (CH), 116.8 (CH), 112.4 (CH), 88.8 (CH), 56.3 ( $\text{CH}_3$ ), 51.9 ( $\text{CH}_3$ ), 44.6 (CH), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2949 (C-H), 1730 (C=O), 1692 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 363.1205$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (363.1203 вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_5^+$ ).

**(2RS,2aRS)-2-бензоил-8-метокси-2,2a,3,4-тетрагидро-5H-нафто[1,8-bc]фуран-5-он (28)**

К раствору дигидробензофурана **27** (84 мг, 0.247 ммоль) в этаноле (2.5 мл, 0.1 М) добавили NaOH (19.7 мг, 0.494 ммоль) в H<sub>2</sub>O (0.5 мл), затем смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. После чего реакцию смесь вылили в 1 М раствор HCl (10 мл) и экстрагировали этилацетатом (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (3×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток растворили в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.9 мл, 0.13 М) и перемешивали в присутствии трифторуксусной кислоты (22.7 мкл, 0.296 ммоль) и трифторуксусного ангидрида (41.2 мкл, 0.296 ммоль) в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем реакцию смесь вылили в 10 % раствор ацетата натрия (10 мл) и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4×5 мл). Объединенные органические фракции промыли насыщенным раствором NaCl (1×10 мл), высушили над сульфатом натрия и сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, от 6 : 1 до 1 : 1). Выход 48 мг (63%); бледно-розовое твердое вещество; т. пл. 123–124 °C;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 8.11$  (уш. дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 1.3$  Гц, 2H), 7.63 (уш. тт,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^4J = 1.3$  Гц, 1H), 7.52 (уш. дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^4J = 7.3$  Гц, 2H), 7.46 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H), 6.87 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H), 5.59 (д,  $^3J = 11.2$  Гц, 1H), 3.72 (ддд,  $^3J = 12.3$  Гц,  $^3J = 11.2$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H), 3.95 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.72 (ддд,  $^2J = 17.7$  Гц,  $^3J = 4.1$  Гц,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H), 2.59 (ддд,  $^2J = 17.7$  Гц,  $^3J = 13.6$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц, 1H), 2.39 (дддд,  $^2J = 12.1$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц,  $^3J = 4.8$  Гц,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H), 2.07 (дддд,  $^2J = 12.1$  Гц,  $^3J = 13.6$  Гц,  $^3J = 12.3$  Гц,  $^3J = 4.1$  Гц, 1H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 195.5$  (C), 194.4 (C), 148.6 (C), 144.0 (C), 138.0 (C), 135.0 (C), 134.2 (CH), 129.5 (2×CH), 128.9 (2×CH), 123.3 (C), 120.7 (CH), 114.0 (CH), 91.9 (CH), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 41.9 (CH), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2951 (C-H), 1673 (C=O), 1594 (C=O).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 309.1109$  [M+H]<sup>+</sup> (309.1121 рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 4.4. Реакция двойного метиленового переноса к активированным алкенам:

##### синтез бензилциклопропанов и их аналогов

Диметил 2-(4-гидроксibenзилиден)малонат (**29a**) был получен из 4-гидроксibenзальдегида (3.54 г, 29.0 ммоль) и диметилмалоната (3.32 мл, 29.0 ммоль) при кипячении в толуоле (10 мл) в присутствии пиперидина (286 мкл, 2.90 ммоль) и уксусной кислоты (331 мкл, 5.81 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 5.20 г (76%); белое твердое вещество; т. пл. 168–170 °C;  $R_f = 0.38$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1). Аналитические данные соотносятся с опубликованными ранее [203].

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 10.28 (с, 1H, OH), 7.63 (с, 1H, =CH), 7.35 (д,  $^3J$  = 8.9 Гц, 2H, Ar), 6.84 (д,  $^3J$  = 8.9 Гц, 2H, Ar), 3.80 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.0 (C), 164.3 (C), 160.5 (C), 142.1 (CH), 132.0 (2×CH), 123.0 (C), 121.1 (C), 116.1 (2×CH), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>).

**Диметил 2-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)малонат (29b)** был получен из 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (3.91 г, 25.7 ммоль) и диметилмалоната (2.97 мл, 26.0 ммоль) при кипячении в толуоле (9 мл) в присутствии пиперидина (127 мкл, 1.29 ммоль) и уксусной кислоты (294 мкл, 5.14 ммоль) в течение 4 ч согласно **общей методике 2**. Выход 4.56 г (66%); светло-желтое твердое вещество; т. пл. 97–98 °С;  $R_f$  = 0.38 (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta$  = 7.68 (с, 1H, =CH), 7.01 (дд,  $^3J$  = 8.2 Гц,  $^4J$  = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.98 (д,  $^4J$  = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.91 (д,  $^3J$  = 8.2 Гц, 1H, Ar), 5.95 (уш. с, 1H, OH), 3.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.86 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.83 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta$  = 167.8 (C), 165.0 (C), 148.5 (C), 146.7 (C), 143.1 (CH), 125.2 (C), 125.0 (CH), 122.8 (C), 115.0 (CH), 111.4 (CH), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 52.7 (OCH<sub>3</sub>).

**Диметил 2-(3,4-дигидроксибензилиден)малонат (29c)** был получен из 3,4-дигидроксибензальдегида (4.00 г, 29.0 ммоль) и диметилмалоната (3.32 мл, 29.0 ммоль) при кипячении в толуоле (11 мл) в присутствии пиперидина (286 мкл, 2.90 ммоль) и уксусной кислоты (331 мкл, 5.81 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 4.46 г (61%); коричневое твердое вещество; т. пл. 145–146 °С;  $R_f$  = 0.30 (петролейный эфир – этилацетат = 1:1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 500 МГц)  $\delta$  = 9.61 (с, 1H, OH), 7.55 (с, 1H, =CH), 6.91–6.86 (м, 2H, Ar), 6.81 (д,  $^3J$  = 8.0 Гц, 1H, Ar), 3.83 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 125 МГц)  $\delta$  = 167.2 (C), 164.5 (C), 149.4 (C), 145.8 (C), 142.5 (CH), 124.2 (CH), 123.5 (C), 120.9 (C), 116.0 (CH), 115.5 (CH), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3485, 3331, 1726, 1703, 1598, 1534, 1436, 1375, 1339, 1270, 1238, 1177, 1108, 1074, 958, 937, 865, 826, 770.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 253.0703 [M+H]<sup>+</sup> (253.0707 рассчитано для C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C, 57.14; H, 4.80. Найдено: C, 57.17; H, 4.93.

**Диметил 2-(4-гидрокси-3,5-диметоксибензилиден)малонат (29d)** был получен из 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегида (5.01 г, 27.5 ммоль) и диметилмалоната (3.15 мл, 27.5 ммоль) при кипячении в бензоле (10 мл) в присутствии пиперидина (271 мкл, 2.75 ммоль) и уксусной кислоты (297 мкл, 5.50 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 7.51 г (90%); белое твердое вещество; т. пл. 91–92 °С;  $R_f$  = 0.35 (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.62 (с, 1H, =CH), 6.69 (с, 2H, 2 $\times$ CH, Ar), 5.86 (с, 1H, OH), 3.87 (с, 6H, 2 $\times$ CH<sub>3</sub>O), 3.86 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.83 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.7 (C), 164.8 (C), 147.2 (2 $\times$ C), 143.1 (CH), 137.8 (C), 123.9 (C), 123.0 (C), 106.8 (2 $\times$ CH, Ar), 56.3 (2 $\times$ CH<sub>3</sub>O), 52.7 (CH<sub>3</sub>O), 52.6 (CH<sub>3</sub>O).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3563, 3500, 3410, 2957, 1731, 1724, 1710, 1700, 1626, 1600, 1610, 1519, 1455, 1371, 1333, 1227, 1184, 1158, 1118.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 297.0967 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (297.0969 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_7^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$ : C, 56.76; H, 5.44. Найдено: C, 56.44; H, 5.36.

**Диметил 2-(3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзилиден)малонат (29e)** был получен из 3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзальдегида (3.01 г, 12.85 ммоль) и диметилмалоната (1.47 мл, 12.85 ммоль) при кипячении в бензоле (4 мл) в присутствии пиперидина (63 мкл, 0.642 ммоль) и уксусной кислоты (147 мкл, 2.57 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 3.33 г (74%); светло-жёлтое твердое вещество; т. пл. 64–65 °C;  $R_f$  = 0.52 (петролейный эфир – этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.70 (с, 1H, =CH), 7.32 (с, 2H, Ar), 5.60 (с, 1H, OH), 3.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.83 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.43 (с, 18H, 6 $\times$ CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 168.0 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 165.2 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 156.8 (COH, Ar), 144.0 (=CH), 136.5 (2 $\times$ C, Ar), 127.7 (2 $\times$ CH, Ar), 124.1 (C, Ar), 121.8 (=C), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 52.6 (OCH<sub>3</sub>), 34.5 (2 $\times$  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.3 (6 $\times$ CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3611, 3446, 2955, 2916, 2875, 1733, 1707, 1617, 1595, 1436, 1426, 1392, 1378, 1285, 1262, 1203, 1197, 1152, 1120, 1069, 1029, 1003, 964, 933, 889, 836, 821, 764.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 371.1818 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (371.1829 рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ : C, 68.94; H, 8.10. Найдено: C, 68.93; H, 8.15.

**Диметил 2-(3-бромо-4-гидрокси-5-метоксибензилиден)малонат (29f)** был получен из 3-бромо-4-гидрокси-5-метоксибензальдегида (2.00 г, 8.66 ммоль) и диметилмалоната (0.99 мл, 8.66 ммоль) при кипячении в бензоле (4.5 мл) в присутствии пиперидина (43 мкл, 0.43 ммоль) и уксусной кислоты (99 мкл, 1.73 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.31 г (78%); светло-жёлтое твердое вещество; т. пл. 108–109 °C;  $R_f$  = 0.47 (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.60 (с, 1H, =CH), 7.22 (д,  $^4J$  = 2.0 Гц, 1H, Ar), 6.92 (д,  $^4J$  = 2.0 Гц, 1H, Ar), 3.89 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.86 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.83 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.4 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 164.6 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 147.24 (COH, Ar), 145.62 ( $\underline{\text{C}}\text{OMe}$ , Ar), 141.6 (=CH), 127.4 (CH, Ar), 125.8 (C, Ar), 124.3 (C, Ar), 110.4 (CH, Ar), 108.7 (=C), 56.5 (2 $\times$ OCH<sub>3</sub>), 52.9 (OCH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3433, 3035, 3015, 2997, 2947, 2840, 1731, 1708, 1624, 1597, 1573, 1504, 1470, 1457, 1423, 1388, 1355, 1296, 1283, 1283, 1259, 1223, 1184, 1152, 1071, 1044, 1002, 967, 933, 875, 848, 827, 814, 795, 762, 713, 651, 622, 592, 572, 549, 510.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 366.9787$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (366.9788 рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}_6\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_6$ : C, 45.24; H, 3.80. Найдено: C, 45.21; H, 3.83.

**Диметил 2-(3-хлор-4-гидрокси-5-метоксибензилиден)малонат (29g)** был получен из 3-хлоро-4-гидрокси-5-метоксибензальдегида (2.02 г, 10.84 ммоль) и диметилмалоната (1.24 мл, 10.84 ммоль) при кипячении в бензоле (7.2 мл) в присутствии пиперидина (53 мкл, 0.54 ммоль) и уксусной кислоты (124 мкл, 2.17 ммоль) в течение 4 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.53 г (78%); светло-жёлтое твердое вещество; т. пл. 110–111 °C;  $R_f = 0.42$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.59$  (с, 1H, =CH), 7.06 (д,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 6.88 (д,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 3.87 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.86 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.82 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).\*

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 167.3$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 164.6 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 147.6 (COH, Ar), 144.6 ( $\underline{\text{C}}\text{OMe}$ , Ar), 141.7 (=CH), 125.1 (=C), 124.5 (CH, Ar), 124.4 (C, Ar), 120.1 (C, Ar), 110.0 (CH, Ar), 56.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.8 ( $\text{OCH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ) 3432, 3326, 3309, 3012, 2959, 2847, 1881, 1731, 1710, 1629, 1599, 1583, 1503, 1469, 1449, 1426, 1376, 1301, 1246, 1200, 1146, 1071, 1052, 998, 944, 929, 868, 844, 820, 801, 760, 725, 669, 626, 583, 531, 503.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 301.0468$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (301.0473 рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{35}\text{ClO}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}$ : C, 51.93; H, 4.36. Найдено: C, 51.82; H, 4.14.

**Диметил 2-(3-бromo-4-гидроксибензилиден)малонат (29h)** был получен из 3-бromo-4-гидроксибензальдегида (2.00 г, 10.00 ммоль) и диметилмалоната (1.23 мл, 11.0 ммоль) при кипячении в бензоле (6.7 мл) в присутствии пиперидина (50 мкл, 0.50 ммоль) и уксусной кислоты (114 мкл, 2.00 ммоль) в течение 4 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.01 г (65%); светло-жёлтое твердое вещество; т. пл. 133–134 °C;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 7.67$  (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 7.64 (с, 1H, =CH), 7.33 (дд,  $^3J = 8.6$ ,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 7.02 (д,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, Ar), 3.80 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.76 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 166.7$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 164.0 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 156.9 (COH, Ar), 140.7 (=CH), 134.8 (CH, Ar), 130.4 (CH, Ar), 124.6 (C, Ar), 122.6 (C, Ar), 116.8 (CH, Ar), 109.8 (=C), 52.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.6 ( $\text{OCH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ) 3304, 2952, 1737, 1675, 1618, 1596, 1561, 1500, 1439, 1419, 1388, 1358, 1299, 1273, 1220, 1076, 1041, 980, 934, 919, 905, 879, 849, 825, 794, 762, 683, 630, 570, 522.

\* - сигнал протона OH-группы не наблюдается

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 336.9686$   $[M+Na]^+$  (336.9682 рассчитано для  $C_{12}H_{11}^{79}BrO_5Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{12}H_{11}O_5Br$ : C, 45.74; H, 3.52. Найдено: C, 45.88; H, 3.48.

**Диметил 2-(3,5-дибромо-4-гидроксибензилиден)малонат (29i)** был получен из 3,5-дибромо-4-гидроксибензальдегида (3.33 г, 11.88 ммоль) и диметилмалоната (1.37 мл, 12.0 ммоль) при кипячении в бензоле (4.0 мл) в присутствии пиперидина (118 мкл, 1.19 ммоль) и уксусной кислоты (136 мкл, 2.38 ммоль) в течение 15 ч согласно **общей методике 2**. Выход 3.05 г (65%); белое твердое вещество; т. пл. 150–151 °C;  $R_f = 0.50$  (петролейный эфир – этилацетат = 2:1).

**ЯМР  $^1H$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 7.68$  (с, 2H, Ar), 7.67 (с, 1H, =CH), 3.80 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.77 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O).\*

**ЯМР  $^{13}C$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 166.3$  (CO<sub>2</sub>Me), 163.6 (CO<sub>2</sub>Me), 153.2 (COH, Ar), 139.3 (=CH), 133.3 (2×CH, Ar), 126.4 (=C), 124.4 (C, Ar), 111.9 (2×C, Ar), 52.7 (2×OCH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3391, 3073, 3050, 3013, 2957, 1718, 1626, 1588, 1550, 1482, 1441, 1433, 1403, 1368, 1315, 1262, 1232, 1201, 1145, 1073, 984, 952, 935, 909, 877, 871, 842, 822, 759, 743, 715, 561, 544.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 414.8772$   $[M+Na]^+$  (414.8787 рассчитано для  $C_{12}H_{10}^{79}Br_2O_5Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{12}H_{10}Br_2O_5$ : C, 36.58; H, 2.56. Найдено: C, 36.73; H, 2.63.

**Диэтил 2-(4-гидроксибензилиден)малонат (29j)** был получен из 4-гидроксибензальдегида (2.07 г, 16.9 ммоль) и диэтилмалоната (2.61 мл, 17.1 ммоль) при кипячении в толуоле (6 мл) в присутствии пиперидина (162 мкл, 1.693 ммоль) и уксусной кислоты (194 мкл, 3.39 ммоль) в течение 6 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.73 г (61%); белое твердое вещество; т. пл. 96–97 °C;  $R_f = 0.47$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1) [204].

**ЯМР  $^1H$**  (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц)  $\delta = 7.66$  (с, 1H, CH=), 7.31 (уш. д,  $^3J = 8.7$  Гц, 2H, Ar), 6.79 (уш. д,  $^3J = 8.7$  Гц, 2H, Ar), 6.60 (уш. с, 1H, OH), 4.36 (кв.,  $^3J = 7.1$  Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.29 (кв.,  $^3J = 7.1$  Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (т,  $^3J = 7.1$  Гц, 6H, 2×CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}C$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 167.9$  (C), 164.9 (C), 158.6 (C), 142.6 (CH), 131.9 (2×CH), 125.2 (C), 123.2 (C), 116.1 (2×CH), 62.1 (CH<sub>2</sub>), 61.8 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**Ди-*трет*-бутил 2-(4-гидроксибензилиден)малонат (29k)** был получен из 4-гидроксибензальдегида (499 мг, 4.09 ммоль) и ди-*трет*-бутил малоната (0.92 мл, 4.09 ммоль) в присутствии пиридина (1.32 мл, 16.4 ммоль) при плавном добавлении их к TiCl<sub>4</sub> (1.12 мл, 10.2 ммоль) в сухом ТГФ (20 мл) согласно **общей методике 7**. Выход 727 мг (55%); белое твердое вещество; т. пл. 163–164 °C;  $R_f = 0.49$  (петролейный эфир – этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1H$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 7.47$  (с, 1H, =CH), 7.33 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar), 6.82 (с, 1H, OH), 6.75 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar), 1.55 (с, 9H, 3×CH<sub>3</sub>), 1.52 (с, 9H, 3×CH<sub>3</sub>).

\* - сигнал протона OH-группы не наблюдается

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 167.5$  (C), 164.2 (C), 158.4 (C), 140.6 (CH), 131.7 ( $2\times\text{CH}$ ), 126.1 (C), 125.4 (C), 115.9 ( $2\times\text{CH}$ ), 82.9 (C), 82.3 (C), 28.2 ( $3\times\text{CH}_3$ ), 28.0 ( $3\times\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3254, 3071, 3030, 3009, 2984, 2959, 2934, 2819, 2742, 2678, 2593, 2525, 2454, 2360, 2026, 1947, 1893, 1709, 1677, 1624, 1606, 1584, 1517, 1477, 1454, 1396, 1369, 1317, 1281, 1229, 1209, 1157, 1115, 1076, 1034, 975, 958, 928, 904, 864, 837, 803, 782, 749, 737, 713.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 343.1518$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (343.1516 рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$ : C, 67.48; H, 7.55. Найдено: C, 67.67; H, 7.40.

**Метил (*E*, *Z*)-2-(диметоксифосфорил)-3-(4-гидроксифенил)акрилат (29i)** был получен из 4-гидроксибензальдегида (1.50 г, 12.3 ммоль) и метил 2-(диметоксифосфорил)ацетата (1.77 мл, 16.3 ммоль) при кипячении в толуоле (4 мл) в присутствии пиперидина (121 мкл, 1.23 ммоль) и уксусной кислоты (140 мкл, 2.45 ммоль) в течение 7 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.23 г (63%); жёлтое твердое вещество; т. пл. 112–113 °C;  $R_f = 0.28$  (этилацетат). Продукт **29i** был получен в виде смеси диастереомеров с соотношением (*E*) : (*Z*) = 90 : 10. Аналитические данные соотносятся с опубликованными ранее [205].

**(*E*)-Метил 2-циано-3-(4-гидроксифенил)акрилат (29m)** был получен из 4-гидроксибензальдегида (1.81 г, 14.83 ммоль) и метил 2-цианоацетата (1.44 мл, 16.3 ммоль) при кипячении в бензоле (10 мл) в присутствии пиперидина (73 мкл, 0.74 ммоль) и уксусной кислоты (170 мкл, 2.97 ммоль) в течение 4 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.93 г (97%); жёлтое твердое вещество; т. пл. 223 – 224 °C;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2). Продукт **29m** был получен в виде смеси диастереомеров с соотношением (*E*) : (*Z*) = 95:5. Аналитические данные соотносятся с опубликованными ранее [206].

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 10.83$  (уш. с, 1H, OH), 8.24 (с, 1H, =CH), 7.99 (д,  $^3J = 8.8$  Гц, 2H, Ar), 6.95 (д,  $^3J = 8.8$  Гц, 2H, Ar), 3.83 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 163.2$  (C), 163.0 (C), 154.8 (CH), 134.0 ( $2\times\text{CH}$ ), 122.5 (C), 116.5 (C), 116.4 ( $2\times\text{CH}$ ), 96.7 (C), 53.0 ( $\text{CH}_3$ ).

**Диметил 2-[(2,5-диметил-1*H*-пиррол-3-ил)метилен]малонат (29n)** был получен из 2,5-диметил-1*H*-пиррол-3-карбальдегида (535 мг, 4.35 ммоль), диметилмалоната (0.50 мл, 4.35 ммоль),  $\text{TiCl}_4$  (0.96 мл, 8.70 ммоль) и пиридина (1.40 мл, 17.4 ммоль) в ТГФ (22 мл) согласно **общей методике 7**. Выход 635 мг (61%); коричневое твердое вещество; т. пл. 165–166 °C;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц):  $\delta = 8.11$  (уш. с., 1H, NH), 7.67 (с, 1H, CH=), 5.82 (с, 1H, Ar), 3.89 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.31 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 168.9$  (C), 166.1 (C), 136.4 (CH), 134.8 (C), 128.6 (C), 116.4 (C), 114.8 (C), 104.7 (CH), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ ), 12.9 ( $\text{CH}_3$ ), 11.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3316, 1726, 1664, 1604, 1587, 1439, 1378, 1274, 1253, 1215, 1188, 1166, 1120, 1070, 987, 937, 862.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 238.1080$  [M+H]<sup>+</sup> (238.1074 рассчитано для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>: C, 60.75; H, 6.37; N, 5.90. Найдено: C, 60.71; H, 6.32; N, 5.79.

**Диметил 2-[(1*H*-индол-3-ил)метилен]малонат (29o)** был получен из 1*H*-индол-3-карбальдегида (5.76 г, 39.71 ммоль) и диметилмалоната (4.60 мл, 40.1 ммоль) при кипячении в толуоле (14 мл) в присутствии пиперидина (196 мкл, 1.99 ммоль) и уксусной кислоты (453 мкл, 7.94 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 7.39 г (72%); жёлтое твердое вещество; т. пл. 126–128 °C;  $R_f = 0.40$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1). Данные соотносятся с опубликованными ранее [207].

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц):  $\delta = 8.80$  (с, 1H, NH), 8.17 (с, 1H, =CH), 7.79 (д, <sup>4</sup> $J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.78 (д, <sup>4</sup> $J = 2.8$  Гц, 1H, Ar), 7.41 (дд, <sup>3</sup> $J = 7.2$ , <sup>4</sup> $J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 7.30–7.24 (м, 2H, Ar), 3.89 (с, 3H), 3.87 (с, 3H).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 168.5$  (C), 165.8 (C), 135.9 (CH), 135.8 (C), 127.9 (CH), 127.6 (C), 123.6 (CH), 121.8 (CH), 119.1 (C), 118.7 (CH), 111.8 (CH), 110.7 (C), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>).

**Диметил 2-[(2-метил-1*H*-индол-3-ил)метилен]малонат (29p)** был получен из 2-метил-1*H*-индол-3-карбальдегида (2.16 г, 13.6 ммоль) и диметилмалоната (1.57 мл, 13.7 ммоль) при кипячении в бензоле (6.8 мл) в присутствии пиперидина (134 мкл, 1.36 ммоль) и уксусной кислоты (155 мкл, 2.71 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.92 г (78%); коричневое твердое вещество; т. пл. 220–221 °C;  $R_f = 0.35$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (DMCO-*d*<sub>6</sub>, 400 МГц)  $\delta = 11.98$  (уш. с, 1H, NH), 7.93 (с, 1H, =CH), 7.36 (уш. д, <sup>3</sup> $J = 7.7$  Гц, 1H, Ar), 7.23 (уш. д, <sup>3</sup> $J = 7.7$  Гц, 1H, Ar), 7.16–7.04 (м, 2H, Ar), 3.74 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.48 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (DMCO-*d*<sub>6</sub>, 151 МГц)  $\delta = 167.8$  (C), 165.6 (C), 144.2 (C), 137.9 (CH), 136.0 (C), 125.6 (C), 122.0 (CH), 120.8 (CH), 119.1 (CH), 116.5 (C), 111.7 (CH), 107.4 (C), 52.1 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>), 12.2 (CH<sub>3</sub>).

**Диметил 2-[(6-фтор-1*H*-индол-3-ил)метилен]малонат (29q)** был получен из 6-фтор-1*H*-индол-3-карбальдегида (2.32 г, 14.2 ммоль) и диметилмалоната (1.63 мл, 14.3 ммоль) при кипячении в бензоле (7 мл) в присутствии пиперидина (70 мкл, 0.71 ммоль) и уксусной кислоты (162 мкл, 2.84 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 3.21 г (81%); светло-желтое твердое вещество; т. пл. 179–180 °C;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.98 (с, 1H, =CH), 7.75 (уш. с, 1H, Ar), 7.73 (дд,  $^3J$  = 8.8 Гц,  $^4J_{\text{HF}}$  = 5.2 Гц, 1H, Ar), 7.30 (дд,  $^3J_{\text{HF}}$  = 9.6 Гц,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 7.03 (ддд,  $^3J$  = 8.8 Гц,  $^3J_{\text{HF}}$  = 9.6 Гц,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 3.83 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.6 (C), 164.9 (C), 159.4 (д,  $^1J_{\text{CF}}$  = 237 Гц, C), 136.3 (д,  $^3J_{\text{CF}}$  = 13 Гц, C), 134.8 (CH), 130.3 (CH), 123.6 (C), 119.5 (д,  $^3J_{\text{CF}}$  = 10 Гц, CH), 118.0 (C), 109.5 (д,  $^2J_{\text{CF}}$  = 25 Гц, CH), 108.8 (C), 98.7 (д,  $^2J_{\text{CF}}$  = 25 Гц, CH), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3314, 2949, 1728, 1705, 1615, 1524, 1500, 1457, 1435, 1380, 1331, 1305, 1255, 1233, 1209, 1182, 1140, 1110, 1079, 985, 950, 832, 800.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 278.0831 [M+H]<sup>+</sup> (278.0823 рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>FNO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>FNO<sub>4</sub>: C, 60.65; H, 4.36; N, 5.05. Найдено: C, 60.47; H, 4.22; N, 4.98.

**Диметил 2-[(6-хлор-1H-индол-3-ил)метилен]малонат (29r)** был получен из 6-хлор-1H-индол-3-карбальдегида (2.11 г, 11.7 ммоль) и диметилмалоната (1.35 мл, 11.8 ммоль) при кипячении в бензоле (7.8 мл) в присутствии пиперидина (58 мкл, 0.59 ммоль) и уксусной кислоты (134 мкл, 2.35 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.96 г (86%); светло-желтое твердое вещество; т. пл. 187–189 °C;  $R_f$  = 0.49 (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.98 (с, 1H, =CH), 7.79 (уш. с, 1H, Ar), 7.74 (д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 1H, Ar), 7.55 (д,  $^4J$  = 1.9 Гц, 1H, Ar), 7.18 (дд,  $^3J$  = 8.5 Гц,  $^4J$  = 1.9 Гц, 1H, Ar), 3.84 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.5 (C), 164.8 (C), 136.6 (C), 134.5 (CH), 130.4 (CH), 127.4 (C), 125.7 (C), 121.4 (CH), 119.7 (CH), 118.3 (C), 112.2 (CH), 108.9 (C), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3335, 2951, 1726, 1703, 1613, 1573, 1518, 1483, 1455, 1434, 1409, 1376, 1325, 1301, 1258, 1236, 1210, 1142, 1124, 1079, 1062, 980, 942, 908, 850, 829, 798.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 316.0343 [M+Na]<sup>+</sup> (316.0347 рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>: C, 57.25; H, 4.12; N, 4.77. Найдено: C, 57.29; H, 4.15; N, 4.75.

**Диметил 2-[(5-бром-1H-индол-3-ил)метилен]малонат (29s)** был получен из 5-бром-1H-индол-3-карбальдегида (2.58 г, 11.5 ммоль) и диметилмалоната (1.32 мл, 11.5 ммоль) при кипячении в бензоле (7.6 мл) в присутствии пиперидина (57 мкл, 0.58 ммоль) и уксусной кислоты (132 мкл, 2.30 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.58 г (66%); желтое твердое вещество; т. пл. 174–175 °C;  $R_f$  = 0.37 (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.99 (с, 1H, =CH), 7.94 (д,  $^4J$  = 1.8 Гц, 1H, Ar), 7.80 (уш. с, 1H, Ar), 7.46 (д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 1H, Ar), 7.34 (дд,  $^3J$  = 8.5 Гц,  $^4J$  = 1.8 Гц, 1H, Ar), 3.84 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 168.5 (C), 165.8 (C), 135.0 (C), 134.8 (CH), 131.0 (CH), 128.5 (C), 125.4 (CH), 121.0 (CH), 118.2 (C), 114.5 (CH), 113.9 (C), 108.5 (C), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3252, 2947, 1722, 1671, 1604, 1584, 1566, 1503, 1454, 1439, 1421, 1393, 1332, 1283, 1241, 1201, 1134, 1120, 1067, 985, 933, 882, 847, 827, 796, 775.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 359.9833 [M+Na]<sup>+</sup> (359.9842 рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>4</sub>: C, 49.73; H, 3.58; N, 4.14. Найдено: C, 49.63; H, 3.47; N, 4.11.

**Диметил 2-[(5-метокси-1*H*-индол-3-ил)метилен]малонат (29t)** был получен из 5-метокси-1*H*-индол-3-карбальдегида (2.42 г, 13.8 ммоль) и диметилмалоната (1.59 мл, 13.9 ммоль) при кипячении в бензоле (6.9 мл) в присутствии пиперидина (68 мкл, 0.69 ммоль) и уксусной кислоты (158 мкл, 2.76 ммоль) в течение 3.5 ч согласно **общей методике 2**. Выход 3.28 г (82%); светло-зеленое твердое вещество; т. пл. 169–170 °C;  $R_f$  = 0.37 (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 11.87 (уш. с, 1H, NH), 8.02 (с, 1H, =CH), 7.67 (уш. с, 1H, Ar), 7.38 (д,  $^3J$  = 8.7 Гц, 1H, Ar), 7.25 (д,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 6.85 (дд,  $^3J$  = 8.7 Гц,  $^4J$  = 2.4 Гц, 1H, Ar), 3.83 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.9 (C), 165.0 (C), 155.0 (C), 135.2 (CH), 131.0 (C), 129.6 (CH), 127.8 (C), 116.8 (C), 113.3 (CH), 113.0 (CH), 108.7 (C), 99.9 (CH), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 52.1 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3264, 2949, 1729, 1707, 1602, 1586, 1515, 1487, 1434, 1379, 1355, 1303, 1263, 1239, 1218, 1205, 1140, 1120, 1075, 1024, 986, 948, 925, 839, 284, 812, 756.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 312.0832 [M+Na]<sup>+</sup> (312.0842 рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>: C, 62.28; H, 5.23; N, 4.84. Найдено: C, 62.21; H, 5.20; N, 4.85.

**Диметил 2-[(5-циано-1*H*-индол-3-ил)метилен]малонат (29u)** был получен из 5-циано-1*H*-индол-3-карбальдегида (0.96 г, 5.65 ммоль) и диметилмалоната (0.65 мл, 5.70 ммоль) при кипячении в бензоле (11 мл) в присутствии пиперидина (28 мкл, 0.28 ммоль) и уксусной кислоты (65 мкл, 1.13 ммоль) в течение 7 ч согласно **общей методике 2**. Выход 1.44 г (90%); белое твердое вещество; т. пл. 204–205 °C;  $R_f$  = 0.56 (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 2)

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta$  = 8.38 (д,  $^4J$  = 1.6 Гц, 1H, Ar), 8.05 (с, 1H, =CH), 7.89 (уш. с, 1H, Ar), 7.65 (д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 1H, Ar), 7.57 (дд,  $^3J$  = 8.5 Гц,  $^4J$  = 1.6 Гц, 1H, Ar), 3.85 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta$  = 167.4 (C), 164.6 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 131.3 (CH), 126.7 (C), 125.5 (CH), 124.3 (CH), 120.2 (C), 119.5 (C), 113.8 (CH), 109.4 (C), 103.2 (C), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3355, 2954, 2222, 1728, 1686, 1616, 1580, 1522, 1457, 1423, 1390, 1350, 1331, 1299, 1266, 1242, 1220, 1185, 1135, 1120, 1076, 981, 932, 863, 807.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 307.0690$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (307.0689 рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ : С, 63.38; Н, 4.26; N, 9.85. Найдено: С, 63.44; Н, 4.31; N, 9.96.

**Диметил 2-[(5-нитро-1H-индол-3-ил)метилен]малонат (29v)** был получен из 5-нитро-1H-индол-3-карбальдегида (1.58 г, 8.33 ммоль) и диметилмалоната (0.96 мл, 8.42 ммоль) при кипячении в бензоле (16.7 мл) в присутствии пиперидина (82 мкл, 0.84 ммоль) и уксусной кислоты (95 мкл, 1.67 ммоль) в течение 8 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.31 г (91%); желтое твердое вещество; т. пл. 221–222 °С;  $R_f = 0.53$  (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц)  $\delta = 8.69$  (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 8.09 (дд,  $^3J = 8.9$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 8.07 (с, 1H, =CH), 7.98 (уш. с, 1H, Ar), 7.66 (д,  $^3J = 8.9$  Гц, 1H, Ar), 3.86 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (ДМСО- $d_6$ , 151 МГц)  $\delta = 167.3$  (C), 164.6 (C), 142.1 (C), 139.5 (C), 134.1 (CH), 133.2 (CH), 125.9 (C), 119.7 (C), 118.0 (CH), 115.8 (CH), 113.2 (CH), 110.9 (C), 52.7 (OCH<sub>3</sub>), 52.4 (OCH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3346, 3250, 1733, 1688, 1611, 1527, 1464, 1421, 1395, 1377, 1341, 1293, 1260, 1235, 1216, 1184, 1131, 1106, 1073, 1046, 982, 936, 881, 863.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 305.0677$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (305.0678 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ : С, 55.27; Н, 3.98; N, 9.21. Найдено: С, 55.17; Н, 3.91; N, 9.19.

**Диметил 2-[(1H-индол-5-ил)метилен]малонат (29y)** был получен из индол-5-карбальдегида (2.48 г, 17.1 ммоль) и диметил малоната (1.97 мл, 17.2 ммоль) при кипячении в бензоле (5.7 мл) в присутствии пиперидина (81 мкл, 0.82 ммоль) и уксусной кислоты (189 мкл, 3.29 ммоль) в течение 3 ч согласно **общей методике 2**. Выход 2.12 г (48%); светло-желтое твердое вещество; т. пл. 112–113 °С;  $R_f = 0.49$  ((петролейный эфир – этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 8.58$  (уш. с, 1H, NH), 7.92 (с, 1H, =CH), 7.76 (дд,  $^3J = 1.7$  Гц,  $^4J = 0.8$  Гц, 1H, Ar), 7.34 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H, Ar), 7.25 (дд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^4J = 1.7$  Гц, 1H, Ar), 7.21 (дд,  $^3J = 3.3$  Гц,  $^3J = 2.4$  Гц, 1H, Ar), 6.56 (дд,  $^3J = 3.3$  Гц,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H, Ar), 3.88 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>).

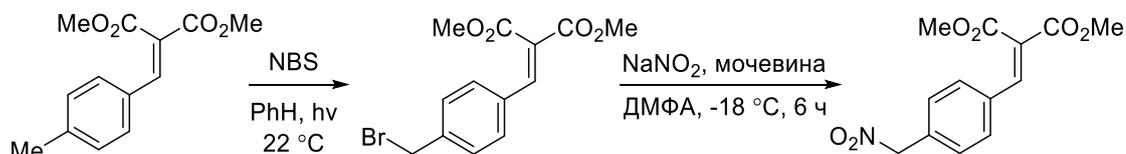
**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 168.4$  (C), 165.3 (C), 145.2 (CH), 137.3 (C), 128.3 (C), 125.8 (CH), 124.6 (C), 124.0 (CH), 123.4 (CH), 122.1 (C), 111.8 (CH), 103.7 (CH), 52.8 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{см}^{-1}$ ): 3331, 1725, 1692, 1598, 1434, 1347, 1330, 1301, 1275, 1223, 1188, 1132, 1076, 978, 936, 899, 851.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 282.0740$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (282.0737 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{13}NO_4$ : C, 64.86; H, 5.05; N, 5.40. Найдено: C, 64.81; H, 4.98; N, 5.38.

**Диметил 2-[4-(нитрометил)бензилиден]малонат (29z)**



Раствор диметил 2-(4-метилбензилиден)малоната (738 мг, 3.15 ммоль) и *N*-бромсукцинимиды (561 мг, 3.15 ммоль) в бензоле (12.6 мл) облучили белым светом мощностью 13 Ватт в течение 1 ч, затем добавили еще NBS (112 мг, 0.63 ммоль) и облучили 1 час. Далее растворитель упарили при пониженном давлении. Разбавили остаток  $CH_2Cl_2$  (30 мл) и промыли насыщенным раствором  $NaHCO_3$  (2 × 20 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении. Полученный осадок растворили в ДМФА (1.5 мл) и по каплям в атмосфере аргона добавили к раствору  $NaNO_2$  (282 мг, 4.09 ммоль) и мочевины (294 мг, 4.89 ммоль) в ДМФА (3.5 мл) при  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , мешали в течение 6 ч. Реакционную смесь вылили в насыщенный раствор  $NaCl$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (20 мл) и проэкстрагировали диэтиловым эфиром (4×10 мл). Экстракт промыли насыщенным раствором хлорида натрия (5×10 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на нейтральном  $Al_2O_3$ . Выход 192 мг (22% по двум стадиям); светло жёлтое масло;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

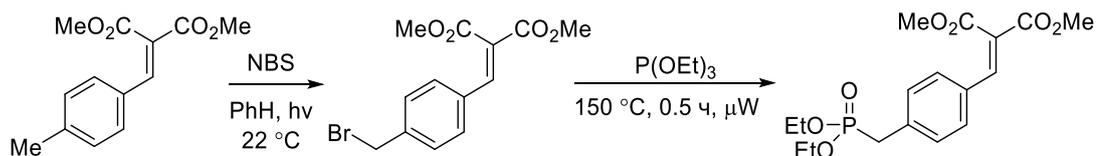
**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.74$  (с, 1H, =CH), 7.47–7.44 (м, 4H, Ar), 5.84 (с, 2H,  $CH_2$ ), 3.83 (с, 3H,  $OCH_3$ ), 3.82 (с, 3H,  $OCH_3$ ).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 101 МГц)  $\delta = 166.8$  (C), 164.2 (C), 141.5 (CH), 134.5 (C), 131.7 (C), 130.6 (2×CH), 129.9 (2×CH), 127.0 (C), 79.4 ( $CH_2$ ), 52.9 (2× $CH_3$ ).

**ИК** (пленка,  $cm^{-1}$ ) 3006, 2995, 2916, 2848, 1729, 1631, 1555, 1516, 1437, 1375, 1300, 1268, 1225, 1885, 1127, 1070.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 302.0634$  [ $M+Na$ ] $^+$  (302.0635 рассчитано для  $C_{13}H_{13}NO_6Na^+$ ).

**Диметил 2-{4-[(диэтоксифосфорил)метил]бензилиден}малонат (29aa)**



Раствор диметил 2-(4-метилбензилиден)малоната (998 мг, 4.26 ммоль) и *N*-бромсукцинимиды (759 мг, 4.26 ммоль) в бензоле (17 мл) облучили белым светом мощностью 13 Ватт в течение 1 ч, затем добавили еще NBS (152 мг, 0.85 ммоль) и облучили 1 час. Далее растворитель упарили

при пониженном давлении. Разбавили остаток  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл) и промыли насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2 × 20 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении. Полученный осадок нагревали с триэтилфосфитом (0.87 мл, 5.11 ммоль) в микроволновом реакторе при 150 °С в течение 30 мин. Остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле. Диметил 2-{4-[(диэтоксифосфорил)метил]бензилиден}малонат **29аа** (1.01 г, 64% за 2 стадии) был получен в виде желтоватого масла.  $R_f = 0.40$  (этилацетат : изопропанол = 20 : 1). Аналитические данные соотносятся с опубликованными ранее [208].

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.72$  (с, 1H, CH=), 7.36 (уш. д,  $^3J = 8.3$  Гц, 2H, CH, Ar), 7.31 (уш. дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J_{PH} = 2.5$  Гц, 2H, CH, Ar), 4.05–3.97 (м, 4H, 2×OCH<sub>2</sub>), 3.83 (с, 6H, 2×CH<sub>3</sub>O), 3.15 (д,  $^2J_{PH} = 22.1$  Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (т,  $^3J = 7.0$  Гц, 6H, 2×CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 167.2$  (C), 164.6 (C), 142.5 (CH), 135.0 (д,  $^2J_{PC} = 9$  Гц, C), 131.5 (д,  $^5J_{PC} = 3$  Гц, C), 130.4 (д,  $^3J_{PC} = 6$  Гц, 2×CH), 129.8 (д,  $^4J_{PC} = 3$  Гц, 2×CH), 125.4 (C), 62.4 (д,  $^2J_{PC} = 7$  Гц, 2×CH<sub>2</sub>), 52.82 (CH<sub>3</sub>), 52.80 (CH<sub>3</sub>), 34.0 (д,  $^1J_{PC} = 138$  Гц, CH<sub>2</sub>), 16.5 (д,  $^3J_{PC} = 6$  Гц, 2×CH<sub>3</sub>).

### Общая методика 10 синтеза бензилциклопропанов 30

К суспензии гидрида натрия (1.0 экв., 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (0.15 М) в атмосфере аргона добавили добавили алкен **29** (1.0 экв.) и перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. Параллельно приготовили раствор илида Кори: к суспензии гидрида натрия (2.05 экв., 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (0.9 М по  $\text{Me}_3\text{SOI}$ ) добавили триметилсульфоксоний йодид (3.1 экв.) одной порцией и оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 30 минут. Далее раствор аниона алкена **29** нагрели до указанной температуры с помощью масляной бани, контролируя внутреннюю температуру термометром, и добавили к нему по каплям в течение 1-2 минут раствор илида Кори, после чего перемешивали раствор при указанной температуре в течение указанного времени. После реакционную смесь вылили в 10% уксусную кислоту и экстрагировали этилацетатом (4×10 мл). Экстракт промыли насыщенным раствором хлорида натрия (5×10 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле.

Диметил 2-(4-гидроксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30а**) был получен из алкена **29а** (150 мг, 0.635 ммоль), триметилсульфоксоний йодида (433 мг, 1.97 ммоль) и гидрида натрия (25.4 мг и 52.1 мг, 0.635 ммоль и 1.30 ммоль) в ДМСО (4.2 мл и 2.2 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 139 мг (83%); бесцветное масло;  $R_f = 0.43$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.04 (д,  $^3J$  = 8.4 Гц, 2H, Ar), 6.76 (д,  $^3J$  = 8.4 Гц, 2H, Ar), 6.02 (с, 1H, OH), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.76 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 6.3 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 8.4 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24–2.18 (м, 1H, CH), 1.58 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 7.7 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 8.9 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 171.0 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 169.0 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 154.6 (C, Ar), 131.4 (C, Ar), 129.2 ( $2\times\text{CH}$ , Ar), 115.3 ( $2\times\text{CH}$ , Ar), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.2 (C), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 (CH), 21.5 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3427, 3015, 2954, 1728, 1614, 1516, 1438, 1341, 1276, 1217, 1138.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 265.1076 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (265.1071 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ : C, 63.63; H, 6.10. Найдено: C, 63.51; H, 6.21.

**Диметил 2-(4-гидрокси-3-метоксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30b)** был получен из алкена **29b** (266 мг, 1.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (682 мг, 3.10 ммоль) и гидрида натрия (40.0 мг и 82.0 мг, 1.00 ммоль и 2.05 ммоль) в ДМСО (6.7 мл и 3.4 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 232 мг (79%); белое твердое вещество; т. пл. 73–74 °С;  $R_f$  = 0.40 (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**Синтез, масштабированный до граммовых количеств:**

Продукт получен из алкена **29b** (1.75 г, 6.58 ммоль); триметилсульфоний йодида (4.48 г, 20.39 ммоль) и гидрида натрия (263 мг и 539 мг, 6.58 ммоль и 13.48 ммоль) в ДМСО (44 мл и 23 мл) при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 1.58 г (82%).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 6.82 (д,  $^3J$  = 8.0 Гц, 1H, Ar), 6.72 (д,  $^4J$  = 1.9 Гц, 1H, Ar), 6.69 (дд,  $^3J$  = 8.0 Гц,  $^4J$  = 1.9 Гц, 1H, Ar), 5.64 (уш. с, 1H, OH), 3.85 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.79 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 6.2 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 8.4 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24–2.15 (м, 1H, CH), 1.57 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 7.7 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 9.0 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 170.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 146.6 (C, Ar), 144.2 (C, Ar), 131.5 (C, Ar), 120.9 (CH, Ar), 114.4 (CH, Ar), 110.9 (C, Ar), 55.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.2 (C), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 (CH), 21.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3422, 2951, 2903, 2855, 1733, 1708, 1519, 1445, 1437, 1388, 1342, 1306, 1293, 1276, 1218, 1197, 1132, 1022.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 295.1179 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (295.1176 рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ : C, 61.22; H, 6.17. Найдено: C, 61.11; H, 6.21.

**Диметил 2-(3,4-дигидроксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30c)** был получен из алкена **29c** (252 мг, 1.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (682 мг, 3.10 ммоль) и гидрида натрия (80.0 мг и 84.0 мл, 2.00 ммоль и 2.10 ммоль, 2.0 экв. и 2.1 экв.) в ДМСО (6.7 мл

и 3.3 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 179 мг (64%); бесцветное масло;  $R_f = 0.50$  (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.78$  (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H, Ar), 6.73 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H, Ar), 6.60 (дд,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H, Ar), 3.74 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.70 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (м, 1H, CH), 1.57 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 171.1$  ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 169.1 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 143.9 (C, Ar), 142.4 (C, Ar), 132.3 (C, Ar), 120.6 (CH, Ar), 115.5 (CH, Ar), 115.4 (CH, Ar), 53.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.2 (C), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 (CH), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3420, 3031, 3007, 2954, 2853, 1724, 1606, 1520, 1440, 1342, 1282, 1217, 1196, 1138, 1111, 1069, 1018, 956, 881, 794.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 303.0828$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  (303.0839 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Na}^+$ ).

**Диметил 2-(4-гидрокси-3,5-диметоксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30d)** был получен из алкена **29d** (148 мг, 0.500 ммоль), триметилсульфоний иодида (341 мг, 1.55 ммоль) и гидрида натрия (20.0 мг и 41.0 мг, 0.500 ммоль и 1.03 ммоль) в ДМСО (3.5 мл и 1.5 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 122 мг (75%); бесцветное масло;  $R_f = 0.48$  (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 6.41$  (с, 2H, Ar), 5.50 (с, 1H, OH), 3.82 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.70 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.76 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21–2.14 (м, 1H, CH), 1.54 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta = 170.5$  ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 168.6 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 147.0 ( $2 \times \text{C}$ , Ar), 133.3 (C, Ar), 130.6 (C, Ar), 104.7 ( $2 \times \text{C}$ , Ar), 56.3 ( $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 (C), 29.2 (CH), 21.2 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** ( $\text{Nujol}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3468, 3002, 2953, 2846, 1726, 1614, 1519, 1460, 1437, 1332, 1284, 1216, 1112.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 325.1286$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (325.1282 рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_7^+$ ).

**Эл. анализ**: вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7$ : C, 59.25; H, 6.22. Найдено: C, 59.29; H, 6.22.

**Диметил 2-(3,5-дитретбутил-4-гидроксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30e)** был получен из алкена **29e** (200 мг, 0.574 ммоль), триметилсульфоний иодида (442 мг, 2.01 ммоль, 3.5 экв.) и гидрида натрия (23.0 мг и 57.4 мг, 0.574 ммоль и 1.43 ммоль, 1.0 экв. и 2.5 экв.) в ДМСО (3.8 мл и 2.2 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 60 мин. Выход 188 мг (87%); бесцветное масло;  $R_f = 0.60$  (петролейный эфир – этилацетат = 5 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.03$  (с, 2H, Ar), 5.10 (с, 1H, OH), 3.77 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.74 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.83 (дд,  $^2J = 14.8$  Гц,  $^3J = 5.8$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (дд,  $^2J = 14.8$  Гц,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ),

2.25–2.18 (м, 1H, CH), 1.60 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (дд,  $^2J = 4.7$ ,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (с, 18H, 6×CH<sub>3</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.8$  (C=O<sub>2</sub>Me), 168.8 (C=O<sub>2</sub>Me), 152.4 (C, Ar), 136.0 (2×C, Ar), 130.3 (C, Ar), 124.9 (2×CH, Ar), 52.7 (OCH<sub>3</sub>), 52.7 (OCH<sub>3</sub>), 34.4 (2×C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 34.3 (C), 30.4 (6×CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH), 21.6 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3639, 2954, 2914, 2873, 1727, 1436, 1390, 1361, 1319, 1290, 1235, 1213, 1135, 1122, 1071, 885, 769.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 399.2136$  [M+Na]<sup>+</sup> (399.2142 рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ:** Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>: C, 70.19; H, 8.57. Найдено: C, 70.16; H, 8.77.

**Диметил 2-(3-бromo-4-гидрокси-5-метоксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30f)** был получен из алкена **29f** (345 мг, 1.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (682 мг, 3.10 ммоль) и гидрида натрия (40.0 мг и 82.0 мг, 1.00 ммоль и 2.05 ммоль) в ДМСО (6.7 мл и 3.4 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 216 мг (58%); бесцветное масло;  $R_f = 0.59$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.92$  (с, 1H, Ar), 6.67 (с, 1H, Ar), 5.85 (с, 1H, OH), 3.87 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.74 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 6.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (м, 1H, CH), 1.55 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.5$  (C=O<sub>2</sub>Me), 168.7 (C=O<sub>2</sub>Me), 147.3 (C, Ar), 141.7 (C, Ar), 132.4 (C, Ar), 124.2 (CH, Ar), 110.2 (CH, Ar), 108.1 (C, Ar), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 52.9 (OCH<sub>3</sub>), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 34.1 (C), 33.7 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH), 21.4 (CH<sub>2</sub>).

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 395.0096$  [M+Na]<sup>+</sup> (395.0101 рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>17</sub><sup>79</sup>BrO<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>).

**Эл. анализ:** Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>6</sub>: C, 48.28; H, 4.59. Найдено: C, 47.60; H, 4.48.

**Диметил 2-(3-хлоро-4-гидрокси-5-метоксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30g)** был получен из алкена **29g** (150 мг, 0.500 ммоль), триметилсульфоний иодида (341 мг, 1.55 ммоль) и гидрида натрия (20.0 мг и 41.0 мг, 0.500 ммоль и 1.03 ммоль) в ДМСО (3.5 мл и 1.5 мл) согласно **общей методике 10** при 65 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 87 мг (53%); бесцветное масло;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 6.77$  (д,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H, Ar), 6.63 (д,  $^4J = 1.6$  Гц, 1H, Ar), 5.77 (с, 1H, OH), 3.87 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.74 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 6.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (м, 1H, CH), 1.55 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 150 МГц)  $\delta = 170.5$  (C=O<sub>2</sub>Me), 168.7 (C=O<sub>2</sub>Me), 147.5 (C, Ar), 140.6 (C, Ar), 131.7 (C, Ar), 121.5 (CH, Ar), 119.3 (C, Ar), 109.6 (CH, Ar), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 52.7 (OCH<sub>3</sub>), 34.1 (C), 33.8 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH), 21.3 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3435, 3007, 2954, 2849, 1725, 1594, 1506, 1438, 1386, 1283, 1216, 1191, 1139, 1052, 1019, 953, 849, 798, 730, 708, 648, 575.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 329.0786$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  (329.0786 рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}^{35}\text{ClO}_6^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$ : С, 54.80; Н, 5.21. Найдено: С, 54.65; Н, 5.19.

**Диметил 2-(3-дибромо-4-гидроксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30h)** был получен из алкена **29h** (315 мг, 1.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (682 мг, 3.10 ммоль) и гидрида натрия (40.0 мг и 82.0 мг, 1.00 ммоль и 2.05 ммоль) в ДМСО (6.7 мл и 3.4 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 194 мг (56%); светло-жёлтое масло;  $R_f = 0.57$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.29$  (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 7.05 (дд,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 6.94 (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H, Ar), 3.75 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.74 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 6.4$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (дд,  $^2J = 15.0$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.17 (м, 1H, CH), 1.55 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta = 170.6$  ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 168.7 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 151.0 (C, Ar), 133.4 (C, Ar), 131.7 (CH, Ar), 129.1 (CH, Ar), 116.2 (CH, Ar), 110.2 (C, Ar), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.1 (C), 33.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 (CH), 21.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3431, 3007, 2954, 2850, 1727, 1635, 1609, 1580, 1497, 1438, 1420, 1385, 1327, 1288, 1216, 1136, 1068, 1043, 1017, 984, 960, 936, 885, 819, 797, 782, 765, 738, 704, 673, 599, 497.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 362.0420$   $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (362.0421 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{81}\text{BrNO}_5^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}$ : С, 49.00; Н, 4.41. Найдено: С, 48.97; Н, 4.37.

**Диметил 2-(3,5-дибромо-4-гидроксибензил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30i)** был получен из алкена **29i** (197 мг, 0.500 ммоль), триметилсульфоний иодида (341 мг, 1.55 ммоль) и гидрида натрия (20.0 мг и 41.0 мг, 0.500 ммоль и 1.03 ммоль) в ДМСО (3.5 мл и 1.5 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 23 мг (11%); светло-жёлтое твердое вещество; т. пл. 127–128 °С;  $R_f = 0.52$  (петролейный эфир – этилацетат = 4 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 МГц)  $\delta = 7.25$  (с, 2H, Ar), 3.72 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.67 (дд,  $^2J = 15.1$  Гц,  $^3J = 6.6$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (с, 1H, OH), 2.42 (дд,  $^2J = 15.1$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (м, 1H, CH), 1.51 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$ , 150 МГц)  $\delta = 170.5$  ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 168.6 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ ), 148.4 (C, Ar), 134.0 (C, Ar), 131.8 ( $2\times\text{CH}$ , Ar), 110.2 ( $2\times\text{C}$ , Ar), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.0 (C), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.7 (CH), 21.3 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3428, 3104, 3022, 2964, 2902, 2842, 2541, 1726, 1715, 1598, 1553, 1476, 1439, 1430, 1407, 1381, 1343, 1317, 1273, 1219, 1193, 1126, 1062, 1007, 966, 930, 914, 881, 868, 847, 814, 800, 773, 744, 733, 707, 618, 540.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 444.9065$   $[M+Na]^+$  (444.9081 рассчитано для  $C_{14}H_{14}^{79}Br_2O_5Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{14}H_{14}Br_2O_5$ : С, 39.84; Н, 3.34. Найдено: С, 39.89; Н, 3.31.

**Диэтил 2-(4-гидроксibenзил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30j)** был получен из алкена **29j** (264 мг, 1.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (682 мг, 3.10 ммоль) и гидрида натрия (40.0 мг и 82.0 мг, 1.00 ммоль и 2.05 ммоль) в ДМСО (6.7 мл и 3.4 мл) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 227 мг (78%); бесцветное масло;  $R_f = 0.43$  (петролейный эфир – этилацетат = 5 : 2).

**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.05$  (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 6.76 (уш. д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H, Ar), 6.07 (уш. с, 1H, OH), 4.30–4.12 (м, 4H,  $2 \times \underline{CH_2CH_3}$ ), 2.80 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 6.0$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 2.41 (дд,  $^2J = 14.9$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 2.22–2.15 (м, 1H, CH), 1.55 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.6$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 1.46 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 1.27–1.23 (м, 6H,  $2 \times \underline{CH_2CH_3}$ ).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 150 МГц)  $\delta = 170.7$  ( $\underline{CO_2Me}$ ), 168.6 ( $\underline{CO_2Me}$ ), 154.6 (C, Ar), 131.5 (C, Ar), 129.4 ( $2 \times CH$ , Ar), 115.4 ( $2 \times CH$ , Ar), 61.81 ( $\underline{CH_2CH_3}$ ), 61.75 ( $\underline{CH_2CH_3}$ ), 34.5 (C), 33.6 ( $CH_2$ ), 29.1 (CH), 21.3 ( $CH_2$ ), 14.2 ( $CH_2CH_3$ ), 14.1 ( $CH_2CH_3$ ).

**IR** (Nujol,  $cm^{-1}$ ) 3412, 2982, 2962, 2854, 2362, 2339, 2029, 1959, 1721, 1701, 1656, 1613, 1595, 1514, 1445, 1373, 1321, 1269, 1245, 1211, 1176, 1141, 1071, 1026, 933, 863, 839, 817, 787, 761.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 293.1381$   $[M+H]^+$  (293.1384 рассчитано для  $C_{16}H_{21}O_5^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $C_{16}H_{20}O_5$ : С, 65.74; Н, 6.90. Найдено: С, 65.69; Н, 6.87.

**Ди-трет-бутил 2-(4-гидроксibenзил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30k)** был получен из алкена **29k** (160 мг, 0.500 ммоль), триметилсульфоний иодида (385 мг, 1.75 ммоль, 3.5 экв.) и гидрида натрия (20.0 мг и 50.0 мл, 0.500 ммоль и 1.25 ммоль, 1.0 экв. и 2.5 экв.) в ДМСО (3.3 мл и ) согласно **общей методике 10** при 55 °С, время реакции составило 80 мин. Выход 132 мг (76%); белое твёрдое вещество; т. пл. 157–158 °С;  $R_f = 0.56$  (дихлорметан : этилацетат = 10 : 1).

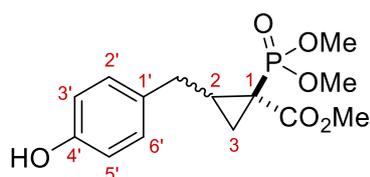
**ЯМР  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta = 7.09$  (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 6.76 (уш. д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, Ar), 5.49 (с, 1H, OH), 2.82 (дд,  $^2J = 15.1$  Гц,  $^3J = 5.9$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 2.37 (дд,  $^2J = 15.1$  Гц,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 2.09–2.02 (м, 1H, CH), 1.48 (с, 9H,  $3 \times CH_3$ ), 1.44 (с, 9H,  $3 \times CH_3$ ), 1.38 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.5$  Гц, 1H,  $CH_2$ ), 1.28 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H,  $CH_2$ ).

**ЯМР  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.0$  ( $\underline{CO_2Me}$ ), 167.9 ( $\underline{CO_2Me}$ ), 154.4 (C, Ar), 132.1 (C, Ar), 129.5 ( $2 \times CH$ , Ar), 115.4 ( $2 \times CH$ , Ar), 81.8 ( $\underline{C(CH_3)_3}$ ), 81.7 ( $\underline{C(CH_3)_3}$ ), 36.5 (C), 33.4 ( $CH_2$ ), 28.2 ( $3 \times CH_3$ ), 28.1 ( $3 \times CH_3$ ), 27.5 (CH), 20.4 ( $CH_2$ ).

**ИК** (Nujol,  $cm^{-1}$ ) 3427, 3095, 3008, 2978, 2935, 2909, 2873, 2852, 2387, 1727, 1690, 1615, 1594, 1516, 1475, 1448, 1368, 1353, 1317, 1292, 1269, 1225, 1185, 1160, 1137, 1116, 1095, 1058, 1003, 946, 921, 888, 854, 825, 804, 773, 752, 734, 715.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 371.1821$   $[M+Na]^+$  (371.1829 рассчитано для  $C_{20}H_{28}O_5Na^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: С, 68.94; Н, 8.10. Найдено: С, 68.96; Н, 8.17.



**Метил (1RS,2RS)- и (1RS,2SR)-1-(диметоксифосфорил)-2-(4-гидроксибензил)циклопропан-1-карбоксилат (30l)** был получен из алкена **29l** (123 мг, 0.430 ммоль), триметилсульфоний иодида (293 мг, 1.33 ммоль) и гидрида натрия (17.2 мг и 35.3 мг, 0.430 ммоль и 0.882 ммоль) в ДМСО (2.9 мл и 1.1 мл) согласно **общей**

**методике 10** при 55 °С, время реакции составило 15 мин. Выход 71 мг (53%); бесцветное масло;  $R_f = 0.38$  (этилацетат – изопропанол = 30 : 1). Продукт **30l** был получен в виде смеси диастереомеров с соотношением **E (1RS,2RS) : Z (1RS,2SR) = 65:35**.

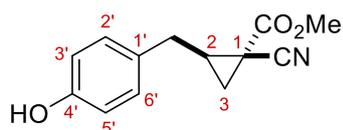
**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 7.53$  (уш.с, 1H, OH, **E**), 7.32 (уш.с, 1H, OH, **Z**), 7.03 (уш.д, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, 2H, C(2')H + C(6')H, **Z**), 6.98 (уш.д, <sup>3</sup>J = 8.5 Гц, 2H, C(2')H + C(6')H, **E**), 6.79–6.75 (м, 2H, C(3')H + C(5')H, **Z** + 2H, C(3')H + C(5')H, **E**), 3.81 (д, <sup>3</sup>J = 11.1 Гц, 3H, POCH<sub>3</sub>, **Z**), 3.80 (д, <sup>3</sup>J = 11.1 Гц, 3H, POCH<sub>3</sub>, **Z**), 3.75 (д, <sup>3</sup>J = 11.1 Гц, 3H, POCH<sub>3</sub>, **E**), 3.74 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>, **E**), 3.72 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>, **Z**), 3.63 (д, <sup>3</sup>J = 11.1 Гц, 3H, POCH<sub>3</sub>, **E**), 3.09 (дд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 5.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **Z**), 2.93 (дд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **Z**), 2.74 (дд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 7.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **E**), 2.71 (дд, <sup>2</sup>J = 14.8 Гц, <sup>3</sup>J = 7.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>, **E**), 2.14–2.05 (м, 1H, C(2)H, **E**), 1.99–1.91 (м, 1H, C(2)H, **Z**), 1.81 (ддд, <sup>2</sup>J = 4.2 Гц, <sup>3</sup>J = 9.1 Гц, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.1 Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>, **Z**), 1.70–1.62 (м, 1H, C(3)H<sub>2</sub>, **Z** + 2H, C(3)H<sub>2</sub>, **E**).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 150 МГц)  $\delta = 170.7$  (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8 Гц, CO<sub>2</sub>Me, **Z**), 168.6 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8 Гц, CO<sub>2</sub>Me, **E**), 155.4 (C(4'), **E**), 155.3 (C(4'), **Z**), 131.4 (C(1'), **Z**), 130.8 (C(1'), **E**), 129.5 (C(2')H + C(6')H, **Z**), 129.4 (C(2')H + C(6')H, **E**), 115.57 (C(3')H + C(5')H, **Z**), 115.55 (C(3')H + C(5')H, **E**), 53.6 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7 Гц, POCH<sub>3</sub>, **Z**), 53.3 (д, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Гц, POCH<sub>3</sub>, **Z**), 52.95 (OCH<sub>3</sub>, **Z**), 52.87 (OCH<sub>3</sub>, **E**), 33.2 (д, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Гц, CH<sub>2</sub>, **Z**), 32.4 (CH<sub>2</sub>, **E**), 32.0 (C(2)H, **Z**), 29.3 (C(2)H, **E**), 24.8 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 199 Гц, C(1), **Z**), 24.4 (д, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 192 Гц, C(1), **E**), 21.2 (C(3)H<sub>2</sub>, **Z**), 19.4 (C(3)H<sub>2</sub>, **E**).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3014, 2954, 2852, 1723, 1614, 1515, 1435, 1367, 1302, 1265, 1211, 1158, 1025, 961, 873, 814.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 315.0984$  [M+H]<sup>+</sup> (315.0992 рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>P<sup>+</sup>).

**Эл. анализ:** Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>P: С, 53.51; Н, 6.09. Найдено: С, 53.32; Н, 6.01.



**Метил (1RS,2RS)-1-циано-2-(4-гидроксибензил)циклопропан-1-карбоксилат (30m)** был получен из алкена **29m** (812 мг, 4.00 ммоль), триметилсульфоний иодида (2.73 г, 12.40 ммоль) и гидрида

натрия (160 мг и 328 мг, 4.00 ммоль и 8.20 ммоль) в ДМСО (27 мл и 13.8 мл) согласно **общей методике 10** при 60 °С, время реакции составило 5 мин. Выход 323 мг (35%); желтоватое масло;  $R_f = 0.54$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2). Продукт **30m** был получен в виде смеси диастереомеров с соотношением **E (1RS,2RS) : Z (1RS,2SR) = 80:20**.

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 7.12 (уш. д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 2H, C(2')H, C(6')H, **E**), 7.00 (уш. д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 2H, C(2')H, C(6')H, **Z**), 6.80 (уш. д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 2H, C(3')H, C(5')H, **E**), 6.78 (уш. д,  $^3J$  = 8.5 Гц, 2H, C(3')H, C(5')H, **Z**), 5.81 (уш. с, 1H, OH, **E+Z**), 3.79 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ , **E**), 3.77 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ , **Z**), 2.92 (дд,  $^2J$  = 15.2 Гц,  $^3J$  = 6.9 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ , **Z**), 2.91 (дд,  $^2J$  = 15.1 Гц,  $^3J$  = 7.3 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ , **E**), 2.81 (дд,  $^2J$  = 15.1 Гц,  $^3J$  = 7.1 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ , **E**), 2.78 (дд,  $^2J$  = 15.2 Гц,  $^3J$  = 7.9 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ , **Z**), 2.25 (тдд,  $^3J$  = 9.0 Гц,  $^3J$  = 7.9 Гц,  $^3J$  = 6.9 Гц, 1H, C(2)H, **Z**), 2.21–2.15 (м, 1H, C(2)H, **E**), 1.90 (дд,  $^2J$  = 4.8 Гц,  $^3J$  = 9.0 Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>, **E**), 1.84 (д,  $^3J$  = 8.0 Гц, 2H, C(3)H<sub>2</sub>, **Z**), 1.54 (дд,  $^2J$  = 4.8 Гц,  $^3J$  = 8.0 Гц, 1H, C(3)H<sub>2</sub>, **E**).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$  = 168.3 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ , **E**), 166.7 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ , **Z**), 154.9 (C(4'), **E**), 154.7 (C(4'), **Z**), 130.5 (C(1'), **Z**), 130.0 (C(1'), **E**), 129.6 (C(2'), C(6'), **E**), 129.3 (C(2'), C(6'), **Z**), 119.3 (CN, **Z**), 117.5 (CN, **E**), 115.8 (C(3'), C(5'), **E**), 115.7 (C(3'), C(5'), **Z**), 53.7 ( $\text{OCH}_3$ , **E**), 53.6 ( $\text{OCH}_3$ , **Z**), 35.3 ( $\text{CH}_2$ , **E**), 34.9 (C(2)H, **Z**), 32.7 (C(2)H, **E**), 31.3 ( $\text{CH}_2$ , **Z**), 25.5 (C(3)H<sub>2</sub>, **E**), 23.6 (C(3)H<sub>2</sub>, **Z**), 19.8 (C(1), **E**), 18.1 (C(1), **Z**).

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 254.0789 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (254.0788 рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3^+$ ).

Диметил 2-[(2,5-диметил-1*H*-пиррол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30n**) был получен из алкена **29n** (200 мг, 0.844 ммоль), триметилсульфоний йодида (575 мг, 2.61 ммоль) и гидрида натрия (33.8 мг и 70.9 мг, 0.844 ммоль и 1.77 ммоль) в ДМСО (5.6 мл и 2.9 мл) согласно **общей методике 10** при 50 °С, время реакции составило 30 мин. Продукт был очищен на основном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 108 мг (48%); светло жёлтое масло;  $R_f$  = 0.48 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 МГц)  $\delta$  = 8.38 (уш. с, 1H, NH), 5.56 (уш. д,  $^4J$  = 1.9 Гц, 1H, Ar), 3.70 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.65 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.45 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 6.5 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16 (дд,  $^2J$  = 14.9 Гц,  $^3J$  = 8.0 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.03–1.97 (м, 1H, CH), 1.41 (дд,  $^2J$  = 4.5 Гц,  $^3J$  = 7.7 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (дд,  $^2J$  = 4.5 Гц,  $^3J$  = 9.1 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 151 МГц)  $\delta$  = 171.5 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 169.5 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 125.8 (C(2')), 122.6 (C(5')), 117.2 (C(3')), 106.9 (C(4')H), 53.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 35.1 (C(1)), 30.3 (C(2)H), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.6 (C(3)H<sub>2</sub>), 12.8 ( $\text{CH}_3$ ), 10.8 ( $\text{CH}_3$ )

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 266.1378 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (266.1387 рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_4^+$ ).

Диметил 2-[(1*H*-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30o**) был получен из алкена **29o** (439 мг, 1.69 ммоль), триметилсульфоний йодида (1.15 г, 5.25 ммоль) и гидрида натрия (68.8 мг и 139 мг, 1.69 ммоль и 3.45 ммоль) в ДМСО (11.3 мл и 5.6 мл) согласно **общей методике 10** при 35 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 345 мг (71%); светло жёлтое масло;  $R_f$  = 0.49 (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**Синтез, масштабированный до граммовых количеств:**

Продукт получен из алкена **29o** (1.62 г, 6.25 ммоль); триметилсульфоксоний йодида (4.27 г, 19.4 ммоль) и гидрида натрия (250 мг и 512 мг, 6.25 ммоль и 12.8 ммоль) в ДМСО (42 мл и 22 мл) при 35 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 1.33 г (74%).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta$  = 8.13 (с, 1H, NH), 7.60 (д, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, 1H, Ar), 7.36 (д, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 1H, Ar), 7.21 (ддд, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>3</sup>J = 7.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.2 Гц, 1H, Ar), 7.13 (ддд, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, <sup>3</sup>J = 7.0 Гц, <sup>4</sup>J = 1.1 Гц, 1H, Ar), 7.05 (д, <sup>3</sup>J = 2.3 Гц, 1H, Ar), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.01 (дд, <sup>2</sup>J = 15.5 Гц, <sup>3</sup>J = 6.3 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (дд, <sup>2</sup>J = 15.5, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.40–2.34 (м, 1H, CH), 1.65 (дд, <sup>2</sup>J = 4.7 Гц, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (дд, <sup>2</sup>J = 4.7 Гц, <sup>3</sup>J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta$  = 170.9 (C=O<sub>2</sub>Me), 168.8 (C=O<sub>2</sub>Me), 136.3 (C, Ar), 127.3 (C, Ar), 122.1 (CH, Ar), 121.7 (CH, Ar), 119.4 (CH, Ar), 118.8 (CH, Ar), 114.2 (C, Ar), 111.3 (CH, Ar), 52.8 (CH<sub>3</sub>O), 52.7 (CH<sub>3</sub>O), 34.3 (C), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH), 21.8 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3410, 3082, 3007, 2953, 2922, 2850, 1727, 1620, 1489, 1457, 1437, 1384, 1337, 1278, 1278, 1214, 1137, 1076, 1011, 985, 959, 909, 837, 813, 792, 744, 707.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 288.1222 [M+H]<sup>+</sup> (288.1230 рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Эл. анализ**: Вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>: C, 66.89; H, 5.96; N, 4.88. Найдено: C, 66.81; H, 5.87; N, 4.89.

**Диметил 2-[5-фтор-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30q)** был получен из алкена **29q** (204 мг, 0.736 ммоль), триметилсульфоксоний йодида (502 мг, 2.28 ммоль) и гидрида натрия (29.5 мг и 60.4 мг, 0.736 ммоль и 1.51 ммоль) в ДМСО (4.9 мл и 2.6 мл) согласно **общей методике 10** при 30 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 151 мг (67%); коричневое масло;  $R_f$  = 0.44 (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц)  $\delta$  = 8.08 (уш.с, 1H, NH), 7.46 (дд, <sup>3</sup>J = 8.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 5.2 Гц, 1H, Ar), 7.06–6.99 (м, 2H, Ar), 6.88 (ддд, <sup>3</sup>J = 8.6 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 9.6 Гц, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц, 1H, Ar), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.95 (дд, <sup>2</sup>J = 15.6 Гц, <sup>3</sup>J = 6.5 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (дд, <sup>2</sup>J = 15.6 Гц, <sup>3</sup>J = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.38–2.26 (м, 1H, CH), 1.62 (дд, <sup>2</sup>J = 4.7 Гц, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (дд, <sup>2</sup>J = 4.7 Гц, <sup>3</sup>J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta$  = 170.8 (C=O<sub>2</sub>Me), 168.8 (C=O<sub>2</sub>Me), 160.1 (д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 237 Гц, C, Ar), 136.2 (д, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 13 Гц, C, Ar), 124.0 (C, Ar), 121.9 (C, Ar), 119.5 (д, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 10 Гц, CH, Ar), 114.4 (C, Ar), 108.2 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 24 Гц, CH, Ar), 97.6 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26 Гц, C, Ar), 52.8 (CH<sub>3</sub>O), 52.7 (CH<sub>3</sub>O), 34.3 (C), 28.6 (CH), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3390, 3006, 2954, 2910, 2849, 1722, 1627, 1593, 1557, 1527, 1498, 1455, 1438, 1386, 1339, 1286, 1214, 1137, 1094, 1014, 984, 952, 886, 837, 803.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 328.0946 [M+Na]<sup>+</sup> (328.0956 рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>FNO<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>).

**Диметил 2-[6-хлор-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30r)** был получен из алкена **29r** (209 мг, 0.712 ммоль), триметилсульфоксоний йодида (486 мг, 2.21

ммоль) и гидрида натрия (28.5 мг и 58.4 мг, 0.712 ммоль и 1.46 ммоль) в ДМСО (4.7 мл и 2.5 мл) согласно **общей методике 10** при 35 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 140 мг (61%); желтое масло;  $R_f = 0.42$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.23$  (уш.с, 1H, NH), 7.46 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H, Ar), 7.32 (д,  $^4J = 1.8$  Гц, Ar), 7.08 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H, Ar), 7.03 (д,  $^3J = 2.3$  Гц, 1H, Ar), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.73 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.94 (дд,  $^2J = 15.6$  Гц,  $^3J = 6.5$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 (дд,  $^2J = 15.6$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36–2.29 (м, 1H, CH), 1.64 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.8$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 136.7 (C, Ar), 128.0 (C, Ar), 125.9 (C, Ar), 122.4 (CH, Ar), 120.1 (CH, Ar), 119.6 (CH, Ar), 114.3 (C, Ar), 111.2 (CH, Ar), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.2 (C), 28.6 (CH), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3391, 3006, 2953, 2905, 2849, 1727, 1620, 1574, 1550, 1437, 1411, 1386, 1336, 1290, 1215, 1134, 1075, 1062, 1013, 985, 961, 935, 906, 850, 805.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 344.0656$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (344.0660 рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ**: Рассчитано  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4$ : C, 59.73; H, 5.01; N, 4.35. Найдено: C, 59.62; H, 5.03; N, 4.31.

**Диметил 2-[5-бром-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30s)** был получен из алкена **29s** (214 мг, 0.633 ммоль), триметилсульфоний йодида (432 мг, 1.96 ммоль) и гидрида натрия (25.3 мг и 51.9 мг, 0.633 ммоль и 1.30 ммоль) в ДМСО (4.2 мл и 2.2 мл) согласно **общей методике 10** при 40 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 141 мг (61%); светло жёлтое масло;  $R_f = 0.44$  (петролейный эфир – этилацетат = 3 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 8.11$  (уш. с, 1H, NH), 7.69 (д,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H, Ar), 7.27 (дд,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H, Ar), 7.22 (д,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H, Ar), 7.06 (д,  $^3J = 2.4$  Гц, 1H, Ar), 3.74 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 2.91 (дд,  $^2J = 15.6$  Гц,  $^3J = 6.6$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63 (дд,  $^2J = 15.6$  Гц,  $^3J = 7.9$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36–2.25 (м, 1H, CH), 1.63 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.8$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 134.9 (C, Ar), 129.1 (C, Ar), 125.0 (CH, Ar), 122.9 (CH, Ar), 121.5 (CH, Ar), 114.0 (C, Ar), 112.8 (C, Ar), 112.7 (CH, Ar), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.3 (C), 28.5 (CH), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3386, 3004, 2953, 2905, 2848, 1727, 1616, 1567, 1437, 1386, 1342, 1285, 1250, 1216, 1135, 1058, 1042, 1013, 984, 961, 905, 884, 837, 795.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 388.0147$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (388.0155 рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4\text{Na}^+$ ).

**Диметил 2-[5-метокси-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30t)** был получен алкена **29t** (199 мг, 0.688 ммоль), триметилсульфоний йодида (469 мг, 2.134 ммоль) и гидрида натрия (27.5 мг и 56.5 мг, 0.688 ммоль и 1.41 ммоль) в ДМСО (4.6 мл и 2.4 мл)

согласно **общей методике 10** при 35 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 74 мг (36%); коричневое масло;  $R_f = 0.38$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta = 7.99$  (уш.с, 1H, NH), 7.24 (д,  $^3J = 8.8$  Гц, 1H, Ar), 7.04 (д,  $^3J = 2.4$  Гц, 1H, Ar), 7.01 (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H, Ar), 6.86 (дд,  $^3J = 8.8$  Гц,  $^3J = 2.4$  Гц, 1H, Ar), 3.87 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.75 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.74 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.96 (дд,  $^2J = 15.5$  Гц,  $^3J = 6.3$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (дд,  $^2J = 15.5$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40–2.28 (м, 1H, CH), 1.63 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.9$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.8 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 154.0 (C, Ar), 131.5 (C, Ar), 127.7 (C, Ar), 122.5 (CH, Ar), 113.9 (C, Ar), 112.4 (CH, Ar), 112.0 (CH, Ar), 100.6 (CH, Ar), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.3 (C), 28.7 (CH), 24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3409, 3001, 2953, 2905, 2833, 1724, 1624, 1585, 1518, 1486, 1437, 1385, 1329, 1284, 1211, 1177, 1134, 1072, 1048, 1027, 985, 962, 923, 886, 831, 798.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 340.1147$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  (340.1155 рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{Na}^+$ ).

Диметил 2-[5-циано-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30u**) был получен из алкена **29u** (198 мг, 0.697 ммоль), триметилсульфоксоний йодида (475 мг, 2.16 ммоль) и гидрида натрия (27.9 мг и 57.2 мг, 0.697 мг и 1.429 ммоль) в ДМСО (4.6 мл и 2.4 мл) согласно **общей методике 10** при 35 °С, время реакции составило 30 мин.. Выход 91 мг (42%); желтое масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta = 8.96$  (уш.с, 1H, NH). 7.90 (д,  $^4J = 1.5$  Гц, Ar), 7.41 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 1H, Ar), 7.38 (дд,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 1.5$  Гц, 1H, Ar), 7.19 (д,  $^3J = 2.2$  Гц, 1H, Ar), 3.73 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.93 (дд,  $^2J = 15.7$  Гц,  $^3J = 6.8$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (дд,  $^2J = 15.7$  Гц,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33–2.24 (м, 1H, CH), 1.63 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 (дд,  $^2J = 4.8$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta = 170.7$  ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 138.0 (C, Ar), 127.1 (C, Ar), 124.9 (CH, Ar), 124.4 (CH, Ar), 124.1 (CH, Ar), 121.0 (C, Ar), 114.9 (C, Ar), 112.3 (CH, Ar), 102.1 (CN), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.7 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.2 (C), 28.4 (CH), 23.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.6 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3383, 3006, 2954, 2907, 2849, 2219, 1723, 1619, 1579, 1550, 1472, 1438, 1386, 1335, 1288, 1215, 1182, 1136, 1074, 1014, 985, 919, 886.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 313.1191$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (313.1183 рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4^+$ ).

Диметил 2-[5-нитро-(1H-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30v**) был получен из алкена **29v** (190 мг, 0.625 ммоль), триметилсульфоксоний йодида (426 мг, 1.937 ммоль) и гидрида натрия (25.0 мг и 51.3 мг, 0.625 ммоль и 1.28 ммоль) в ДМСО (4.2 мл и 2.2 мл) согласно **общей методике 10** при 35 °С, время реакции составило 30 мин. Выход 77 мг (37%); желтое масло;  $R_f = 0.43$  (петролейный эфир – этилацетат = 1 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$  = 8.62 (уш. с, 1H, NH), 8.54 (д,  $^4J$  = 2.2 Гц, Ar), 8.09 (дд,  $^3J$  = 8.9 Гц,  $^4J$  = 2.2 Гц, 1H, Ar), 7.38 (д,  $^3J$  = 8.9 Гц, 1H, Ar), 7.24 (уш.с, 1H, Ar), 3.74 (с, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{O}$ ), 2.97 (дд,  $^2J$  = 15.8 Гц,  $^3J$  = 7.0 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.77 (ддд,  $^2J$  = 15.8 Гц,  $^3J$  = 7.5 Гц,  $^4J$  = 1.1 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35–2.29 (м, 1H, CH), 1.65 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 7.7 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (дд,  $^2J$  = 4.7 Гц,  $^3J$  = 9.0 Гц, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 МГц)  $\delta$  = 170.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 168.7 ( $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ), 141.7 (C, Ar), 139.3 (C, Ar), 126.8 (C, Ar), 124.8 (CH, Ar), 118.0 (CH, Ar), 117.0 (C, Ar), 116.2 (CH, Ar), 111.3 (C, Ar), 52.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 52.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 34.3 (C), 28.2 (CH), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.6 ( $\text{CH}_2$ ).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3385, 2953, 2925, 2851, 1722, 1621, 1582, 1519, 1461, 1437, 1383, 1332, 1279, 1214, 1182, 1133, 1077, 1011, 986, 888, 838, 811, 742.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z$  = 333.1085 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (333.1081 рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_6^+$ ).

**Эл. анализ**: Рассчитано  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ : C, 57.83; H, 4.85; N, 8.43. Найдено: C, 57.75; H, 4.92; N, 8.23.

#### Диметил 2-[(1*H*-индол-3-ил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**30p**)

К суспензии гидрида натрия (40.0 мг, 1.00 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (6.7 мл) в атмосфере аргона добавили добавили алкен **29p** (271 мг, 1.00 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. Параллельно приготовили раствор илида Кори: к суспензии гидрида натрия (132 мг, 3.30 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) в сухом ДМСО (4.4 мл) добавили триметилсульфоксоний йодид (880 мг, 4.00 ммоль) одной порцией и оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 30 минут. Далее раствор аниона алкена **29p** нагрели до 30 °С с помощью масляной бани, контролируя внутреннюю температуру термометром, и добавили к нему по каплям в течение 1-2 минут раствор илида Кори, после чего перемешивали раствор при 30 °С в течение 4 ч. После реакцию смесь вылили в 10% уксусную кислоту и проэкстрагировали этилацетатом (4×10 мл). Экстракт промыли насыщенным раствором хлорида натрия (5×10 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении, остаток растворили в ДМФА (1.0 мл), добавили  $\text{CH}_3\text{I}$  (63 мкл, 1.00 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (69.0 мг, 0.50 ммоль). Полученную смесь перемешивали в винтовой виале при комнатной температуре в течение 12 ч. После реакцию смесь вылили в 10% уксусную кислоту и проэкстрагировали этилацетатом (4×10 мл). Экстракт промыли насыщенным раствором хлорида натрия (5×10 мл) и высушили над сульфатом натрия. Далее растворитель упарили при пониженном давлении, остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выход 200 мг (67%); желтоватое масло;  $R_f$  = 0.49 (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$  = 7.82 (уш.с, 1H, NH), 7.52 (уш.д,  $^3J$  = 7.1 Гц, 1H, Ar), 7.27 (уш.д,  $^3J$  = 7.4 Гц, 1H, C, Ar), 7.15–7.06 (м, 2H, Ar), 3.82 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.72 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.79 (дд,  $^2J$  =

14.7 Гц,  $^3J = 4.5$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (дд,  $^2J = 14.7$  Гц,  $^3J = 9.8$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30–2.20 (м, 1H, CH), 1.64 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (дд,  $^2J = 4.7$  Гц,  $^3J = 9.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.8$  (C=O<sub>2</sub>Me), 168.9 (C=O<sub>2</sub>Me), 135.3 (C, Ar), 131.4 (C, Ar), 128.6 (C, Ar), 121.2 (CH, Ar), 119.4 (CH, Ar), 118.2 (CH, Ar), 110.6 (CH, Ar), 109.7 (C, Ar), 52.8 (CH<sub>3</sub>O), 52.7 (CH<sub>3</sub>O), 34.4 (C), 29.4 (CH), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 11.9 (CH<sub>3</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3396, 3055, 3005, 2953, 2921, 2850, 1726, 1613, 1588, 1567, 1466, 1462, 1437, 1384, 1335, 1281, 1250, 1215, 1136, 1064, 1035, 1011, 988, 967, 906, 885.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 302.1384$  [M+H]<sup>+</sup> (302.1387 рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**Диметил 2,2-дидейтеро-3-[дидейтеро(4-гидроксифенил)метил]циклопропан-1,1-дикарбоксилат (30a-d4)** был получен из алкена (241 мг, 1.02 ммоль), пердейтеротриметилсульфоксоний иодида (514 мг, 2.25 ммоль) и гидрида натрия (131 мг, 3.28 ммоль) в ДМСО (6 мл) согласно **общей методике 10** при комнатной температуре, время реакции составило 2 ч. Выход 167 мг (61%); бесцветное масло;  $R_f = 0.45$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 7.04$  (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar), 6.76 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar), 5.92 (с, 1H, OH), 3.74 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.72 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.18 (с, 1H, CH).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 171.0$  (C=O<sub>2</sub>Me), 169.0 (C=O<sub>2</sub>Me), 154.6 (C, Ar), 131.3 (C, Ar), 129.4 (2×CH, Ar), 115.5 (2×CH, Ar), 52.9 (OCH<sub>3</sub>), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 34.0 (C), 33.4–32.6 (м, CD<sub>2</sub>), 29.4 (CH), 21.6–20.8 (м, CD<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка, см<sup>-1</sup>) 3429, 3014, 2953, 2848, 1731, 1729, 1614, 1594, 1515, 1437, 1326, 1279, 1218, 1173, 1121, 1065, 1004, 959, 817, 798.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 291.1140$  [M+Na]<sup>+</sup> (291.1141 рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>D<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>).

**Диметил 2-(3-гидроксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (22g)** был получен из алкена **29ab** (313 мг, 1.326 ммоль), триметилсульфоксоний иодида (598 мг, 2.72 ммоль, 2.05 экв.) и гидрида натрия (109 мг, 2.72 ммоль, 2.05 экв.) при перемешивании в ДМСО (3.3 мл) согласно **общей методике 3** при комнатной температуре в течение 15 мин. Выход 295 мг (89%); белое твердое вещество; т. пл. 107–108 °С;  $R_f = 0.39$  (петролейный эфир – этилацетат = 2 : 1).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц)  $\delta = 7.12$  (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, Ar), 6.73 (д,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, Ar), 6.71 (дд,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 2.5$  Гц, 1H, Ar), 6.67 (с, 1H, Ar), 5.05 (с, 1H, OH), 3.78 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.41 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.18 (дд,  $^3J = 9.2$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, CH), 2.16 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (дд,  $^2J = 5.2$  Гц,  $^3J = 9.2$  Гц, 1H, CH<sub>2</sub>).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (CDCl<sub>3</sub>, 151 МГц)  $\delta = 170.4$  (C=O<sub>2</sub>Me), 167.5 (C=O<sub>2</sub>Me), 155.9 (COH, Ar), 136.4 (C, Ar), 129.6 (CH, Ar), 120.7 (CH, Ar), 115.5 (CH, Ar), 114.8 (CH, Ar), 53.0 (OCH<sub>3</sub>), 52.6 (OCH<sub>3</sub>), 37.4 (C), 32.7 (CH), 19.4 (CH<sub>2</sub>).

**ИК** (пленка,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3427, 3024, 2953, 2848, 1731, 1729, 1601, 1588, 1442, 1439, 1377, 1338, 1287, 1215, 1159, 1133, 1100, 1064, 1026, 998, 961, 943, 907, 882, 794.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 273.0735$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (273.0733 рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}^+$ ).

**Эл. анализ:** Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ : С, 62.39; Н, 5.69. Найдено: С, 62.25; Н, 5.48.

Диметил (2*RS*,2'*RS*)- и (2*RS*,2*SR'*)-2-(1-(4-гидроксифенил)-3-(метилсульфинил)пропан-2-ил)малонат (**31**) был получен из диметил 2-(4-гидроксибензилиден)малоната (207 мг, 0.88 ммоль); выход 35 мг (12%); бесцветное масло;  $R_f = 0.44$  (этилацетат – метанол 10:1). Продукт получен в виде смеси диастереомеров в соотношении **A** : **B** = 76:23

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.97 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar, **B**), 6.94 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar, **A**), 6.73 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar, **A**), 6.72 (д,  $^3J = 8.5$  Гц, 2H, Ar, **B**), 3.71 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ , **A**), 3.70 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ , **B**), 3.56 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ , **A**+3H,  $\text{OCH}_3$ , **B**),

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.4 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me} + \underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ , **A**, **B**), 169.3 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ , **B**), 169.2 ( $\underline{\text{CO}}_2\text{Me}$ , **A**), 156.4 (C, Ar, **B**), 156.3 (C, Ar, **A**), 130.7 (C, Ar, **A**), 129.8 (C, Ar, **B**), 128.9 (2 $\times$ CH, Ar, **B**), 128.5 (2 $\times$ CH, Ar, **A**), 116.0 (2 $\times$ CH+2 $\times$ CH, Ar, **A**, **B**), 62.3 ( $\text{CH}_2$ , **B**), 61.7 ( $\text{CH}_2$ , **A**), 52.63 ( $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ , **A**, **B**), 52.55 ( $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ , **A**, **B**), 49.4 (CH, **B**), 49.3 (CH, **A**), 38.7 ( $\text{CH}_3$ , **B**), 38.4 ( $\text{CH}_3$ , **A**), 37.8 (CH, **B**), 37.5 (CH, **A**), 35.0 ( $\text{CH}_2$ , **B**), 34.3 ( $\text{CH}_2$ , **A**).

**ИК** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3513, 3013, 2954, 2846, 1747, 1732, 1614, 1594, 1516, 1435, 1337, 1270, 1240, 1174, 1150, 1005.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 351.0869$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (351.0873 рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NaO}_6\text{S}^+$ ).

Диметил (2*RS*,3'*RS*)- и (2*RS*,3*SR'*)-2-({5-циано-1-[1-(5-циано-1*H*-индол-3-ил)-4-метокси-3-(метоксикарбонил)-4-оксобутил]-1*H*-индол-3-ил}метил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (**32a**) был выделен в виде смеси диастереомеров **A** и **B** в соотношении 50:50 как белая пена при осуществлении синтеза **30u**. Выход 38 мг (18%);  $R_f = 0.38$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.15 (уш. с, 2H), 7.92–7.90 (м, 2H), 7.50–7.41 (м, 8H), 7.39–7.36 (м, 4H), 7.11 (уш. с, 2H), 5.95–5.90 (м, 2H), 3.72 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.71 (с, 6H), 3.65 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 3.59 (с, 3H), 3.20 (дд,  $^3J = 8.4$  Гц,  $^3J = 5.9$  Гц), 3.20 (дд,  $^3J = 8.7$  Гц,  $^3J = 5.8$  Гц), 3.04–2.97 (м, 2H), 2.96–2.85 (м, 4H), 2.66–2.60 (м, 2H), 2.25–2.19 (м, 2H), 1.59–1.54 (м, 2H), 1.53–1.49 (м, 2H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.5 ( $\times 2$ ), 169.2 ( $\times 2$ ), 169.0, 169.0, 168.6, 168.6, 138.4 ( $\times 2$ ), 137.9, 137.9, 127.8, 125.8, 125.8, 125.8, 125.2, 125.2, 125.1, 125.0, 125.0, 125.0, 124.5, 124.3, 124.3, 120.7, 120.3, 115.7, 115.5, 112.8 ( $\times 2$ ), 110.6, 110.6, 103.5, 103.5, 102.7 ( $\times 2$ ), 53.1 ( $\times 2$ ), 53.0, 53.0, 52.9, 52.9, 52.7, 52.6, 50.8 ( $\times 2$ ), 48.4, 48.3, 34.2, 34.2, 33.8, 33.7, 28.2, 28.1, 24.0, 24.0, 21.6, 21.5.

**HRMS ESI-TOF:**  $m/z = 633.1954$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (633.1956 рассчитано для  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaO}_8^+$ ).

Диметил (2*RS*,3'*RS*)- и (2*RS*,3*SR*')-2-({5-нитро-1-[1-(5-нитро-1*H*-индол-3-ил)-4-метокси-3-(метоксикарбонил)-4-оксобутил]-1*H*-индол-3-ил}метил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (32b) был выделен в виде смеси диастереомеров **A** и **B** в соотношении 50:50 как белая пена при осуществлении синтеза **30v**. Выход 44 мг (22%);  $R_f = 0.37$  (петролейный эфир : этилацетат = 1 : 2).

**ЯМР  $^1\text{H}$**  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.45–8.49 (м, 2H), 7.50–7.41 (м, 8H), 8.08–8.03 (м, 4H), 7.99–7.95 (м, 2H), 7.47–7.43 (м, 2H), 7.42–7.40 (м, 2H), 7.39–7.37 (м, 2H), 7.18–7.14 (м, 2H), 5.96–5.91 (м, 2H), 3.70 (с, 3H), 3.69 (с, 3H), 3.66 (с, 3H), 3.65 (с, 3H), 3.61 (с, 9H), 3.54 (с, 3H), 3.23 (дд,  $^3J = 7.4$  Гц,  $^3J = 7.2$  Гц), 3.20 (дд,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц), 3.03–2.96 (м, 2H), 2.95–2.86 (м, 4H), 2.69–2.60 (м, 2H), 2.24–2.17 (м, 2H), 1.57–1.53 (м, 2H), 1.51–1.47 (м, 2H).

**ЯМР  $^{13}\text{C}$**  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.6, 170.6, 169.2 ( $\times 2$ ), 169.1, 169.0, 168.7, 168.6, 141.7 ( $\times 2$ ), 141.5 ( $\times 2$ ), 139.8 ( $\times 2$ ), 139.2, 139.1, 127.4, 127.3, 126.0 ( $\times 2$ ), 125.8, 125.8, 125.1, 125.1, 118.1, 118.1, 117.8 ( $\times 2$ ), 117.2, 116.6, 116.5, 116.2, 116.1, 115.7, 115.7, 111.9, 109.7 ( $\times 2$ ), 53.0 ( $\times 2$ ), 52.9 ( $\times 2$ ), 52.8 ( $\times 2$ ), 52.6, 52.6, 51.2, 51.1, 48.5, 48.4, 34.2, 34.1, 33.6 ( $\times 2$ ), 28.2, 28.0, 23.9, 23.9, 21.5, 21.4.

**HRMS ESI-TOF**:  $m/z = 673.1747$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (673.1752 рассчитано для  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaO}_{12}^+$ ).

## 5. Заключение. Основные результаты и выводы

Использование ДАЦ, в структуре донорного заместителя которого содержится дополнительный электрофильный центр, открывает новые перспективы для построения циклических и полициклических, в том числе сложных аннелированных структур, и еще больше расширяет спектр реакционной способности этих соединений. В ходе работы:

- 1) разработан простой метод синтеза изоиндолинов, основанный на использовании *орто*-(бромметил)арилзамещенных циклопропанов в качестве 1,4-диэлектрофильного агента в реакции двойного алкилирования первичных аминов различного строения. Показано, что этот подход может быть использован для получения производных бензо[*b*]пирролизидина и бенз[*e*]индолизидина, являющихся структурными аналогами биоактивных алкалоидов (+)-*кристина А* и (-)-*троллина*.
- 2) разработана новая реакция расширения цикла ДАЦ, содержащих бромметильную группу в *орто*-положении донорной ароматической группы, в 1,2-дигидронафталины. Показана возможность их последующей модификации в 1,4-метанобензо[*c*]оксепины, являющиеся структурными аналогами *неоклейстантоксина*.

Поиск новых методов активации малых циклов к раскрытию, во многом, определяет новые возможности использования циклопропанов в качестве строительных блоков в органическом синтезе. В данной диссертационной работе был:

- 3) разработан концептуально новый метод активации ДАЦ, основанный на их изомеризации в (*орто*-) или *пара*-(аза)хинон метиды. Исходные циклопропаны должны обладать (*орто*-) или *пара*-фенольным или Ts-анилиновым активирующим заместителем. Данная стратегия применима для раскрытия малого цикла 1,3-дикарбонильными соединениями, а также для (4+1)-аннелирования 2-гидроксиарилзамещенных ДАЦ с илидами серы с получением 2,3-дигидробензофуранов. Образование *орто*-хинон метида в качестве ключевого интермедиата подтверждено данными квантово-химических расчетов.
- 4) Найден уникальный процесс двойного метиленового переноса к активированным алкенам, сопровождающийся внедрением метиленовой группы по C(Ar)-C(C=) связи с формированием двух новых C-C связей и малого цикла одновременно. На этой основе был разработан метод синтеза труднодоступных другими способами бензилциклопропанов и их аналогов. Данный процесс протекает в мягких условиях, успешно масштабируется и открывает путь к синтезу нового неизученного класса ДАЦ. Механизм превращения был подробно изучен, используя изотопомеченные соединения и квантово-химические расчеты. Показано, что нуклеофильность атома углерода в *пара*-положении к феноксигруппе играет определяющую роль в данном процессе.

## 6. Список литературы

1. Sergeev P. G., Novikov R. A., Tomilov Y. V. Cyclization reactions of cyclopropane derivatives with conjugated carbo- and heterosystems // *Russ. Chem. Rev.* – **2024**. – V. 93, № 3. – P. RCR5111.
2. Doraghi F., Karimian S., Qareaghaj O. H., Karimi M. J., Larijani B., Mahdavi M. Recent advances in ring-opening reactions of 2-substituted donor-acceptor cyclopropanes under metal catalysis // *J. Organomet. Chem.* – **2024**. – V. 1005.
3. Donor-Acceptor Cyclopropanes in Organic Synthesis. / Banerjee P., Biju A. T.: Wiley, 2024.
4. Yang L., Wang H., Lang M., Peng S. Recent Advances on High-Order Dipolar Annulations of Donor–Acceptor Cyclopropanes/Cyclobutanes // *Synthesis*. – **2023**. – V. 56, № 03. – P. 389-398.
5. Nazeer U., Mushtaq A., Zahoor A. F., Hafeez F., Shahzadi I., Akhtar R. Cloke-Wilson rearrangement: a unique gateway to access five-membered heterocycles // *RCS Adv.* – **2023**. – V. 13, № 50. – P. 35695-35732.
6. Deepthi A., B M. C., Mohan M. Synthesis of Heterocycles from Donor-Acceptor Cyclopropanes: A Five-Year Recap // *Synthesis*. – **2023**. – V. 55, № 23. – P. 3875-3894.
7. Bao M., Doyle M. P. Asymmetric [3+n]-Cycloaddition Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes // *ChemCatChem*. – **2023**. – V. 15, № 23. – P. e202301090.
8. Xia Y., Liu X., Feng X. Asymmetric Catalytic Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2021**. – V. 60, № 17. – P. 9192-9204.
9. Wang J., Blaszczyk S. A., Li X., Tang W. Transition Metal-Catalyzed Selective Carbon-Carbon Bond Cleavage of Vinylcyclopropanes in Cycloaddition Reactions // *Chem. Rev.* – **2021**. – V. 121, № 1. – P. 110-139.
10. Pirenne V., Muriel B., Waser J. Catalytic Enantioselective Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes // *Chem. Rev.* – **2021**. – V. 121, № 1. – P. 227-263.
11. Ghosh K., Das S. Recent advances in ring-opening of donor acceptor cyclopropanes using C-nucleophiles // *Org. Biomol. Chem.* – **2021**. – V. 19, № 5. – P. 965-982.
12. Ghosh A., Dey R., Banerjee P. Relieving the stress together: annulation of two different strained rings towards the formation of biologically significant heterocyclic scaffolds // *Chem. Commun.* – **2021**. – V. 57, № 44. – P. 5359-5373.
13. Denisov D. A., Novikov R. A., Tomilov Y. V. Lewis acid mediated Michael addition of non-aromatic multiple C C bonds to  $\alpha,\beta$ -unsaturated dicarbonyl compounds // *Tetrahedron Lett.* – **2021**. – V. 80. – P. 153272.
14. Augustin A. U., Werz D. B. Exploiting Heavier Organochalcogen Compounds in Donor–Acceptor Cyclopropane Chemistry // *Acc. Chem. Res.* – **2021**. – V. 54, № 6. – P. 1528-1541.

15. Werz D. B., Biju A. T. Uncovering the Neglected Similarities of Arynes and Donor-Acceptor Cyclopropanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2020**. – V. 59, № 9. – P. 3385-3398.
16. Singh P., Varshnaya R. K., Dey R., Banerjee P. Donor–Acceptor Cyclopropanes as an Expedient Building Block Towards the Construction of Nitrogen-Containing Molecules: An Update // *Adv. Synth. Catal.* – **2020**. – V. 362, № 7. – P. 1447-1484.
17. Sarkar T., Das B. K., Talukdar K., Shah T. A., Punniyamurthy T. Recent Advances in Stereoselective Ring Expansion of Spirocyclopropanes: Access to the Spirocyclic Compounds // *ACS Omega*. – **2020**. – V. 5, № 41. – P. 26316-26328.
18. Ivanova O. A., Trushkov I. V. Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Synthesis of Carbocycles // *Chem. Rec.* – **2019**. – V. 19, № 11. – P. 2189-2208.
19. Craig A. J., Hawkins B. C. The Bonding and Reactivity of  $\alpha$ -Carbonyl Cyclopropanes // *Synthesis*. – **2019**. – V. 52, № 01. – P. 27-39.
20. Wu W., Lin Z., Jiang H. Recent advances in the synthesis of cyclopropanes // *Org. Biomol. Chem.* – **2018**. – V. 16, № 40. – P. 7315-7329.
21. Tomilov Y. V., Menchikov L. G., Novikov R. A., Ivanova O. A., Trushkov I. V. Methods for the synthesis of donor-acceptor cyclopropanes // *Russ. Chem. Rev.* – **2018**. – V. 87, № 3. – P. 201-250.
22. Pagenkopf B. L., Vemula N. Cycloadditions of Donor–Acceptor Cyclopropanes and Nitriles // *Eur. J. Org. Chem.* – **2017**. – V. 2017, № 18. – P. 2561-2567.
23. Meazza M., Guo H., Rios R. Synthetic applications of vinyl cyclopropane opening // *Org. Biomol. Chem.* – **2017**. – V. 15, № 12. – P. 2479-2490.
24. Gharpure S. J., Nanda L. N. Application of oxygen/nitrogen substituted donor-acceptor cyclopropanes in the total synthesis of natural products // *Tetrahedron Lett.* – **2017**. – V. 58, № 8. – P. 711-720.
25. Budynina E. M., Ivanov K. L., Sorokin I. D., Melnikov M. Y. Ring Opening of Donor–Acceptor Cyclopropanes with N-Nucleo-philes // *Synthesis*. – **2017**. – V. 49, № 14. – P. 3035-3068.
26. Chandrasekaran S., Ganesh V. Recent Advances in the Synthesis and Reactivity of Vinylcyclopropanes // *Synthesis*. – **2016**. – V. 48, № 24. – P. 4347-4380.
27. Novikov R. A., Tomilov Y. V. Dimerization of donor–acceptor cyclopropanes // *Mendeleev Commun.* – **2015**. – V. 25, № 1. – P. 1-10.
28. Grover H. K., Emmett M. R., Kerr M. A. Carbocycles from donor–acceptor cyclopropanes // *Org. Biomol. Chem.* – **2015**. – V. 13, № 3. – P. 655-671.
29. Cao Z.-Y., Zhou J. Catalytic asymmetric synthesis of polysubstituted spirocyclopropyl oxindoles: organocatalysis versus transition metal catalysis // *Org. Chem. Front.* – **2015**. – V. 2, № 7. – P. 849-858.

30. Schneider T. F., Kaschel J., Werz D. B. A New Golden Age for Donor–Acceptor Cyclopropanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014.** – V. 53, № 22. – P. 5504-5523.
31. Kumar I. 1,3-Carbon D–A strategy for [3 + 2] cycloadditions/annulations with imines: synthesis of functionalized pyrrolidines and related alkaloids // *RCS Adv.* – **2014.** – V. 4, № 32. – P. 16397-16408.
32. de Nanteuil F., De Simone F., Frei R., Benfatti F., Serrano E., Waser J. Cyclization and annulation reactions of nitrogen-substituted cyclopropanes and cyclobutanes // *Chem. Commun.* – **2014.** – V. 50, № 75. – P. 10912-28.
33. Cavitt M. A., Phun L. H., France S. Intramolecular donor-acceptor cyclopropane ring-opening cyclizations // *Chem. Soc. Rev.* – **2014.** – V. 43, № 3. – P. 804-18.
34. Wang Z. Polar Intramolecular Cross-Cycloadditions of Cyclopropanes toward Natural Product Synthesis // *Synlett.* – **2012.** – V. 23, № 16. – P. 2311-2327.
35. Qin Y., Tang P. Recent Applications of Cyclopropane-Based Strategies to Natural Product Synthesis // *Synthesis.* – **2012.** – V. 44, № 19. – P. 2969-2984.
36. Lebold T. P., Kerr M. A. Intramolecular annulations of donor–acceptor cyclopropanes // *Pure Appl. Chem.* – **2010.** – V. 82, № 9. – P. 1797-1812.
37. Agrawal D., Yadav V. K. Silylmethyl-substituted cyclopropyl and other strained ring systems: cycloaddition with dipolarophiles // *Chem. Commun.* – **2008.** 10.1039/b812285g № 48. – P. 6471-88.
38. Yu M., Pagenkopf B. L. Recent advances in donor–acceptor (DA) cyclopropanes // *Tetrahedron.* – **2005.** – V. 61, № 2. – P. 321-347.
39. Reissig H. U., Zimmer R. Donor-Acceptor-Substituted Cyclopropane Derivatives and Their Applications in Organic Synthesis // *Chem. Rev.* – **2003.** – V. 103. – P. 1151-1196.
40. Volkova Y. A., Budynina E. M., Kaplun A. E., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Skvortsov D. A., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Duality of donor-acceptor cyclopropane reactivity as a three-carbon component in five-membered ring construction: [3+2] annulation versus [3+2] cycloaddition // *Chem. Eur. J.* – **2013.** – V. 19, № 21. – P. 6586-6590.
41. Volkova Y. A., Boichenko M. A., Shorokhov V. V., Zhokhov S. S., Andreev I. A., Ratmanova N. K., Trushkov I. V., Ivanova O. A. Competition of (3+2) annulation and (3+2) cycloaddition in the reaction of alkenes with donor-acceptor cyclopropanes // *Russ. Chem. Bull.* – **2024.** – V. 73, № 5. – P. 1237-1252.
42. Chagarovskiy A. O., Ivanova O. A., Rakhmankulov E. R., Budynina E. M., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Lewis Acid-Catalyzed Isomerization of 2-Arylcyclopropane-1, 1-dicarboxylates: A New Efficient Route to 2-Styrylmalonates // *Adv. Synth. Catal.* – **2010.** – V. 352, № 18. – P. 3179-3184.
43. Ivanova O. A., Budynina E. M., Skvortsov D. A., Limoge M., Bakin A. V., Chagarovskiy A. O., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. A bioinspired route to indanes and cyclopentannulated hetarenes via

- (3+2)-cyclodimerization of donor-acceptor cyclopropanes // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49, № 98. – P. 11482-11484.
44. Ivanova O., Budynina E., Skvortsov D., Trushkov I., Melnikov M. Shortcut Approach to Cyclopenta[b]indoles by [3+2] Cyclodimerization of Indole-Derived Cyclopropanes // *Synlett.* – **2014**. – V. 25, № 16. – P. 2289-2292.
45. Rakhmankulov E. R., Ivanov K. L., Budynina E. M., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Skvortsov D. A., Latyshev G. V., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Lewis and brønsted acid induced (3 + 2)-annulation of donor-acceptor cyclopropanes to alkynes: Indene assembly // *Org. Lett.* – **2015**. – V. 17, № 4. – P. 770-773.
46. Venkatesh C., Ila H., Junjappa H., Mathur S., Huch V. Domino carbocationic rearrangement of Aryl-2-(1-N-methyl/benzyl-3-indolyl)cyclopropyl ketones: A serendipitous route to 1H-cyclopenta[c]carbazole framework // *J. Org. Chem.* – **2002**. – V. 67, № 26. – P. 9477-9480.
47. Novikov R. A., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. New dimerization and cascade oligomerization reactions of dimethyl 2-phenylcyclopropan-1,1-dicarboxylate catalyzed by Lewis acids // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52, № 39. – P. 4996-4999.
48. Ivanova O. A., Budynina E. M., Chagarovskiy A. O., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. (3 + 3)-Cyclodimerization of Donor–Acceptor Cyclopropanes. Three Routes to Six-Membered Rings // *J. Org. Chem.* – **2011**. – V. 76, № 21. – P. 8852-8868.
49. Ivanova O. A., Budynina E. M., Khrustalev V. N., Skvortsov D. A., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. A straightforward approach to tetrahydroindolo[3,2-b]carbazoles and 1-indolyltetrahydrocarbazoles through [3+3] cyclodimerization of indole-derived cyclopropanes // *Chem. Eur. J.* – **2016**. – V. 22, № 4. – P. 1223-1227.
50. Ivanova O. A., Budynina E. M., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Verteletskii P. V. Lewis acid catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with anthracenes // *Eur. J. Org. Chem.* – **2008**. 10.1002/ejoc.200800620 № 31. – P. 5329-5335.
51. Ivanova O. A., Budynina E. M., Chagarovskiy A. O., Kaplun A. E., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Lewis acid-catalyzed [3+4] annulation of 2-(heteroaryl)- cyclopropane-1,1-dicarboxylates with cyclopentadiene // *Adv. Synth. Catal.* – **2011**. – V. 353, № 7. – P. 1125-1134.
52. Budynina E. M., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Formal [3 + 2]-Cycloaddition of Donor–Acceptor Cyclopropanes to 1,3-Dienes: Cyclopentane Assembly // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80, № 24. – P. 12212-12223.
53. Novikov R. A., Tomilov Y. V. Dimerization of dimethyl 2-(naphthalen-1-yl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate in the presence of GaCl<sub>3</sub> to [3+2], [3+3], [3+4], and spiroannulation products // *Helv. Chim. Acta.* – **2013**. – V. 96, № 11. – P. 2068-2080.

54. Novikov R. A., Balakirev D. O., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. Complexes of Donor–Acceptor Cyclopropanes with Tin, Titanium, and Gallium Chlorides — Mechanism Studies // *Organometallics*. – **2012**. – V. 31, № 24. – P. 8627-8638.
55. Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Shulishov E. V., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. Donor-Acceptor Cyclopropanes as 1,2-Dipoles in GaCl<sub>3</sub>-Mediated [4 + 2]-Annulation with Alkenes: Easy Access to the Tetralin Skeleton // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80, № 16. – P. 8225-8235.
56. Novikov R. A., Tarasova A. V., Denisov D. A., Borisov D. D., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. [4 + 2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Acetylenes Using 1,2-Zwitterionic Reactivity // *J. Org. Chem.* – **2017**. – V. 82, № 5. – P. 2724-2738.
57. Belaya M. A., Knyazev D. A., Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. GaCl<sub>3</sub>-Mediated Cascade [2 + 4]-Cycloaddition/[4 + 2]-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Conjugated Dienes: Strategy for the Construction of Benzobicyclo[3.3.1]nonane Skeleton // *J. Org. Chem.* – **2021**. – V. 86, № 12. – P. 8089-8100.
58. Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. A New Type of Donor–Acceptor Cyclopropane Reactivity: The Generation of Formal 1,2- and 1,4-Dipoles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 53, № 12. – P. 3187-3191.
59. Novikov R. A., Borisov D. D., Tomilov Y. V. The effect of ligands on the change of diastereoselectivity dimerization of 2-(naphthyl-1)cyclopropanedicarboxylate in the presence of GaCl<sub>3</sub> // *Arkivoc.* – **2016**. – V. 2016, № 5. – P. 362-374.
60. Novikov R. A., Tarasova A. V., Yu Suponitsky K., Tomilov Y. V. Unexpected formation of substituted naphthalenes and phenanthrenes in a GaCl<sub>3</sub> mediated dimerization–fragmentation reaction of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates // *Mendeleev Commun.* – **2014**. – V. 24. – P. 346-348.
61. Synthesis of substituted naphthalenes by GaCl<sub>3</sub> mediated crossdimerization-fragmentation of 2-arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates. –, 2014. – 2737-2740 c.
62. Pohlhaus P. D., Johnson J. S. Highly Diastereoselective Synthesis of Tetrahydrofurans via Lewis Acid-Catalyzed Cyclopropane/Aldehyde Cycloadditions // *J. Org. Chem.* – **2005**. – V. 70, № 3. – P. 1057-1059.
63. Pohlhaus P. D., Johnson J. S. Enantiospecific Sn(II)- and Sn(IV)-Catalyzed Cycloadditions of Aldehydes and Donor–Acceptor Cyclopropanes // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127, № 46. – P. 16014-16015.
64. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. GaCl<sub>3</sub> -Mediated Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aromatic Aldehydes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2016**. – V. 128, № 40. – P. 12421-12425.
65. Fadeev A. A., Makarov A. S., Ivanova O. A., Uchuskin M. G., Trushkov I. V. Extended Corey–Chaykovsky reactions: transformation of 2-hydroxychalcones to benzannulated 2,8-

- dioxabicyclo[3.2.1]octanes and 2,3-dihydrobenzofurans // *Org. Chem. Front.* – **2022**. – V. 9, № 3. – P. 737-744.
66. Andreev I. A., Ratmanova N. K., Augustin A. U., Ivanova O. A., Levina I. I., Khrustalev V. N., Werz D. B., Trushkov I. V. Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2021**. – V. 60, № 14. – P. 7927-7934.
67. Wang D., Zhao J., Chen J., Xu Q., Li H. Intramolecular Arylative Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Presence of Triflic Acid: Synthesis of 9H-Fluorenes and 9,10-Dihydrophenanthrenes // *Asian J. Org. Chem.* – **2019**. – V. 8, № 11. – P. 2032-2036.
68. Ivanov K. L., Bezzubov S. I., Melnikov M. Y., Budynina E. M. Donor-acceptor cyclopropanes as ortho -quinone methide equivalents in formal (4 + 2)-cycloaddition to alkenes // *Org. Biomol. Chem.* – **2018**. – V. 16, № 21. – P. 3897-3909.
69. Ivanova O. A., Andronov V. A., Vasin V. S., Shumsky A. N., Rybakov V. B., Voskressensky L. G., Trushkov I. V. Expanding the Reactivity of Donor–Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of Benzannulated Five-Membered Heterocycles via Intramolecular Attack of a Pendant Nucleophilic Group // *Org. Lett.* – **2018**. – V. 20, № 24. – P. 7947-7952.
70. Unnava R., Chahal K., Reddy K. R. Synthesis of substituted 1,2-dihydroisoquinolines via Ni(ii) and Cu(i)/Ag(i) catalyzed double nucleophilic addition of arylamines to ortho-alkynyl donor-acceptor cyclopropanes (o-ADACs) // *Org. Biomol. Chem.* – **2021**. – V. 19, № 27. – P. 6025-6029.
71. Sahu A. K., Biswas S., Bora S. K., Saikia A. K. Synthesis of 3C-alkylated active methylene substituted 2H-indazole derivatives via sequential ring opening of donor–acceptor cyclopropanes and reductive cyclization reaction // *New J. Chem.* – **2022**. – V. 46, № 26. – P. 12456-12460.
72. Xiao J. A., Peng H., Liang J. S., Meng R. F., Su W., Xiao Q., Yang H. Gold/scandium bimetallic relay catalysis of formal [5+2]- And [4+2]-annulations: Access to tetracyclic indole scaffolds // *Chem. Commun.* – **2021**. – V. 57, № 98. – P. 13369-13372.
73. Luo W., Sun Z., Fernando E. H. N., Nesterov V. N., Cundari T. R., Wang H. Asymmetric Ring-Opening of Donor–Acceptor Cyclopropanes with Primary Arylamines Catalyzed by a Chiral Heterobimetallic Catalyst // *ACS Catal.* – **2019**. – V. 9, № 9. – P. 8285-8293.
74. Li S. K., Huang L. L., Lv Y. D., Feng H. D. Synthesis of  $\gamma$ -(Arylamino)butyric Acid Derivatives via Ring-Opening Addition of Arylamines to Cyclopropane-1,1-Dicarboxylates // *Russ. J. Org. Chem.* – **2019**. – V. 55, № 9. – P. 1432-1438.
75. Das S., Daniliuc C. G., Studer A. Stereospecific 1,3-Aminobromination of Donor–Acceptor Cyclopropanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2017**. – V. 56, № 38. – P. 11554-11558.
76. Boichenko M. A., Plodukhin A. Y., Shorokhov V. V., Lebedev D. S., Filippova A. V., Zhokhov S. S., Tarasenko E. A., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Ivanova O. A. Synthesis of 1,5-Substituted

- Pyrrolidin-2-ones from Donor–Acceptor Cyclopropanes and Anilines/Benzylamines // *Molecules*. – **2022**. – V. 27, № 23. – P. 8468.
77. Han J.-Q., Zhang H.-H., Xu P.-F., Luo Y.-C. Lewis Acid and (Hypo)iodite Relay Catalysis Allows a Strategy for the Synthesis of Polysubstituted Azetidines and Tetrahydroquinolines // *Org. Lett.* – **2016**. – V. 18, № 20. – P. 5212-5215.
78. Ketan Das B., Pradhan S., Punniyamurthy T. Stereospecific assembly of tetrahydroquinolines via tandem ring-opening/oxidative cyclization of donor–acceptor cyclopropanes with N-alkyl anilines // *Chem. Commun.* – **2019**. – V. 55, № 56. – P. 8083-8086.
79. Singh P., Kaur N., Banerjee P. Regioselective Brønsted Acid-Catalyzed Annulation of Cyclopropane Aldehydes with N'-Aryl Anthranil Hydrazides: Domino Construction of Tetrahydropyrrolo[1,2-a]quinazolin-5(1H)ones // *J. Org. Chem.* – **2020**. – V. 85, № 5. – P. 3393-3406.
80. Karmakar R., Suneja A., Singh V. K. Ag(I)-Catalyzed Indolization/C3-Functionalization Cascade of 2-Ethynylanilines via Ring Opening of Donor–Acceptor Cyclopropanes // *Org. Lett.* – **2016**. – V. 18, № 11. – P. 2636-2639.
81. Afanasyev O. I., Tsygankov A. A., Usanov D. L., Chusov D. Dichotomy of Reductive Addition of Amines to Cyclopropyl Ketones vs Pyrrolidine Synthesis // *Org. Lett.* – **2016**. – V. 18, № 22. – P. 5968-5970.
82. Xia Y., Liu X., Zheng H., Lin L., Feng X. Asymmetric Synthesis of 2,3-Dihydropyrroles by Ring-Opening/Cyclization of Cyclopropyl Ketones Using Primary Amines // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2015**. – V. 54, № 1. – P. 227-230.
83. Zhang Z., Tian Q., Qian J., Liu Q., Liu T., Shi L., Zhang G. Dimethyl Sulfoxide Participant Iron-Mediated Cascade Oxidation/ $\alpha$ -Formylation Reaction of Substituted 2,3-Dihydropyrroles under Air and Protonic Acid Free Condition // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79, № 17. – P. 8182-8188.
84. Nambu H., Fukumoto M., Hirota W., Yakura T. Ring-Opening Cyclization of Cyclohexane-1,3-dione-2-spirocyclopropanes with Amines: Rapid Access to 2-Substituted 4-Hydroxyindole // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16, № 15. – P. 4012-4015.
85. Martin M. C., Patil D. V., France S. Functionalized 4-Carboxy- and 4-Keto-2,3-dihydropyrroles via Ni(II)-Catalyzed Nucleophilic Amine Ring-Opening Cyclizations of Cyclopropanes // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79, № 7. – P. 3030-3039.
86. Jacoby D., Celerier J. P., Haviari G., Petit H., Lhomme G. Regiospecific Synthesis of Dihydropyrroles // *Synthesis*. – **1992**. – V. 1992, № 09. – P. 884-887.
87. Lin H., Long J. Z., Roche A. M., Svensson K. J., Dou F. Y., Chang M. R., Strutzenberg T., Ruiz C., Cameron M. D., Novick S. J., Berdan C. A., Louie S. M., Nomura D. K., Spiegelman B. M., Griffin P. R., Kamenecka T. M. Discovery of Hydrolysis-Resistant Isoindoline N-Acyl Amino Acid Analogues that Stimulate Mitochondrial Respiration // *J. Med. Chem.* – **2018**. – V. 61, № 7. – P. 3224-3230.

88. Shultz M., Fan J., Chen C., Cho Y. S., Davis N., Bickford S., Buteau K., Cao X., Holmqvist M., Hsu M., Jiang L., Liu G., Lu Q., Patel C., Suresh J. R., Selvaraj M., Urban L., Wang P., Yan-Neale Y., Whitehead L., Zhang H., Zhou L., Atadja P. The design, synthesis and structure–activity relationships of novel isoindoline-based histone deacetylase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2011**. – V. 21, № 16. – P. 4909-4912.
89. Müller A., Höfner G., Renukappa-Gutke T., Parsons C. G., Wanner K. T. Synthesis of a series of  $\gamma$ -amino alcohols comprising an N-methyl isoindoline moiety and their evaluation as NMDA receptor antagonists // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2011**. – V. 21, № 19. – P. 5795-5799.
90. Van Goethem S., Van der Veken P., Dubois V., Soroka A., Lambeir A.-M., Chen X., Haemers A., Scharpé S., De Meester I., Augustyns K. Inhibitors of dipeptidyl peptidase 8 and dipeptidyl peptidase 9. Part 2: Isoindoline containing inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2008**. – V. 18, № 14. – P. 4159-4162.
91. Van der Veken P., Soroka A., Brandt I., Chen Y.-S., Maes M.-B., Lambeir A.-M., Chen X., Haemers A., Scharpé S., Augustyns K., De Meester I. Irreversible Inhibition of Dipeptidyl Peptidase 8 by Dipeptide-Derived Diaryl Phosphonates // *J. Med. Chem.* – **2007**. – V. 50, № 23. – P. 5568-5570.
92. Hamprecht D., Micheli F., Tedesco G., Checchia A., Donati D., Petrone M., Terreni S., Wood M. Isoindolone derivatives, a new class of 5-HT<sub>2C</sub> antagonists: Synthesis and biological evaluation // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2007**. – V. 17, № 2. – P. 428-433.
93. Jiaang W.-T., Chen Y.-S., Hsu T., Wu S.-H., Chien C.-H., Chang C.-N., Chang S.-P., Lee S.-J., Chen X. Novel isoindoline compounds for potent and selective inhibition of prolyl dipeptidase DPP8 // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2005**. – V. 15, № 3. – P. 687-691.
94. Kukkola P. J., Bilci N. A., Ikler T., Savage P., Shetty S. S., DelGrande D., Jeng A. Y. Isoindolines: A new series of potent and selective endothelin-A receptor antagonists // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2001**. – V. 11, № 13. – P. 1737-1740.
95. Berger D., Citarella R., Dutia M., Greenberger L., Hallett W., Paul R., Powell D. Novel Multidrug Resistance Reversal Agents // *J. Med. Chem.* – **1999**. – V. 42, № 12. – P. 2145-2161.
96. Kapples K. J., Shutske G. M. Synthesis of 1-alkyl-2, 3-dihydro-2-(4-pyridinyl)-1H-isoindoles as potential selective serotonin reuptake inhibitors // *J. Heterocycl. Chem.* – **1997**. – V. 34, № 4. – P. 1335-1338.
97. Dias D. A., Kerr M. A. Domino Synthesis of Bridged Bicyclic Tetrahydro-1,2-oxazines: Access to Stereodefined 4-Aminocyclohexanols // *Org. Lett.* – **2009**. – V. 11, № 16. – P. 3694-3697.
98. Guest M., Mir R., Foran G., Hickson B., Necakov A., Dudding T. Trisaminocyclopropenium Cations as Small-Molecule Organic Fluorophores: Design Guidelines and Bioimaging Applications // *J. Org. Chem.* – **2020**. – V. 85, № 21. – P. 13997-14011.

99. Ratmanova N. K., Andreev I. A., Leontiev A. V., Momotova D., Novoselov A. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V. Strategic approaches to the synthesis of pyrrolizidine and indolizidine alkaloids // *Tetrahedron*. – **2020**. – V. 76, № 14. – P. 131031.
100. Biletskyi B., Colonna P., Masson K., Parrain J.-L., Commeiras L., Chouraqui G. Small rings in the bigger picture: ring expansion of three- and four-membered rings to access larger all-carbon cyclic systems // *Chem. Soc. Rev.* – **2021**. – V. 50, № 13. – P. 7513-7538.
101. Mack D. J., Njardarson J. T. Recent Advances in the Metal-Catalyzed Ring Expansions of Three- and Four-Membered Rings // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3, № 2. – P. 272-286.
102. Ring Enlargement in Organic Chemistry. / Hesse M.: VCH, 1991.
103. Leveille A. N., Allegrezza M. M., Laybourn K., Mattson A. E. Dearomatization of benzopyrylium triflates with sulfoxonium ylides // *Chem. Commun.* – **2022**. – V. 58, № 90. – P. 12600-12603.
104. Sridhar P. R., Venukumar P. A Ring Expansion–Glycosylation Strategy toward the Synthesis of Septano-oligosaccharides // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14, № 21. – P. 5558-5561.
105. Kats-Kagan R., Herzon S. B. The Discovery of a Novel Route to Highly Substituted  $\alpha$ -Tropolones Enables Expedient Entry to the Core of the Gukulenins // *Org. Lett.* – **2015**. – V. 17, № 8. – P. 2030-2033.
106. Luo H. X., Niu Y. H., Cao X. P., Ye X. S. Cyclopropenes for the Synthesis of Cyclopropane-Fused Dihydroquinolines and Benzazepines // *Adv. Synth. Catal.* – **2015**. – V. 357, № 13. – P. 2893-2902.
107. Fischer S., Nguyen T.-T. H., Ratzenboeck A., Davies H. M. L., Reiser O. Stereoselective Synthesis of Highly Functionalized Cyclohexenes via Strong-Acid-Mediated Endocyclic C–C Bond Cleavage of Monocyclopropanated Cyclopentadienes // *Org. Lett.* – **2023**. – V. 25, № 24. – P. 4411-4415.
108. Wurzer N., Klimczak U., Babl T., Fischer S., Angnes R. A., Kreutzer D., Pattanaik A., Rehbein J., Reiser O. Heck-Type Coupling of Fused Bicyclic Vinylcyclopropanes: Synthesis of 1,2-Dihydropyridines, 2,3-Dihydro-1H-azepines, 1,4-Cyclohexadienes, and 2H-Pyrans // *ACS Catal.* – **2021**. – V. 11, № 19. – P. 12019-12028.
109. Chen D., Jones E. V., Williams C. W., Huynh T. K. N., McPhail T. C., France S. Intramolecular, Interrupted Homo-Nazarov Cascade Biscyclizations to Angular (Hetero) Aryl-Fused Polycycles // *Chem. Eur. J.* – **2022**. – V. 28, № 52. – P. e202201368.
110. Henneveld J. S., Gilmer S. C., Lucas N. T., Hawkins B. C. Rapid Generation of 2-Acyl-4-phenyltetralones from 1, 1-Diacylphenylcyclopropanes // *Asian J. Org. Chem.* – **2021**. – V. 10, № 10. – P. 2553-2556.
111. Thangamani M., Srinivasan K. Lewis Acid-Mediated Ring-Opening Reactions of trans-2-Aroyl-3-styrylcyclopropane-1,1-dicarboxylates: Access to Cyclopentenes and E,E-1,3-Dienes // *J. Org. Chem.* – **2018**. – V. 83, № 2. – P. 571-577.

112. Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Shumsky A. N., Krasnobrov V. D., Levina I. I., Trushkov I. V. Lewis Acid Triggered Vinylcyclopropane-Cyclopentene Rearrangement // *J. Org. Chem.* – **2018**. – V. 83, № 2. – P. 543-560.
113. Delbrassinne A., Richald M., Janssens J., Robiette R. Divergent Rearrangements of Vinylcyclopropane into Skipped Diene and Cyclopentene: Mechanism, Scope, and Limitations // *Eur. J. Org. Chem.* – **2021**. – V. 2021, № 20. – P. 2862-2868.
114. Thangamalar S., Thangamani M., Srinivasan K. The Cloke–Wilson rearrangement of aroyl-substituted donor–acceptor cyclopropanes containing aryethyl donors // *Org. Biomol. Chem.* – **2022**. – V. 20, № 15. – P. 3145-3153.
115. Babu K. R., He X., Xu S. Lewis Base Catalysis Based on Homoconjugate Addition: Rearrangement of Electron-Deficient Cyclopropanes and Their Derivatives // *Synlett.* – **2020**. – V. 31, № 02. – P. 117-124.
116. Zhang G., Chen L., Hu Z., Zhang Z., Bi J., Li M., Zhang X. Organocatalytic Cloke–Wilson Rearrangement: Carbocation-Initiated Tandem Ring Opening/Cyclization of Cyclopropanes under Neutral Conditions // *J. Org. Chem.* – **2023**. – V. 88, № 2. – P. 1003-1017.
117. Liu L., Wang X., Xiao W., Chang W., Li J. Divergent Copper-salt-controlled Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and N-Fluorobenzene Sulfonimide: Access to the 1, 3-Haloamines and Aminoindanes // *Chem. Eur. J.* – **2023**. – V. 29, № 3. – P. e202202544.
118. Vartanova A. E., Plodukhin A. Y., Ratmanova N. K., Andreev I. A., Anisimov M. N., Gudimchuk N. B., Rybakov V. B., Levina I. I., Ivanova O. A., Trushkov I. V., Alabugin I. V. Expanding Stereoelectronic Limits of endo-tet Cyclizations: Synthesis of Benz[b]azepines from Donor–Acceptor Cyclopropanes // *J. Am. Chem. Soc.* – **2021**. – V. 143, № 34. – P. 13952-13961.
119. Zhang W., Nay B. The Retro-Claisen Rearrangement of 2-Vinylcyclopropylcarbonyl Substrates and the Question of its Synthetic Potential // *Eur. J. Org. Chem.* – **2020**. – V. 2020, № 24. – P. 3517-3525.
120. Wu Y., Li M., Jin L., Zhao X. Mechanism of Phosphine-Catalyzed Novel Rearrangement of Vinylcyclopropylketone to Cycloheptenone: A DFT Study // *ACS Omega.* – **2020**. – V. 5, № 6. – P. 2957-2966.
121. Alajarin M., Egea A., Orenes R. A., Vidal A. Lewis acid catalyzed [3 + 2] annulation of ketenimines with donor-acceptor cyclopropanes: An approach to 2-alkylidenepyrrolidine derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – **2016**. – V. 14, № 43. – P. 10275-10284.
122. Su Z.-Y., Tung Y.-C., Hwang L. S., Sheen L.-Y. Blazeispirol A from *Agaricus blazei* Fermentation Product Induces Cell Death in Human Hepatoma Hep 3B Cells through Caspase-Dependent and Caspase-Independent Pathways // *J. Agric. Food Chem.* – **2011**. – V. 59, № 9. – P. 5109-5116.

123. Loughlin W. A., Pierens G. K., Petersson M. J., Henderson L. C., Healy P. C. Evaluation of novel Hyphodermin derivatives as Glycogen Phosphorylase a inhibitors // *Bioorg. Med. Chem.* – **2008**. – V. 16, № 11. – P. 6172-6178.
124. Nguyen L. H., Vu V. N., Phi Thi D., Tran V. H., Litaudon M., Roussi F., Nguyen V. H., Chau V. M., Doan Thi Mai H., Pham V. C. Cytotoxic lignans from fruits of *Cleistanthus tonkinensis* // *Fitoterapia*. – **2020**. – V. 140. – P. 104432.
125. Shang Z., Salim A. A., Khalil Z., Bernhardt P. V., Capon R. J. Fungal Biotransformation of Tetracycline Antibiotics // *J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 81, № 15. – P. 6186-6194.
126. Cantillo D., de Frutos O., Rincon J. A., Mateos C., Kappe C. O. A Scalable Procedure for Light-Induced Benzylic Brominations in Continuous Flow // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79, № 1. – P. 223-229.
127. Tamilarasan V. J., Srinivasan K. SnCl<sub>4</sub>-Promoted [3+2] Annulation of  $\gamma$ -Butyrolactone-Fused Donor–Acceptor Cyclopropanes with Nitriles: Access to  $\gamma$ -Butyrolactone-Fused 1-Pyrrolines // *J. Org. Chem.* – **2019**. – V. 84, № 13. – P. 8782-8787.
128. Chagarovskiy A. O., Ivanov K. L., Budynina E. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V. Reaction of dimethyl (S)-2-(p-tolyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate with acetonitrile // *Chem. Heterocycl. Compd.* – **2012**. – V. 48, № 5. – P. 825-827.
129. Sathishkannan G., Srinivasan K. Highly Diastereoselective Synthesis of 1-Pyrrolines via SnCl<sub>4</sub>-Promoted [3 + 2] Cycloaddition between Activated Donor–Acceptor Cyclopropanes and Nitriles // *Org. Lett.* – **2011**. – V. 13, № 22. – P. 6002-6005.
130. Chagarovskiy A. O., Budynina E. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V. First synthesis of 2-alkyl- 5-aryl-3,3-bis(methoxycarbonyl)- 4,5-dihydropyrroles // *Chem. Heterocycl. Compd.* – **2010**. – V. 46, № 1. – P. 120-122.
131. Varshnaya R. K., Banerjee P. Construction of Isoxazolidines through Formal [3+2] Cycloaddition Reactions of in situ Generated Nitrosocarbonyls with Donor–Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of  $\alpha$ -Amino  $\gamma$ -Butyrolactones // *Eur. J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 2016, № 23. – P. 4059-4066.
132. Ghosh A., Pandey A. K., Banerjee P. Lewis Acid Catalyzed Annulation of Donor–Acceptor Cyclopropane and N-Tosylaziridinedicarboxylate: One-Step Synthesis of Functionalized 2H-Furo[2,3-c]pyrroles // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80, № 14. – P. 7235-7242.
133. Chakrabarty S., Chatterjee I., Wibbeling B., Daniliuc C. G., Studer A. Stereospecific Formal [3+2] Dipolar Cycloaddition of Cyclopropanes with Nitrosoarenes: An Approach to Isoxazolidines // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 53, № 23. – P. 5964-5968.
134. Shabalin D. A., Ivanova E. V., Ushakov I. A., Schmidt E. Y., Trofimov B. A. Retrosynthetic Analysis of  $\alpha$ -Alkenyl- $\beta$ -Diketones: Regio- and Stereoselective Two-Step Synthesis of Highly

- Arylated Representatives from Acetylenes, Ketones, and Acyl Chlorides // *J. Org. Chem.* – **2020**. – V. 85, № 13. – P. 8429-8436.
135. Budynina E. M., Ivanov K. L., Chagarovskiy A. O., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. From Umpolung to Alternation: Modified Reactivity of Donor–Acceptor Cyclopropanes Towards Nucleophiles in Reaction with Nitroalkanes // *Chem. Eur. J.* – **2016**. – V. 22, № 11. – P. 3692-3696.
136. Abaee M. S., Sharifi R., Mojtahedi M. M. Room-Temperature Cannizzaro Reaction under Mild Conditions Facilitated by Magnesium Bromide Ethyl Etherate and Triethylamine // *Org. Lett.* – **2005**. – V. 7, № 26. – P. 5893-5895.
137. Dijkstra G., Kruizinga W. H., Kellogg R. M. An assessment of the causes of the "cesium effect" // *J. Org. Chem.* – **1987**. – V. 52, № 19. – P. 4230-4234.
138. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Shaw R., Walsh R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties // *Chem. Rev.* – **1969**. – V. 69, № 3. – P. 279-324.
139. Plodukhin A. Y., Boichenko M. A., Andreev I. A., Tarasenko E. A., Anisovich K. V., Ratmanova N. K., Zhokhov S. S., Trushkov I. V., Ivanova O. A. Concise approach to  $\gamma$ -(het)aryl- and  $\gamma$ -alkenyl- $\gamma$ -aminobutyric acids. Synthesis of vigabatrin // *Org. Biomol. Chem.* – **2024**. – V. 22, № 5. – P. 1027-1033.
140. Selvi S., Meenakshi M., Visalini C., Srinivasan K. Sequential One-Pot Synthesis of  $\beta$ -Amino- $\gamma$ -keto-malonates from Nitro-Substituted Donor–Acceptor Cyclopropanes // *Synthesis*. – **2023**. – V. 56, № 05. – P. 787-794.
141. Masson K., Dousset M., Biletskyi B., Chentouf S., Naubron J.-V., Parrain J.-L., Commeiras L., Nava P., Chouraqui G. Designing Donor-Acceptor Cyclopropane for the Thermal Synthesis of Carbocyclic Eight-Membered Rings // *Adv. Synth. Catal.* – **2023**. – V. 365, № 7. – P. 1002-1011.
142. Xue Y., Wu C., Li H., Wang C. Acetic Acid-Catalyzed (3 + 2) Cyclization of 2-Aroyl-3-aryl-1,1-dicyanocyclopropanes with Arylhydrazines: To trans-4-Dicyanomethyl-1,3,5-triaryl-4,5-dihydropyrazoles // *J. Org. Chem.* – **2023**. – V. 88, № 21. – P. 15478-15485.
143. Taratayko A. I., Trakhinina S. Y., Lomanovich K. A., Kirilyuk I. A. A novel method for the sterically shielded pyrrolidine nitroxides synthesis using donor–acceptor cyclopropanes // *Tetrahedron Lett.* – **2023**. – V. 123. – P. 154546.
144. Yadav N., Hazra A., Singh P., Banerjee P. Organocatalytic Enantioselective (4+2) Annulation of Cyclopropane Carbaldehydes with 2-Mercapto-1-Arylethanones // *Adv. Synth. Catal.* – **2024**. – V. 366, № 5. – P. 1113-1119.
145. Hazra A., Dey R., Kushwaha A., Dhilip Kumar T. J., Banerjee P. Organocatalytic Activation of Donor–Acceptor Cyclopropanes: A Tandem (3 + 3)-Cycloaddition/Aryl Migration toward the

Synthesis of Enantioenriched Tetrahydropyridazines // *Org. Lett.* – **2023**. – V. 25, № 29. – P. 5470-5475.

146. So S. S., Auvil T. J., Garza V. J., Mattson A. E. Boronate Urea Activation of Nitrocyclopropane Carboxylates // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14, № 2. – P. 444-447.

147. Hardman A. M., So S. S., Mattson A. E. Urea-catalyzed construction of oxazinanes // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11, № 35. – P. 5793-5797.

148. Reissig H.-U., Hirsch E. Donor-Acceptor Substituted Cyclopropanes: Synthesis and Ring Opening to 1,4-Dicarbonyl Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **1980**. – V. 19, № 10. – P. 813-814.

149. Xu Y., Gao H.-X., Pan C., Shi Y., Zhang C., Huang G., Feng C. Stereoselective Photoredox Catalyzed (3+3) Dipolar Cycloaddition of Nitron with Aryl Cyclopropane // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2023**. – V. 62, № 44. – P. e202310671.

150. Zhu M., Huang X.-L., Sun S., Zheng C., You S.-L. Visible-Light-Induced Dearomatization of Indoles/Pyrroles with Vinylcyclopropanes: Expedient Synthesis of Structurally Diverse Polycyclic Indolines/Pyrrolines // *J. Am. Chem. Soc.* – **2021**. – V. 143, № 33. – P. 13441-13449.

151. Saha D., Maajid Taily I., Banerjee P. Electricity Driven 1,3-Oxohydroxylation of Donor-Acceptor Cyclopropanes: a Mild and Straightforward Access to  $\beta$ -Hydroxy Ketones // *Eur. J. Org. Chem.* – **2021**. – V. 2021, № 36. – P. 5053-5057.

152. Kolb S., Petzold M., Brandt F., Jones P. G., Jacob C. R., Werz D. B. Electrocatalytic Activation of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Cyclobutanes: An Alternative C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) Cleavage Mode // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2021**. – V. 60, № 29. – P. 15928-15934.

153. Kolb S., Ahlburg N. L., Werz D. B. Friedel-Crafts-Type Reactions with Electrochemically Generated Electrophiles from Donor-Acceptor Cyclopropanes and -Butanes // *Org. Lett.* – **2021**. – V. 23, № 14. – P. 5549-5553.

154. Martins M. T. M., Dias F. R. F., de Moraes R. S. M., da Silva M. F. V., Lucio K. R., D'Oliveira Góes K., do Nascimento P. A., da Silva A. S. S., Ferreira V. F., Cunha A. C. Multicomponent Reactions (MCRs) with o-Quinone Methides // *Chem. Rec.* – **2022**. – V. 22, № 3. – P. e202100251.

155. Aggarwal V. K., Richardson J. The complexity of catalysis: origins of enantio- and diastereocontrol in sulfur ylide mediated epoxidation reactions // *Chem. Commun.* – **2003**. 10.1039/B304625G № 21. – P. 2644-2651.

156. Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethyloxosulfonium Methylide ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOCH<sub>2</sub>) and Dimethylsulfonium Methylide ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>). Formation and Application to Organic Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – **1965**. – V. 87, № 6. – P. 1353-1364.

157. Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethylsulfonium Methylide, a Reagent for Selective Oxirane Synthesis from Aldehydes and Ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – **1962**. – V. 84, № 19. – P. 3782-3783.

158. Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethylsulfoxonium Methylide // *J. Am. Chem. Soc.* – **1962**. – V. 84, № 5. – P. 867-868.
159. Beutner G. L., George D. T. Opportunities for the Application and Advancement of the Corey–Chaykovsky Cyclopropanation // *Org. Process Res. Dev.* – **2023**. – V. 27, № 1. – P. 10-41.
160. Bisag G. D., Ruggieri S., Fochi M., Bernardi L. Sulfoxonium ylides: simple compounds with chameleonic reactivity // *Org. Biomol. Chem.* – **2020**. – V. 18, № 43. – P. 8793-8809.
161. Gololobov Y. G., Nesmeyanov A. N., Iysenko V. P., Boldeskul I. E. Twenty-five years of dimethylsulfoxonium ethylide (Corey's reagent) // *Tetrahedron*. – **1987**. – V. 43, № 12. – P. 2609-2651.
162. Ding H., Lv G., Chen Y., Luo Y., Li J., Guo L., Wu Y. Synthesis of 2,3-dihydrofurans via Lewis acid-Catalyzed [4+1] Cycloaddition of Enynones with Sulfoxonium Ylides in Ionic Liquids: A Mild and Green Platform // *ChemistrySelect*. – **2020**. – V. 5, № 28. – P. 8562-8565.
163. Chittimalla S. K., Chang T.-C., Liu T.-C., Hsieh H.-P., Liao C.-C. Reactions of 2-hydroxybenzophenones with Corey–Chaykovsky reagent // *Tetrahedron*. – **2008**. – V. 64, № 11. – P. 2586-2595.
164. Zhang Q., Yu M., Yuan J., Zhang R., Liang Y., Tian J., Dong D. Formal [4 + 1] Annulation of  $\alpha$ -Arylhydrazonoketones and Dimethylsulfoxonium Methylide: One-pot Synthesis of Substituted Pyrazoles and Dihydropyrazoles // *J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 81, № 14. – P. 6036-6041.
165. Zhang D., Zhang Q., Zhang N., Zhang R., Liang Y., Dong D. Formal [4+1] annulation of  $\alpha,\alpha$ -dialkyl  $\beta$ -oxo amides and dimethylsulfoxonium methylide: a synthetic route to  $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -lactams // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49, № 66. – P. 7358-7360.
166. Aher R. D., Kumar B. S., Sudalai A. Proline-Catalyzed Sequential syn-Mannich and [4 + 1]-Annulation Cascade Reactions To Form Densely Functionalized Pyrrolidines // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80, № 3. – P. 2024-2031.
167. Maurya J. P., Ramasastry S. S. V. Interrupted Corey–Chaykovsky Reaction of Tethered Bis-Enones to Access 2,3-Epoxy-hexahydrofluoren-9-ones // *Org. Lett.* – **2024**. – V. 26, № 21. – P. 4571-4575.
168. Patel K., Mishra U. K., Mukhopadhyay D., Ramasastry S. S. V. Beyond the Corey–Chaykovsky Reaction: Synthesis of Unusual Cyclopropanoids via Desymmetrization and Thereof // *Chem. Asian J.* – **2019**. – V. 14, № 24. – P. 4568-4571.
169. Mishra U. K., Patel K., Ramasastry S. S. V. Synthesis of Cyclopropanoids via Substrate-Based Cyclization Pathways // *Org. Lett.* – **2019**. – V. 21, № 1. – P. 175-179.
170. Shcherbakov R. O., Myasnikov D. A., Trushkov I. V., Uchuskin M. G. Extended Version of the Corey–Chaykovsky Reaction: Synthesis of 2,4-Substituted Furans by the Treatment of  $\beta$ -Dialkylamino Chalcones with Dimethylsulfonium Methylide // *J. Org. Chem.* – **2023**. – V. 88, № 13. – P. 8227-8235.

171. Chagarovsky A. O., Budynina E. M., Ivanova O. A., Villemson E. V., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. Reaction of Corey Ylide with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Tuning of Chemoselectivity toward Dihydrofuran Synthesis // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16, № 11. – P. 2830-2833.
172. Cai Y., Liu C., Liu G., Li C., Jiang H., Zhu C. Access to  $\alpha,\alpha$ -difluoro(arylthio)methyl oxetanes from  $\alpha,\alpha$ -difluoro(arylthio)methyl ketones and trimethylsulfoxonium halides: scope, mechanism and applications // *Org. Biomol. Chem.* – **2022**. – V. 20, № 7. – P. 1500-1509.
173. Mukherjee P., Pettersson M., Dutra J. K., Xie L., am Ende C. W. Trifluoromethyl Oxetanes: Synthesis and Evaluation as a tert-Butyl Isostere // *ChemMedChem.* – **2017**. – V. 12, № 19. – P. 1574-1577.
174. Sone T., Lu G., Matsunaga S., Shibasaki M. Catalytic Asymmetric Synthesis of 2,2-Disubstituted Oxetanes from Ketones by Using a One-Pot Sequential Addition of Sulfur Ylide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2009**. – V. 48, № 9. – P. 1677-1680.
175. Nadir U. K., Koul V. K. Reaction of Dimethylsulphoxonium Methylid with N-Arenesulphonylimines: A One-Pot Synthesis of 2-Aryl-N-arenesulphonylazetidines // *Synthesis.* – **1983**. – V. 1983, № 07. – P. 554-554.
176. Kundu P. K., Singh R., Ghosh S. K. Silicon assisted diversified reaction of a  $\beta$ -silylmethylene malonate with dimethylsulfoxonium methylide // *J. Organomet. Chem.* – **2009**. – V. 694, № 3. – P. 382-388.
177. Kumar P., Kaur N., Kumar R., Banerjee P.  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyls for One-Pot Transition-Metal-Free Access to 3,6-Dihydro-2H-pyrans // *J. Org. Chem.* – **2022**. – V. 87, № 11. – P. 7167-7178.
178. Tanaka T., Miura T., Inoue S., Iwasaki H., Ozeki M., Kojima N., Yamashita M. Skeletal transformation of  $\alpha$ -pyrones having electron-withdrawing groups at 3,5-positions into ring-fused dihydrofurans // *Tetrahedron Lett.* – **2015**. – V. 56, № 46. – P. 6327-6331.
179. Miura T., Yadav N. D., Iwasaki H., Ozeki M., Kojima N., Yamashita M. Novel Skeleton Transformation Reaction of  $\alpha$ -Pyrone Derivatives to Spirobicyclo[3.1.0]hexane Derivatives Using Dimethylsulfoxonium Methylide // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14, № 23. – P. 6048-6051.
180. Yamashita M., Okuyama K., Kawasaki I., Ohta S. One-step synthesis of 2-substituted cyclopenta[b]benzofuran-3-ol derivatives from 3-substituted coumarins // *Tetrahedron Lett.* – **1995**. – V. 36, № 31. – P. 5603-5606.
181. Tang Y.-X., Zhuang S.-Y., Liu J.-Y., Zhou Y., Wang L.-S., Wu Y.-D., Wu A.-X. I<sub>2</sub>-DMSO mediated multicomponent convergent synthesis of imidazo[2,1-a]isoquinoline derivatives via a triple in situ cross-trapping strategy // *Org. Chem. Front.* – **2023**. – V. 10, № 16. – P. 4080-4085.
182. Zhang W., Cao Y., Lai Z., Yu S., Yang T., Liu X., Guo Q.-Y., Liu Y., Chen W., Huang M., Wang J., Cheng S. Z. D. Hierarchical Structure with an Unusual Honeycomb Fullerene Scaffold by a Fullerene-Triphenylene Shape Amphiphile // *Macromol.* – **2020**. – V. 53, № 14. – P. 6056-6062.

183. Tukhtaev H. B., Ivanov K. L., Bezzubov S. I., Cheshkov D. A., Melnikov M. Y., Budynina E. M. aza-Wittig Reaction with Nitriles: How Carbonyl Function Switches from Reacting to Activating // *Org. Lett.* – **2019**. – V. 21, № 4. – P. 1087-1092.
184. Eid N., Karamé I., Andrioletti B. Straightforward and Sustainable Synthesis of Sulfonamides in Water under Mild Conditions // *Eur. J. Org. Chem.* – **2018**. – V. 2018, № 36. – P. 5016-5022.
185. Lollar C. T., Krenek K. M., Bruemmer K. J., Lippert A. R. Ylide mediated carbonyl homologations for the preparation of isatin derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 12, № 3. – P. 406-409.
186. Buono F. G., Eriksson M. C., Yang B.-S., Kapadia S. R., Lee H., Brazzillo J., Lorenz J. C., Nummy L., Busacca C. A., Yee N., Senanayake C. Development of Multikilogram Continuous Flow Cyclopropanation of N-Benzylmaleimide through Kinetic Analysis // *Org. Process Res. Dev.* – **2014**. – V. 18, № 11. – P. 1527-1534.
187. Farrell W. S., Orski S. V., Kotula A. P., Baugh III D. W., Snyder C. R., Beers K. L. Precision, Tunable Deuterated Polyethylene via Polyhomologation // *Macromol.* – **2019**. – V. 52, № 15. – P. 5741-5749.
188. Kohn W., Becke A. D., Parr R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure // *J. Phys. Chem.* – **1996**. – V. 100, № 31. – P. 12974-12980.
189. Becke, D A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – **1993**. – V. 98, № 7. – P. 5648-5652.
190. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // *J. Phys. Chem.* – **1994**. – V. 98, № 45. – P. 11623-11627.
191. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – **2022**. – V. 12, № 5. – P. e1606.
192. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2005**. – V. 7, № 18. – P. 3297-3305.
193. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2006**. – V. 8, № 9. – P. 1057-1065.
194. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18 // *J. Chem. Phys.* – **1980**. – V. 72, № 10. – P. 5639-5648.
195. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // *J. Chem. Phys.* – **1972**. – V. 56, № 5. – P. 2257-2261.

196. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. Extension of the D3 dispersion coefficient model // *J. Chem. Phys.* – **2017**. – V. 147, № 3. – P. 34112-34112.
197. Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction // *J. Chem. Phys.* – **2019**. – V. 150, № 15.
198. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // *J. Phys. Chem. B.* – **2009**. – V. 113, № 18. – P. 6378-6396.
199. Ou W., Huang P.-Q. Amides as surrogates of aldehydes for C-C bond formation: amide-based direct Knoevenagel-type condensation reaction and related reactions // *Sci. China Chem.* – **2020**. – V. 63, № 1. – P. 11-15.
200. Wang M., Tang B.-C., Xiang J.-C., Cheng Y., Wang Z.-X., Ma J.-T., Wu Y.-D., Wu A.-X. C(sp<sup>3</sup>)–H Bond Functionalization of Benzo[c]oxepines via C–O bond Cleavage: Formal [3+3] Synthesis of Multisubstituted Chromans // *J. Org. Chem.* – **2018**. – V. 83, № 6. – P. 3409-3416.
201. Hu B., Xing S., Wang Z. Lewis Acid Catalyzed Ring-Opening Intramolecular Friedel–Crafts Alkylation of Methylenecyclopropane 1,1-Diesters // *Org. Lett.* – **2008**. – V. 10, № 23. – P. 5481-5484.
202. Cohen S. G., Milovanović A., Schultz R. M., Weinstein S. Y. On the Active Site of  $\alpha$ -Chymotrypsin: Absolute Configurations and Kinetics of Hydrolysis of Cyclized and Noncyclized Substrates // *J. Biol. Chem.* – **1969**. – V. 244, № 10. – P. 2664-2674.
203. Blanc-Delmas E., Lebegue N., Wallez V., Leclerc V., Yous S., Carato P., Farce A., Bennejean C., Renard P., Caignard D.-H., Audinot-Bouchez V., Chomarat P., Boutin J., Hennuyer N., Louche K., Carmona M. C., Staels B., Pénicaud L., Casteilla L., Lonchamp M., Dacquet C., Chavatte P., Berthelot P., Lesieur D. Novel 1,3-dicarbonyl compounds having 2(3H)-benzazolonc heterocycles as PPAR $\gamma$  agonists // *Bioorg. Med. Chem.* – **2006**. – V. 14, № 22. – P. 7377-7391.
204. Delgado F., Tamariz J., Zepeda G., Landa M., Miranda R., García J. Knoevenagel Condensation Catalyzed by a Mexican Bentonite Using Infrared Irradiation // *Synth. Commun.* – **1995**. – V. 25, № 5. – P. 753-759.
205. Tasgin D. I., Unaleroglu C. Michael Addition of N-Heteroaromatics to Vinylphosphonates and Synthesis of Phosphoryl Pyrrolizones by Cyclization of Michael Adducts // *Synthesis*. – **2013**. – V. 45, № 02. – P. 193-198.
206. Kaupp G., Reza Naimi-Jamal M., Schmeyers J. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield // *Tetrahedron*. – **2003**. – V. 59, № 21. – P. 3753-3760.

207. Yellappa S. An anti-Michael route for the synthesis of indole-spiro (indene-pyrrolidine) by 1,3-cycloaddition of azomethineylide with indole-derivatised olefins // *J. Heterocycl. Chem.* – **2020**. – V. 57, № 3. – P. 1083-1089.
208. Coluccini C., Terraneo G., Pasini D. Synthesis of Binaphthyl-Based Push-Pull Chromophores with Supramolecularly Polarizable Acceptor Ends // *J. Chem.* – **2015**. – V. 2015, № 1. – P. 827592.