

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Доброквасина Анастасия Николаевна

**Синтез и химические трансформации непредельных пиридиниевых
солов арамантанового ряда**

1.4.3. Органическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Климочкин Юрий Николаевич

Самара – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Химические трансформации винил- и бутадиенилсульфониевых солей	15
1.1.1. Синтез трехчленных циклов	16
1.1.2. Синтез четырехчленных циклов	24
1.1.3. Синтез пятичленных циклов	25
1.1.4. Синтез шестичленных циклов	28
1.1.5. Синтез семичленных циклов	31
1.1.6. Реакции типа Джонсона-Кори-Чайковского	33
1.1.7. Другие реакции солей винилсульфония	37
1.2. Химические трансформации винил- и бутадиенилфосфониевых солей	41
1.3. Химические трансформации солей винилпиридиния	46
1.4. Химические трансформации аллильных солей сульфония	56
1.5. Химические трансформации аллильных солей фосфония	65
1.6. Химические трансформации аллильных солей аммония и пиридиния	67
1.7. Химические трансформации бензильных солей пиридиния/аммония и сульфония	71
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	80
2.1. Синтез исходных солей	80
2.2. Изучение трансформаций солей в основных средах	91
2.2.1. Получение солей диенового строения	91
2.2.2. Синтез тризамещенных циклопропанов на основе кватернизованных 2-стирилпиридинов	102

2.3. Изучение трансформаций солей пиридиния в условиях окисления	111
2.4. Восстановление солей пиридиния	115
2.5. Перициклические реакции солей пиридиния диенового строения	117
2.5.1. Реакция [4+2]-циклоприсоединения солей пиридиния диенового строения	117
2.5.2. Синтез солей хинолизиния на основе 6π -электроциклизации солей пиридиния диенового строения	139
2.5.3. Перициклические трансформации солей, содержащих фрагмент 3-гидроксикинидиния	143
2.6. Исследование биологической активности полученных соединений	147
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	156
3.1 Реагенты и оборудование	156
3.2 Синтез вспомогательных реагентов и исходных соединений	157
3.3. Синтез целевых соединений	183
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	214
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	215

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Δ – нагревание при кипении
Ad – адамантан-1-ил
Alloc – аллилоксикарбонил
Ar – ароматический заместитель
Boc – *трем*-бутилоксикарбонил
Cbz – бензилоксикарбонил
DCM – дихлорметан
de – диастереомерный избыток
DIPEA – *N,N*-дизопропилэтиламин
dppp – 1,3-*бис*(фенилфосфино)пропан
dr – соотношение диастереомеров
ee – энантиомерный избыток
EWG – электроноакцепторная группа
MW – микроволновое излучение
NaHMDS – *бис*(trimethylsilyl)амид натрия
NBS – *N*-бромсукцинимид
Ns – *N*-алкил(*o*-нитробензил)сульфонамид
PG – защитная группа
PMB – *n*-метоксибензил
PPA – полифосфорная кислота
Py – пиридин
r.t. – комнатная температура
SES – 2-триметилсилилэтансульфонил
TBDMS (TBS) – *трем*-бутилдиметилсилил
TBDPS – *трем*-бутилдифенилсилил
TEA – триэтиламин
TEMPO – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксид
TMS – триметилсилил

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – *N,N*-диметилформамид

кат. – катализатор

мольн. % – мольные проценты

МТБЭ – метил-*трем*-бутиловый эфир

ТГФ – тетрагидрофуран

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В фармацевтике азотсодержащие гетероциклы считаются важными соединениями [1, 2]. В частности, пиридины являются одними из наиболее широко используемых структурных фрагментов при разработке лекарственных средств, в первую очередь из-за их глубокого влияния на биологическую активность [3], что привело к открытию многочисленных терапевтических средств широкого спектра действия. Так фрагмент пиридина в действующем веществе лекарственного препарата увеличивает его активность и метаболическую стабильность, повышает биодоступность [4] и устраняет проблемы связывания с белками [5]. На рынке существует множество препаратов, содержащих в своей структуре фрагмент пиридина таких, как абиратерон (Абират, Hetero Labs) от рака предстательной железы [6], энпиролин от малярии [7], никотинамид от пеллагры [8], никетамид (Кордиамин, Дальхимфарм) в качестве стимулятора ЦНС, возбуждающего дыхательный и сосудодвигательный центры [9], пироксикам при артрите [10], изониазид от туберкулеза [11], доксициклин от аллергии [12], омепразол от язвы [13], делавирдин в качестве ненуклеозидного ингибитора обратной транскриптазы ВИЧ [14], такрин ранее использовался для лечения деменции, в частности болезни Альцгеймера [15] (рисунок 1).

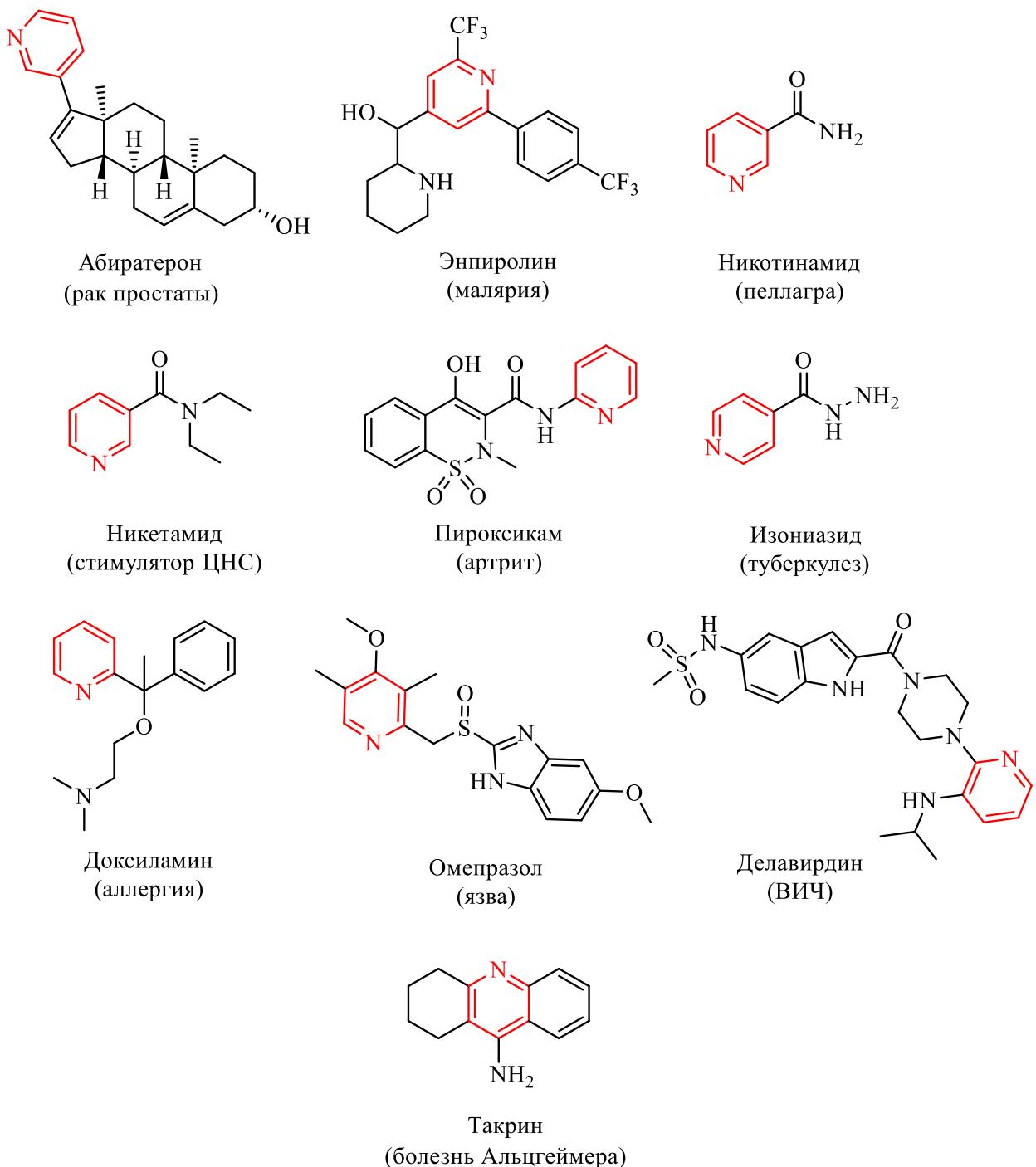


Рисунок 1.

Помимо этого, в структуры природных и биологически активных соединений часто входит фрагмент кватернизированного пиридина. Соли пиридиния нашли свое применение в качестве биомаркеров десмозина при хронической обструктивной болезни легких [16], дезинфицирующих и антисептических средств [17-21], компонентов косметических средств [22, 23], катионных ПАВ [24, 25], антидотов при отравлении фосфорорганическими и нервнопаралитическими веществами [26-28],

ингибиторов коррозии мягкой стали [29, 30], ионных жидкостей [31] (рисунок 2). Кроме того, они доступны, недороги, нетоксичны и в то же время устойчивы к воздействию воздуха и влаги. В последние несколько десятилетий приобрело популярность использование четвертичных производных пиридиния в качестве универсальных стартовых субстратов в органическом синтезе [32-39]. Поэтому разработка новых синтетических методов, основанных на использовании в синтезе таких солей, остается актуальной задачей.

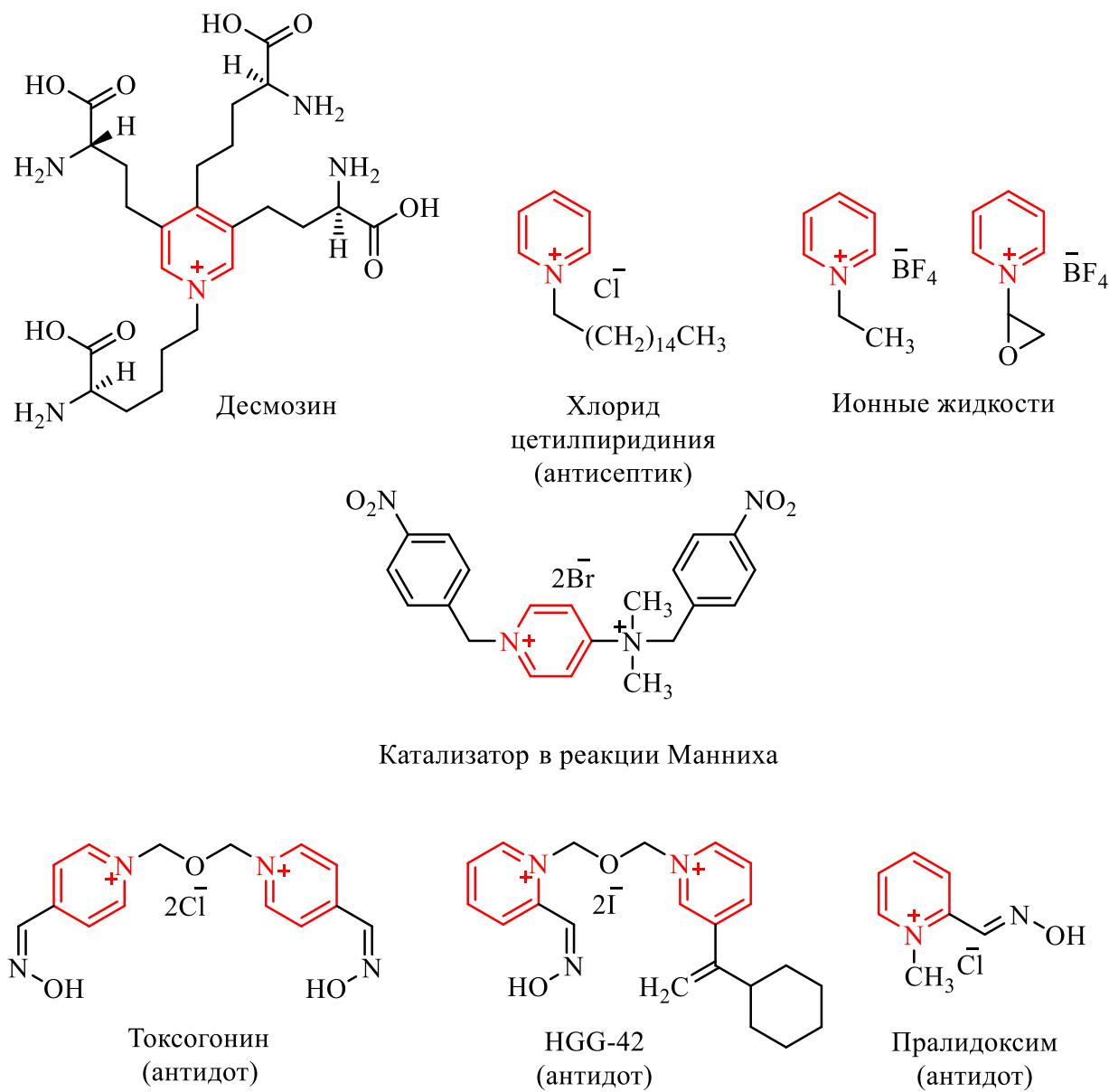


Рисунок 2.

Важно отметить, что введение фрагмента адамантана в молекулу часто приводит к появлению биологической активности [40-52]. Кроме того, в

настоящее время применяются препараты, в структуре действующего вещества которого есть фрагмент адамантана, например, адапален (Адолен, Велфарм) – ретиноид третьего поколения при заболеваниях кожи [53, 54], аминоадамантаны как противовирусные средства [55-57], мемантин в качестве NMDA-антагониста в терапии болезни Альцгеймера [58], тромантадин при вирусе герпеса [43], опаганиб (ABC294640) – запатентованный экспериментальный препарат, селективный ингибитор малой молекулы сфингозинкиназы-2 (SPHK2) с противовоспалительной, противовирусной и противораковой активностью [59] (рисунок 3). Существует несколько подходов к решению проблемы синтеза таких соединений [60-65], но ни один из них не предполагает использования солей пиридиния, сульфония или фосфония. В связи с необходимостью синтеза веществ карбоциклической структуры, содержащих фрагмент адамантана с потенциальной биологической активностью, реакции солей пиридиния могут служить мощным инструментом для достижения этой цели. Известно, что соли пиридиния являются источниками важнейших интермедиатов – илидов, которые уже показали свою эффективность в синтетической органической химии. В настоящее время практически отсутствуют исследования химических свойств фосфор-, серо- и азотсодержащих солей аллильного типа, содержащих фрагмент адамантана в своей структуре. Химия таких соединений изучена фрагментарно.

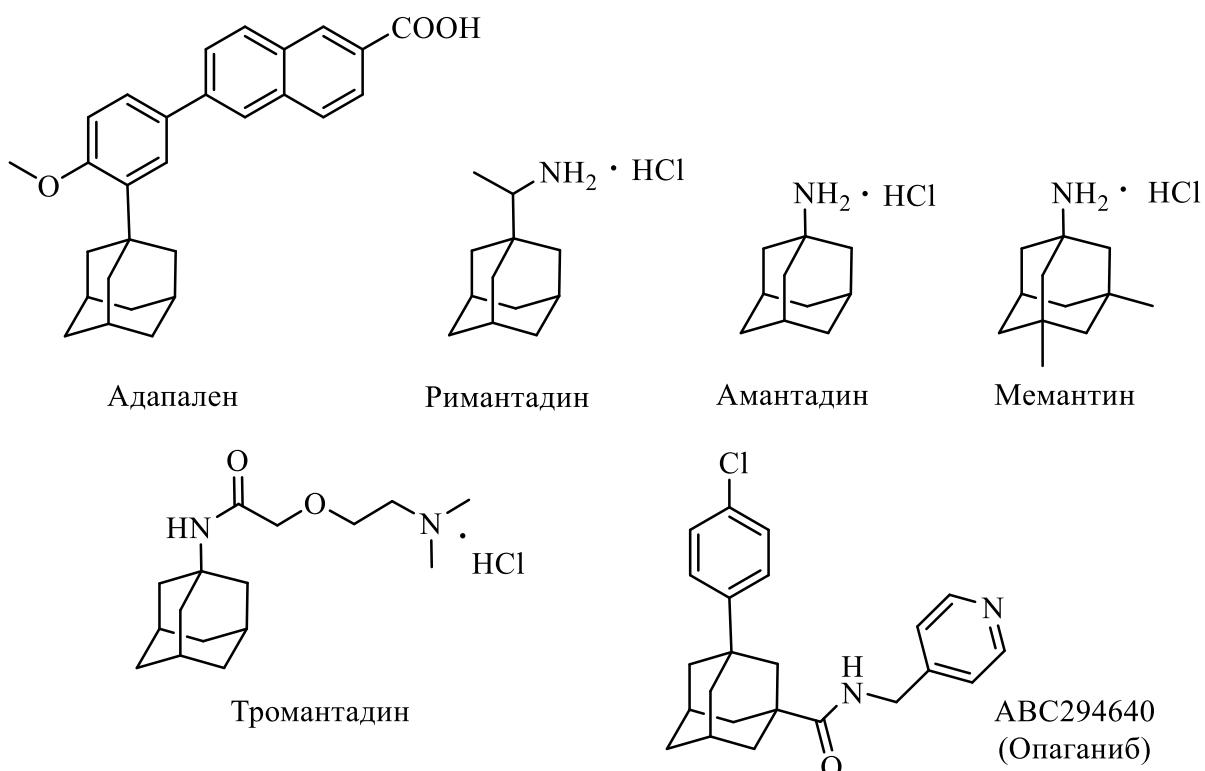


Рисунок 3.

Говоря о строении аллильных илидов, которые генерируются из аллильных солей пиридиния, важно отметить, что эти частицы относятся к полуустабилизованным резонансом интермедиатам. Рассматривая граничные структуры илидов, можно ожидать в ходе реакции превращения трех типов: затрагивающих только аллильную систему (**I**, **II**) или фрагмент пиридиния (**III**) с возможностью его деароматизации (рисунок 4). При этом введение второго кватернизированного фрагмента пиридиния в исходную аллильную соль может существенным образом изменить направление протекания реакции.

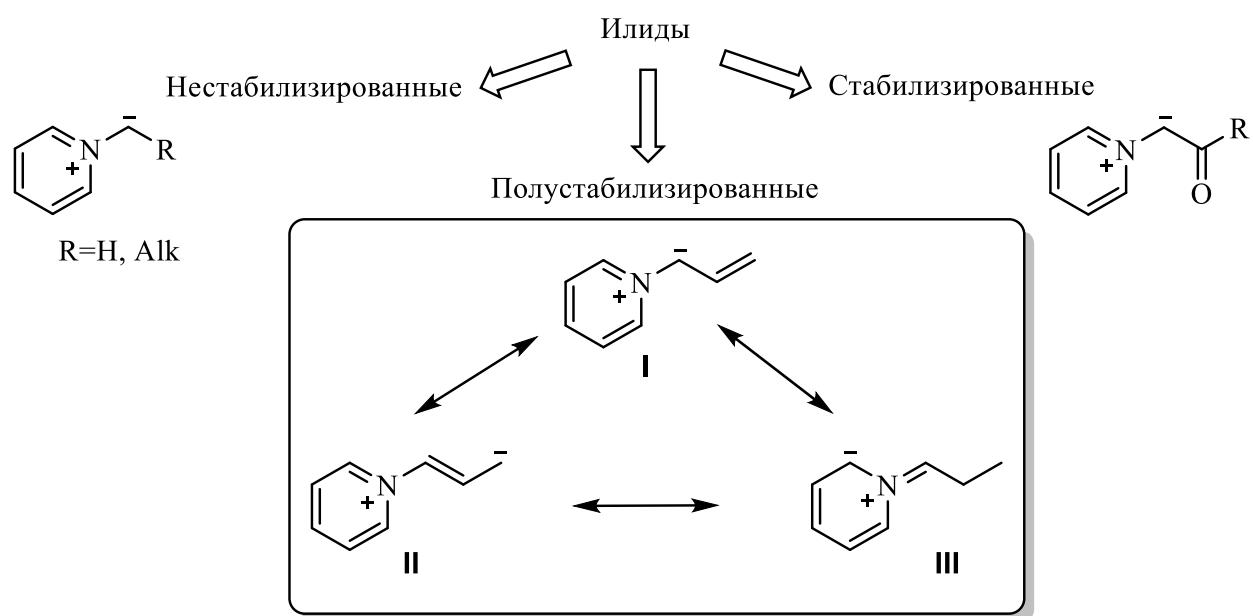


Рисунок 4.

В литературе практически отсутствуют данные о химических трансформациях *бис*-аллильных солей фосфония и сульфония. А в случае *бис*-аллильных солей пиридиния данные отсутствуют вовсе, что говорит об актуальности и необходимости исследования химических превращений непредельных солей подобной структуры.

Цель и задачи научного исследования.

Цель работы – новые подходы к синтезу карбо- и гетероциклических соединений на основе превращений аллильных и диенильных солей, содержащих один или два фрагмента кватернизированного пиридина.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез коллекции стартовых субстратов;
- исследование трансформаций полученных солей пиридина в основных средах;
- исследование трансформаций полученных солей пиридина в условиях окисления и восстановления;
- исследование возможности построения карбо- и гетероциклических структур на основе периодических реакций солей диенового строения;

- первичная оценка биологической активности полученных соединений.

Научная новизна. Показано, что при обработке триэтиламином бут-2-енильных солей, содержащих один или два фрагмента пиридиния, образуются *N*-бутадиенилпиридиневые соли. Разработан диастереоселективный метод получения дизамещенных пиридилциклопропанов из кватернизованных 2-стирилпиридинов. Предложено использование диенильных солей в новой модификации реакции Дильса-Альдера, позволяющей формировать дополнительную двойную связь в первичном аддукте. Это превращение реализовано *in situ* непосредственно из аллильных солей пиридиния. Обнаружена новая реакция между солью пиридиния диенового строения и тетрацианоэтиленом, приводящая к 4-(адамантан-1-ил)-2-(дицианометилен)цикlopент-3-ен-1,1-дикарбонитрилу. Представлен новый метод получения 3-(адамантан-1-ил)тиофена по реакции соли пиридиния диенового строения с сульфиниланилинами. Разработан новый подход к синтезу солей хинолизина из бромзамещенных диеновых солей пиридиния. Показано, что строение аллильной соли 3-гидроксипиридиния определяет направлениеperiциклических реакций, в которых можно получать три типа продуктов.

Практическая значимость. Разработаны новые подходы к синтезу карбо- и гетероциклических структур с фрагментом адамантана путем введения солей диенового строения в periциклические реакции. Некоторые из полученных соединений проявили умеренную активность против вируса гриппа А (H1N1), вируса осповакцины, а также противоопухолевую активность.

Личный вклад автора. Автором работы проведен поиск и анализ литературных данных по теме исследования, выполнены экспериментальные исследования, осуществлена интерпретация спектральных и физических характеристик полученных соединений, выполнена часть квантово-

химических расчетов. Автор принимал активное участие в подготовке публикаций по теме диссертации.

На защиту выносятся следующие положения:

- методы получения адамантилсодержащих моно- и бис-солей пиридиния;
- особенности превращений полученных солей в основных средах;
- особенности окисления и восстановления некоторых солей пиридиния;
- возможность построения карбо- и гетероциклических структур на основе перициклических реакций солей диенового строения;
- новый метод получения адамантилсодержащих хинолизиниевых солей;
- зависимость реакционной способности от строения исходной аллильной соли 3-гидроксиридиния в перициклических реакциях;
- биологическая активность некоторых полученных соединений

Достоверность полученных данных обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных методов анализа для установления структуры и чистоты полученных соединений: ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , включая двумерные корреляционные гетеро- и гомоядерные эксперименты, хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения.

Методология и методы диссертационного исследования. В данной работе применялись общепринятые методы органического синтеза, а также современные инструментальные методы установления строения синтезированных соединений. Квантовохимические расчеты выполнены на вычислительном кластере СамГТУ с использованием программы GAUSSIAN g09c (методом DFT в базисе 6-311G++(d,p)).

Объекты исследования: дибромид [(2Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил]дипиридиния, бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-

ил)пиридиния, бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)пиридиния-1, бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-пиридин-1-ия, бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-стирил)пиридиния, бромид 1-[(E)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил]пиридиния, бромид 1-((1E,3E)-2-(адамантан-1-ил)-4-бромбута-1,3-диен-1-ил)пиридиния-1.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых в Web of Science и Scopus; а также в 5 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций: MOSM 2022 «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2022); VII Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2023); Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2024); II Международная научная студенческая конференция, посвященная 220-летию КФУ «Актуальные вопросы химии 21 Века» (Казань, 2024), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2025» (Владикавказ, 2025).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 246 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц, 22 рисунка, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, включающего 229 наименований.

Диссертация выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (№ FSSE-2026-0003) и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00661).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время не утихает интерес к химическим трансформациям солей сульфония/сульфоксония, аммония/пиридиния и фосфония, способных давать илиды. С помощью них становятся доступными функционализированные производные, получить которые не удается стандартными методами. В связи с этим изучение свойств таких солей остается актуальной задачей.

Данный литературный обзор посвящен химическим превращениям илидов в следующем порядке: *моно*-солей винил-, бутадиенил- и аллилсульфония, фосфония и пиридиния. Также представлены единичные примеры свойств *бис*-производных солей сульфония и фосфония. Продемонстрированы реакции, затрагивающие винильный, бутадиенильный аллильный и бензильный фрагменты. Наиболее полно раскрыты химические трансформации сульфониевых и сульфоксониевых илидов, ввиду их распространенности и изученности.

Для четвертичных производных пиридина не показаны превращения, приводящие к трансформации гетероциклического кольца. Также практически не упоминаются реакции типа Виттига для солей фосфония.

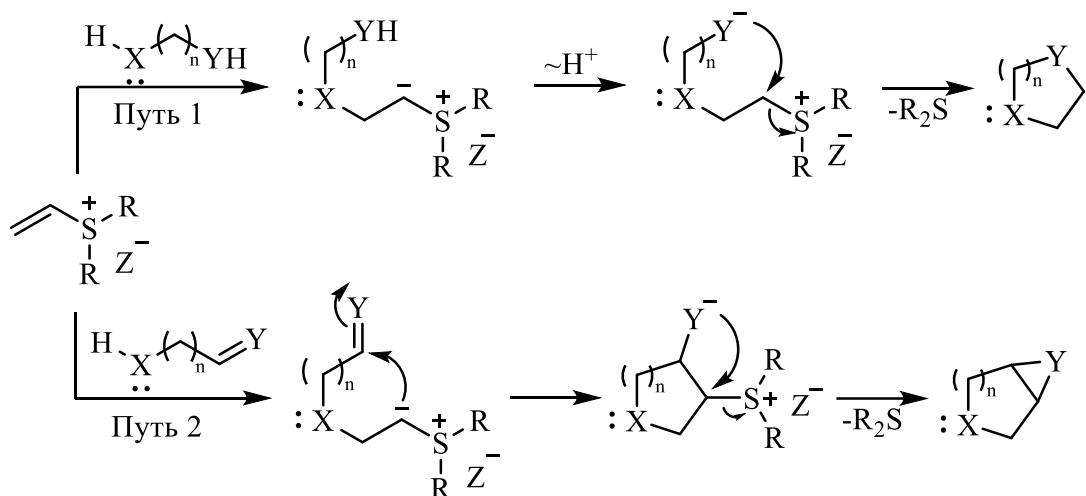
При описании свойств солей винилсульфония и сульфоксония использовался обзор 2018 года [66], материал которого в настоящем литературном обзоре частично излагается и дополняется более современными примерами.

1.1. Химические трансформации винил- и бутадиенилсульфониевых солей

Соли винилсульфония очень активны в реакциях сопряженного присоединения различных нуклеофилов, в результате чего образуются промежуточные продукты – илиды. Далее существуют два возможных пути, по которым может реагировать вновь образованный сульфониевый илид. В

в первом случае илид претерпевает внутримолекулярную миграцию протона от кислотного центра с образованием нового нуклеофила, в результате атаки которого на метиленовый атом углерода, связанный с положительно заряженной серой, образуется цикл с одновременным элиминированием диалкилсульфида. Второй путь близок к реакциям типа Джонсона-Кори-Чайковского, где илидный интермедиат подвергается внутримолекулярному 1,2- или 1,4-нуклеофильному присоединению к ненасыщенному атому углерода. Образующийся цвиттер-ион подвергается замыканию кольца с отщеплением сульфида (схема 1.1.1.).

Схема 1.1.1.



1.1.1. Синтез трехчленных циклов

Одними из самых изученных превращений солей винилсульфония являются реакции, в результате которых получаются трехчленные циклы, в частности циклопропаны, оксираны и азиридины (рисунок 5).

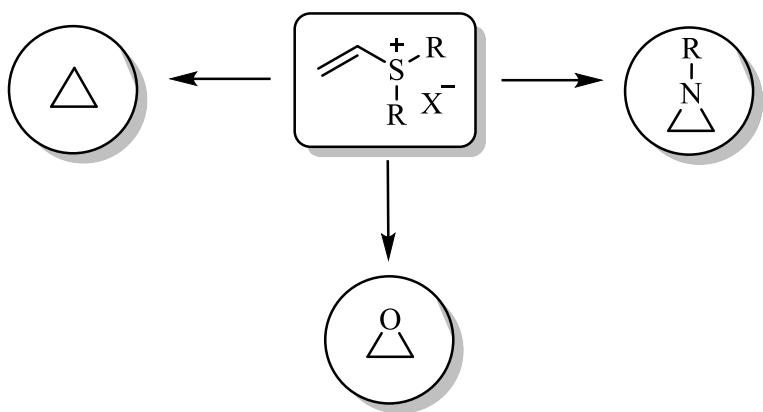
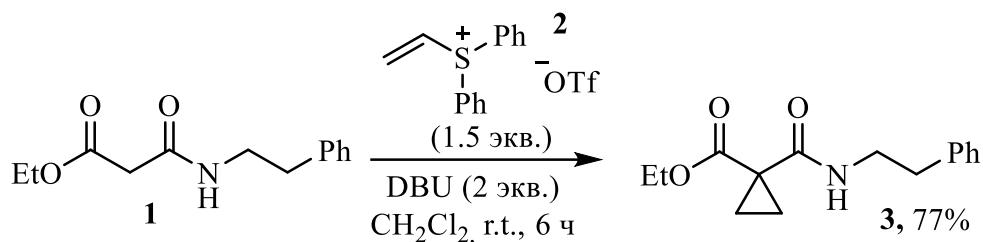


Рисунок 5.

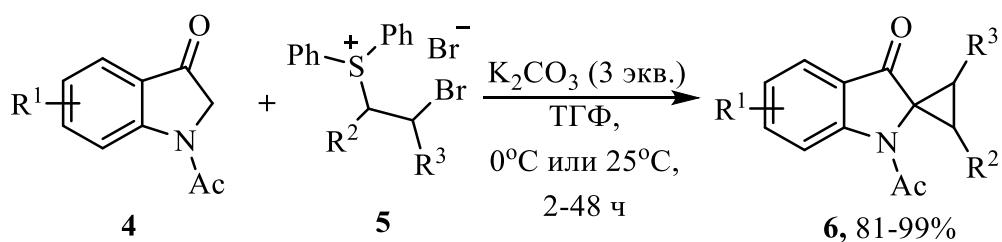
Соединения с активированной метиленовой группой реагируют с винилсульфониевыми солями в присутствии основания с образованием циклопропанов. Кси и коллеги сообщили о синтезе гем-дизамещенных циклопропанов **3** по реакции *N*-замещенных амидов **1** с трифлатом дифенилванилсульфона (2) в присутствии DBU в мягких условиях с хорошими выходами (схема 1.1.1.1.) [67].

Схема 1.1.1.1.



Разработан простой способ синтеза спироциклических индолин-3-онов **6** путем взаимодействия индолин-3-онов **4** и солей винилсульфона, генерируемых *in situ* под действием поташа из соответствующих бромсульфониевых прекурсоров **5**, в мягких условиях реакции [68] (схема 1.1.1.2.).

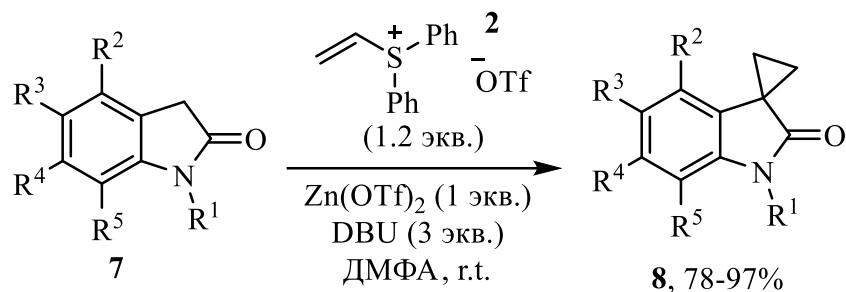
Схема 1.1.1.2.



$\text{R}^1 = \text{H, Me, } t\text{-Bu, Ph, Hal}; \text{R}^2 = \text{Ar, Alk}; \text{R}^3 = \text{Alk.}$

Аналогично подвергаются циклопропанированию как *N*-незамещенные, так и замещенные индолин-2-оны **7** путем взаимодействия с трифлатом дифенилвинилсульфония (**2**) в присутствии кислоты Льюиса – трифлата цинка и основания. Реакция протекала при комнатной температуре в среде ДМФА с высокими выходами. При этом исходный оксиндол может содержать широкий спектр функциональных групп, что делает метод универсальным [69] (схема 1.1.1.3.).

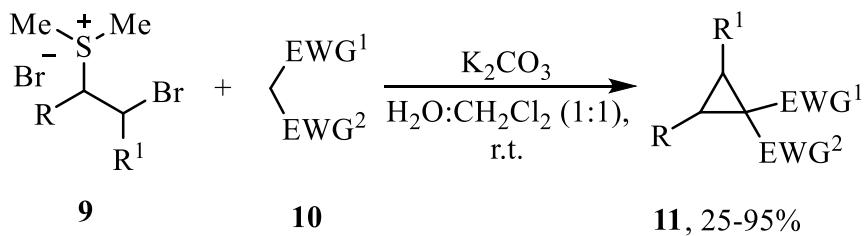
Схема 1.1.1.3.



$\text{R}^1=\text{H}, \text{Me}, \text{Bn}; \text{R}^2-\text{R}^5=\text{H}, \text{OMe}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{B(OH)}_2, \text{COOH}, \text{COOMe}, \text{NO}_2, \text{Hal}, \text{CN}.$

Описан метод синтеза активированных циклопропанов **11** путем взаимодействия замещенных солей винилсульфония, генерируемых *in situ* из соответствующих бромидов **9** под действием поташа, с активными метиленовыми компонентами **10**. Преимуществами данного метода являются мягкие условия проведения реакции, высокие диастереоселективность и выходы целевых продуктов [70] (схема 1.1.1.4.).

Схема 1.1.1.4.

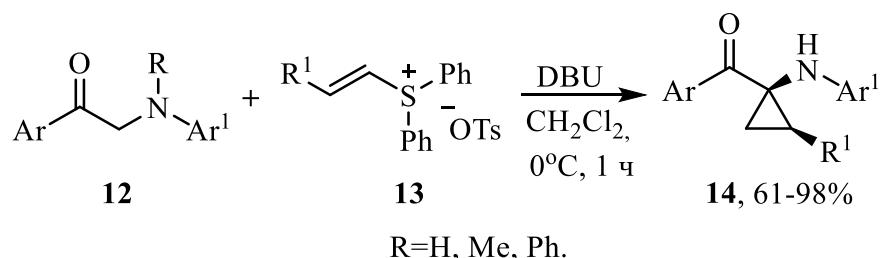


$\text{R}=\text{H}, \text{Ar}; \text{EWG}=\text{COOMe}, \text{COOEt}, \text{CN}, \text{CONH}_2, \text{NO}_2, \text{COMe}.$

Показан эффективный способ получения циклопропановых аминокетонов **14** с высокими выходами по тандемной реакции аминоарилкетонов **12** с солью **13** с использованием DBU в качестве основания в CH_2Cl_2 . В присутствии других оснований продукт обнаруживался в следовых

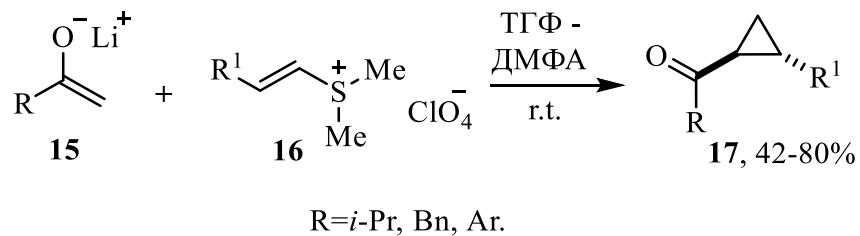
количествоах или не наблюдался. При наличии как электроноакцепторных, так электронодонорных заместителей в бензольном кольце побочные процессы не протекали. Кроме того, исходные третичные амины также легко давали желаемые продукты [71] (схема 1.1.1.5.).

Схема 1.1.1.5.



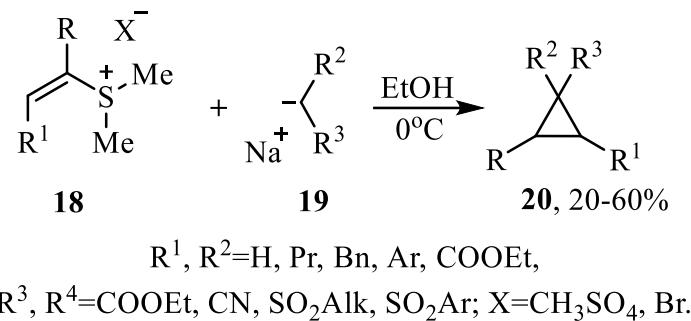
Возможно получение циклопропанов **17** в нейтральной среде без вспомогательного основания. Для этого в качестве нуклеофилов используются еноляты лития **15** в реакции с винилсульфониевыми солями **16** в среде смеси ТГФ-ДМФА при комнатной температуре. Показано, что в результате взаимодействия образуются *транс*-замещенные циклопропаны с выходами 42-80% [72] (схема 1.1.1.6.).

Схема 1.1.1.6.



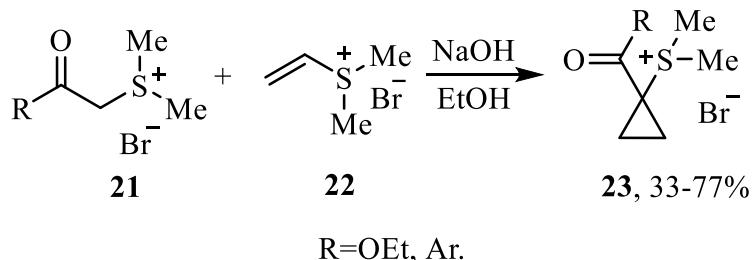
Помимо енолятов, в качестве нуклеофилов можно применять натриевые соли СН-кислот **19** в среде этанола при 0°C (схема 1.1.1.7.). При этом происходит элиминирование диметилсульфида с получением полизамещенных циклопропанов **20** [73, 74].

Схема 1.1.1.7.



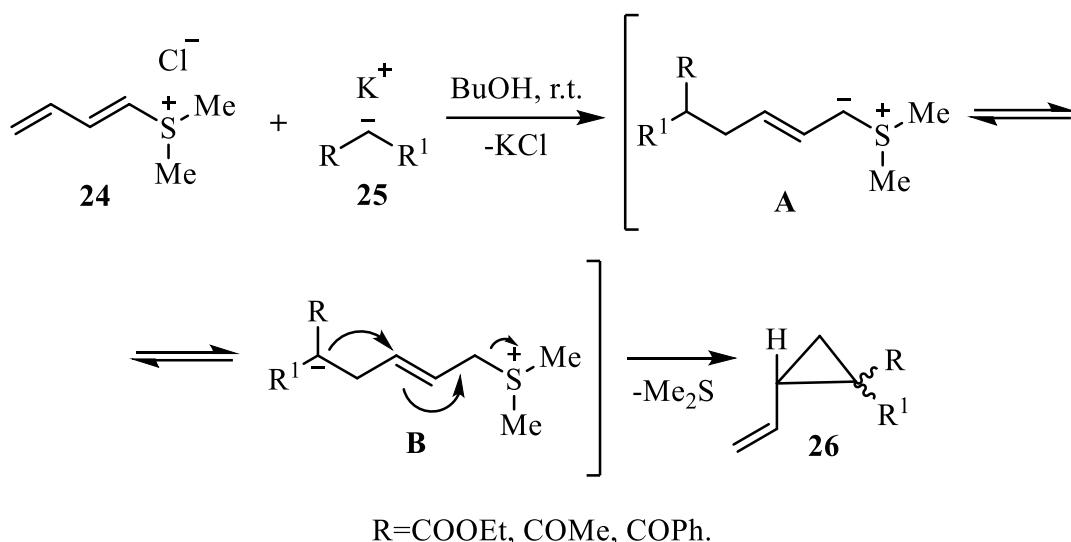
Доступный метод получения циклопропилсульфониевых солей **23** заключается во взаимодействии илида сульфония с бромидом диметилвинилсульфония (**22**) в среде абсолютного этанола в присутствии щелочи [75] (схема 1.1.1.8.).

Схема 1.1.1.8.



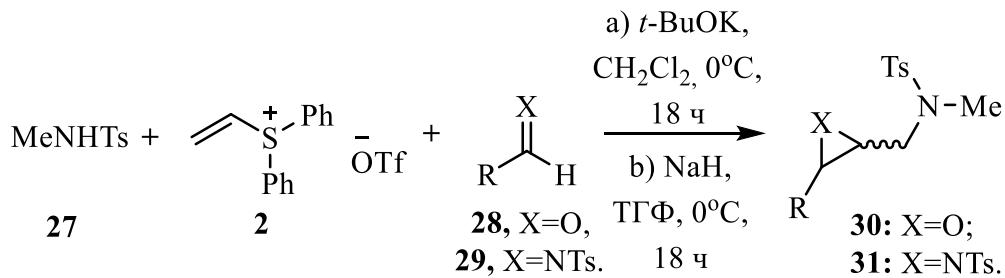
Помимо солей винилсульфония, в реакцию циклопропанирования также вступают бутадиенильные производные **24**. На первом этапе происходит присоединение по Михаэлю карбаниона к сопряженной системе фрагмента бутадиена с образованием стабилизированного аллильного илида, который подвергается внутримолекулярной циклизации [76] (схема 1.1.1.9.).

Схема 1.1.1.9.



Помимо карбоциклических соединений такие, как оксираны **30** и азидины **31**. Они образуются в результате трехкомпонентных реакций винилсульфониевой соли **2** с альдегидами **28** или иминами **29** соответственно в присутствии сильных оснований в среде хлористого метилена или ТГФ при охлаждении до 0°C [77] (схема 1.1.1.10.).

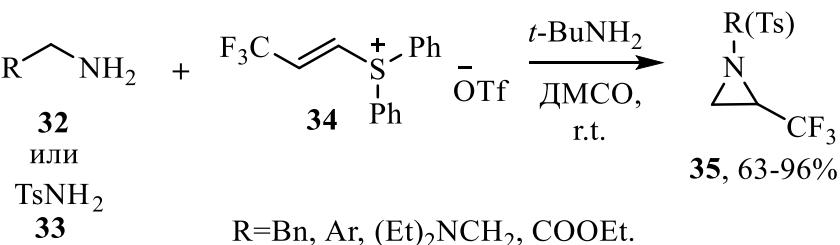
Схема 1.1.1.10.



Впервые описан метод синтеза (*R*-трифторметил)азидинов **35** с использованием сульфониевой соли **34** и аминов **32** и **33** в присутствии *t*-BuNH₂ в среде ДМСО при комнатной температуре (схема 1.1.1.11.). Как ароматические, так и алифатические первичные амины легко реагировали с солью, давая соответствующий азидин с хорошими выходами. Примечательно, что натриевая соль менее активного *n*-толуолсульфонамида также вступала в эту реакцию, давая *N*-тозил-(*R*-трифторметил)азидин с

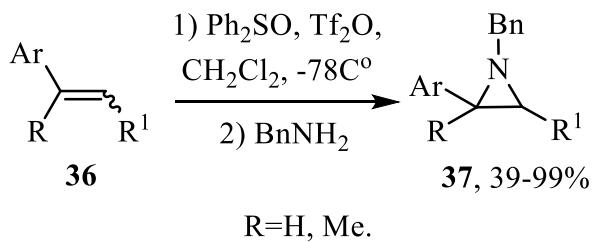
отличным выходом. При проведении азиридинирования оптически активного первичного амина (*S*)-1-фенэтиламина была получена смесь диастереомеров в соотношении 54:46 с общим выходом 82% [78].

Схема 1.1.1.11.



Аналогично получен ряд 2-арилазиридинов **37** из 2-арилэтенил(дифенил)сульфониевых солей. Помимо этого, данный процесс был изучен в режиме *one-pot* из соответствующих стиролов **36** и бензиламина без выделения промежуточного продукта — соли 2-арилэтенил(дифенил)сульфония, которая образуется *in situ* (схема 1.1.1.12.). В ходе исследования обнаружено, что метод *one-pot* более эффективен, чем поэтапный, когда соли недостаточно стабильны для выделения. Также показано, что стереохимия азиридинов не зависит от конфигурации исходных олефинов [79].

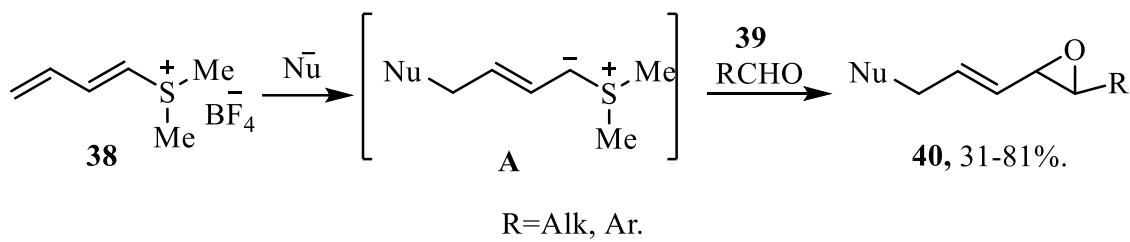
Схема 1.1.1.12.



В 1998 году впервые исследована трехкомпонентная *one-pot* последовательность превращений, которая открывает доступ к разнообразным винилэпоксидам **40**. Электрофильная бутадиенилсульфониевая соль **38** подвергается 1,4-присоединению мягкого стабилизированного нуклеофила с последующим захватом промежуточного илида альдегидом **39**, в результате которого образуется целевой продукт. Выходы в данной реакции варьируются в диапазоне 31-81% (схема 1.1.1.13.). В результате исследования было

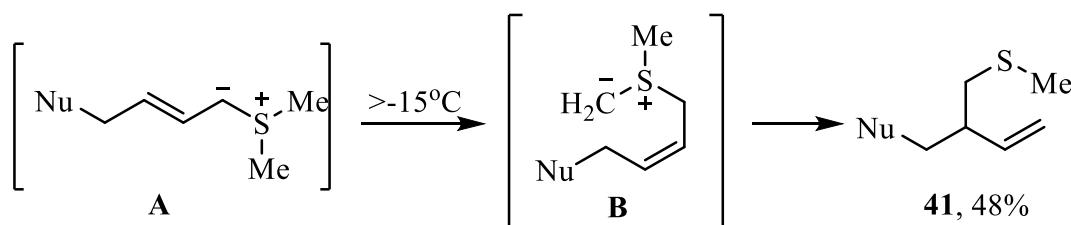
обнаружено, что оптимальными условиями являются пониженные температуры (-20°C), а наиболее подходящим растворителем является хлористый метилен [80].

Схема 1.1.1.13.



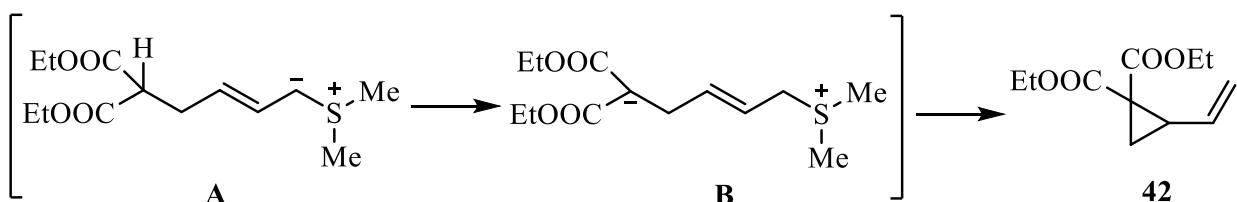
Важно отметить, что при нагреве реакционной смеси на первом этапе до -15°C до добавления альдегида, промежуточный сульфониевый илид подвергается быстрой миграции протона с последующей [2,3]-сигматропной перегруппировкой с образованием сульфида **41** [80] (схема 1.1.1.14.).

Схема 1.1.1.14.



С незамещенным малонатом, содержащим второй подвижный водород, осуществляется внутримолекулярная миграция протона с последующей потерей Me_2S , что приводит к циклопропану **42** в качестве основного продукта [80] (схема 1.1.1.15.).

Схема 1.1.1.15.



Из приведенных примеров видно, что винилсульфониевые соли давно себя зарекомендовали в качестве универсальных билдинг-блоков в синтезе трехчленных как карбо-, так и гетероциклов. Данные методы отличает отсутствие значительного количества побочных реакций, большая

толерантность к заместителям в цепи, легкость реализации ввиду доступности реагентов, а также простота выделения целевых соединений.

1.1.2. Синтез четырехчленных циклов

Наибольшее распространение получили методы синтеза трехчленных циклов из солей винилсульфония и сульфоксония. Однако было обнаружено, что такие соли можно использовать и в синтезе четырехчленных гетероциклов (рисунок 6).

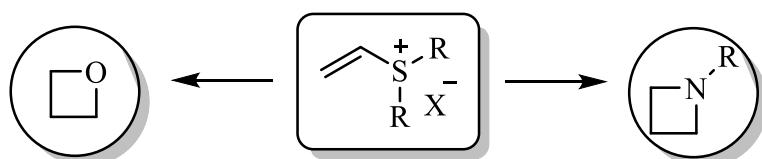
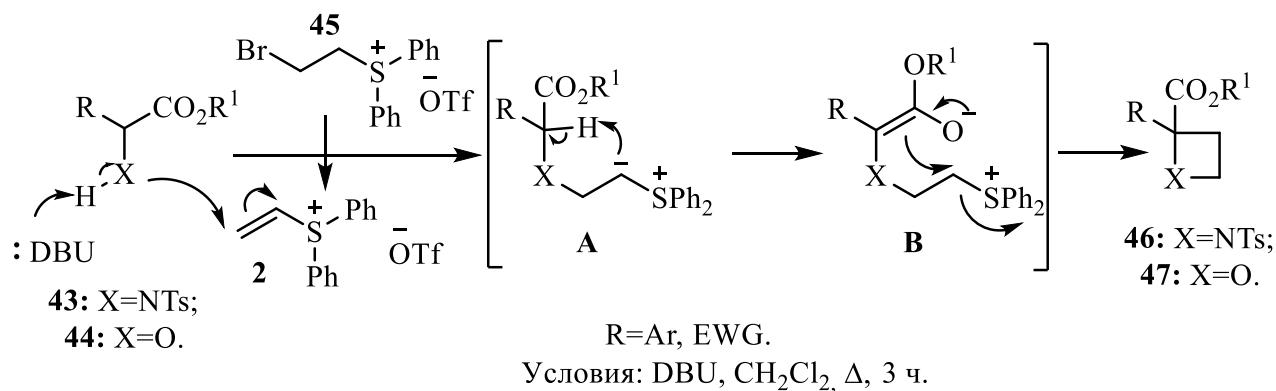


Рисунок 6.

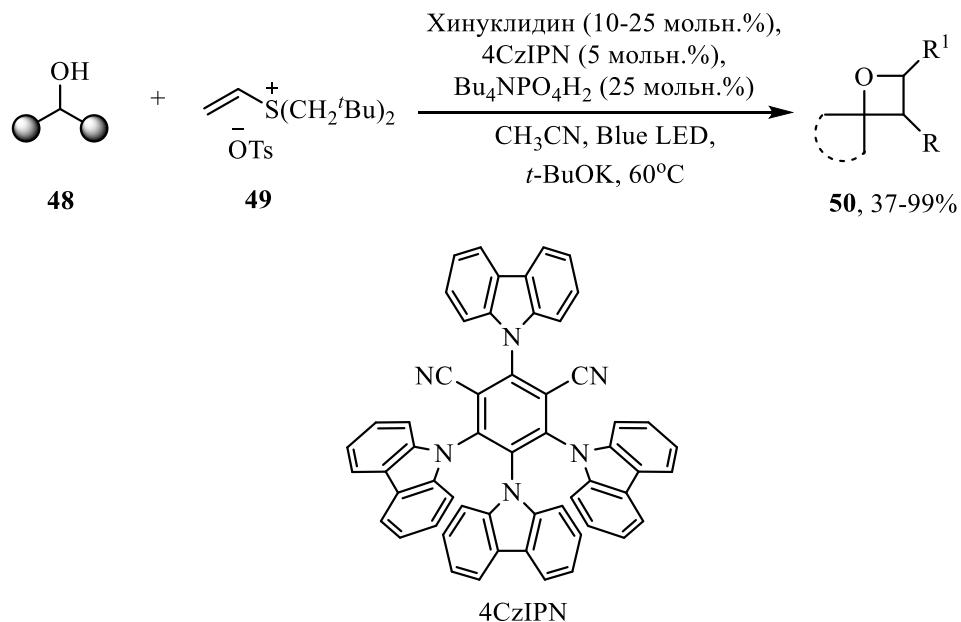
В 2012 году коллектив ученых сообщил об эффективном синтезе нескольких 2,2-дизамещенных азетидинов **46** и оксетанов **47** путем реакции полученной *in situ* соли винилсульфония из коммерчески доступного трифлата (2-бромэтил)дифенилсульфония (**45**) с производными арилглицина **43** и гидроксималонатами **44** соответственно в присутствии основания (схема 1.1.2.1.). Метод был легко распространен на арильные субстраты с как электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями. Пространственно объемные или гетероароматические заместители также давали хорошие выходы [81].

Схема 1.1.2.1.



В статье [82] описана универсальная и практическая методология прямого превращения стерически затрудненных sp^3 -спиртов **48** в оксетаны **50** путем их взаимодействия с трифлатом **49** в присутствии *t*-BuOK в условиях фотоокисления (схема 1.1.2.2.).

Схема 1.1.2.2.



Представленное направление является малоизученным, но постепенно развивающимся. И соли винилсульфония уже показывают свою эффективность в синтезе азетидинов и оксетанов.

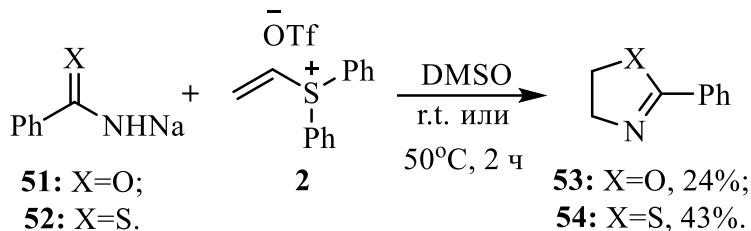
1.1.3. Синтез пятичлененных циклов

Ранее оставались неизвестными методы синтеза пятичлененных гетероциклов с использованием солей винилсульфония, однако в последнее время данное направление активно развивается. Первые упоминания о таких превращениях датируются 2004 годом.

Группа Мукаямы сообщила о синтезе оксазолов **53** и тиазолов **54** с умеренными выходами, подвергнув натриевые соли бензамида **51** и тиоамида **52** реакции с трифлатом дифенилвинилсульфония (**2**) в мягких условиях (схема 1.1.3.1.). Удалось значительно повысить выход до 65%, заменив соль **2**

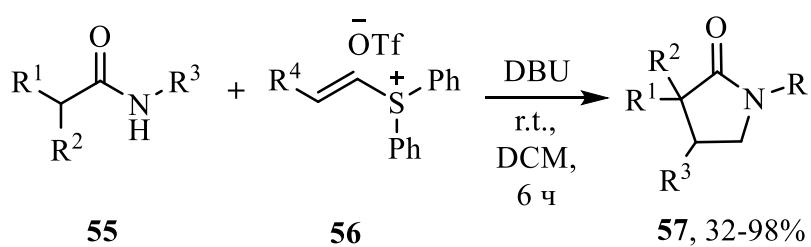
ее предшественником – трифлатом (2-бромоэтил)дифенилсульфония (**45**) в присутствии катализитического количества йодида калия [83].

Схема 1.1.3.1.



Сообщается о новом и эффективном синтезе пирролидин-2-онов путем тандемной реакции винилсульфониевой соли **2** с амидами **55** в очень мягких условиях с выходами от умеренных до высоких (схема 1.1.3.2.). Реакция демонстрирует широкую толерантность к различным заместителям, ацильным и сульфонильным группам. Для повышения селективности и эффективности реакции была проведена оптимизация условий реакции, по результатам которой выбран DBU в качестве основания. Контрольный эксперимент показал, что реакция не может идти в отсутствие основания. Также было показано, что N-замещение оказывает значительное влияние на соотношение продуктов, возможно, из-за того, что оно влияет на N-H кислотность амидов [84].

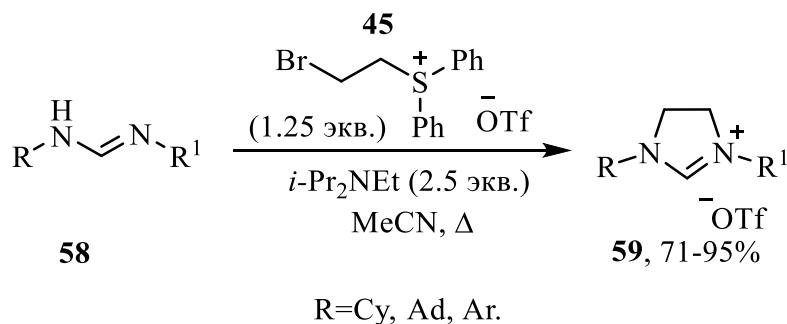
Схема 1.1.3.2.



$\text{R}^1, \text{R}^2=\text{H, Et, COOEt}; \text{R}^3=\text{CH}_2\text{Bn, COPh, SO}_2\text{Ph, CN}; \text{R}^3=\text{H, Ar}.$

Исследована реакция винилсульфониевой соли, полученной *in situ* в присутствии органического основания из ее предшественника – (2-бромэтил)дифенилсульфония трифлата (**45**), с формамидинами **58** для синтеза различных имидазолиниевых солей **59** [85] (схема 1.1.3.3.).

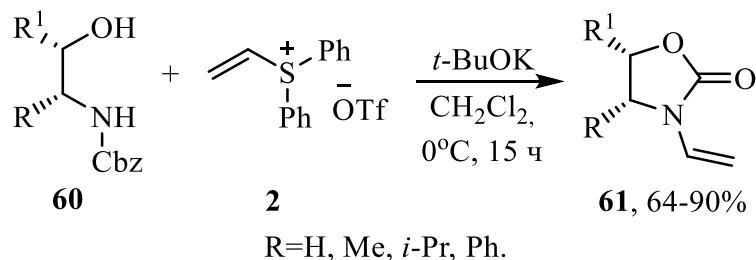
Схема 1.1.3.3.



Метод применим для синтеза симметричных и несимметричных солей имидазолиния с ароматическими или алифатическими заместителями. В ходе оптимизации были подобраны оптимальные условия проведения реакции, использование основания Хюнига в среде ацетонитрила дало высокий выход имидазолиниевой соли всего за 2.5 ч при комнатной температуре. Отмечается, что образование винилсульфониевой соли в реакции подтверждается следующими наблюдениями: прямое использование винилсульфониевой соли дало аналогичные выходы продукта; использование 2-бромэтилтрифлата дало гораздо более низкие выходы в оптимизированных условиях [85].

Исследовано влияние природы *N*-защитной группы на 1,2-аминоспирты **60** в реакциях аннелирования с трифлатом дифенилвинилсульфония (**2**). Сообщается, что при наличии тозильной группы образуется морфолин с высоким выходом, однако использование *N*-Cbz в присутствии *t*-BuOK приводит к *N*-винилоксазолидинонам **61** [86] (схема 1.1.3.4.).

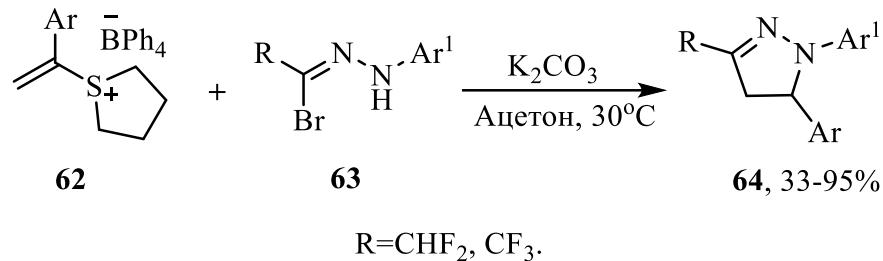
Схема 1.1.3.4.



Показан простой и эффективный метод получения производных пиразола **64** в мягких условиях с широким спектром субстратов, хорошим выходом продуктов и высокой региоселективностью на основе [3+2]-

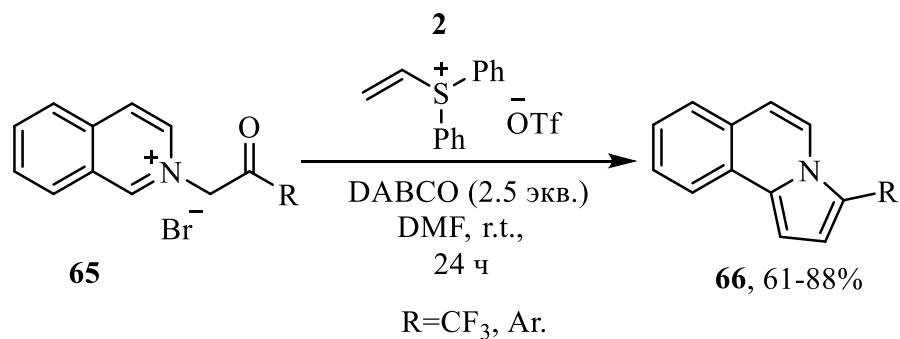
циклоприсоединения между иминами, полученными *in situ* из гидразоноилгалогенидов **63** и солей винилсульфония **62** [87] (схема 1.1.3.5.).

Схема 1.1.3.5.



Описан прямой и эффективный синтез пирроло[2,1-*a*]изохинолинов **66** по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения стабилизованных изохинолиниевых илидов к винилсульфониевой соли **2** в мягких условиях с умеренными или хорошими выходами (схема 1.1.3.6.). В ходе оптимизации процесса в качестве основания был выбран DABCO в среде ДМФА. В реакцию может быть вовлечен широкий круг солей изохинолиния **65**. [88].

Схема 1.1.3.6.



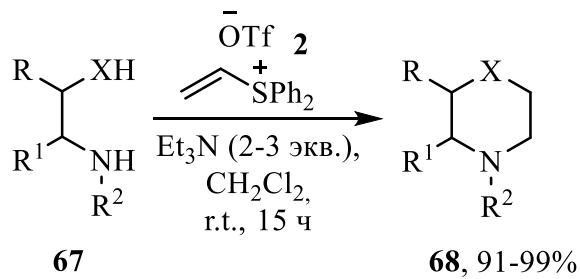
Благодаря данным методам становится доступным большое разнообразие пятичлененных гетероциклов, синтез и функционализация которых остается актуальной задачей, поскольку они часто проявляют различные виды биологической активности.

1.1.4. Синтез шестичленных циклов

В 2008 году впервые сообщается о [4+2]-аннелировании гетероатомзамещенных аминосоединений **67** и трифлата **2** (схема 1.1.4.1.). Используя этот метод, из ряда *N*-сульфанилзащищенных аминоспиртов,

аминоацилов, дисульфаниламидов с различными степенями замещения и стереохимией были получены соответствующие морфолины, тиоморфолины, пиперазины **68** с высоким выходом. Данный способ примечателен мягкими условиями проведения реакции: в частности, процесс протекает в среде хлористого метилена при комнатной температуре в присутствии триэтиламина. Соли винилсульфония были выбраны по причине большей стабильности промежуточного илида по сравнению с четвертичными солями аммония [89]. Субстраты с потенциально эпимеризуемыми стереогенными центрами не подвергались рацемизации, предположительно из-за мягких условий реакции [90]. Также данный метод может быть осуществлен в режиме *one-pot* при использовании трифлата дифенилвинилсульфония (**45**) в качестве стартового субстрата [91].

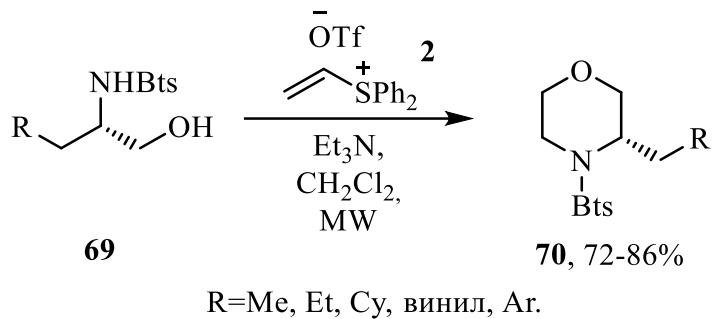
Схема 1.1.4.1.



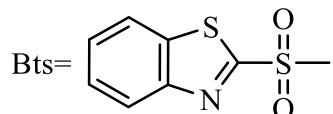
R, R¹=H, Me, *i*-Pr, Ph, COOMe; R²=Ts, Ns; X=O, S, NH, NTs.

Позднее эта методика была усовершенствована в ходе исследования аннелирования энантиомерно чистых 1,2-аминоспиртов **69**, защищенных 2-бензотиазолсульфонильной группой, и трифлата **2** в присутствии триэтиламина для получения Bts-защищенных морфолинов **70**. Модификация предыдущих способов [90, 91] обусловлена низкой конверсией для данных субстратов. Для достижения полной конверсии потребовалось микроволновое облучение, которое значительно сократило время реакции. Впоследствии Bts-защищенные морфолины были выделены с выходом 72-86 %. Отмечается, что в ходе реакции образуется только один энантиомер [92] (схема 1.1.4.2.).

Схема 1.1.4.2.

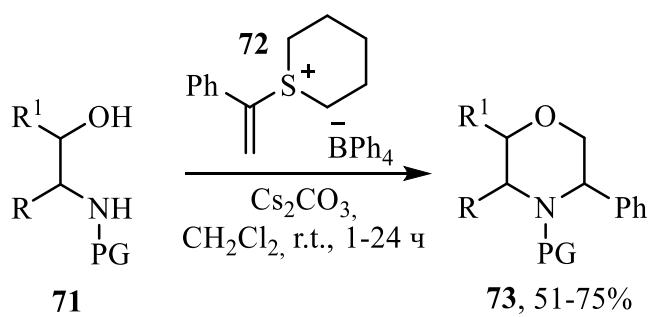


R=Me, Et, Cy, винил, Ar.



Практически во всех перечисленных выше методах морфолины получены в рацемическом виде, однако существуют исследования, где рассматривалась стереоспецифичность реакции. Так сообщается о синтезе более сложных С-замещенных морфолинов **73** с высокими выходами путем реакции 1,2-аминоспиртов **71**, с α -фенилвинилсульфониевой солью **72** (схема 1.1.4.3.). В ходе работы была достигнута высокая регио- и диастереоселективность, что обусловлено выбором подходящих основания и растворителя, в частности Cs_2CO_3 и CH_2Cl_2 . В ходе исследования обнаружено, что наибольшая региоселективность достигается в случае Ts – защищенного аминоспирта [93].

Схема 1.1.4.3.

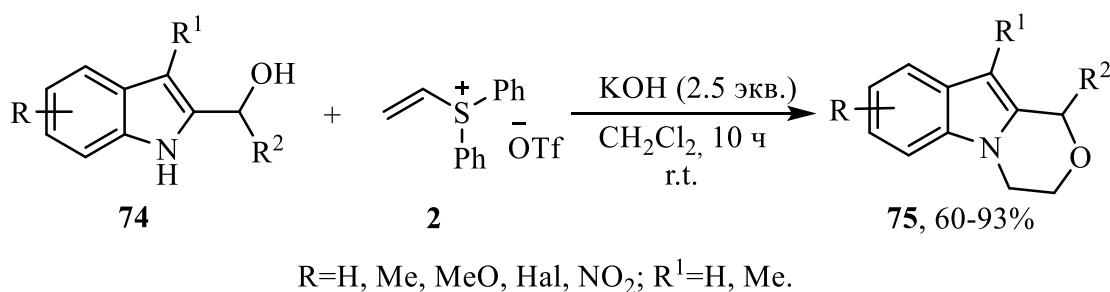


R=H, Me, *i*-Pr, Bn, Ph, Het, TBDMSO, COOt-Bu; PG=Ts, Ns.

Ранее традиционный метод получения оксазин[4,3-*a*]индолов 75 требовал нескольких синтетических стадий с низкими выходами. В связи с этим был разработан эффективный и одностадийный синтез таких гетероциклов с помощью каскадной реакции присоединения-аннелирования

(1*H*-индол-2-ил)метанолов **74** и соли **2** (схема 1.1.4.4.). В ходе исследования обнаружено, что процесс не протекает без использования основания. После дополнительной оптимизации условий показано, что наибольший выход наблюдался при использовании гидроксида калия в среде хлористого метилена при комнатной температуре [94].

Схема 1.1.4.4.



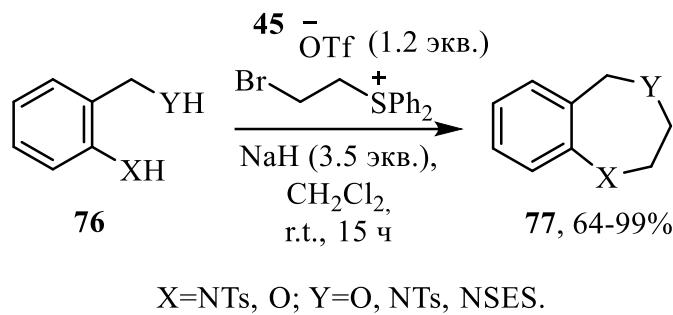
Анализ литературы показал, что часто соли винилсульфония помогают решить проблему диастереоселективности реакции. Показано, что практически во всех случаях наблюдаются высокая диастерео- и энантиоселективность без использования катализаторов, что делает данные методы перспективными для применения в органическом синтезе.

1.1.5. Синтез семичленных циклов

Винилсульфоневые соли оказались универсальными билдинг-блоками, позволяющие синтезировать широкий спектр циклических соединений. Помимо всех перечисленных выше структур, полученных на основе этих солей, стал возможным синтез семичленных циклов.

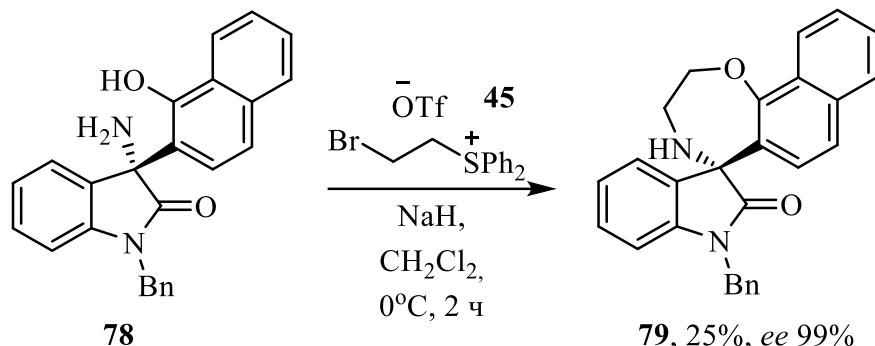
Так сообщается о циклизации 1,3-аминоспиртов и диаминов **76** с винилсульфоневой солью, полученной *in situ* из ее предшественника (2-бромэтил)дифенилсульфония трифлата (**45**) в присутствии гидрида натрия, с получением 1,4-оксазепинов и 1,4-диазепинов **77** с высокими выходами в мягких условиях [91] (схема 1.1.5.1.).

Схема 1.1.5.1.



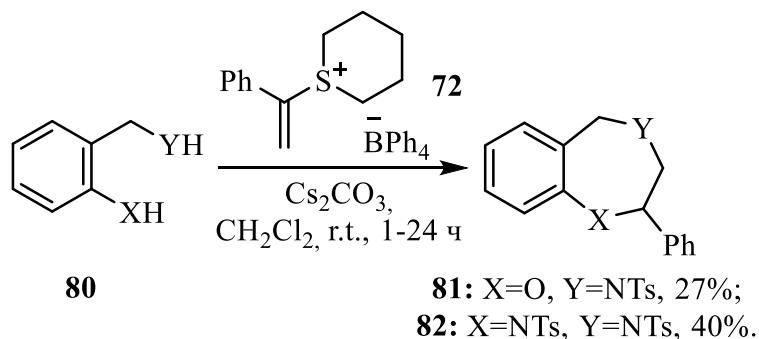
Данная реакция нашла применение в энантиоселективном синтезе производного нафтоксазепина **79** с помощью реакции между индолиноном **78** и дифенилвинилсульфониевой солью, генерируемой *in situ* под действием гидрида натрия в мягких условиях [95] (схема 1.1.5.2.).

Схема 1.1.5.2.



Эта же группа расширила рамки предыдущей реакции аннелирования, подвергнув *α*-фенилвинилсульфониевую соль **72** реакции с *o*-аминометилфенолами и *bis*-сульфонамидами **80**, в результате чего были получены соответствующие бензаннелированные 1,4-оксазепины **81** и 1,4-диазепины **82** с умеренными выходами [93] (схема 1.1.5.3.).

Схема 1.1.5.3.

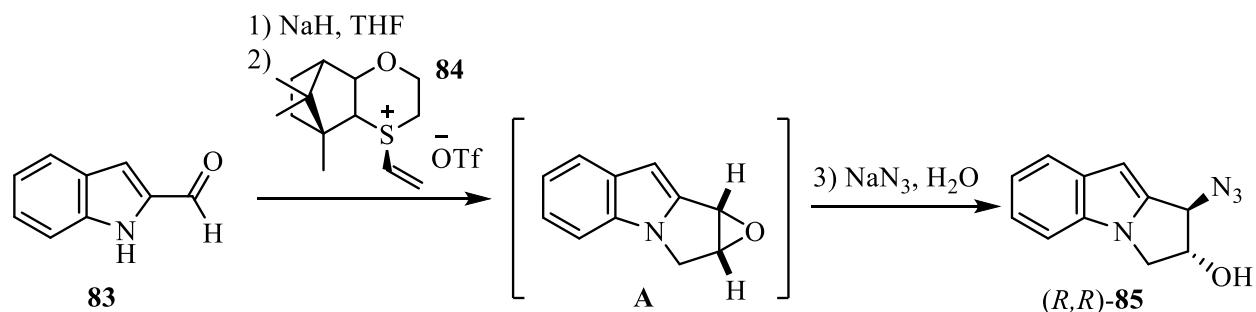


Описанное свойство винилсульфониевых солей является новым и малоизученным. Данное направление требует дальнейших исследований для расширения представлений о синтезе семичленных гетероциклов с помощью сульфониевых и сульфоксониевых солей.

1.1.6. Реакции типа Джонсона-Кори-Чайковского

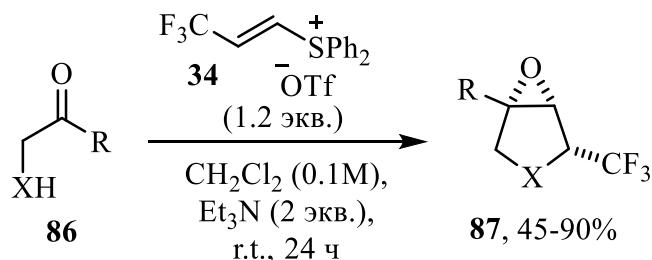
В органическом синтезе нашли свое применение винилсульфониевые соли более сложного строения. В частности, была получена винилсульфониевая соль **84** на основе камфоры в качестве реагента для энантиоселективного синтеза. Эта хиральная соль вступала в реакцию с индол-2-карбоксальдегидом **83**, образуя промежуточный оксиран *in situ*, который после раскрытия кольца азидом натрия давал трициклический азидоспирт *R,R*-**85** [96-100] (схема 1.1.6.1.).

Схема 1.1.6.1.



В продолжение исследования, описанного выше, метод был распространен на β -трифторметилзамещенный трифлат **34** в комбинации с амино- или гидроксикарбонильными соединениями **86** для получения с высокими выходом и диастереоселективностью бициклических конденсированных оксиранов **87**, в частности пирролидинов и тетрагидрофуранов [101] (схема 1.1.6.2.).

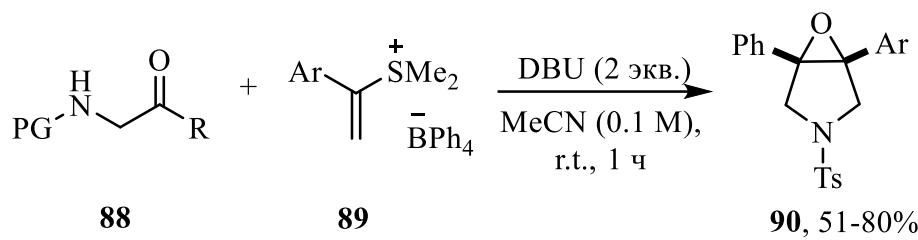
Схема 1.1.6.2.



R=H, Me, Et, Ph; X=NTs, NNs, O.

В аналогичную реакцию с α -аминокетонами **88** также вступали α -замещенные винилсульфониевые тетрафенилбораты **89**, давая конденсированные оксираны **90** с хорошими выходами и высокой диастереоселективностью (схема 1.1.6.3.). Показано, что гетероароматические кетоны также вступают в данную реакцию [102].

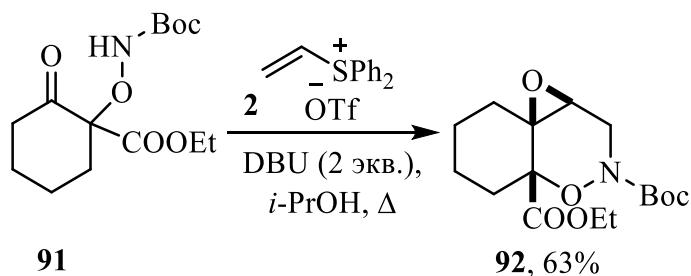
Схема 1.1.6.3.



R=Et, Ar; PG=Ns, SES, Ts.

В реакцию вступают не только карбонильные соединения с открытой цепью, но и циклические α -аминооксикетоны **91** в присутствии DBU с образованием полизамещенного эпоксиоксазина **92** в качестве единственного диастереомера [103] (схема 1.1.6.4.).

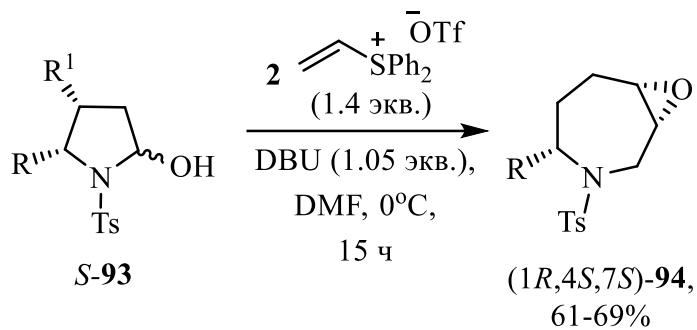
Схема 1.1.6.4.



Разработан новый метод эпоксидирования α -, β - и γ -аминоальдегидов и кетонов в рацемические пяти-, шести- и семичленные конденсированные оксираны посредством реакции с трифлатом **2** в мягких условиях (схема

1.1.6.5.). Также сообщается, что объемные заместители могут приводить к очень высокому диастереоконтролю в образовании замещенных эпоксидированных азепинов **94**, открывая доступ к функционализированным азепинам [104].

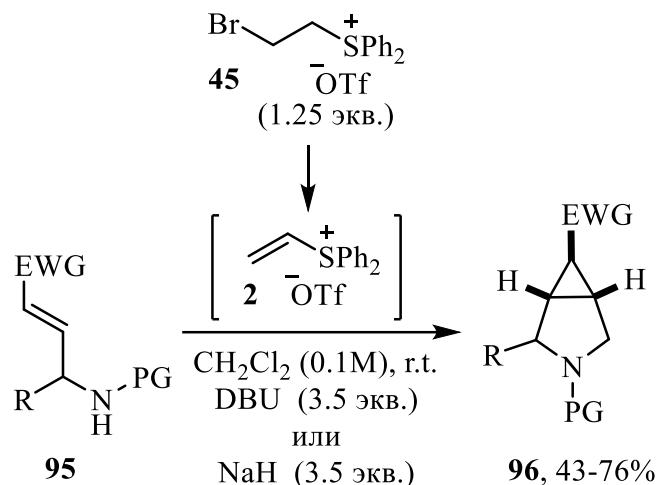
Схема 1.1.6.5.



R=COOMe, COOt-Bu, TBDPSOCH₂.

Сообщается о синтезе ряда 3-азабицикло[3.1.0]гексанов **96** посредством тандемного процесса, включающего сопряженное присоединение ненасыщенного амина **95** к трифлату **2**, генерируемому *in situ* из трифлата **45** (схема 1.1.6.6.). Далее образованный промежуточный илид серы путем внутримолекулярного присоединения по Михаэлю дает конечный конденсированный циклопропан **96**. В случае α -незамещенных аллильных аминов выход целевых 3-азабицикло[3.1.0]гексанов составил 43-71% при использовании DBU в качестве основания [105].

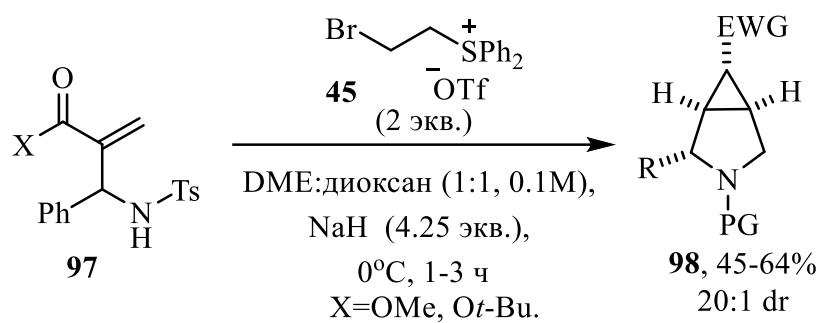
Схема 1.1.6.6.



R=H, Alk, CH₂OTBDPS;
 EWG=COOMe, COOt-Bu, COMe, CON(OMe)Me, CN;
 PG=Ts, Cbz.

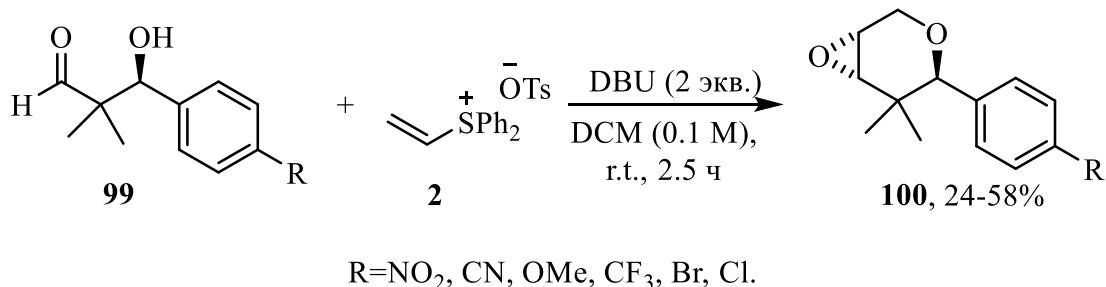
Еще одним вариантом тандемного циклопропанирования является реакция аза-Морита-Бейлиса-Хилмана с дальнейшим замыканием цикла через промежуточный илид сульфония. Здесь наблюдаются хороший выход целевого продукта **98**, а также высокая диастереоселективность [105] (схема 1.1.6.7.).

Схема 1.1.6.7.



Авторы статьи [106] сообщили о методе эпоксианнелирования с помощью соли сульфония **2**. Раствор β -гидроксиальдегида **99** и 1.2 экв. сульфониевой соли обрабатывали 2.0 экв. DBU при комнатной температуре, получая в виде основного продукта анти-эпоксид **100** (схема 1.1.6.8.). Выходы в этом случае оказались несколько ниже, но сопоставимы с теми, что были получены при синтезе дигидропиранов с использованием солей фосфония [107-111, 123].

Схема 1.1.6.8.

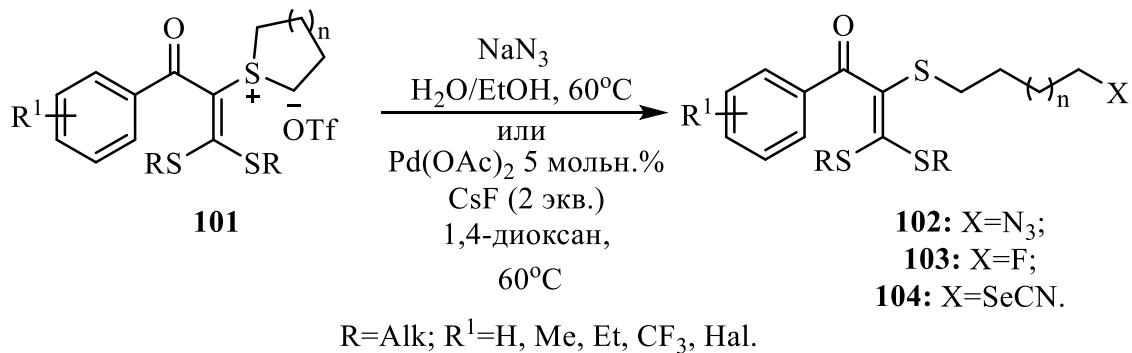


Эпоксидирование по Джонсону-Кори-Чайковскому давно зарекомендовало себя как эффективный метод. При этом соли винилсульфония позволяют получать соединения более сложного строения с высокой диастереоселективностью с толерантностью к большому количеству функциональных групп, что делает способ универсальным, который не требует сложных вспомогательных реагентов или катализаторов.

1.1.7. Другие реакции солей винилсульфония

Показана хемо- и региоселективная стратегия расщепления C(sp³)-S-связей путем взаимодействия солей винилсульфония **101** с азидом натрия в среде водного этанола [112] или со смесью ацетата палладия (II) и CsF [113], или с KSeCN [114] (схема 1.1.7.1.).

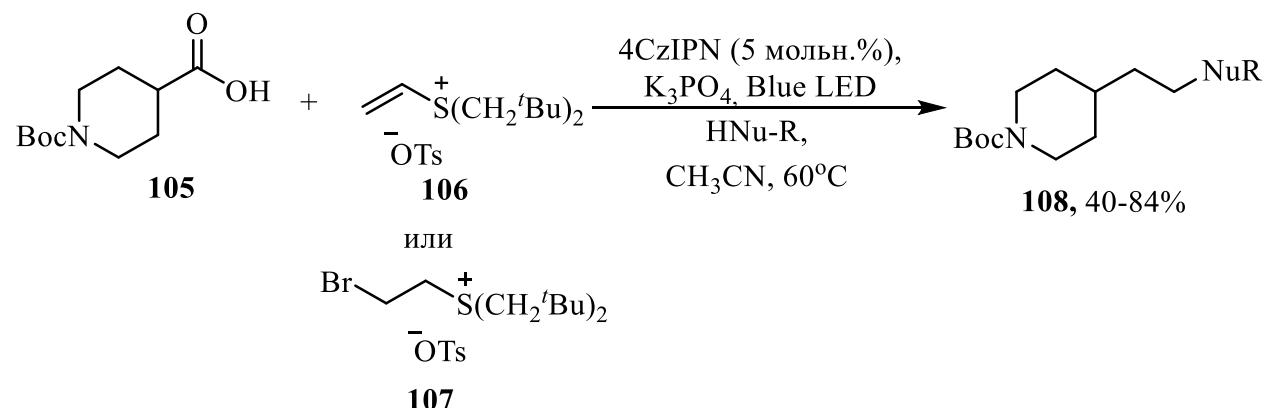
Схема 1.1.7.1.



Образование связей углерод-углерод путем присоединения алкильных радикалов к алкенам является краеугольным камнем органической химии и играет центральную роль в синтезе. Однако, если в процесс не вовлечены специфические электрофильные радикалы, то в соответствии с требованиями

полярности алкеновый компонент должен быть электронодефицитным. Показано, что ионы винилсульфония реагируют с углерод-центрированными радикалами, образуя аддукты, которые подвергаются нуклеофильному замещению *in situ* или последовательно, что позволяет получить продукты, недоступные для традиционных методов. Декарбоксилирование карбоновых кислот с помощью фотокатализатора с одноэлектронным переносом (*SET*) приводит к образованию углерод-центрированных радикалов в растворе. Благодаря индуктивному эффекту электронодефицитного катиона сульфония, радикалы будут селективно присоединяться к терминальному углероду виниловой системы. Для расширения применимости данной системы и минимизации нежелательных побочных процессов, разработана новая винилсульфониевая соль **106**, содержащая объемный неопентильный заместитель, в котором отсутствует β -атом водорода. Помимо этого, существует возможность использования бромсульфониевой соли **107** в качестве исходного реагента, из которой генерируется *in situ* ион винилсульфония, подвергающийся дальнейшему превращению [115] (схема 1.1.7.2.).

Схема 1.1.7.2.

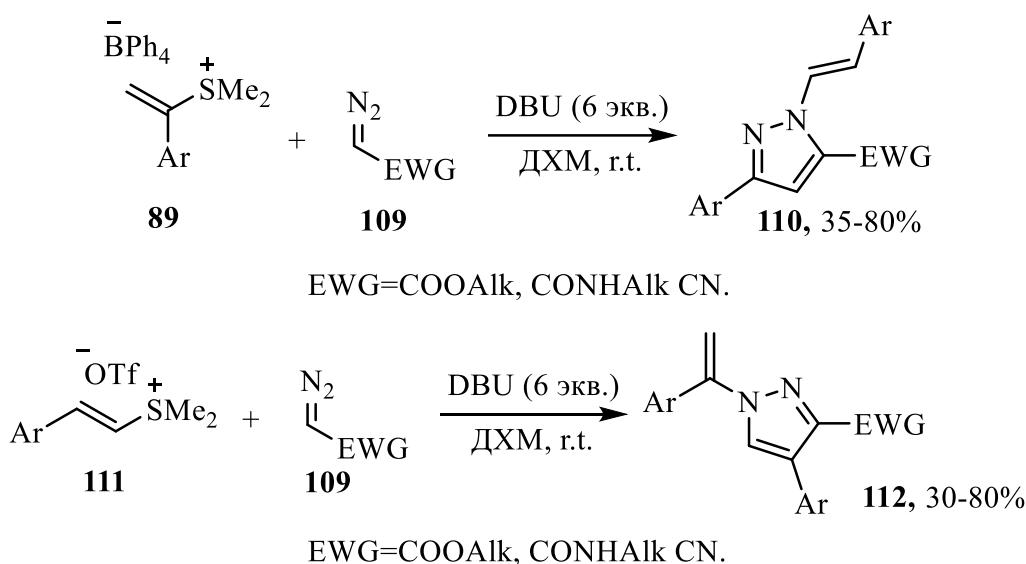


R=SH, S(CH₂)₂OH, SPh, OH, OPh, NH₂, NHBn.

Разработан способ региоселективного синтеза *N*-винилпиразолов **110** и **112** из солей винилсульфония **89** и **111** в реакции с диазосоединениями **109**, катализируемая основанием (схема 1.1.7.3.). Такой подход обеспечивает эффективный и практичный путь получения разнообразных *N*-

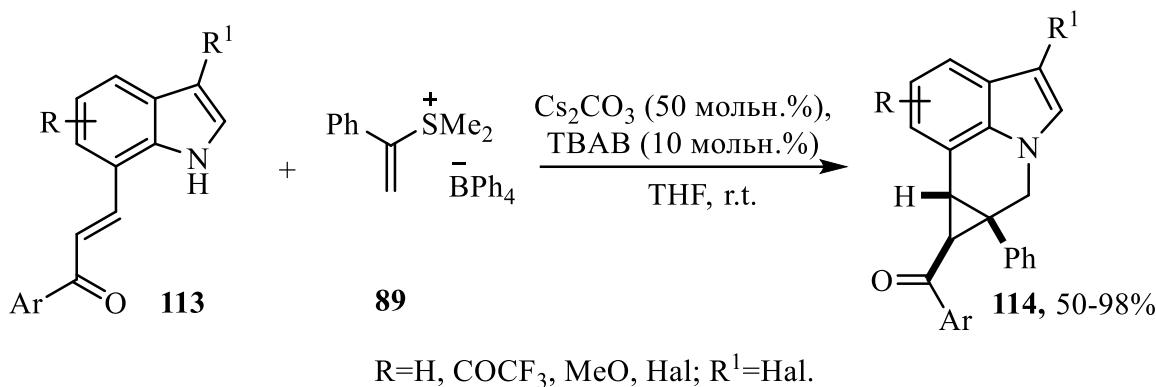
винилпиразолов в мягких условиях. Реакция, по-видимому, представляет собой [3+2]-аннелирование винилсульфониевых солей и диазо-анионов, а не диазосоединений, с последующим N-винилированием. Было показано, что наибольшие выходы достигаются при использовании DBU и хлористого метилена в качестве основания и растворителя соответственно. Электронодонорные и электроноакцепторные группы в *para*-положении бензольного кольца давали целевые продукты с высокими выходами. Однако стерически затрудненная *o*-метил-замещенная винилсульфониевая соль приводила к низкой региоселективности [116].

Схема 1.1.7.3.



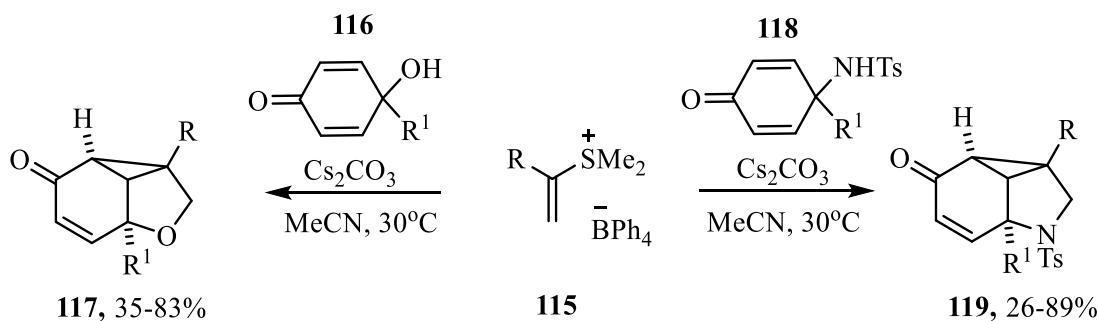
Подход [2+4]/[1+2]-аннелирования был успешно применен для получения конденсированных циклопропанов **114** с высокой диастереоселективностью (схема 1.1.7.4.). Тетрациклические индолы были эффективно получены из легкодоступных исходных реагентов в мягких условиях. Каскадный процесс аза-Михаэля/циклопропанирования завершался в течение 3 ч при использовании комбинации 50 мольн.% карбоната цезия и 10 мольн.% бромида тетрабутиламмония (TBAB) в среде ТГФ. Данный подход демонстрирует широкую субстратную область в отношении индолилхалконов, включая те, которые не имеют электроноакцепторных заместителей в положении C-2 или C-3 индольного фрагмента [117].

Схема 1.1.7.4.



Представлен простой подход к получению полициклических структур **117** и **119** на основе гидроиндолин-5-она посредством каскадных реакций с участием α -арилвинилсульфониевых солей **115** и *n*-хинаминов **118** (схема 1.1.7.5.). Этот метод распространяется также на реакции циклоприсоединения α -арилвинилсульфонов и *n*-хинолов **116**. Установлено, что тип основания оказывает значительное влияние на это превращение. Обычно используемые основания, такие как Cs₂CO₃, K₂CO₃, K₃PO₄ и *t*-BuOK, были более эффективны в инициировании реакции. Анализ влияния ряда растворителей показал, что CH₃CN наилучший вариант для многоступенчатой каскадной циклизации. Электронные свойства заместителей в *n*-положении бензольного кольца сульфониевой соли практически не влияли на ход реакции. *n*-Хинамины с линейной алкильной группой легко вступали в реакцию циклизации с α -фенилвинилсульфоном. Однако результаты показывают, что с увеличением размера заместителя наблюдается тенденция к снижению выхода реакции [118, 119].

Схема 1.1.7.5.



R=Me, Et, *n*-Pr, C₅H₁₁, Ar.

R=Me, Et, *i*-Pr, винил, циклопропил, циклогексил, Ar.

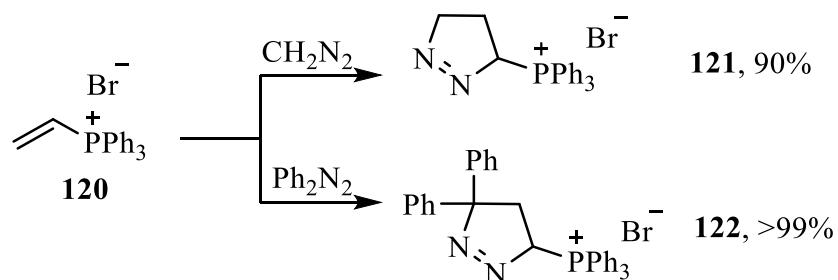
Продемонстрировано большое разнообразие трансформаций различных субстратов с участием винилсульфониевых солей. Таким образом, становятся доступными соединения, синтез которых затруднен другими методами. Реакции протекают быстро в одну стадию с минимальным количеством побочных процессов.

1.2. Химические трансформации винил- и бутадиенилфосфониевых солей

Помимо солей сульфония и сульфоксония, в органической химии занимают важное место соли фосфония, которые в настоящее время применяются в промышленном производстве фармацевтических препаратов, в частности реакция, открытая в 1954 году Георгом Виттигом. С помощью нее синтезируют витамин А.

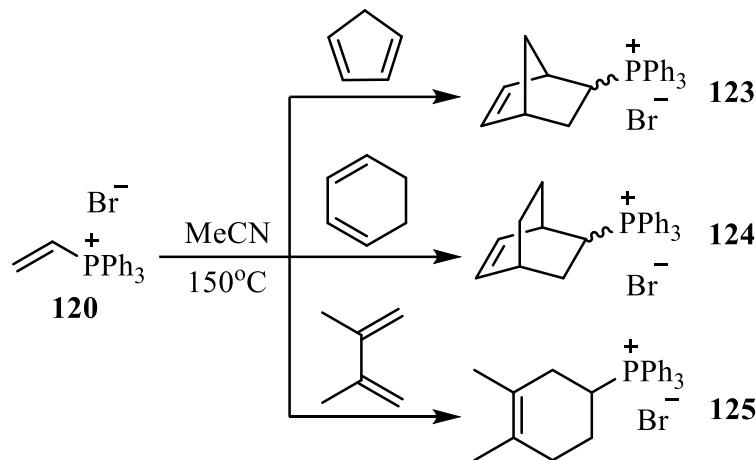
Показано, что соли винилфосфония **120** легко вступают в реакцию 1,3-диполярного присоединения с диазометаном и дифенилдиазометаном с высокими выходами продуктов **121** и **122** [120] (схема 1.2.1.).

Схема 1.2.1.



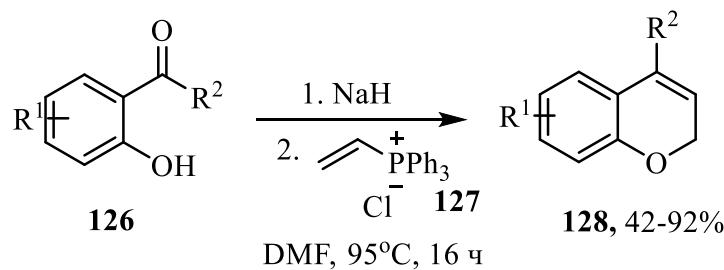
Помимо 1,3-диполярного присоединения, соли винилфосфония вступают в [4+2]-циклоприсоединение с различными диенами в среде ацетонитрила при 150°C. Так были получены циклические соли трифенилфосфония **123-125** с выходами более 90% [121] (схема 1.2.2.).

Схема 1.2.2.



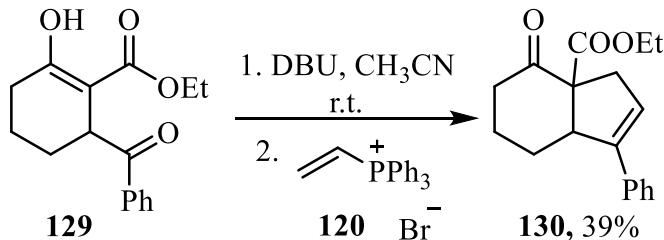
Соли винилфосфония являются универсальными билдинг-блоками в синтезе гетероциклических структур. Например, с помощью них можно легко получать хромены **128** с высокими выходами, исходя из фенолов **126** [122, 123] (схема 1.2.3.).

Схема 1.2.3.



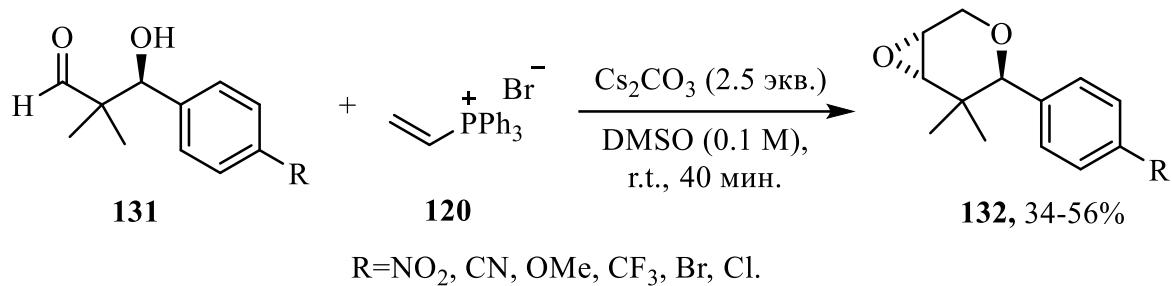
Еще одним примером каскадной реакции с участием соли винилтрифенилфосфония в качестве акцептора Михаэля является получение бициклического кетона **130** в присутствии DBU в мягких условиях [124] (схема 1.2.4.).

Схема 1.2.4.



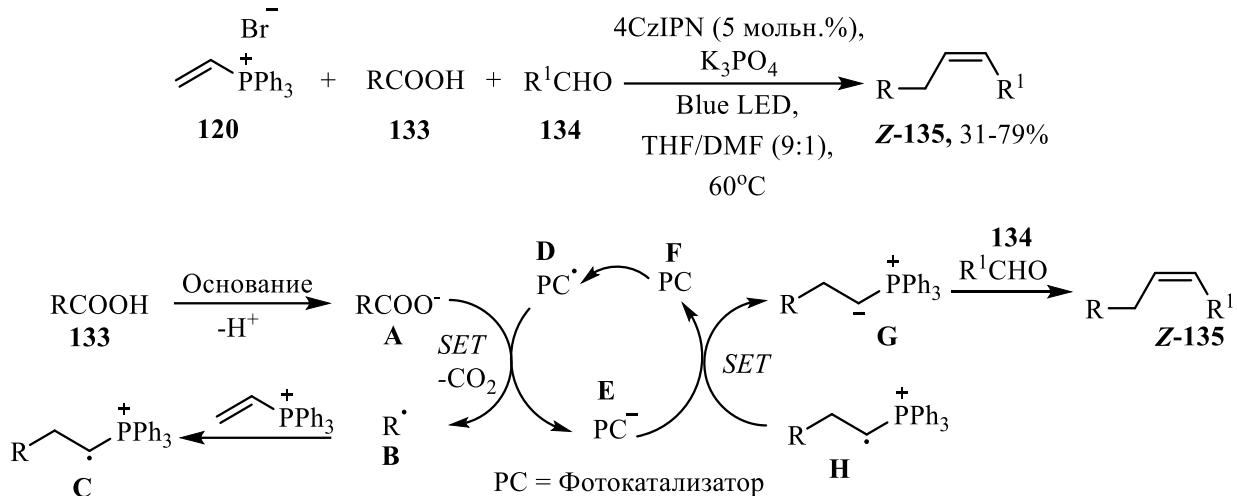
Описан синтез 3,6-дигидропиранов **132** из энантиомерно чистых β -гидроксиальдегидов **131** и соли трифенилfosфония **120** (схема 1.2.5.). Тандемная реакция, включающая присоединение енолят-аниона к винилfosфониевой соли с образованием промежуточного илида, который вступает во внутримолекулярную реакцию Виттига, приводящую к целевым продуктам. Низкие выходы обусловлены протеканием конкурирующей ретро-альдольной реакции [96].

Схема 1.2.5.



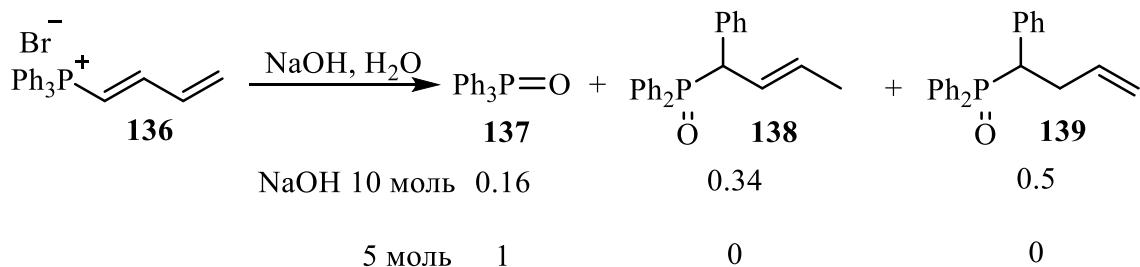
Разработана реакция олефинирования, основанная на процессах радикального присоединения, инициированного фотокатализатором, и реакции Виттига. Данный метод обеспечивает быстрый и практичный доступ к олефинам сложного строения с заданной стереохимией (*E/Z*) и высокой хемоселективностью. Процесс объединяет радикальное присоединение с окислительно-восстановительным генерированием фосфониевого илида *in situ*. В ходе исследования были подобраны оптимальные условия проведения реакции; для протекания олефинирования требуется мягкий нагрев в смеси растворителей (ТГФ/ДМФА 9:1) в течение 2 ч. В данное превращение может вовлекаться широкий круг субстратов, содержащих различные функциональные группы [125] (схема 1.2.6.).

Схема 1.2.6.



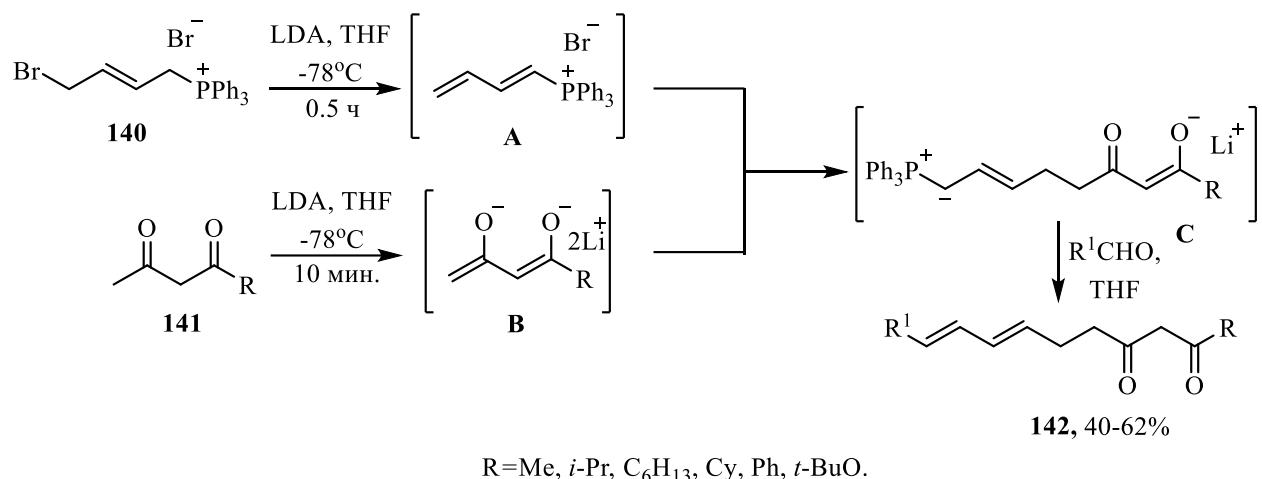
Была обнаружена перегруппировка в щелочной среде бромида бута-1,3-диен-1-илтрифенилfosфония (136), сопровождающаяся миграцией фенильного заместителя от фосфора к соседнему углероду (схема 1.2.7.). Предполагается, что эта миграция объясняется наличием на α -углеродном атоме хорошей уходящей группы. Важно отметить, что перегруппировка не протекает в разбавленной щелочи, в этом случае наблюдается исключительно образование трифенилфосфиноксида (137) [126, 127].

Схема 1.2.7.



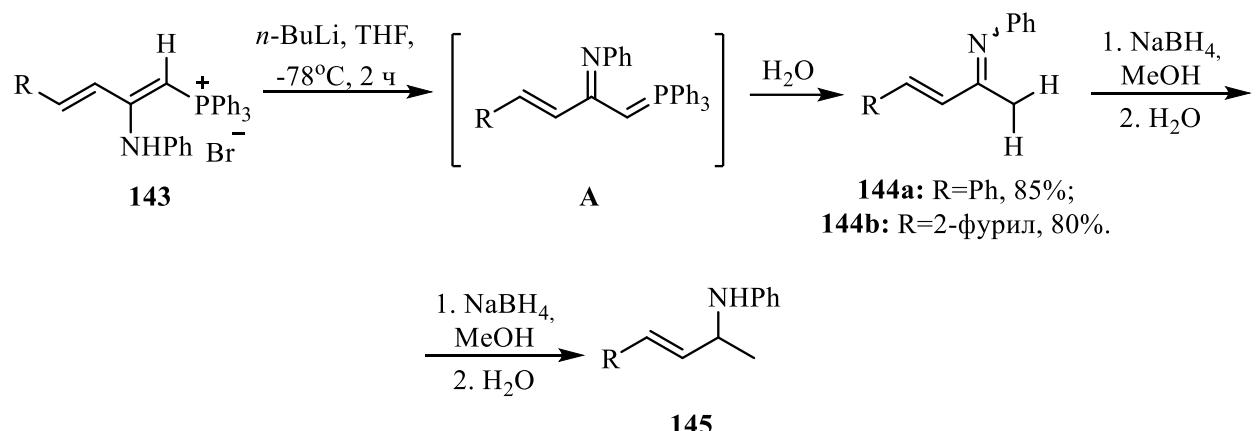
Давно известны реакции между илидами фосфора и карбонильными соединениями, приводящие к диеновым структурам 142 (схема 1.2.8.). Реакции, основанные на взаимодействии илидов с различными енолятами, обрели большую популярность в органическом синтезе [128].

Схема 1.2.8.



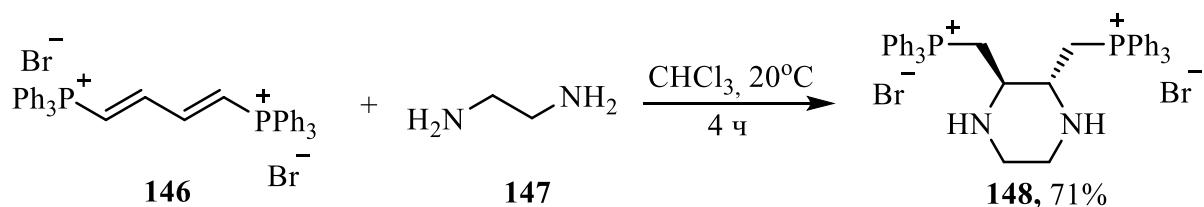
Описан стереоселективный синтез первичных и вторичных *E*-аллильных аминов **145** путем восстановления 1-азадиеновых промежуточных продуктов **144**, полученных на основе соли фосфония **143** [129] (схема 1.2.9.).

Схема 1.2.9.



Пиперазин-бис-фосфониевая соль **148** была получена по реакции присоединения этилендиамина **147** к 1,4-бутадиенил-бис-фосфониевой соли **146** в мягких условиях с высоким выходом [130] (схема 1.2.10.).

Схема 1.2.10.



Соли фосфония давно используются в синтетической органической химии, ввиду доступности и легкости использования. При этом благодаря им становится возможным синтез большого количества классов соединений, что

и было показано. С их помощью можно синтезировать циклические структуры, а также удлинять углеродную цепь. В реакцию с солями можно вовлекать широкий круг субстратов, что делает соли винилпиридиния универсальными реагентами.

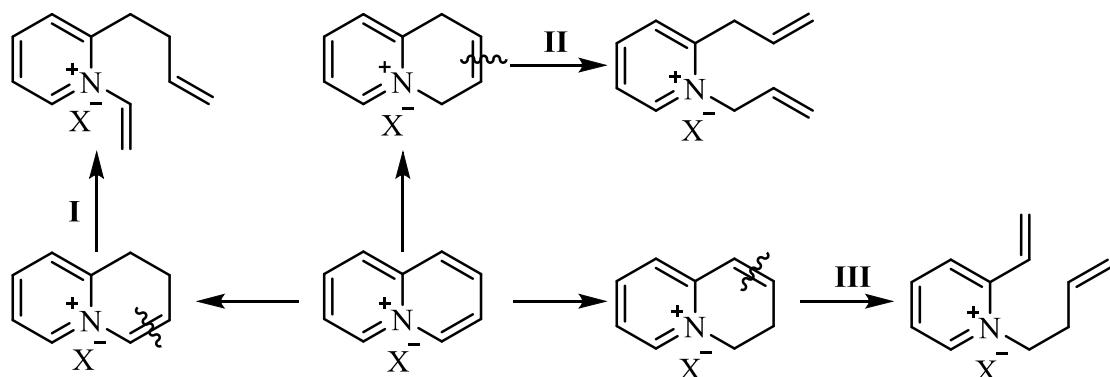
1.3. Химические трансформации солей винилпиридиния

Наименее изучены превращения солей винилпиридиния, однако они уже зарекомендовали себя в качестве прекурсоров в синтезе гетероциклических соединений, в частности хинолизиниевых солей, а также индолизинов, который нашли свое применение как терапевтические препараты.

Крайне важным свойством винилпиридиниевых солей является возможность их использования в качестве исходных соединений для синтеза хинолизиниевых солей. Чаще всего используется метатезис олефинов, в результате которого образуется дигидропроизводное хинолизиния, которое затем окисляют.

Исследование способов получения хинолизиниевых солей и их дигидропроизводных методом метатезиса олефинов проводилось в работе [131]. Было предложено три ретросинтетических пути синтеза хинолизиниевого кationa, в которых разрывались β -, γ - или δ -C-C связи по отношению к атому азота пиридина (схема 1.3.1.).

Схема 1.3.1.



По пути I использовалась винильная соль **150**, которую получали первоначальным нуклеофильным замещением брома α -пиколином. Замещенный олефин алкилировали по азоту и проводили дегидрогалогенирование. Для проведения реакции использовалась щелочь, попытки заменить основание другими были безрезультатны. Саму реакцию циклизации проводили с катализатором Граббса первого поколения (**G-I**). Дигидропроизводное **151** было получено с умеренным выходом, что не удалось изменить при использовании катализаторов Говейда-Граббса (**H-G**) или Граббса второго поколения (**G-II**) (рисунок 3). Сам трифлат хинолизиния (**152**) был получен с почти количественным выходом окислением дигидропроизводного **151** при 200°C (схема 1.3.2.).

Схема 1.3.2.

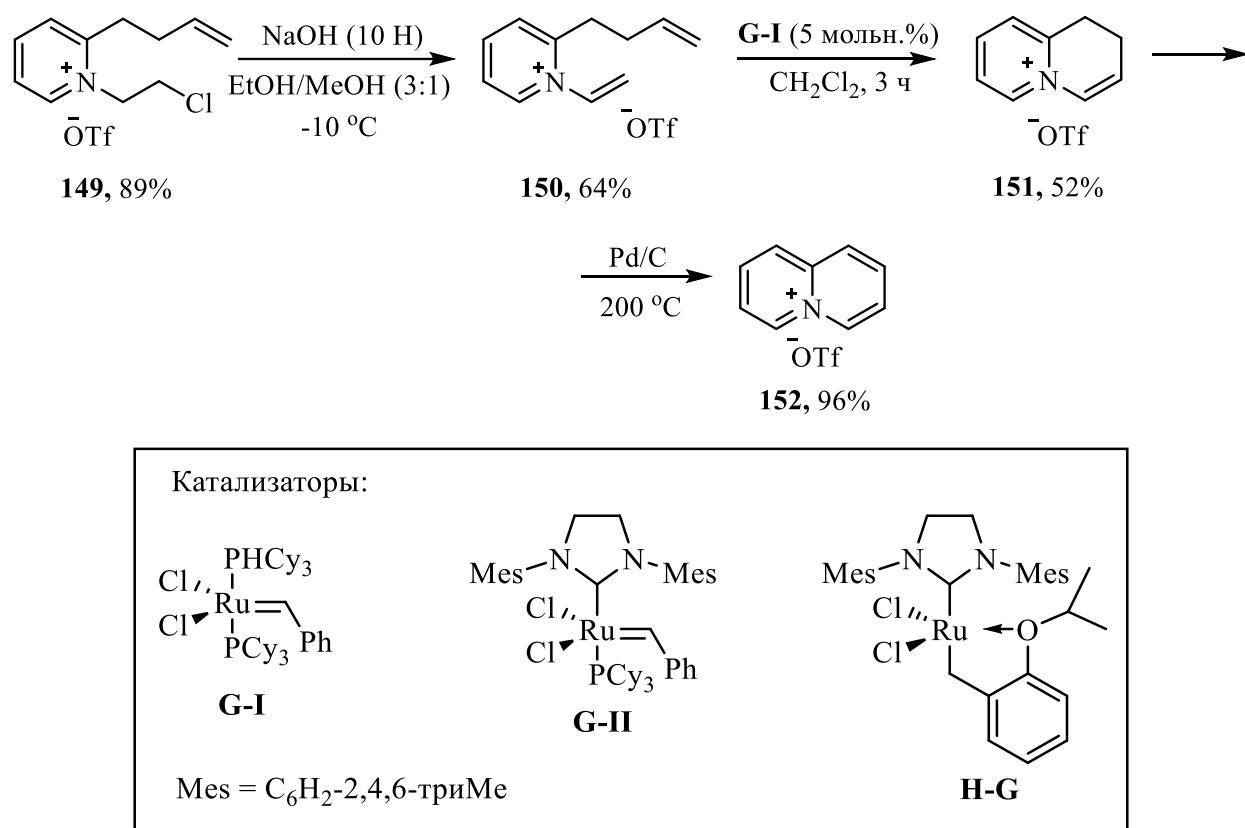
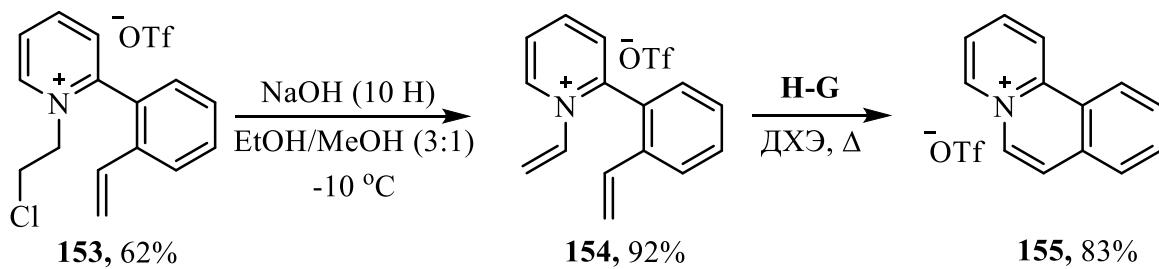


Рисунок 7.

Полициклические ароматические азониевые соли также были получены метатезисом в работе [132]. Для получения субстрата реакции метатезиса кросс-сочетанием получили стирилпиридин, который затем алкилировали и подвергли элиминированию галогеноводорода (схема 1.3.3.). На этапе

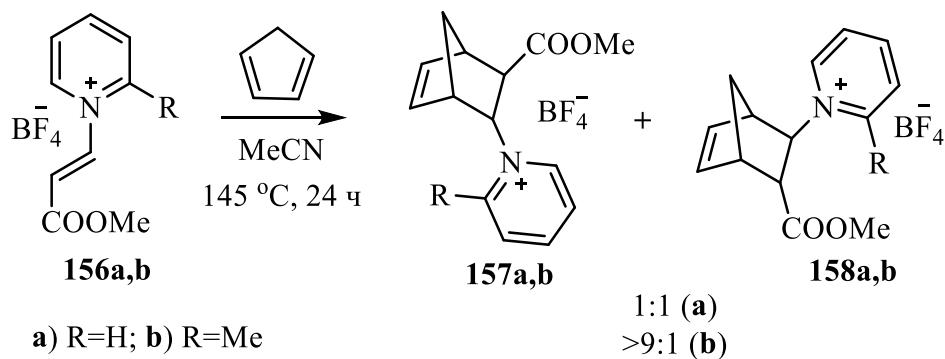
циклизации катализатор Говейда-Граббса показал наилучшие результаты, возможно, из-за стабильности в условиях проведения реакции, однако использование катализаторов Граббса первого и второго поколений также возможно. Проведение реакции со спектром различных соединений показало, что на выход реакции влияет электронный эффект заместителей, а также сложность принятия молекулой планарной конформации.

Схема 1.3.3.



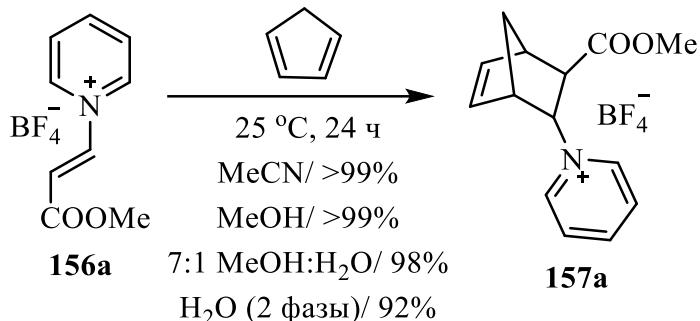
Наличие кратной связи в структуре соединения означает возможность использования данной молекулы в реакции Дильса-Альдера в качестве диенофила. Данная возможность была проверена в работе [133]. Для дальнейшего изучения были выбраны *N*-винилзамещенные соли пиридиния. При проведении реакции с цикlopентадиеном образуются эндо- и экзо-аддукты в соотношении 1:1, однако в случае с более объемным α -пиколином соотношение разительно изменилось (схема 1.3.4.).

Схема 1.3.4.



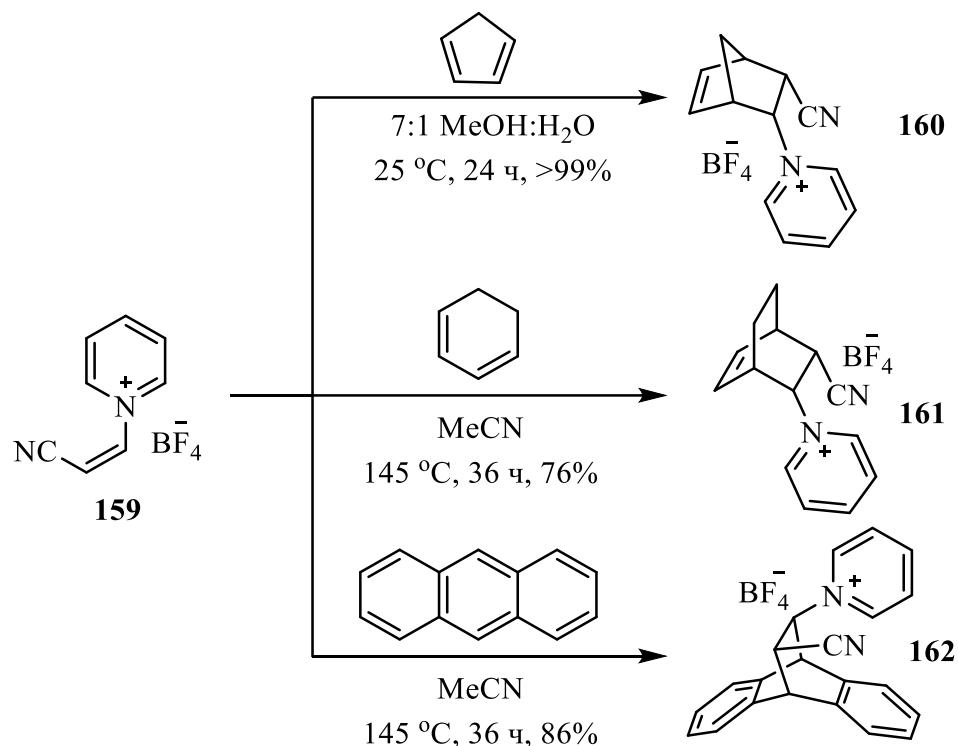
Кроме того, реакционная способность пиридиниевых солей позволяет проводить реакции в различных системах в мягких условиях и с отличными выходами. При низких температурах образуется только кинетический продукт с эндо-ориентацией фрагмента пиридиния (схема 1.3.5.).

Схема 1.3.5.



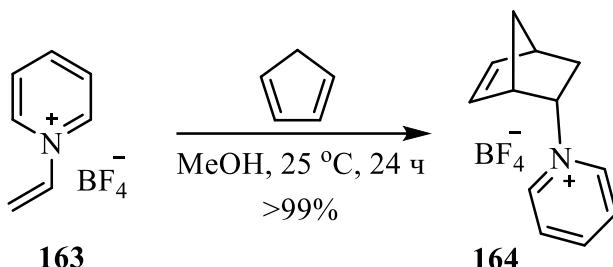
Замена метоксикарбонильной группы диенофилла на цианогруппу почти не повлияла на реакционную способность. Также были получены с хорошими выходами продукты реакции с антраценом и циклогексадиеном (схема 1.3.6.).

Схема 1.3.6.



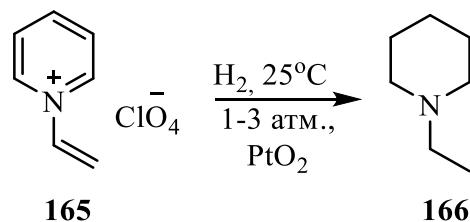
Не менее реакционноспособным оказался незамещенный тетрафторборат *N*-винилпиридиния **163**, который при комнатной температуре оказался способным давать аддукт **164** с циклопентадиеном с количественным выходом [134] (схема 1.3.7.).

Схема 1.3.7.



Каталитическое восстановление солей пиридиния происходит при комнатной температуре или при высоких температурах и давлении водорода с использованием в качестве катализаторов различных металлов (Ni, Pd/C, Ru/C, Rh/C и Ni/Ru) или оксидов металлов (PtO₂, PtO, RuO₂ и PdO). Факторы, влияющие на восстановление и его стереохимический эффект, зависят в основном от природы субстрата и условий реакции. По сравнению с гидрохлоридом пиридиния, восстановление происходит более легко с N-алкильными или N-арильными солями пиридиния из-за наличия равновесия между свободным основанием и пиридиниевой солью. Эффективная координация пиридина с металлами ограничивает восстановление, поэтому исследования в основном направлены на каталитическое восстановление пиридиниевых солей, обладающих слабой координационной способностью с металлами. Так в N-винилзамещенной пиридиниевой соли в аппарате Парра в мягких условиях (25°C, 1-3 атм, 90% этанол) гетероароматический катион и двойная связь заместителя восстанавливаются одинаково легко [135] (схема 1.3.8.).

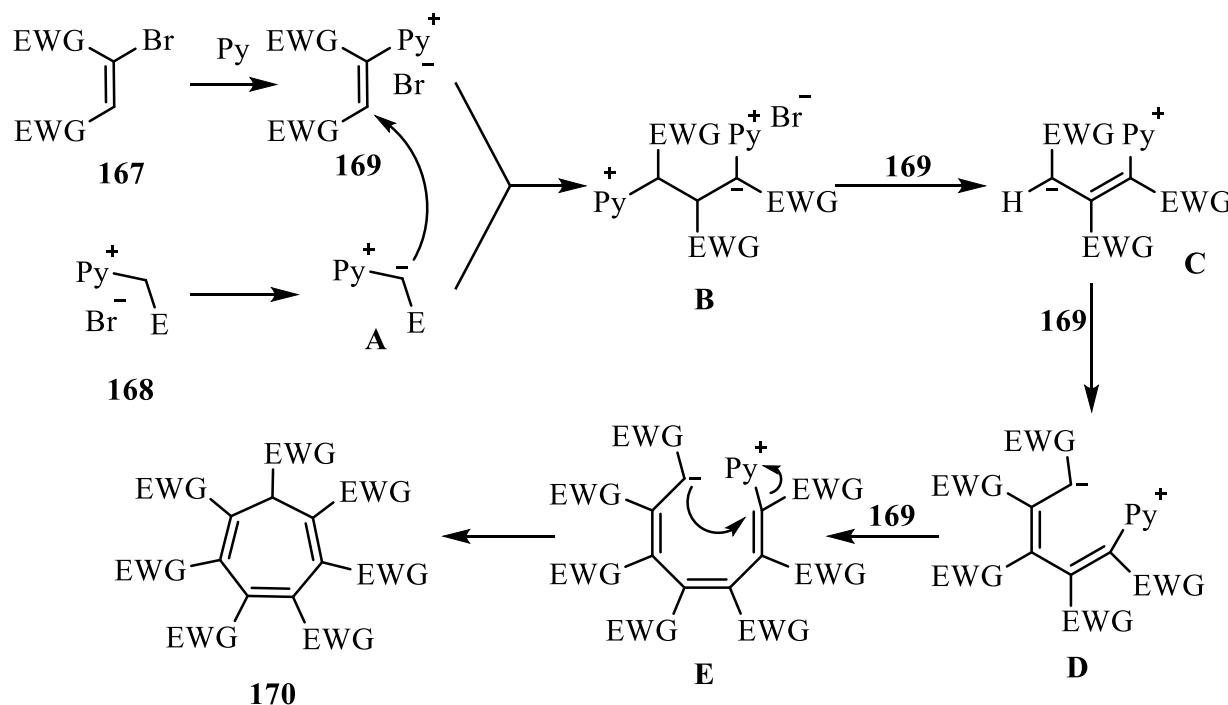
Схема 1.3.8.



Традиционно для получения полезного в органическом синтезе и интересного в плане химических свойств гептаметилциклогептатриенгептакарбоксилата (170) используется

диметилброммалеат **167** и довольно опасный метилдиазоацетат, нестабильность которого не позволяет сильно масштабировать количество вещества в реакции. Данная проблема была решена в работе [136]. Вместо метилдиазоацетата было решено использовать бромид 1-(2-метокси-2-оксоэтил)пиридиния (**169**). Каскадная реакция образования гептаэфира **170** начинается с первоначального образования илида **A**, который, являясь нуклеофилом, атакует соль диметилброммалеата **169**. Продукт присоединения отщепляет гидробромид пиридиния с выделением другого илида **B**, который заново атакует соль **169**. Цикл повторяется, но на заключительном этапе атака илида приводит к отщеплению пиридинина. Также было отмечено, что вместо диметилброммалеата **169** можно использовать диметилдибромсукцинат **171**, но нужно повышать количество пиридинина в реакционной массе для связывания всего образующегося бромоводорода (схема 1.3.9.).

Схема 1.3.9.

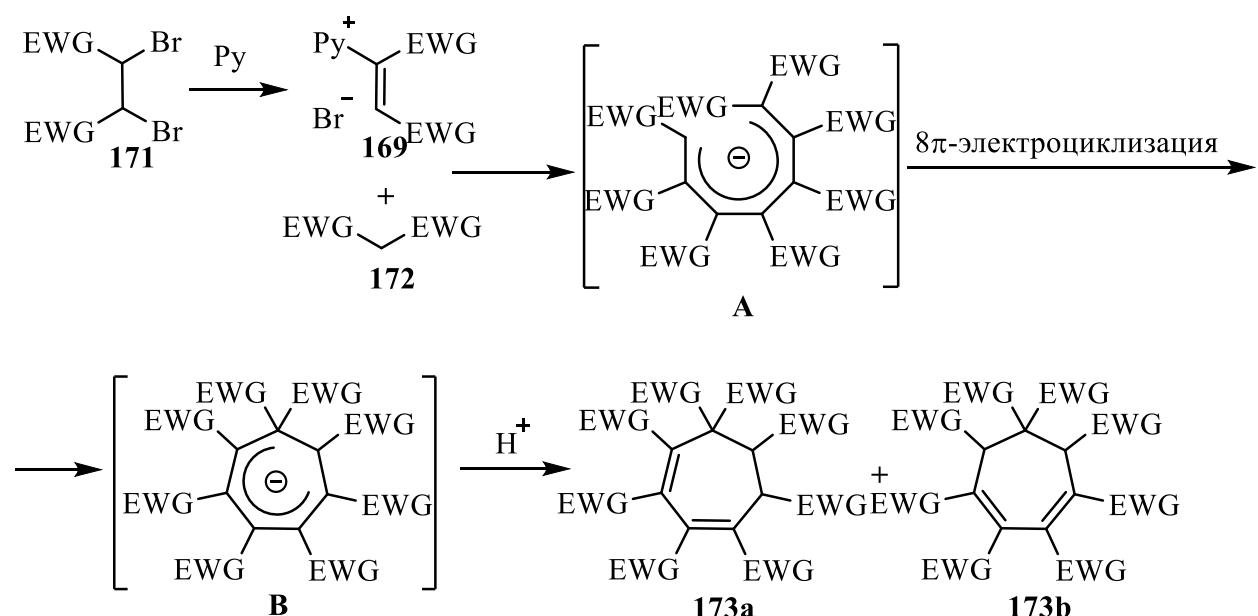


EWG = COOMe

Теми же авторами в синтезе пентаметоксикарбонилцикlopентадиенилкалия (**174**) была предложена замена диметилацетилендикарбоксилату (ДМАД), который неудобен в использовании, поскольку является лакrimатором и нестабилен на воздухе.

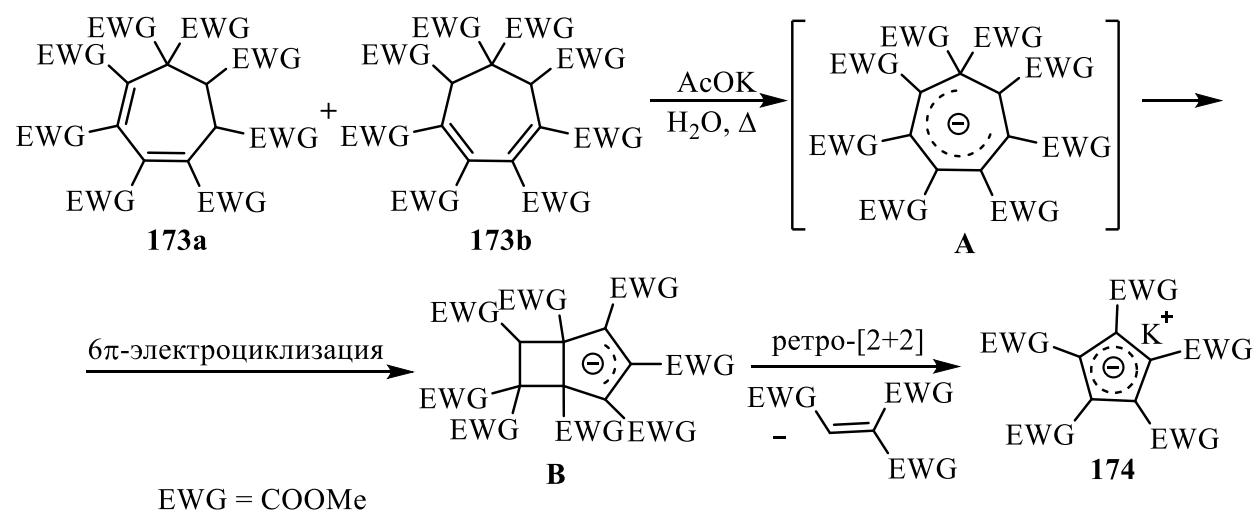
ДМАД используется для создания промежуточного соли **169**. В работе [137] использовали диметилдибромсукцинат **171** с повышенным количеством пиридина в реакционной смеси. Механизм получения семичленного цикла **173** схож с образованием циклогептатриена **170**, однако в данном случае вместо отщепления пиридина проходит 8π -электроциклизация с образованием аниона, протонированием которого получаются продукты **173** (схема 1.3.10.).

Схема 1.3.10.



Промежуточные диены **173** уже под действием оснований депротонируются, претерпевают электроциклизацию и ретро-[2+2]-циклоприсоединение с выделением аниона **174** (схема 1.3.11.).

Схема 1.3.11.



N-Бутадиенилпиридиневые соли также способны выступать в реакцию Дильса-Альдера, но уже в качестве диенов. Так были исследованы превращения солей 1-(бутадиен-2-ил)пиридиния **175** с различными диенофилами [138]. Полученная соль **175** имела свойство димеризоваться с получением **176a** и **176b**, что расходилось с ожидаемыми результатами, поскольку винилпиридиневые соли, являясь хорошими диенофилами, реагируют лишь с электрононасыщенными диенами. Также соль **175** выступала в качестве диенофила по кратной связи C₃-C₄, вместо C₁-C₂, как у похожего соединения **177** (рисунок 8). Такую реакционную способность можно объяснить наличием объемного заместителя – пиридиниевого фрагмента.

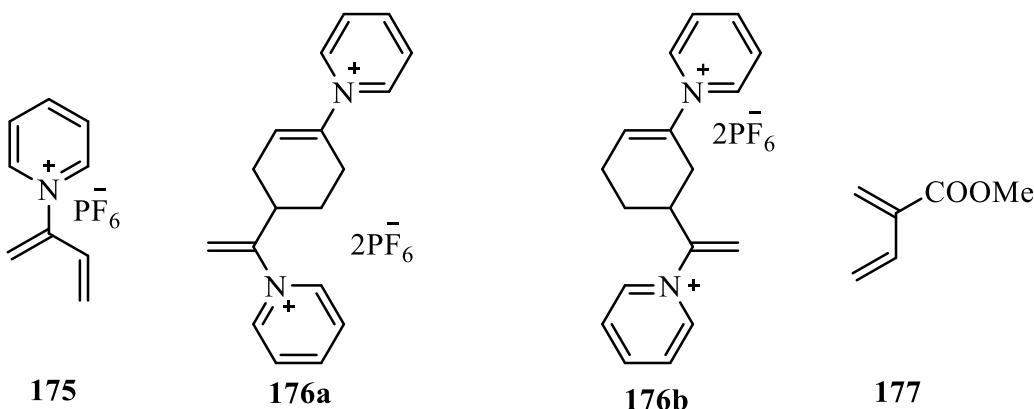
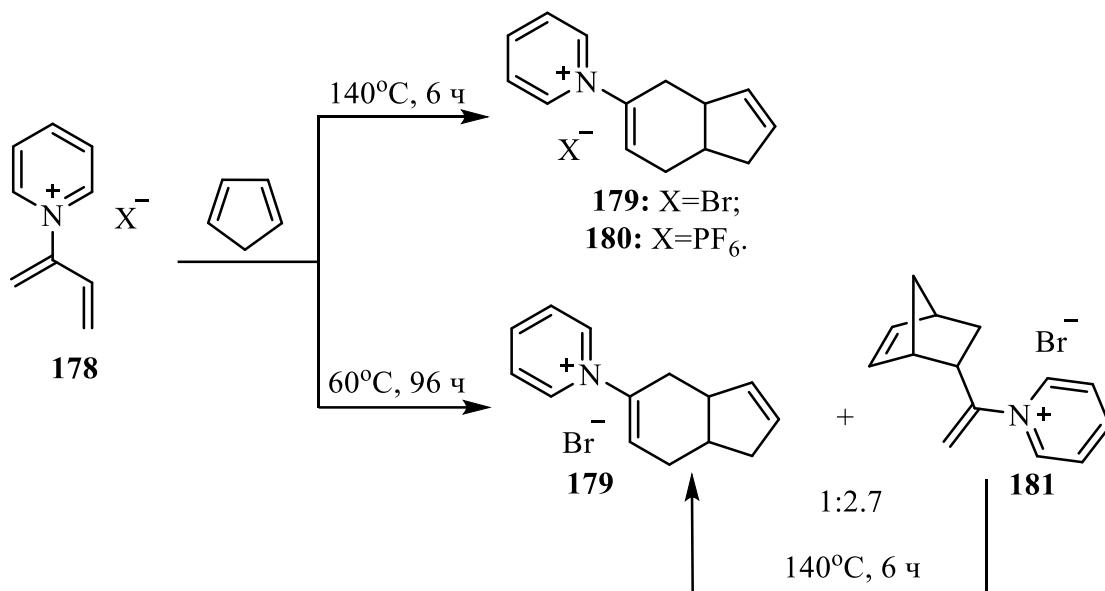


Рисунок 8.

Ранее обнаруженные [4+2]-димеризация и другие реакции Дильса-Альдера показывают, что соль хорошо реагирует с электронодефицитными диенами и диенофилами. Далее исследована реакционная способность при взаимодействии с электронообогащенным диеном, таким как цикlopентадиен. Несмотря на то, что в перекрестной реакции Дильса-Альдера возможно образование нескольких [4+2]-циклоаддуктов, нагревание этих двух соединений при 140°C в течение 6 ч привело к образованию в качестве единственного продукта с выходом 90%. Следовало ожидать, что богатая электронами молекула будет реагировать как диен, а с недостатком электронов молекула – как диенофил. Однако исследование показало, что при более низких температурах (комнатной, 60°C или 100°C) этот продукт

получался лишь в качестве незначительном количестве. Основным аддуктом в этих условиях было мостиковое бициклическое соединение. Подобно реакции димеризации, именно C₃-C₄ двойная связь вступала в реакцию в качестве диенофильной части в перекрестной реакции Дильса-Альдера [139] (схема 1.3.12.).

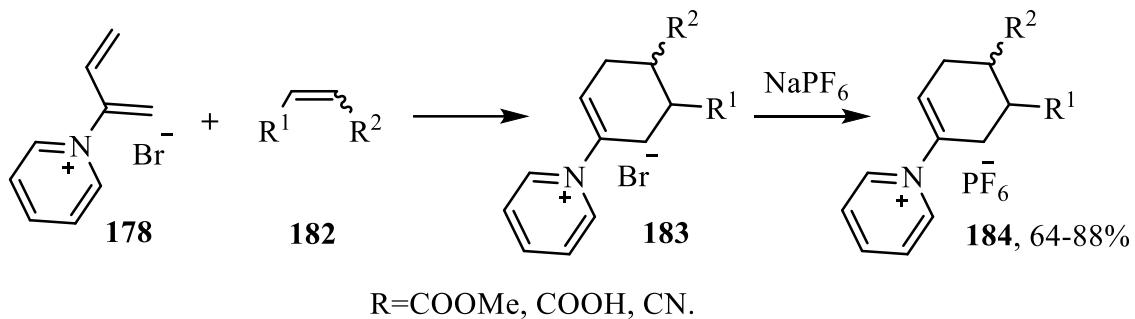
Схема 1.3.12.



Соединение **181** было полностью превращено в **179** при нагревании при 140°C в течение 6 ч (схема 1.3.12.). Один из возможных путей этого превращения – перегруппировка Коупа, процесс, который, как известно, происходит при повышенной температуре в подобных системах. Результаты экспериментов указывают на то, что соединение не подвергается реакции ретро-Дильса-Альдера. Оно претерпевает сигматропную перегруппировку Коупа, приводящую к термодинамически более стабильному изомеру [139].

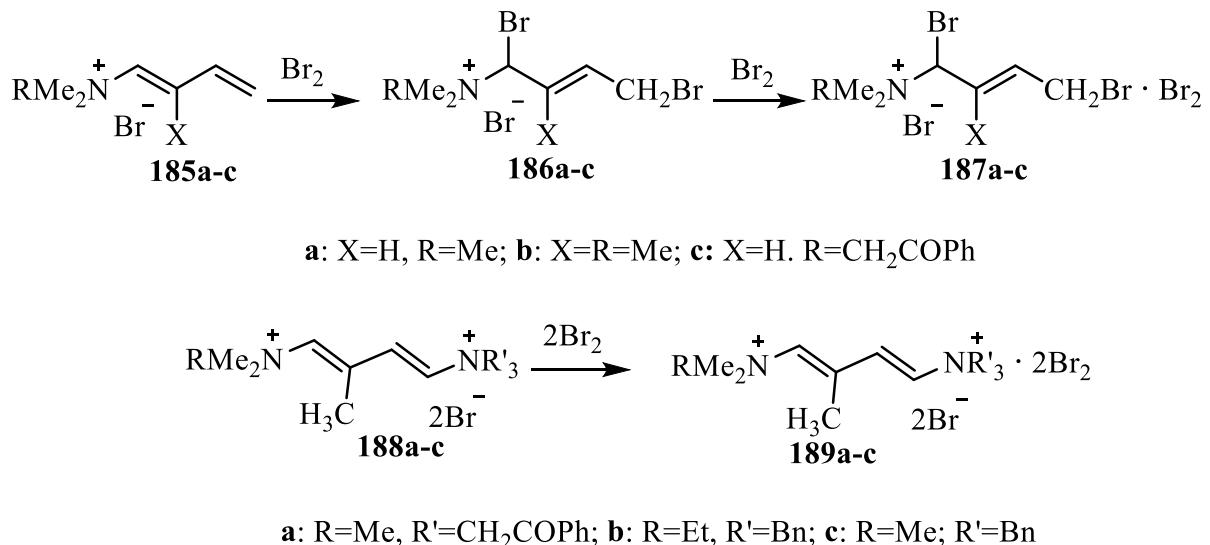
Также проведение реакции соли **178** с различными диенофилами с донорными заместителями не привели к успешному получению аддуктов, но акцепторные заместители при двойной связи диенофила помогли в получении продуктов (схема 1.3.13.). Для получения аналитически чистых образцов веществ после проведения реакции смесь обрабатывалась гексафторфосфатом натрия, что приводило к получению кристаллических образцов, которые можно было очистить перекристаллизацией [140].

Схема 1.3.13.



Кроме того, было обнаружено, что бромирование моно- и *бис*-бутадиениламмониевых солей приводит к получению комплексов **187** и **189**. *Моно*-аммониевая соль **185** при добавлении галогена сначала образует продукт 1,4-присоединения **186**, который далее образует комплекс соль:галоген **187** в соотношении 1:1. При бромировании *бис*-аммониевых солей сразу образует комплекс соль:галоген в соотношении 1:2 (схема 1.3.14.). Это свойство объясняется образованием анионов $-\text{Br}_3^-$ у каждого из аммонийных центров, которые дополнительно стабилизированы за счет взаимодействия с двойными связями [141].

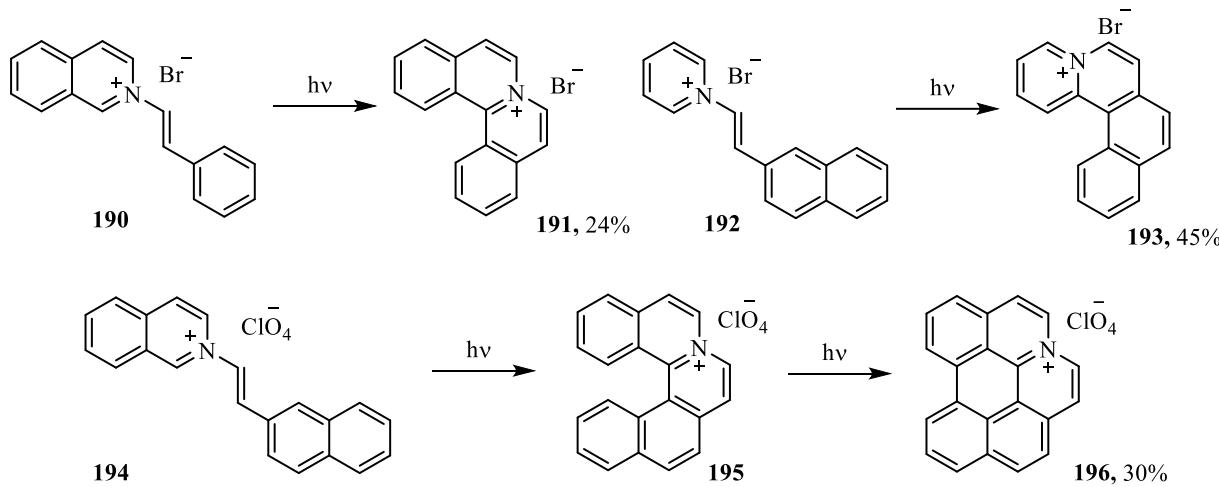
Схема 1.3.14.



Фотоциклизация – хороший путь к новым конденсированным полициклическим азотистым ароматическим соединениям. Так из 2-стирилизохинолиниевой и 1-[β -(2-нафтил)винилпиридиниевой солей были получены дибензо[*a,h*]хинолизиниевая и нафто[1,2-*a*]хинолизиниевая соли **191** и **193** с выходами 24 и 45% соответственно. Аналогично был получен с

выходом 30% перхлорат 2*a*-азониабензо[*ghr*]перилена **196** из соли 2-[β -(2-нафтил)винил]изохинолиния **194** (схема 1.3.15.). В ходе исследования обнаружено, что при использовании в качестве растворителя этанола, насыщенного кислородом, необходим соокислитель в виде иода, а в случае метанола соокислитель не требуется [142].

Схема 1.3.15.



Соли винилпиридиния позволяют существенно усложнить углеродный скелет исходной молекулы. Благодаря такому свойству трансформации с ними можно отнести к мощным реакциям органического синтеза. Однако в настоящее время они все еще недостаточно изучены, что делает их исследование перспективным направлением в органической химии.

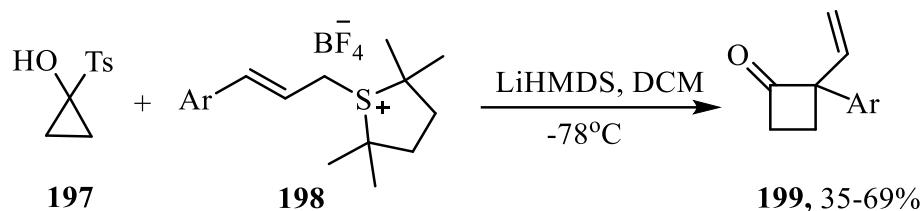
1.4. Химические трансформации аллильных солей сульфония

В данном разделе представлены трансформации солей аллилсульфония, начиная с простейших представителей данного ряда, далее описаны производные аллильных сульфониевых илидов, содержащие сложноэфирную группу, в завершение продемонстрированы химические свойства аллилсульфоксониевых структур.

Аналогично солям винилсульфония нашли свое применение в синтетической органической химии аллильные соли сульфония. Показан метод синтеза 2-арил-2-винил-цикlobутанонов **199** из циклопропанолов **197** и

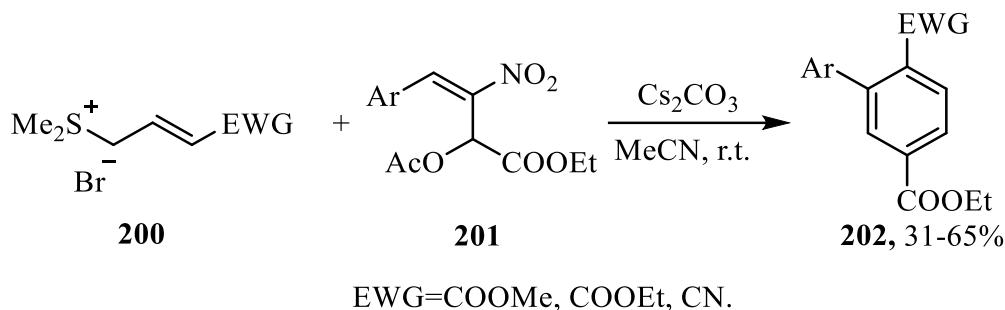
циннамилсульфониевых илидов (схема 1.4.1.). Данный способ является универсальным для субстратов с арильными как с донорными, так и с акцепторными заместителями [143].

Схема 1.4.1.



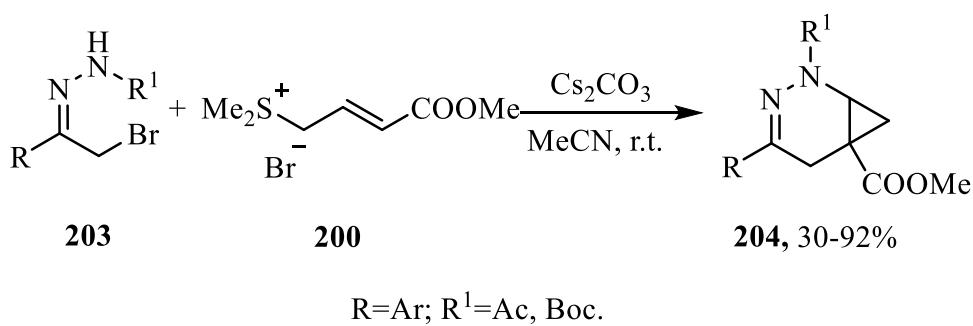
Разработан новый метод получения тризамещенных бензолов **202** из нитроаллилацетатов **201** и стабилизированных илидов серы путем [3+3]-аннелирования в присутствии Cs_2CO_3 в CH_3CN при комнатной температуре [144] (схема 1.4.2.).

Схема 1.4.2.



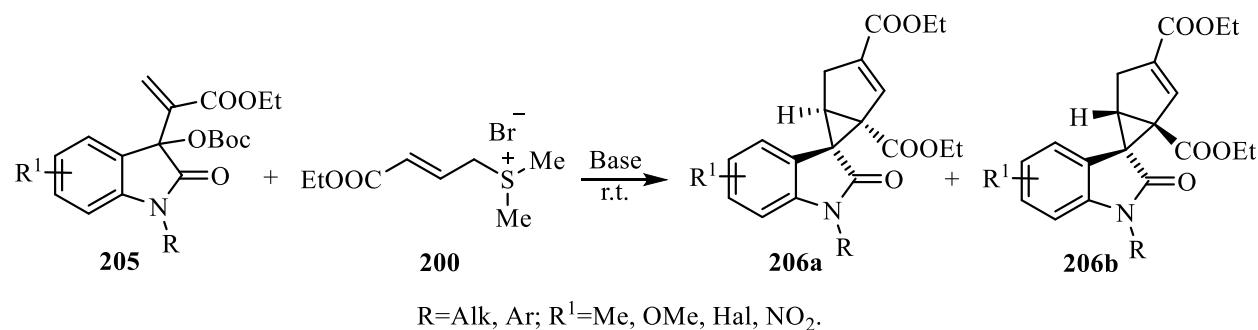
Аллильные соли сульфона, содержащие сложноэфирный фрагмент, как прекурсоры илидов зарекомендовали себя в синтезе различных карбо- и гетероциклических структур. Так, становятся доступными конденсированные циклопропантетрагидропиридины **204** по тандемной реакции [4+2]- и [1+2]-аннелирования, инициируемой основанием (схема 1.4.3.). Ограничениями в этом превращении являются стерические факторы [145].

Схема 1.4.3.



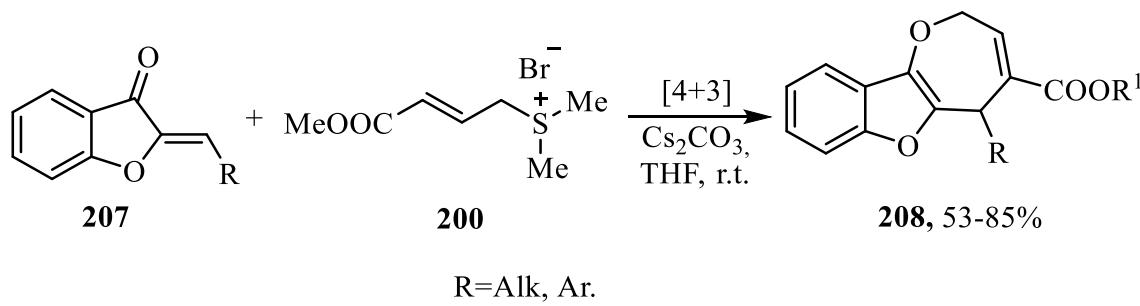
В 2020 году показана [3+2]/[2+1]-домино реакция илидов серы и изатинов **205** с образованием спиропроизводных **206** (схема 1.4.4.). Реакция протекает в мягких условиях, в ней используются легкодоступные исходные вещества, она может быть распространена на субстраты с широким кругом функциональных групп [146].

Схема 1.4.4.



Показан метод синтеза бензофуран-конденсированных оксепинов **208** с использованием ауронов **207** и солей сульфония **200** по реакции [4+3]-аннелирования в присутствии Cs_2CO_3 в мягких условиях [147] (схема 1.4.5.).

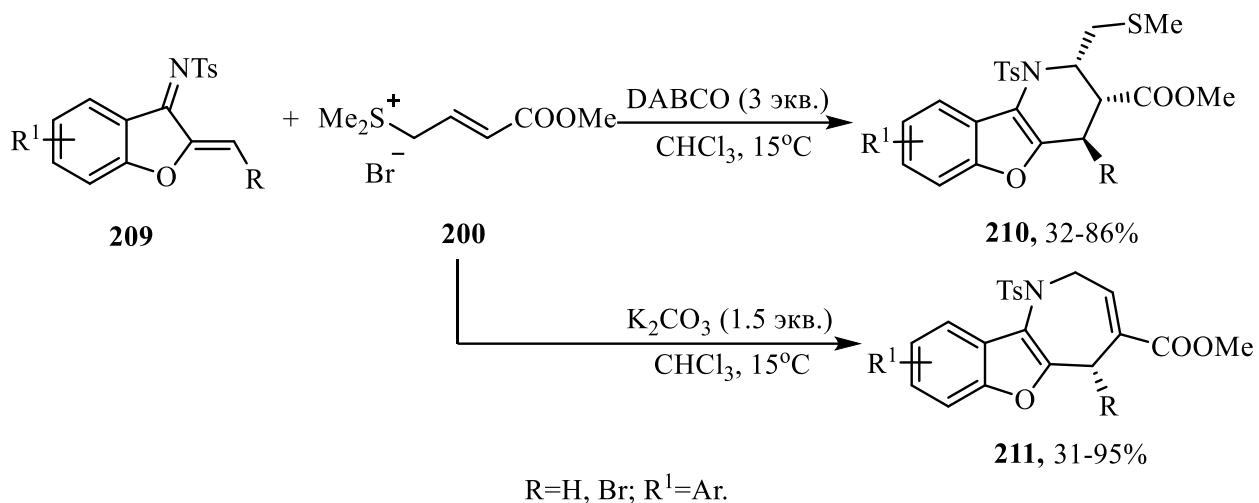
Схема 1.4.5.



Сообщается о новой дивергентной домино-реакции аннелирования илидов с азадиенами **209**, в результате которой образуются функционализированные бензофуран-конденсированные шести- и семичленные *N*-гетероциклические производные **210** и **211** (схема 1.4.6.). В ходе оптимизации условий было обнаружено, что при использовании в качестве основания DABCO в CHCl_3 при 15°C образуются шестичленные циклы, а в случае K_2CO_3 – семичленные. Исследовано влияние заместителей в реакции [4+2]-циклоприсоединения в присутствии DABCO. Показано, что процесс протекает легко в присутствии как электроноакцепторных, так и электронодонорных групп. Стерические препятствия не оказывают влияния на

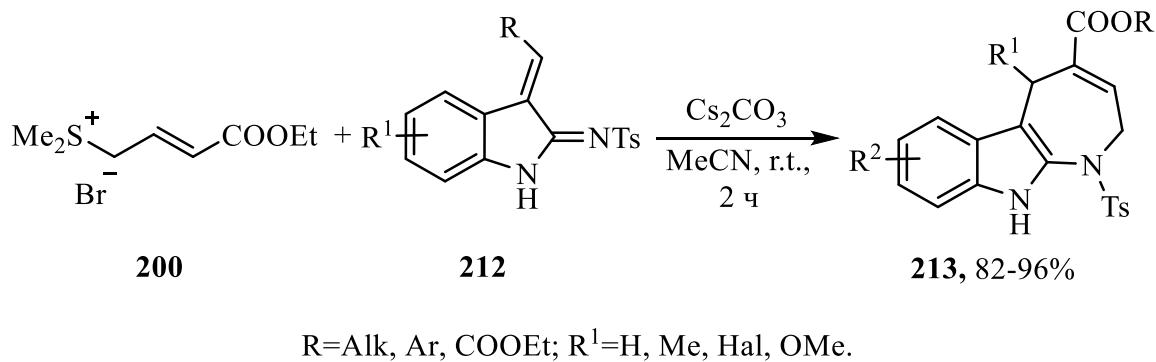
реакционную способность. В варианте с K_2CO_3 субстраты с донорными заместителями дают более высокие выходы [148].

Схема 1.4.6.



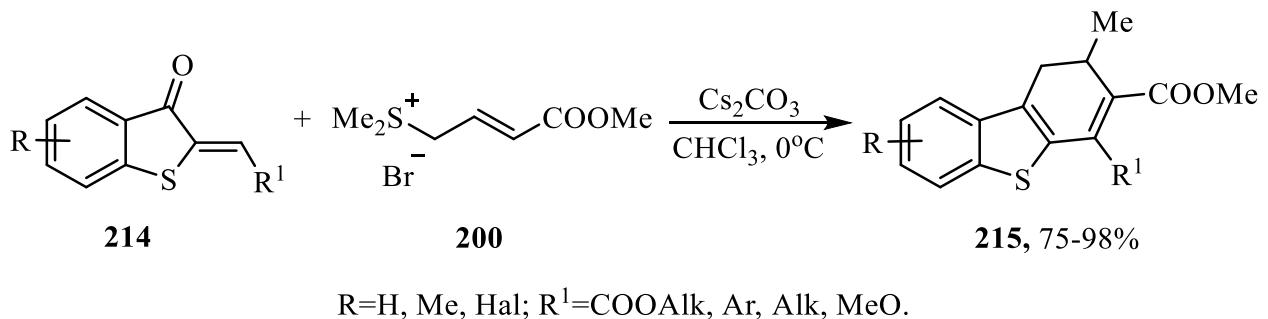
Для расширения круга исходных субстратов было предложено [4+3]-аннелирование аза-диенов на основе индолина **212** и сульфониевых илидов (схема 1.4.7.). Этот подход очень практичен и толерантен к функциональным группам, что позволяет быстро синтезировать широкий спектр тетрагидроазепино[2,3-*b*]индолов **213** с высокими выходами [149].

Схема 1.4.7.



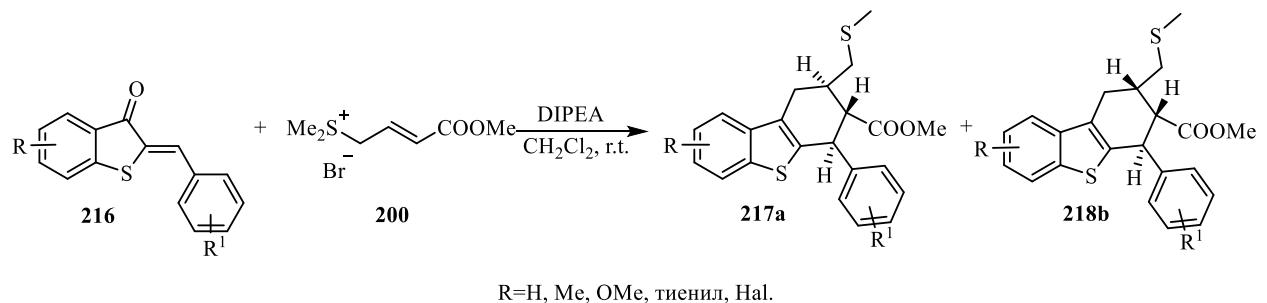
Были разработаны субстрат-контролируемые домино-реакции между тиоауронами **214** или их аналогами и производными диметилсульфония **200**, в результате которых был получен широкий спектр производных дibenзотиофена **215** (схема 1.4.8.). Обнаружено, что в случае отсутствия ароматического заместителя (R^1) в исходном субстрате в ходе реакции образуется единственный продукт. Реакцию проводили в $CHCl_3$ с Cs_2CO_3 в качестве основания при $0^\circ C$ [150].

Схема 1.4.8.



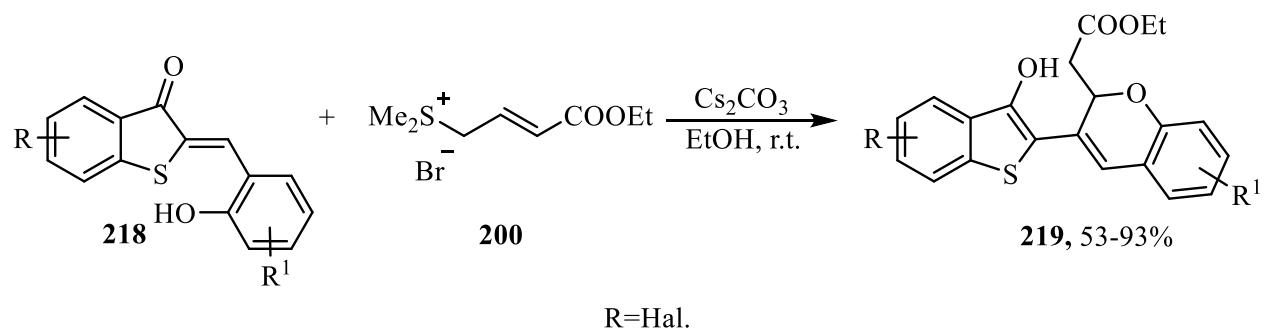
Если в исходном субстрате **216** присутствует арильный фрагмент при двойной связи, то в реакции образуется смесь двух диастереомеров (схема 1.4.9.). Данный процесс реализуется, когда в качестве основания используется DIPEA в CH_2Cl_2 . На ход реакции значительно влияли стерические препятствия в исходном тиоауроне [150].

Схема 1.4.9.



Интересно, что тиоаураны, содержащие OH-группу в *o*-положении, также реагировали с солью **200**. В этом случае происходила домино-реакция, включающая перегруппировку винилцикlopропана, в результате которой был получен бензотиенил-замещенный хромен **219** [150] (схема 1.4.10.).

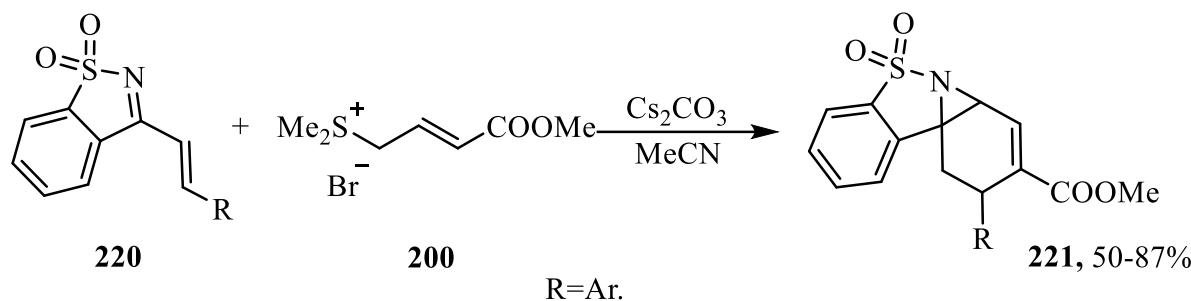
Схема 1.4.10.



Еще одним примером подобного превращения служит *one-pot* домино-реакция аннелирования илидов серы и α,β -ненасыщенных циклических

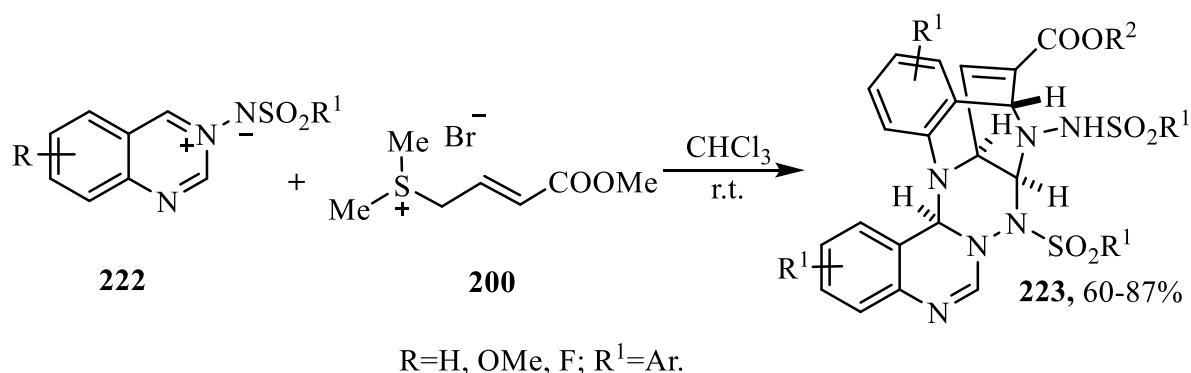
кетиминов **220** с образованием конденсированных 2-алкенилазидионов **221** [151] (схема 1.4.11.).

Схема 1.4.11.



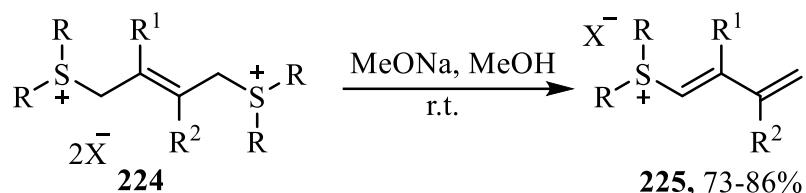
Разработана последовательная реакция деароматизации/перегруппировки между хиназолиновыми азометинимиами **222** и сульфониевыми солями **200** для получения каркасных молекул **223** (схема 1.4.12.). Реакция включает две деароматизации, две циклизации, две стадии образования связей C-C и три стадии образования связей C-N в один этап. Новое превращение имеет широкий субстратный охват, не требует дополнительных реагентов и протекает при комнатной температуре за короткое время. Было обнаружено, что электронная природа заместителей в азометинимиах влияет на реакцию, субстраты с электронодонорными группами дают меньшие выходы продуктов, чем субстраты с электроноакцепторными группами [152].

Схема 1.4.12.



Bis-сульфониевые аллильные соли **224** в основных средах легко дают бутадиенильные сульфониевые соли **225** в результате элиминирования сульфида [153] (схема 1.4.13.).

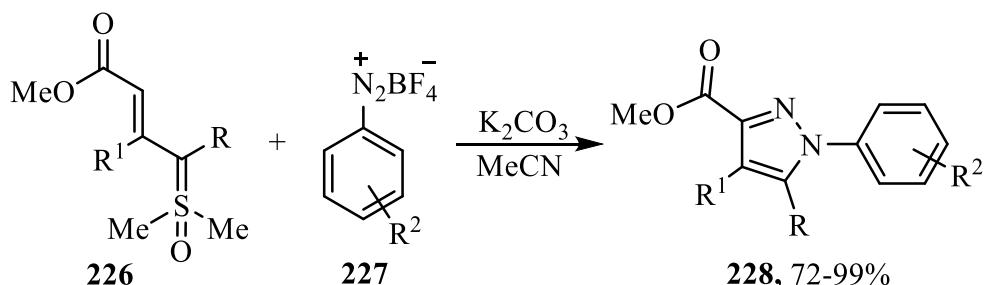
Схема 1.4.13.



R=H, Me, Et; X=Br, Cl, 86%.

Еще одним примером использования кротонатных солей служит удобный и практичный способ получения различных *N*-арилпиразолов **228** из сульфоксониевых илидов **226** и солей диазония **227**. При использовании 1,3-дизамещенных илидов реакция селективно приводит к 1,3,5-тризамещенным пиразолам. С другой стороны, использование 2,3-дизамещенных солей приводит к образованию 1,3,4-тризамещенных пиразолов (схема 1.4.14.). Реакция протекает в мягких условиях с применением легкодоступных исходных материалов и не требует использования переходных металлов, [154].

Схема 1.4.14.

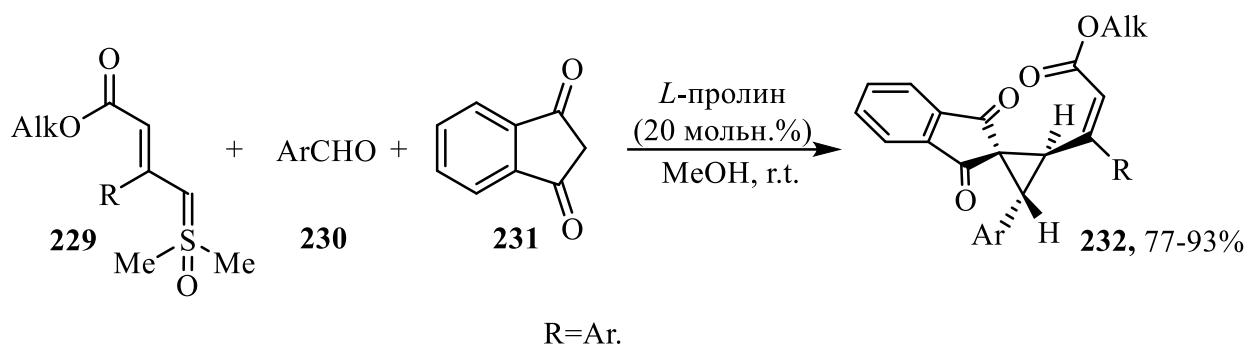


R=H, COAr, COAlk; R¹=H, Ar; R²=H, Me, Hal, OMe, CN, NO₂.

1,2,3-Тризамещенные циклопропаны **232** становятся легкодоступными благодаря трехкомпонентному стереоселективному циклопропанированию винилсульфоксониевых илидов **229** с индан-1,3-дионом **231** и альдегидами **230** в мягких условиях (схема 1.4.15.). В данной работе показано, что электрофильное присоединение продукта конденсации ароматического альдегида с индан-1,3-дионом селективно происходит по α -положению винилсульфоксониевого илида. Интересной особенностью подхода является то, что многокомпонентная реакция протекает селективно из-за различий в нуклеофильной реакционной способности винилсульфоксониевых илидов и

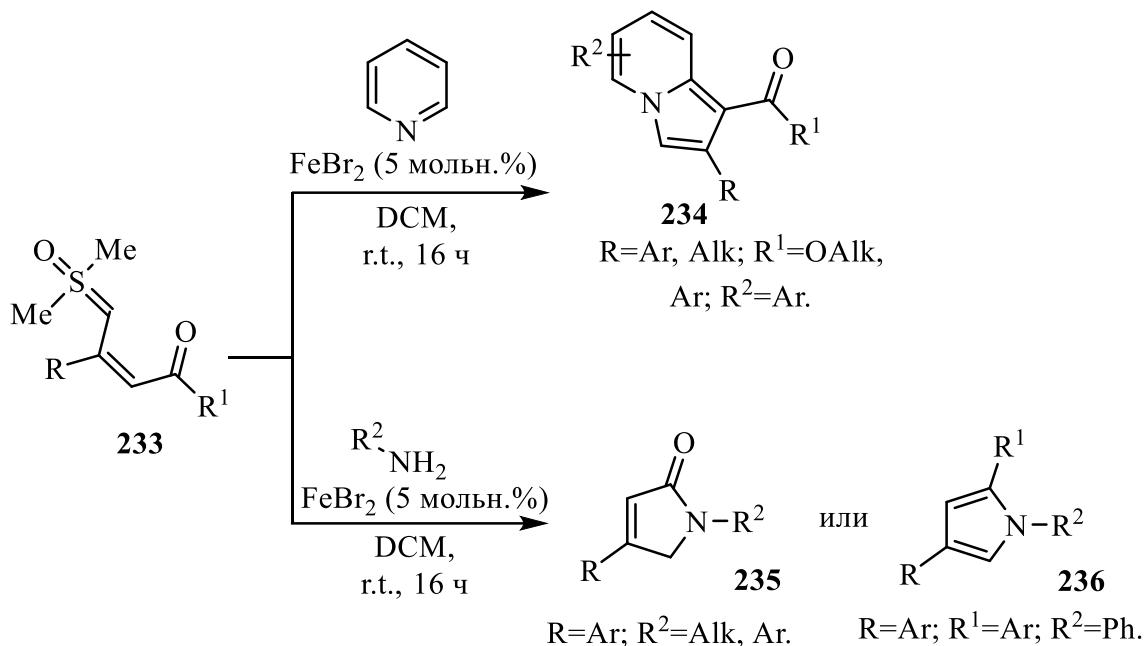
индан-1,3-диона с электрофилами, такими как альдегиды и арилиденпроизводные, образующиеся *in situ*. Оптимальными условиями для получения замещенного циклопропана являются использование 20 мольн.% (*L*)-пролина в качестве катализатора в метаноле при комнатной температуре. Важно, что протонные растворители критически важны для этого превращения, а в отсутствие пролинового катализатора реакция не идет. В ходе исследования показано, что образование и выход целевых продуктов не зависит от природы заместителей в исходных субстратах [155].

Схема 1.4.15.



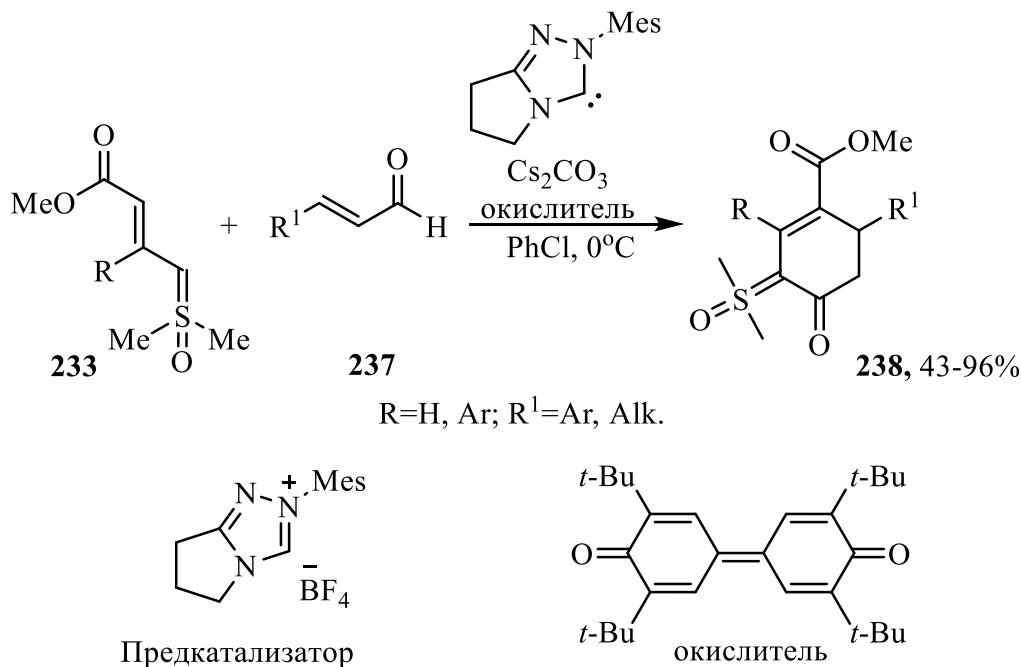
Разработан метод получения винилкарбеноидов из сульфоксониевых илидов **233**, который был применен в синтезе разнообразных гетероциклов таких, как индолизины **234**, пирролы **235**, 3-пирролин-2-оны **236**. Реакции протекают при катализе $FeBr_2$ в мягких условиях с широким спектром субстратов (схема 1.4.16.). Целевые индолизины **234** образуются с умеренными и хорошими выходами при взаимодействии пиридина, соли и $FeBr_2$ (5 мольн.%) в среде CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 16 ч. Обработка солей, содержащих сложноэфирные группы, аминами в присутствии $FeBr_2$ (5 мольн. %) позволила получить 3-пирролин-2-оны **236** с хорошими выходами. Важно отметить, что аллил- и пропаргиламины эффективно превращались в соответствующие 3-пирролин-2-оны без циклопропанирования ненасыщенных связей промежуточными металлокарбеноидами. Аналогично, обработка солей с кето-заместителями в тех же условиях дала пирролы **235** [156].

Схема 1.4.16.



Продемонстрирована новая стратегия синтеза циклогексенонов **238** путем реакции винилсульфоксониевых илидов **233** с ненасыщенными альдегидами **237** в условиях NHC-катализа (схема 1.4.17.). Без использования катализатора желаемый продукт не образовывался [157].

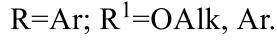
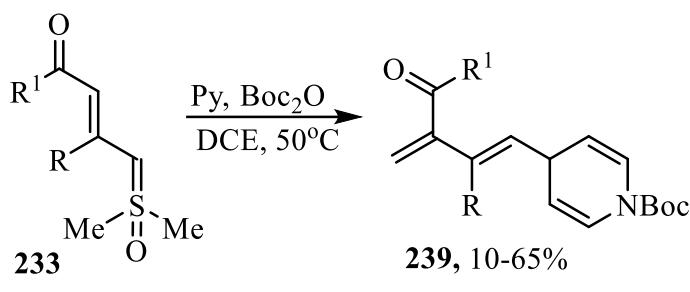
Схема 1.4.17.



Разработан высокоеффективный метод синтеза 4-диенилдигидропиридинов **239** путем нуклеофильной деароматизации активированных пиридинов с использованием винилсульфоксониевых илидов

(схема 1.4.18.). Реакция протекает через последовательность процессов, включающую присоединение илида к активированному пиридину, [2,3]-сигматропную перегруппировку и последующее элиминирование сульфеновой кислоты. Обнаружено, что при наличии *ортос*-заместителя в ареновой части илида резко снижается выход продукта, что указывает на возникновение стерических препятствий на этапе присоединения илида к *N*-Вос-пиридину [158].

Схема 1.4.18.

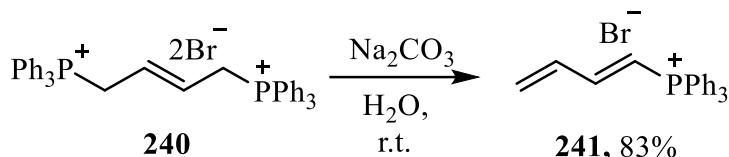


Анализируя литературу, можно сделать вывод о том, что аллильные соли сульфония/сульфоксония открывают доступ к большому количеству различных классов соединений. Коммерческая доступность и простота использования делают их привлекательными с точки зрения органического синтеза. Они достаточно хорошо изучены, при этом знания о них все еще продолжают дополняться, открывая новые возможности их использования. Важно отметить, что практически нет примеров использования *бис*-солей аллильного строения.

1.5. Химические трансформации аллильных солей фосфония

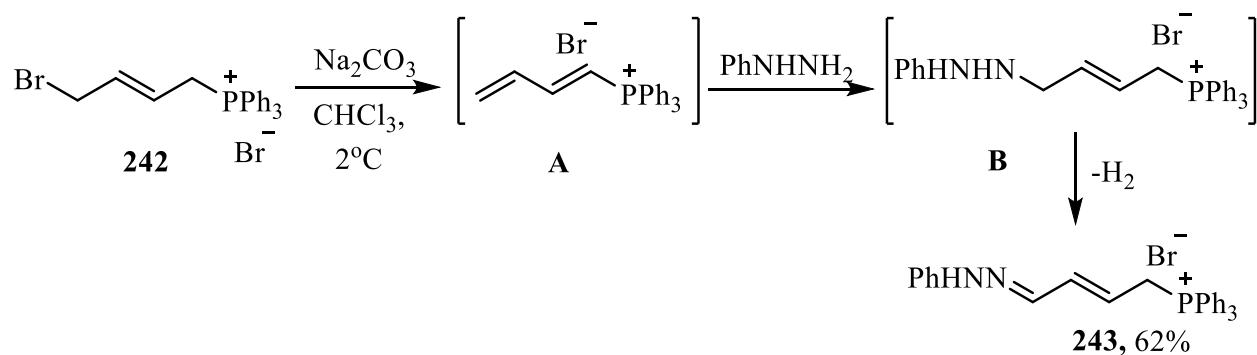
При обработке *бис*-фосфониевой соли **240** карбонатом натрия в воде при комнатной температуре с выходом 83% образуется *моно*-фосфониевая соль **241** диенового строения в результате элиминирования молекулы трифенилфосфина [159] (схема 1.5.1.).

Схема 1.5.1.



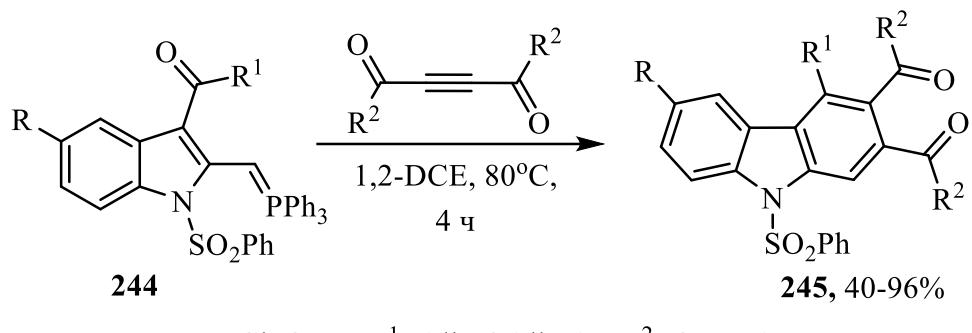
Бромид (4-бромбут-2-ен-1-ил)трифенилfosфония (**242**) реагирует с фенилгидразином при 2°C в присутствии карбоната натрия с образованием бромида трифенил[4-(2-фенилгидразинилиден)бут-2-ен-1-ил]fosфония (**243**) с выходом 62% [160] (схема 1.5.2.).

Схема 1.5.2



Гетероарилметиленфосфорные илиды **244** присоединяются по Михаэлю к алкиндионам и алкиндиэфирам с последующей внутримолекулярной циклизацией с отщеплением оксида трифенилфосфина, в результате чего образуются карбазолы **245** [161] (схема 1.5.3.). Первоначально проведено [4+2]-циклоприсоединение стабильного 2-индолилметиленфосфониевого илида к электронодефицитным алкинам в 1,2-ДХЭ в течение 4 ч с получением пентазамещенных карбазолов **245**. Сфера применения данной реакции может быть расширена за счет использования илидов фосфора, полученных *in situ*. Реакция 3-бензоил-2-индолилметиленфосфониевой соли с алкинами с использованием K_2CO_3 в качестве основания в сухом 1,2-ДХЭ при 80°C в течение 4 ч привела к соответствующим тризамещенным карбазолам с хорошими выходами. Наличие бензоильной группы в 3-положении 2-индолилметиленфосфорного илида значительно снижает выход продуктов.

Схема 1.5.3.

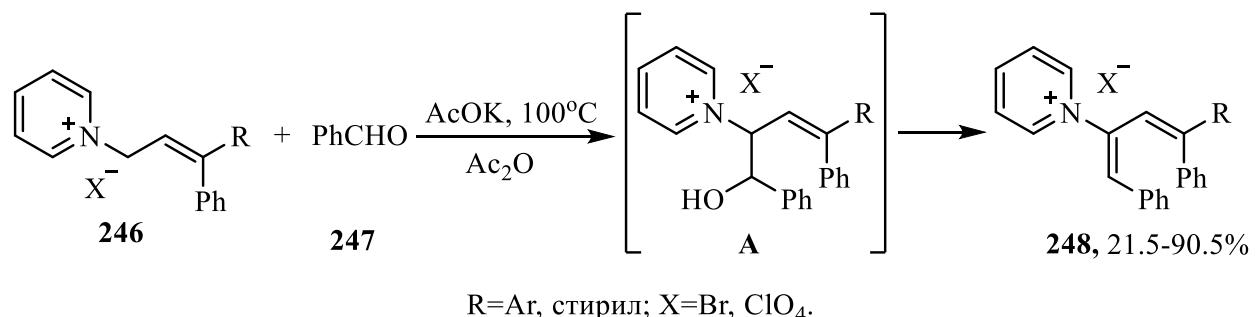


Информация об аллильных солях фосфония представлена единичными примерами, что говорит о необходимости расширения знаний о них.

1.6. Химические трансформации аллильных солей аммония и пиридиния

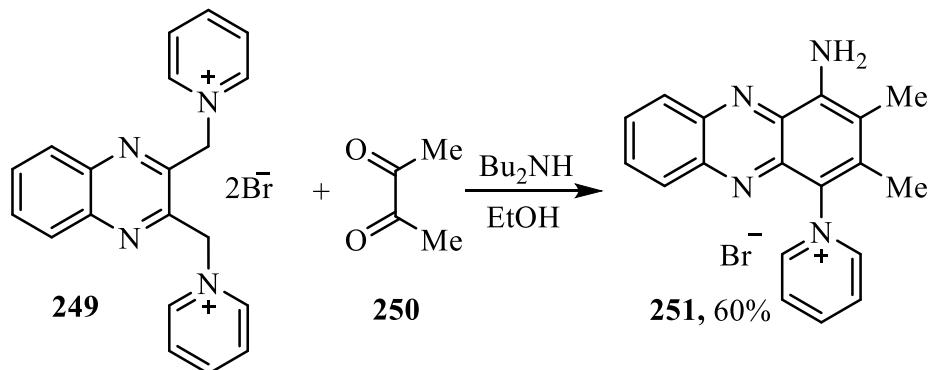
Классической реакцией, характерной для иниевых солей, является конденсация с карбонильными соединениями. В частности, соли аллилпиридина вступают в данное превращение в присутствии уксусного ангидрида и ацетата калия в качестве катализатора при 100°C в течение нескольких часов [162, 163] (схема 1.6.1.).

Схема 1.6.1



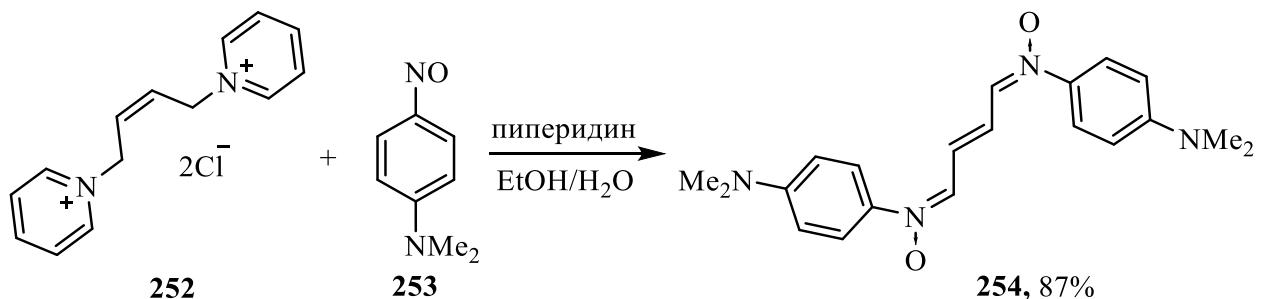
Бис-пиридиниевые соли вступают в реакцию двойной конденсации. Важно отметить, что исходная соль должна иметь жесткую структуру с закрепленной *цис*-конфигурацией двойной связи. Так в реакции с диацетилом (**250**) в спирте при обработке дибутиламином образуется бромид 1-амино-2,3-диметилфеназин-4-пиридиния (**251**) [164] (схема 1.6.2.).

Схема 1.6.2



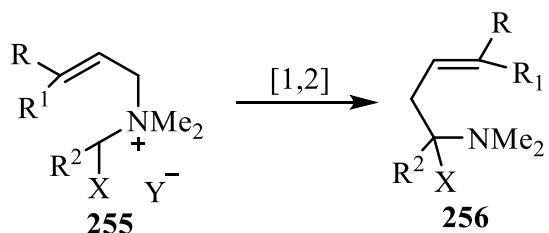
Незамещенная соль *бис*-пиридиния **252** взаимодействует с нитрозодиметиланилином **253** по Крёнке в присутствии пиперидина с получением динитрона **254** [164] (схема 1.6.3.).

Схема 1.6.3



Отдельным направлением реакционной способности пиридиниевых и аммониевых непредельных солей являются сигматропные перегруппировки. В ходе анализа литературы обнаружено, что *N*-четвертичные аммониевые соли могут претерпевать различные перегруппировки, в частности [1,2]-Стивенса. Выход продукта данного превращения, по-видимому, напрямую связан со стабильностью промежуточного илида [165-169] (схема 1.6.4.).

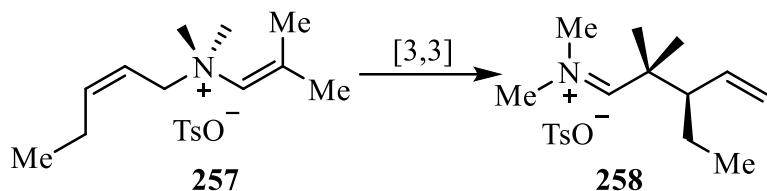
Схема 1.6.4.



Перегруппировка аза-Коупа характеризуется [3,3]-сигматропным сдвигом аллил- или пропаргиламмониевых субстратов с образованием γ,δ -

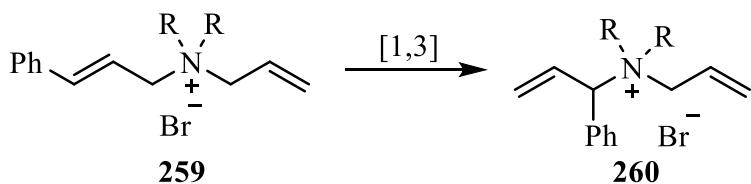
ненасыщенных иминов через катионное циклическое переходное состояние [170] (схема 1.6.5.).

Схема 1.6.5.



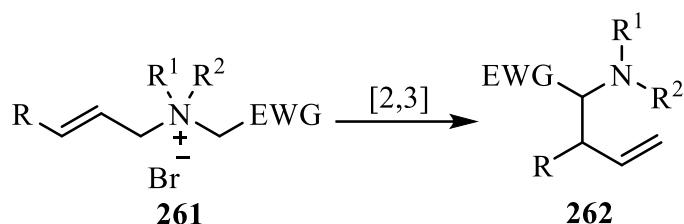
Катализируемая УФ-облучением, [1,3]-перегруппировка катионов циннамиламмония приводит к более разветвленным изомерам [171] (схема 1.6.6.).

Схема 1.6.6.



Диастереоселективная [2,3]-сигматропной перегруппировки *N*-аллиламмониевых илидов позволяет получать амины с выходом до 95% в течение короткого времени реакции [172, 173] (схема 1.6.7.). Также перегруппировка реализована в асимметрическом варианте [174].

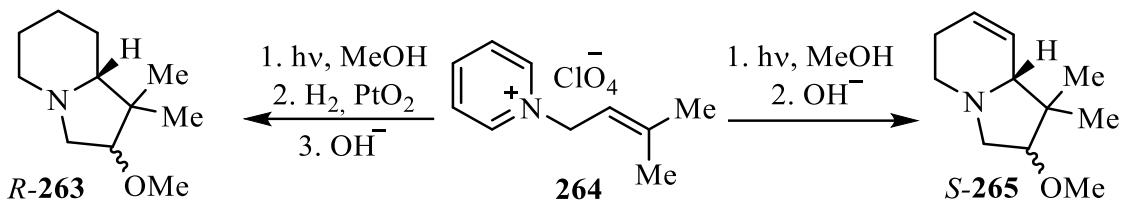
Схема 1.6.7.



Изучение фотоциклизации перхлората *N*-пренилпиридиния (264) позволило получить дополнительную информацию о природе внутримолекулярного переноса электрона в системах непредельных *N*-гетероароматических солей и о возможности вторичных фотохимических реакций первоначально образующихся индолизидиновых продуктов, содержащих 1,2-дигидропиридиновую кольцевую систему. *N*-Пренилпиридиний подвергается циклизации с получением стереоизомерных

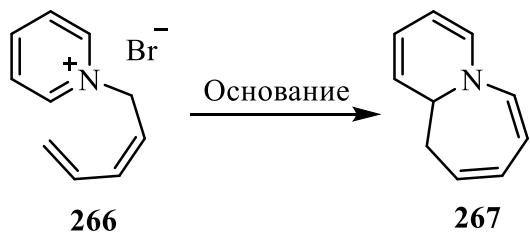
пергидроиндолизидинов при облучении в метаноле светом с последующим гидрированием фотолизата. Эпимерные гексагидроиндолизидины **265** образуются исключительно в том случае, если после облучения в тех же условиях не проводится катализическая стадия гидрирования [175] (схема 1.6.8.).

Схема 1.6.8.



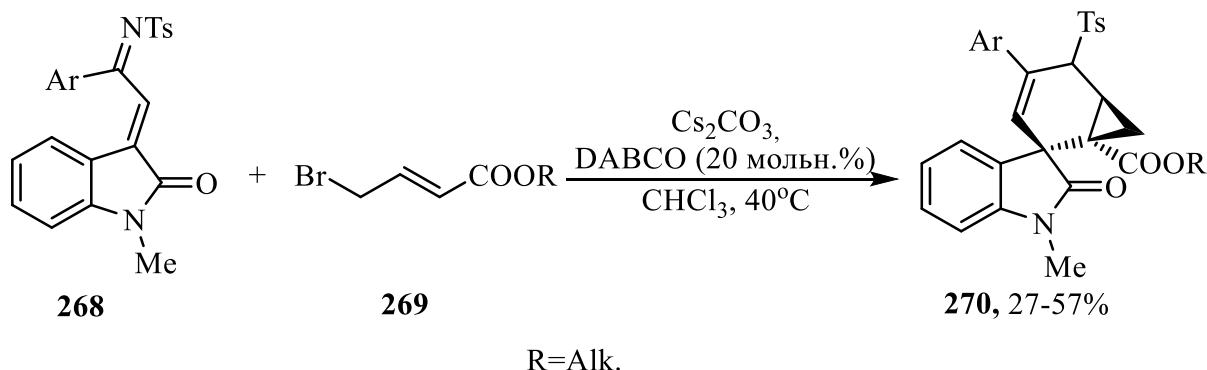
При депротонировании пентадиенилзамещенных пиридиниевых солей образуются сопряженные илиды, которые подвергаются стереоселективной 8π -электроциклизации с получением $10,10a$ -дигидропиридо[1,2-*a*]-азепинов **267** [176, 177] (схема 1.6.9.).

Схема 1.6.9.



Исходя из илида аммония, генерируемого *in situ* из γ -бромокротонатов **269** и DABCO, и оксиндолльных α,β -ненасыщенных кетиминов **268**, можно синтезировать новые спиро-полициклические оксиндолы **270**, содержащие бицикло[4.1.0]гептановое звено, путем одновременного образования трех новых связей и двух колец за одну стадию в мягких условиях реакции (схема 1.6.10.). Кетимины с электронодонорными и электроноакцепторными группами могут вступать в реакцию, обеспечивая получение целевых продуктов с хорошими выходами. Объемные заместители спиртового остатка сложноэфирной группы в исходном кротонате приводили к снижению выхода, предположительно, из-за возникновения стерических препятствий [178].

Схема 1.6.10.



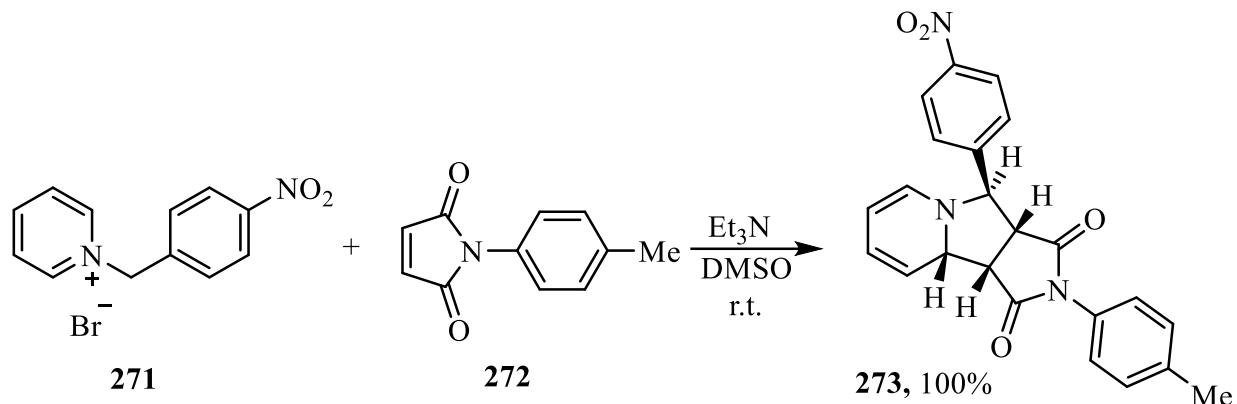
Для четвертичных солей аммония в основном показаны внутримолекулярные трансформации, но практически нет информации о межмолекулярных превращениях. Это говорит о необходимости более детального исследования их особенности реакционной способности.

1.7. Химические трансформации бензильных солей пиридиния/аммония и сульфония

Этот раздел настоящего обзора не претендует на исчерпывающее изложение существующего литературного материала. В нем приведены только примеры реакций, непосредственно затрагивающих бензильную систему в ходе превращений.

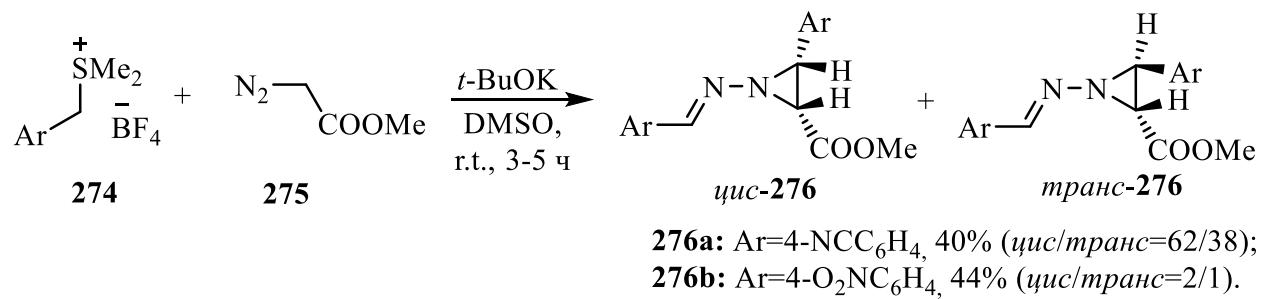
Исследовано формальное циклоприсоединение различных илидов пиридиния к некоторым симметрично замещенным *цис*- и *транс*-олефинам, в частности бензильного. Было показано, что *n*-нитробензилид пиридиния с малеимидом **272** в среде хлороформа реагировал медленно, после 24 ч. при комнатной температуре было получено только 59% циклоаддукта, однако та же реакция в диметилсульфоксида дала количественный выход продукта [179] (схема 1.7.1.).

Схема 1.7.1.



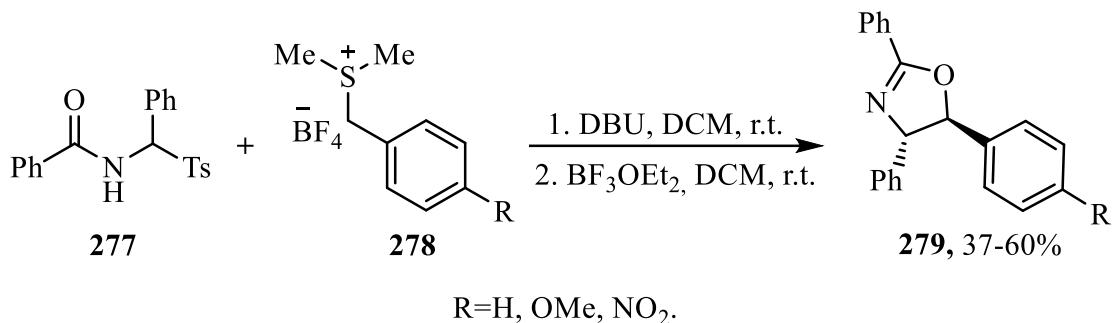
Исследованы кинетика и механизм реакций метилдиазоацетата, диметилдиазомалоната с сульфониевыми илидами. Обычно алкены подвергаются 1,3-диполярному циклоприсоединению с этими диазосоединениями, а сульфониевые илиды атакуют терминальный азот диазоалканов, образуя цвиттер-ионы, которые подвергаются дальнейшим превращениям. Метилдиазоацетат реагирует с двумя эквивалентами сульфониевых илидов в ДМСО, давая смеси *цис*- и *транс*-азиридинов **276** с общим выходом около 40% [180] (схема 1.7.2.).

Схема 1.7.2.



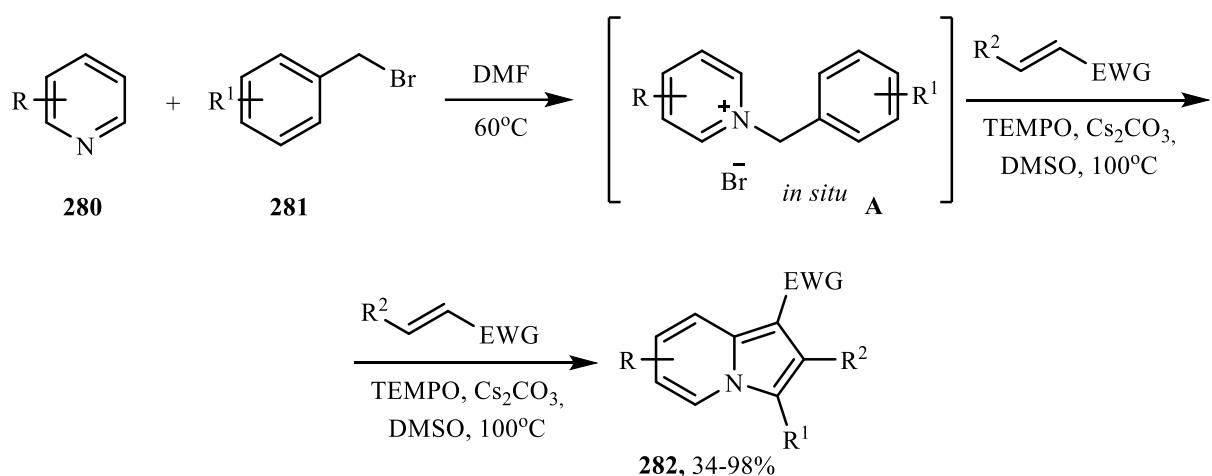
В работе [181] расширили реакцию Кори-Чайковского для получения оксазолинов **279** с использованием илидов серы и стабильных прекурсоров ацилиминов **277** (схема 1.7.3.). Реакция позволяет получить *транс*-оксазолины после расширения азиридинового кольца *in situ* по типу Гейне при обработке $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$.

Схема 1.7.3.



Индолизины – важные гетероциклические соединения, обладающие рядом интересных свойств, которые делают их привлекательными для применения во многих областях, поэтому остается актуальной задача по поиску новых методов синтеза. Впервые показан синтетический путь с использованием тандемной реакции без использования переходных металлов для получения 3-арилииндолизинов **282** из электронодефицитных алkenов, пиридинов **280** и первичных галогенпроизводных **281** (схема 1.7.4.). Ключевой стадией этого процесса является окислительная ароматизация промежуточного тетрагидроиндолизина **A** с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидина-*N*-оксила (TEMPO) [182].

Схема 1.7.4.

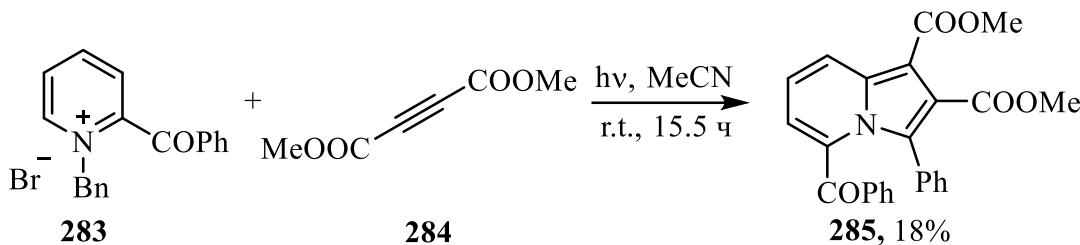


R=H, Ph, OMe, COOMe, COCF₃, NO₂, F, Br; EWG=COOMe, COOt-Bu, CHO, COEt, CONH₂, CONMe₂.

Производные индолизина также получают путем облучения производных 2-бензоил-*N*-бензилпиридиния **283** и диметилацетилендикарбоксилата (**284**), отличительной особенностью метода

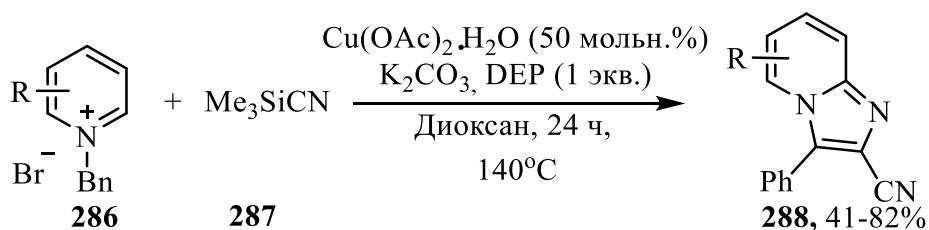
является отсутствие оснований и катализаторов (схема 1.7.5.). Несмотря на невысокие выходы для приведенных примеров, впервые показана возможность получения индолизинов **285** таким способом [183].

Схема 1.7.5.



Разработана катализируемая медью реакция солей пиридиния и триметилсилилцианида (TMSCN) в присутствии диэтилфосфита. Эта реакция позволяет одностадийно получать биологически важные 2-цианоимидазо[1,2-*a*]пиридины **288** из легкодоступных исходных материалов (схема 1.7.6.). В этом процессе осуществляется последовательное двойное цианирование и циклизация. В ходе оптимизации определено, что наибольшие выходы достигаются в реакции пиридиниевой соли (0.2 ммоль), диэтилфосфита (DEP) (0.2 ммоль), TMSCN (0.5 ммоль), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль) и K_2CO_3 (0.5 ммоль) в диоксане при 140°C в течение 24 ч. Тип растворителя оказался критичным для образования продуктов: в средах тетрагидрофурана, толуола и диметилформамида наблюдались низкие выходы, или реакция не протекала вовсе. Также обнаружено влияние электронных эффектов заместителей в исходных субстратах. Наличие акцепторных групп в пиридине положительно сказывалось на протекании процесса, а донорные заместители снижали выход. Помимо этого, влияют и стерические факторы заместителей [184].

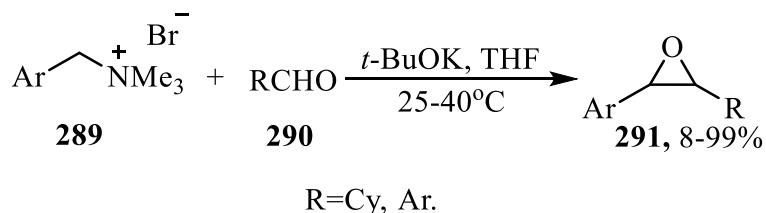
Схема 1.7.6.



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{OMe}, \text{CF}_3, \text{COMe}, \text{COEt}, \text{COPh}, \text{COOMe}, \text{CN}, \text{Cl}$.

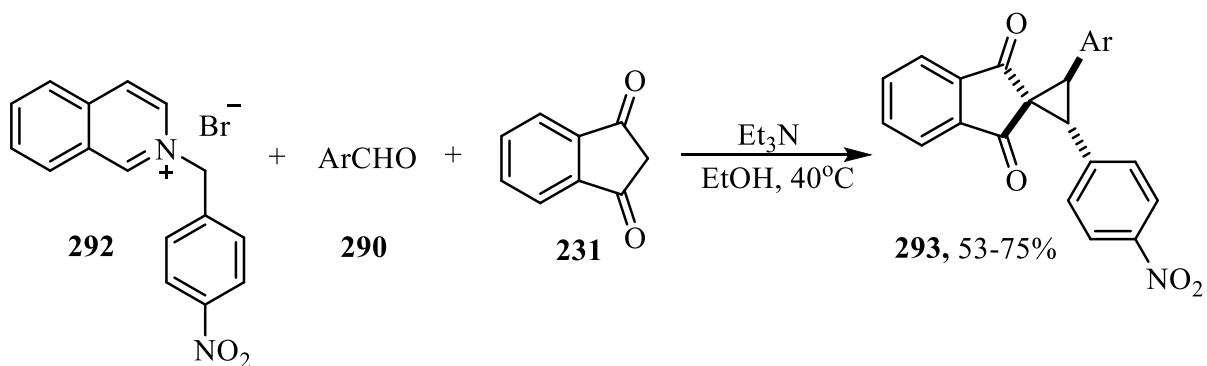
Предложен синтез оксидов стильтбена **291** с использованием илидов аммония при использовании *t*-BuOK в качестве основания в среде ТГФ (схема 1.7.7.). Обнаружено, что количество основания, а также температура реакции играют важную роль для протекания процесса. Для реакции при комнатной температуре лучше всего использовать 3 экв. *t*-BuOK, а при чуть более высокой температуре (40°C) – 4 экв. основания. Диастереоселективность превращения сильно зависит от электронных свойств аммониевой соли, стабилизированные илиды дают более высокую *транс*-селективность. А в случае альдегидов наблюдалась противоположная тенденция, электронообогащенные бензальдегиды дают более высокую *транс*-селективность, чем обедненные электронами [185].

Схема 1.7.7.



Впервые получены циклопропаны **293** по трехкомпонентной реакции изохинолиниевой соли **292** с индан-1,3-дионом **231** и ароматическими альдегидами **290** в присутствии триэтиламина в этаноле при 40°C (схема 1.7.8.). В данных условиях наблюдалось образование только одного диастереомера [186].

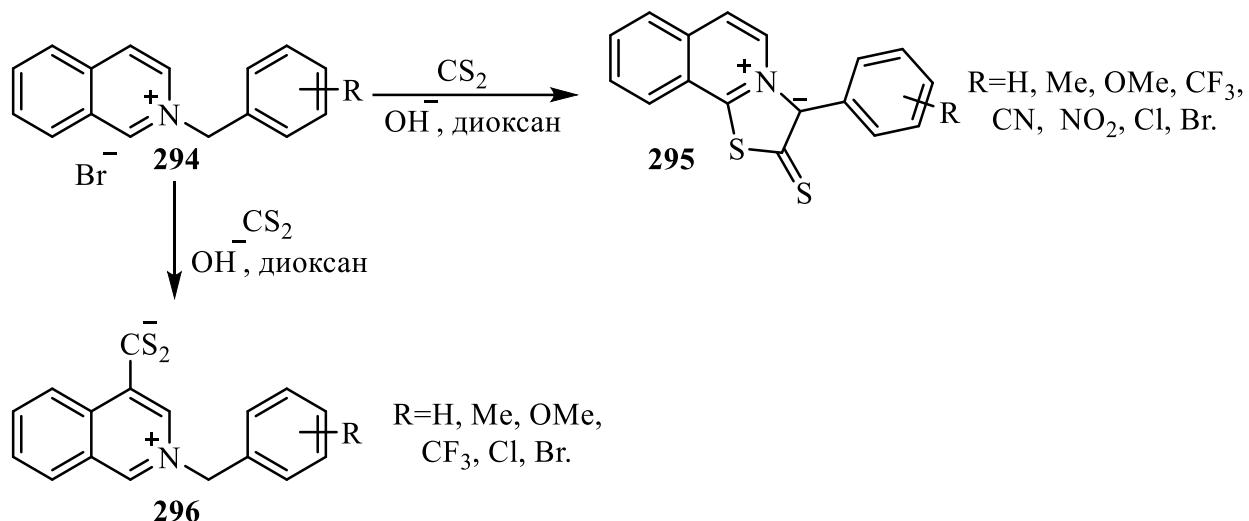
Схема 1.7.8.



Галогениды *N*-бензилизохинолиния **294** реагируют с дисульфидом углерода в присутствии щелочи в водном диоксане с образованием

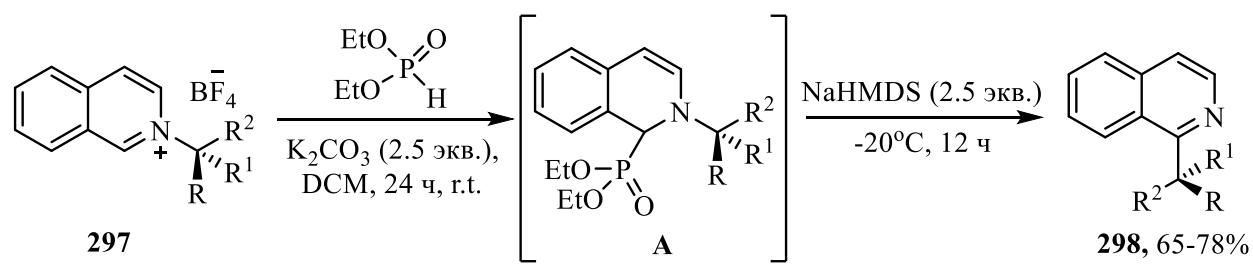
мезоионных циклоаддуктов **295** и *N*-бензилизохинолиниевых дитиокарбоксилатов **296** [187, 188] (схема 1.7.9.).

Схема 1.7.9.



Исследовано стереоспецифичное C₁-Н алкилирование *N*-алкилизохинолиниевых солей **297** с переносом хиральности, катализируемое фосфитом (схема 1.7.10.). Реакция протекает через активацию субстрата *N*-алкилизохинолиниевой соли нуклеофильным фосфитным катализатором с последующей перегруппировкой [1,2]-аза-Виттига в присутствии основания. В ходе изучения реакции были подобраны оптимальные условия ее проведения: на первом этапе используется диэтилфосфит в среде хлористого метилена при комнатной температуре в присутствии поташа, далее смесь обрабатывают NaHMDS при -20°C. Заместители в бензольном кольце существенным образом не влияли на протекание процесса [189].

Схема 1.7.10.

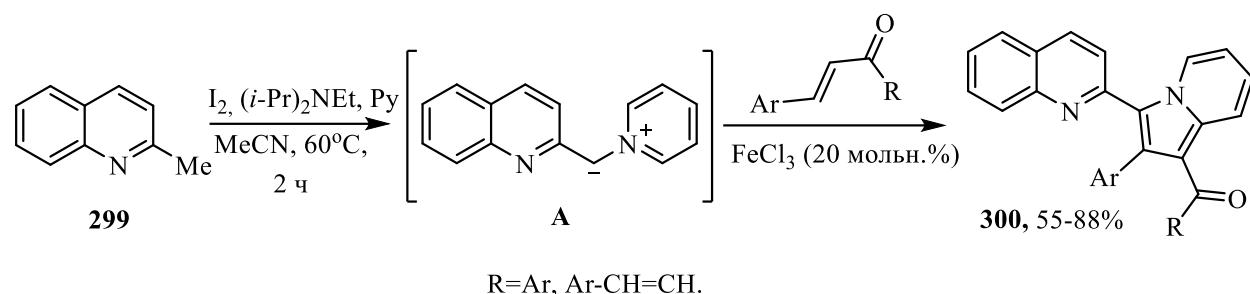


R=H, Me, Et, циклопропил, Ar.

Описан новый синтез функционализированных производных индолизина **300** в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения

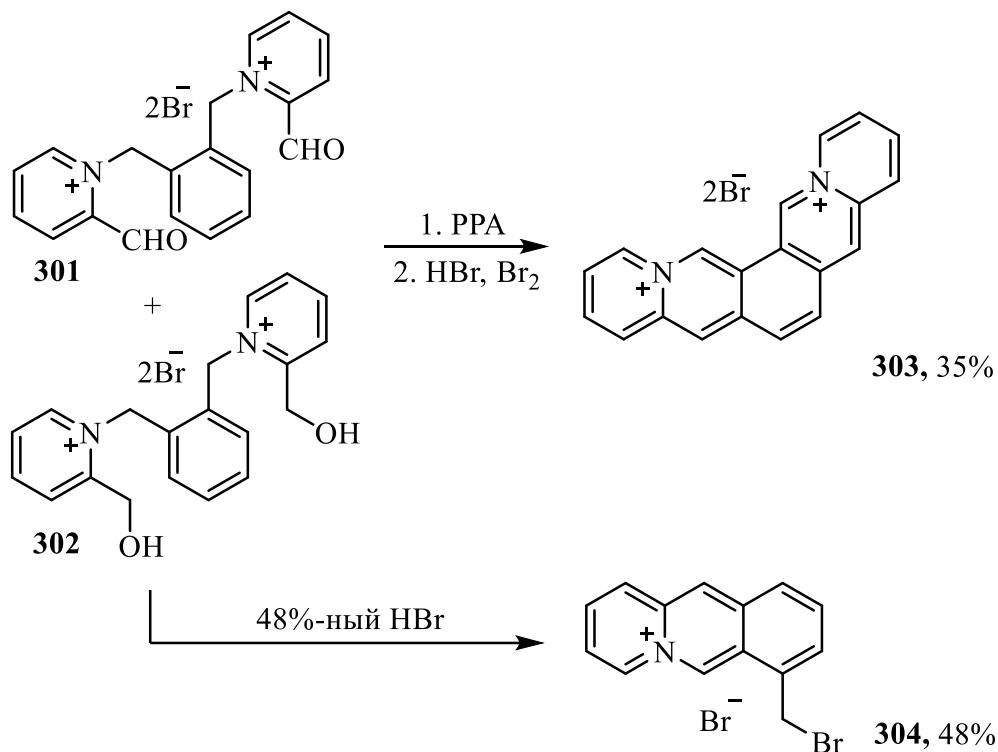
пиридиний-1-ил(хинолин-2-ил)метанида **A**, полученного в результате реакции хинальдина и пиридина под действием йода, с производными халкона и дibenзилиденакетона, катализируемого FeCl_3 (схема 1.7.11.). Контрольные эксперименты показали, что в отсутствие катализатора реакция не протекает. Реакция илида с различными хальконами и дibenзилиденакетонами, имеющими электронодонорные или электроноакцепторные заместители, протекала без осложнений и давала функционализированные производные индолизина с хорошими выходами [190].

Схема 1.7.11.



Обнаружено, что при обработке PPA смеси *bis*-пиридиниевых солей **301** и **302**, происходит циклизация с образованием поликонденсированной системы **303**. А если заменить PPA 48%-ным HBr , то образуется бромметильное производное **304**, являющееся продуктом элиминирования пиридин-2-карбоксальдегида из **302** [191] (схема 1.7.12.).

Схема 1.7.12.



Бензильные соли, являясь аналогами аллильных, показывают способность к различным трансформациям. Они могут использоваться для функционализации широкого круга субстратов в мягких условиях.

Исходя из литературного обзора нельзя не отметить важность солей сульфония, фосфония, аммония и пиридиния, которые служат ключевыми промежуточными соединениями для синтеза разнообразных соединений с потенциальной биологической активностью. Коммерческая доступность, легкость использования и уникальные свойства этих солей делают их особенно привлекательными субстратами в органическом синтезе.

В основном в литературе представлены химические трансформации винильных и аллильных сульфониевых/сульфоксониевых солей. При этом мало изучены аллильные фосфониевые и аммониевые соли. Фрагментарно изучены соли винилпиридиния. Важно отметить, что практически вся информация о реакционной способности представлена для солей, содержащих один пиридиниевый фрагмент. Несколько примеров показано для *бис*-сульфониевых и фосфониевых солей, но и они не дают полного представления об их реакционной способности. В литературе отсутствуют данные о

трансформациях *бис*-пиридиниевых солей аллильного строения. Отсутствие примеров использования *бис*-солей в существующих исследованиях подчеркивает необходимость разработки новых подходов для их использования в органическом синтезе. Из-за уникальной структуры непредельных *бис*-солей можно ожидать «нестандартное» протекание реакций, в отличие от классических превращений илидов, представленных в данном обзоре.

На основании изложенного можно сформулировать несколько целей исследования. Основная заключается в поиске новых подходов к построению карбо- и гетероциклических структур на основе превращений аллильных и диенильных солей, содержащих один или два фрагмента кватернизированного пиридина, что позволит не только расширить представление о данных соединениях, но и выявить их потенциал как субстратов в органическом синтезе. Для реализации поставленных целей необходимо решить следующие задачи: синтез коллекции стартовых субстратов; исследование трансформаций полученных солей пиридиния в основных средах, в условиях окисления и восстановления. Помимо указанных выше задач, необходимо исследовать возможность построения карбо- и гетероциклических структур на основе периодических реакций солей диенового строения. Не менее важным является исследование механистических особенностей некоторых превращений, так как это позволит глубже понять специфику взаимодействия между реагентами и выявить возможные пути повышения эффективности реакций. В связи с этим работа будет направлена на расширение знаний о возможностях использования непредельных солей, содержащих один или два фрагмента кватернизированного пиридина, в органическом синтезе, а также на новые подходы к получению структурно сложных соединений, что может быть необходимым для дальнейших исследований по поиску новых веществ с потенциальной биологической активностью.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ¹

2.1. Синтез исходных солей [192-194]

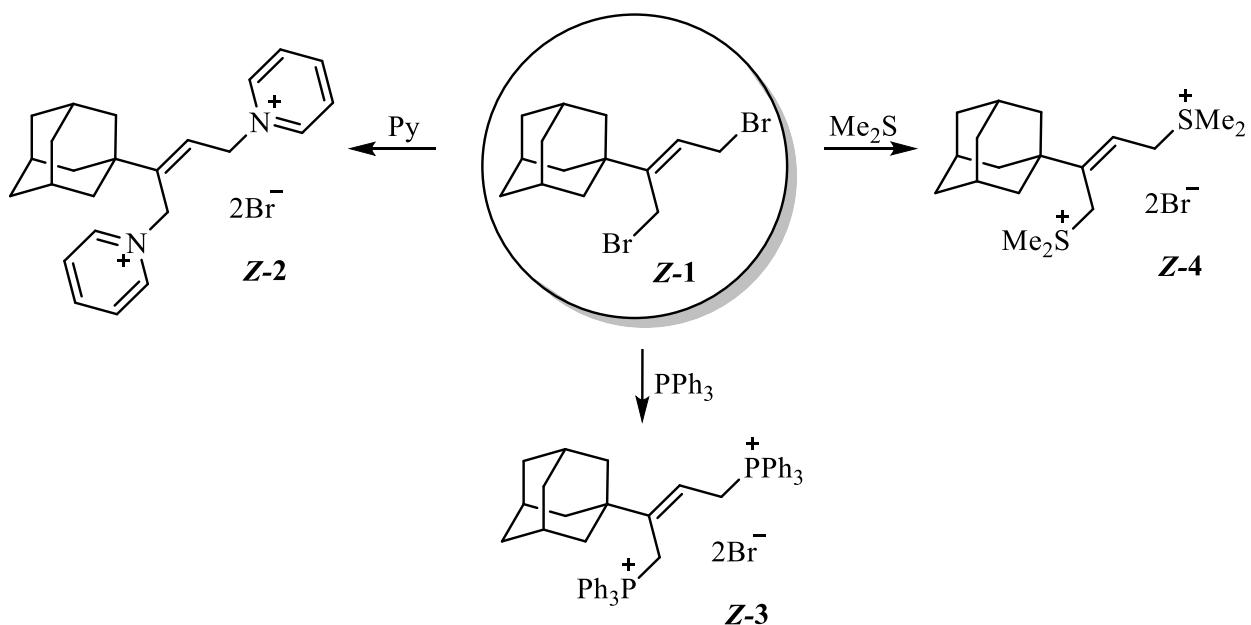
Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что соли сульфония, фосфония, аммония и пиридиния играют важную роль в качестве ключевых промежуточных соединений в синтезе разнообразных соединений, находящих применение в различных областях. Доступность, легкость использования и уникальные свойства этих солей делают их особенно привлекательными субстратами в органическом синтезе. Так как потенциал *bis*-аллильных солей не раскрыт, наше внимание было обращено именно к таким соединениям, в частности к адамантилсодержащим.

На подготовительном этапе нашего исследования был подобран оптимальный растворитель для синтеза целевых солей, поскольку ключевую роль в нуклеофильном замещении играет природа растворителя. Поэтому в качестве потенциальной реакционной среды проверены следующие растворители: ацетонитрил, метил-*трет*-бутиловый эфир, бензол, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, ацетон, толуол, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран, циклогексан, диэтиловый эфир. В ходе исследования обнаружено, что ацетонитрил и 1,2-дихлорэтан показали сопоставимые результаты. Учитывая доступность, малую токсичность и время реакции, для дальнейших синтезов был выбран ацетонитрил.

Одними из объектов настоящего исследования стали пиридиневые, фосфоневые и сульфоневые соли, полученные на основе аллил-1,4-дибромида Z-1 (схема 2.1.1.).

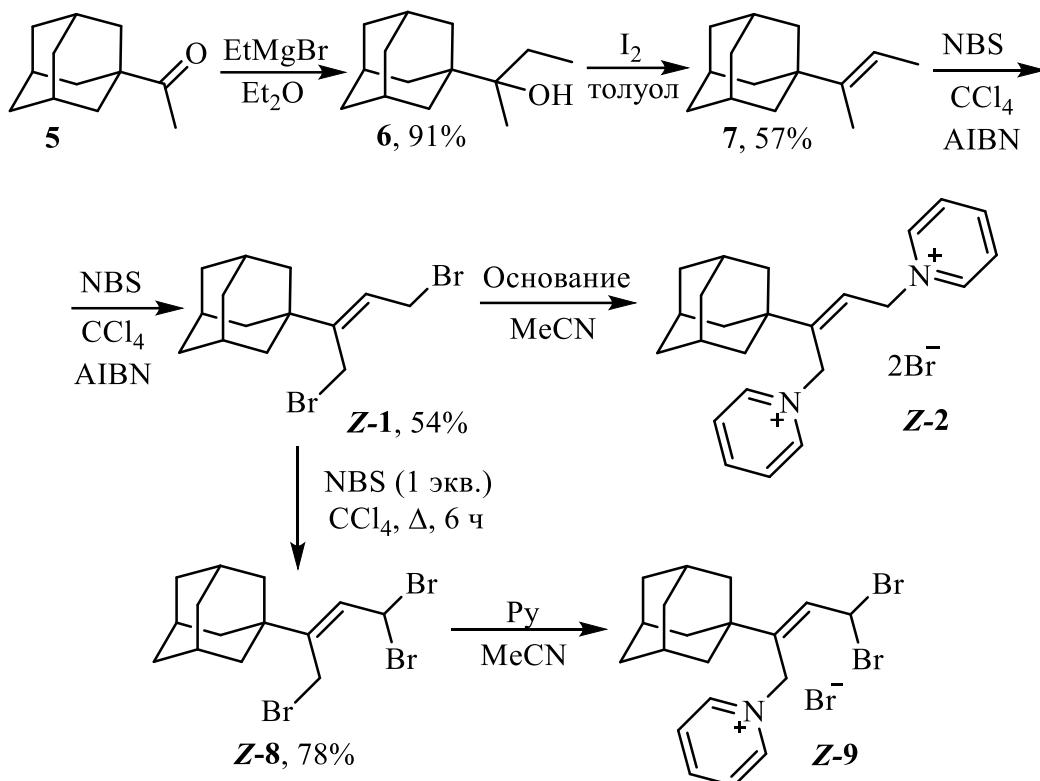
¹Нумерация соединений и рисунков в обсуждении результатов начинается с единицы и не совпадает с нумерацией в обзоре литературы

Схема 2.1.1.



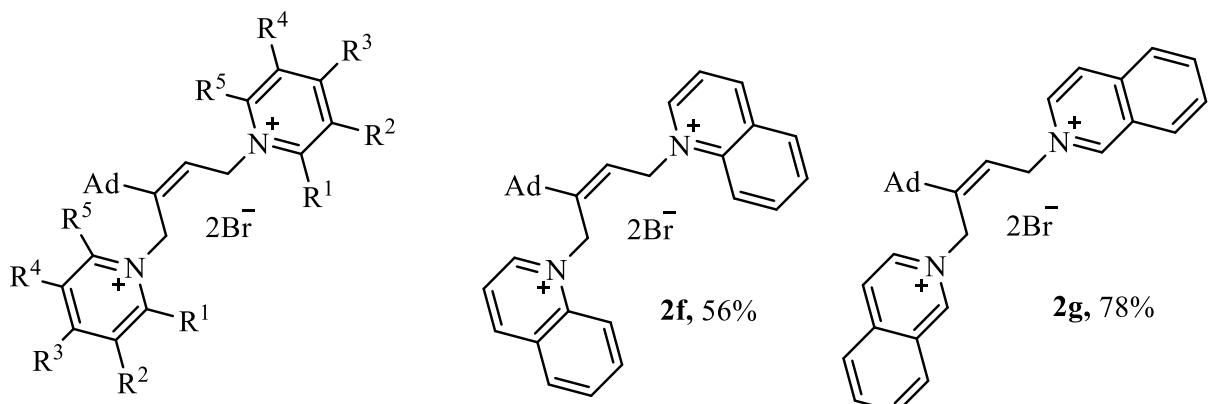
Для этого на подготовительном этапе нами получен дибромид **Z-1** по известной последовательности превращений [195], включающей синтез спирта **6** из метиладамантанилкетона (**5**) с помощью реактива Гриньяра, дегидратацию под действием молекулярного иода в среде толуола, дальнейшее бромирование алкена **7** по Волю-Циглеру *N*-бромсукцинидом в кипящем четыреххлористом углероде в присутствии каталитического количества AIBN. Для получения соединения **Z-8** дибромид **Z-1** был обработан еще одним эквивалентом NBS (схема 2.1.2.). Спектральные данные полученного соединения полностью согласуются с литературными [196], а кратная связь полученного трибромида **Z-8** имеет *Z*-конфигурацию, что было определено проведенным двумерным экспериментом $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY. Для повышения количества полученного соединения **Z-8** олефин **7** был обработан сначала двумя эквивалентами *N*-бромсукцинида, а затем выделенный продукт снова обработали одним эквивалентом NBS. Такой ход действий позволяет понизить количество образующихся продуктов побочных реакций и расход галогенирующего агента на побочные продукты, поскольку введение третьего атома брома затруднено стерическими препятствиями.

Схема 2.1.2.

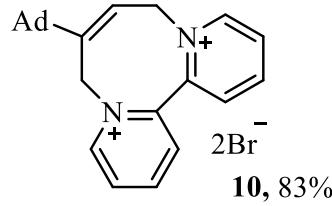


Следующим этапом исследований стал синтез новых солей пиридиния путем нуклеофильного замещения одного или двух атомов брома. Реакция **Z-1** с замещенными пиридинами и хинолином дала, в зависимости от нуклеофильных свойств оснований и стерических факторов, различные *бис*- и *моно*-четвертичные соли **2a-g**, **10** и **11a-d** с выходами от 45% до количественных. При попытке получить соль *бис*-2,6-диметилпиридиния из-за стерических факторов удалось выделить только *моно*-производное **11c**. Вторая попытка проведения реакции при температуре кипения 2,6-лутидина приводила к образованию продуктов осмоляния. Также была получена циклическая соль **10** на основе 2,2'-бипиридина (рисунок 1). В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a-g**, **10** сигналы протонов метиленовых фрагментов, связанных с азотами, проявляются в виде дублетов при 5.26–5.77 м.д. с ³J = 5.0–7.2 Гц или мультиплета при 5.34–5.38 м.д. для циклической соли **10** и синглетов при 5.36–6.03 м.д., а для *моно*-солей **11a-d** при 4.22–4.44 м.д. обнаружаются протоны метиленовых фрагментов, связанных с атомами брома, протонам метиновых атомов кратной связи соответствуют

триплеты при 5.34–6.46 м.д. с КССВ $^3J = 5.0\text{--}7.2$ Гц и дублет при 6.47 м.д. с $^3J = 8.0$ Гц для циклической соли **10**. При 2.43–3.07 м.д. проявляются сигналы метильных заместителей пиридиновых циклов в виде синглетов. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода, связанных с бромом, обнаружаются при 25.8–27.6 м.д., адамантанового фрагмента проявляются при 27.1–40.8 м.д., сигналы углеродов метильных заместителей при 18.3–21.5 м.д., а сигналы метиленовых атомов углерода, связанных с азотами, наблюдаются при 52.4–60.3 м.д. В ИК спектре *моно*-солей **11a-d** наблюдаются характеристические полосы поглощения в областях 3433 cm^{-1} и $681\text{--}678\text{ cm}^{-1}$, которые соотносятся с валентными колебаниями OH-группы и связью C–Br.



- 2a:** R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H, >99%;
2b: R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H, 76%;
2c: R¹ = R³ = R⁵ = H, R² = R⁴ = Me, 60%;
2d: R¹ = R³ = R⁴ = R⁵ = H, R² = OH, >99%;
2e: R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = D, 94%.



- 11a:** R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H, >99%;
11b: R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H, >99%;
11c: R¹ = R⁵ = Me, R² = R³ = R⁴ = H, 45%;
11d: R¹ = R³ = R⁴ = R⁵ = H, R² = OH, 63%.

Рисунок 1.

Бис- и *моно*-соли трифенилfosfonия **12** и **13** получены аналогичным методом с хорошими выходами (рисунок 2). В спектрах ЯМР ^1H сигналы протонов метиленовых фрагментов, связанных с фосфором, проявляются в виде мультиплета при 4.05–4.12 м.д. и дублета при 4.80 с $^2J_{\text{H-P}} = 14.9$ Гц для *бис*-соли **12** или дублета дублетов при 4.51 со значениями КССВ $^2J_{\text{H-P}} = 16.5$ Гц, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Гц в случае *моно*-соли **13**. При 4.10 м.д. обнаруживаются протоны метиленового фрагмента, связанного с атомом брома, протонам метиновых атомов углерода кратной связи соответствуют мультиплет при 5.57–5.65 м.д. для *бис*-соли **12** и quartet при 5.23 м.д. с $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-P}} = 7.6$ Гц для соединения **13**. В спектрах ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода, связанного с бромом, обнаруживаются при 27.0 м.д., адамантанового фрагмента проявляются при 28.1–40.5 м.д. Сигналы метиленовых атомов углерода, связанных с фосфором, проявляются в виде дублетов с КССВ $^1J_{\text{C-P}} = 52.5$ и 57.2 Гц для *бис*-соли **12** и дублета при 22.9 м.д. с $^1J_{\text{C-P}} = 49.0$ Гц для *моно*-соли **13**. В спектрах ЯМР ^{31}P атомы фосфора *бис*-соли **12** резонируют при 18.0 и 23.3 м.д. в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $^5J_{\text{P-P}} = 7.4$ Гц, а *моно*-соли **13** в виде синглета при 22.9 м.д.

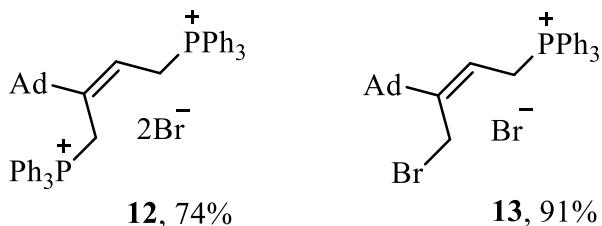
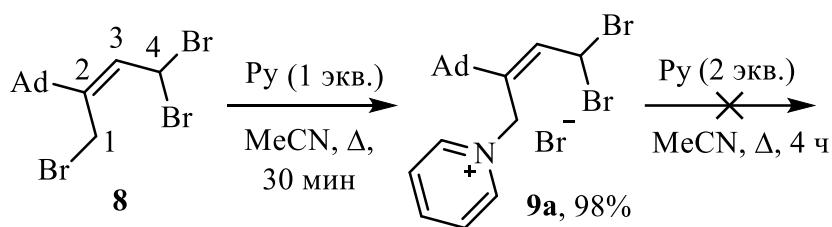


Рисунок 2.

Аналогично получен продукт алкилирования пиридина 1-(*Z*)-(1,4,4-трибромбут-2-ен-2-ил)адамантаном (**8**) по 1-ому положению бутенового фрагмента с отличным выходом. Кроме того, были попытки введения пиридиниевого фрагмента по 4-ому положению бутена, однако они не увенчались успехом. Реакция проходит по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения, поэтому такой результат может быть объяснен стерическими затруднениями положения 4, в связи с присутствием двух атомов брома (схема 2.1.3.). В спектре ЯМР ^1H соли **9a** сигнал протона

метиленового фрагмента, связанного с азотом, проявляется в виде синглета при 5.58 м.д., а метиленового фрагмента, связанного с двумя атомами брома, при 6.52 м.д. в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия $^3J=11.0$ Гц, протон метинового фрагмента кратной связи обнаруживается при 7.14 м.д. в виде дублета с $^3J=11.0$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал углерода, связанного с двумя атомами брома, наблюдается при 39.4 м.д., а сигнал углерода, связанного с азотом, при 54.5 м.д., четвертичный атом углерода обнаруживается при 138.8 м.д. В ИК спектре характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-Br видны в области 680, 630 см⁻¹.

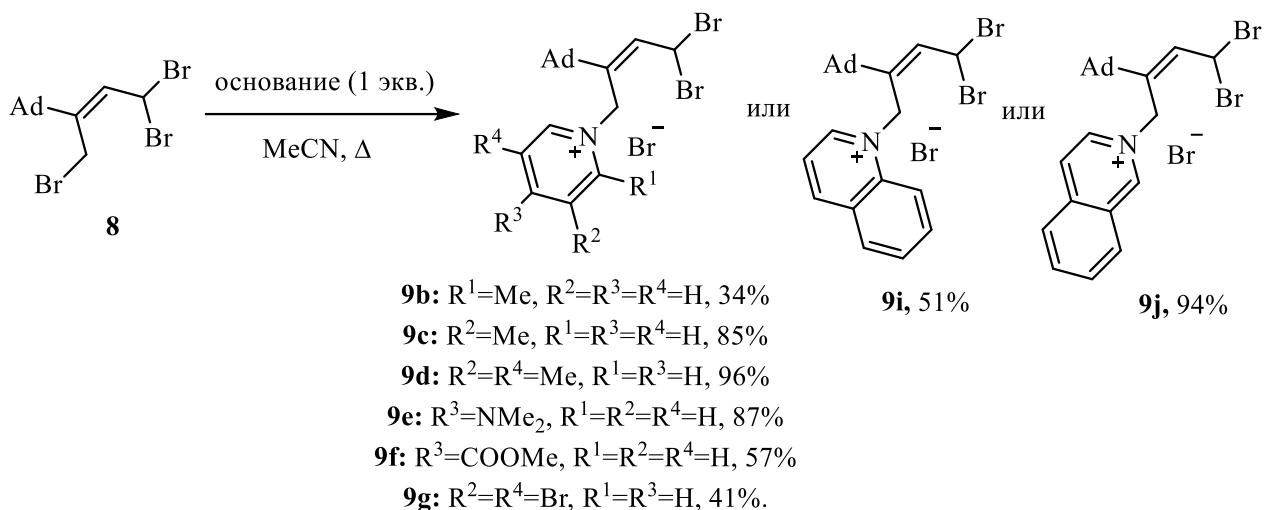
Схема 2.1.3.



Далее синтезирован ряд адамантилсодержащих *N*-(4,4-дибромобут-2-енил)замещенных пиридиниевых солей **9b-j** по реакции *N*-аллилирования азотсодержащих гетероциклических соединений 1-[(*Z*)-1,4,4-трибромобут-2-ен-2-ил]адамантаном (**8**) (схема 2.1.4). Пониженный выход, а также увеличенное время в реакциях с хинолином и 2-пиколином можно объяснить стерическими препятствиями в исходном субстрате, а также пониженной нуклеофильностью и повышенной основностью атома азота за счет боковых заместителей, способствующих протеканию побочных реакций. В спектрах ЯМР ^1H солей **9** сигналы протонов метиленовых фрагментов, связанных с азотом, проявляются в виде синглетов при 5.06–5.79 м.д., а метиленовых фрагментов, связанных с двумя атомами брома, при 6.50–6.79 м.д. в виде дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $^3J=10.9$ – 11.2 Гц, сигналы протонов метиновых фрагментов кратной связи обнаруживаются при 6.86–7.16 м.д. в виде дублетов с $^3J=10.9$ – 11.2 Гц. Протоны метильных заместителей резонируют в виде синглетов при 2.95–3.94 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы углеродов, связанных с двумя атомами брома, наблюдаются при

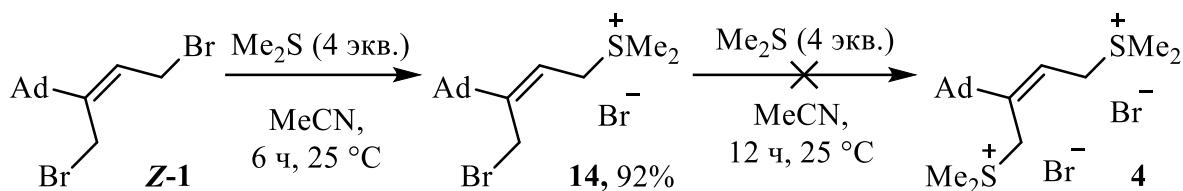
28.3–40.3 м.д., а сигналы углеродов, связанных с азотом, при 42.8–55.5 м.д. В ИК спектре характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C–Br видны в области 617–682 см⁻¹.

Схема 2.1.4.



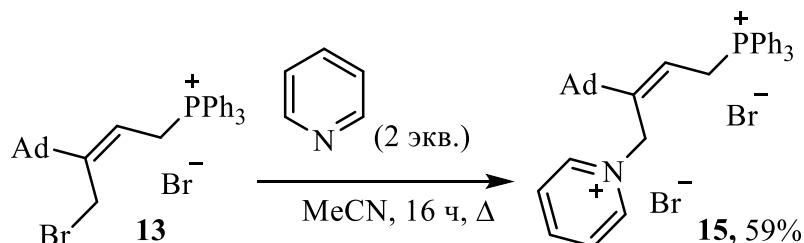
Попытки получить *бис*-сульфониевую соль реакцией **Z-1** с избытком диметилсульфида в метил-*трет*-бутиловом эфире при кипячении с обратным холодильником в течение 24 ч. привели исключительно к образованию ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)диметилсульфонийбромида (**14**). При замене растворителя на ацетонитрил при комнатной температуре наблюдалось резкое увеличение выхода продукта **14**. Проведение реакции при температуре 100°C приводило к образованию полимерных продуктов (схема 2.1.5.). В спектре ЯМР ¹H соединения **14** сигнал протонов метиленового фрагмента, связанного с серой, проявляется в виде дублета при 4.13 м.д. с $^3J = 8.5$ Гц, при 4.05 м.д. в виде синглета обнаруживаются протоны метиленового фрагмента, связанного с атомом брома, протону метинового атома углерода кратной связи соответствует триплет при 5.75 м.д. с КССВ $^3J = 8.5$ Гц. При 2.11 м.д. проявляется сигнал метильных заместителей в виде синглета. В спектре ЯМР ¹³C сигналы атома углерода, связанного с бромом, обнаружаются при 24.1 м.д., а метиленового атома углерода, связанного с серой, наблюдается при 27.9 м.д. Метильные группы резонируют при 18.2 м.д. В ИК спектре наблюдается характеристическая полоса поглощения в области 695 см⁻¹, которая соотносится с валентными колебаниями связи C–Br.

Схема 2.1.5.



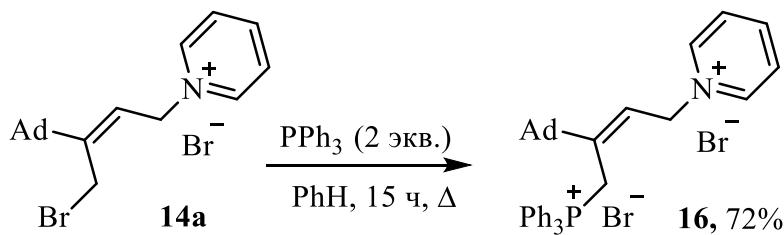
Принимая во внимание полученные результаты экспериментов, можно сделать вывод о том, что две связи: C¹-Br и C⁴-Br в дибромиде **Z-1** заметно отличаются по реакционной способности. Это дает нам возможность получения несимметричных аллильных солей. Так, *моно*-замещенные соли **11a**, **13** и **14** были использованы для получения несимметричных солей. Реакция *моно*-фосфониевой соли **13** с пиридином дала смешанную соль **15** с выходом 56% (схема 2.1.6.). В спектре ЯМР ¹³C соединения **15** характеристичным сигналом является сигнал углерода метиленового фрагмента, связанного с азотом, который проявляется при 56.4 м.д.

Схема 2.1.6.



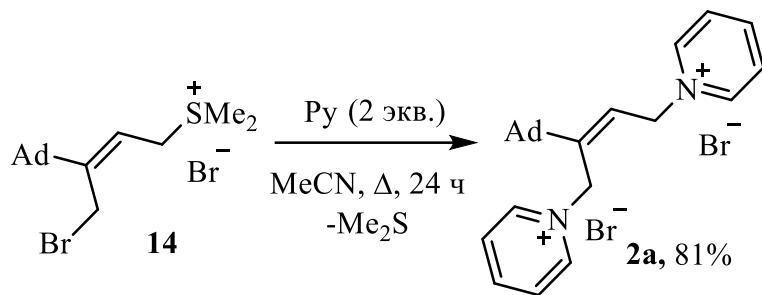
Аналогичным методом получена несимметричная соль **16** реакцией *моно*-пиридиниевой соли **11a** с 2 экв. трифенилfosфина в бензоле в течение 15 ч. с выходом 72%. При этом, однако, наблюдалась низкая конверсия исходной соли (схема 2.1.7.). Разделение солей возможно путем перекристаллизации смеси продуктов. О замещении атома брома трифенилфосфином можно судить по наличию характеристического сигнала углерода в спектре ЯМР ¹³C. Так, метиленовый атом углерода, связанный с фосфором, проявляется в виде дублета при 25.6 м.д. с КССВ $^1J_{\text{C-P}} = 48.9$ Гц.

Схема 2.1.7.



Важно отметить, что попытки вовлечь диметилсульфид в реакцию с солями **11a** и **13** не увенчались успехом, и в качестве единственных продуктов были выделены исходные *моно*-замещенные соли. Реакция не протекала даже при нагревании до 80°C. А при взаимодействии *моно*-сульфониевой соли **14** с 2 экв. пиридина в ацетонитриле наблюдалось неожиданное образование дипиридиниевой соли **2a** с выходом 81%. Более того, при использовании эквимолярных количеств реагентов при комнатной температуре также наблюдалось образование только соли **2a** (схема 2.1.8.).

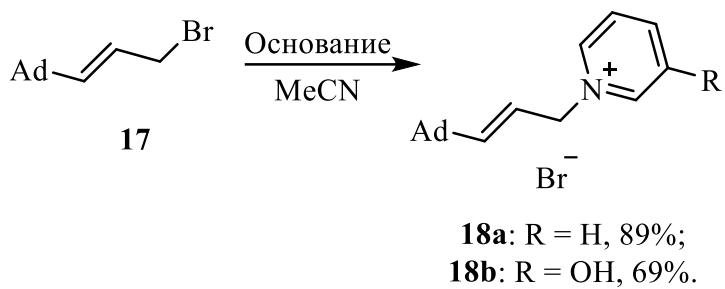
Схема 2.1.8.



Помимо *bis*-аллильных солей, нами были получены и *mono*-аллильные соли **18a,b** для оценки направлений проводимых реакций. Для этого 1-((*E*)-3-бромпроп-1-ен-1-ил)адамантан (**17**) обрабатывали пиридином или 3-гидроксиридином в среде кипящего ацетонитрила с выходами 89 и 69% соответственно (схема 2.1.9.). В спектрах ЯМР ^1H соединений **18a,b** сигналы протонов метиленовых фрагментов, связанных с азотами, проявляются в виде дублетов при 5.23 и 5.14 м.д. с $^3J = 6.8$ и 7.1 Гц. Протонам метиновых атомов углерода кратной связи соответствуют дублеты триплетов при 5.63 и 5.61 м.д. с КССВ $^3J = 15.7$ и 15.6, 6.8 и 7.1 Гц, и дублеты при 5.90 с КССВ $^3J = 15.7$ и 15.6 Гц соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы метиленовых атомов углерода, связанных с азотами, наблюдаются при 62.2 м.д. В ИК спектре соли

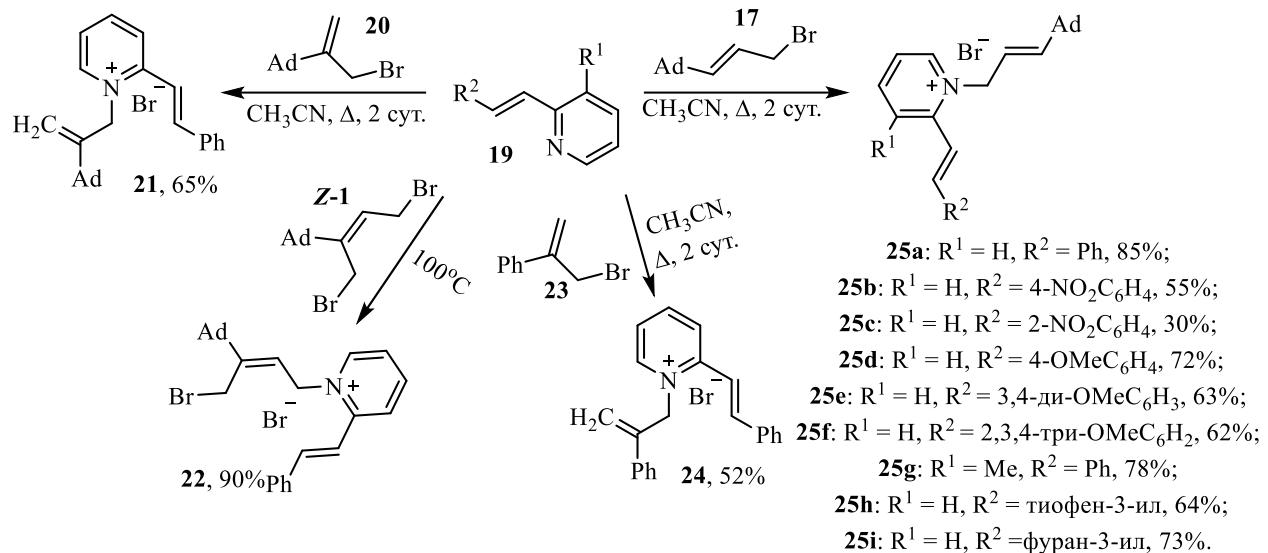
18b наблюдается полоса поглощения при 3526 см^{-1} , которая соотносится с валентными колебаниями OH-группы.

Схема 2.1.9.



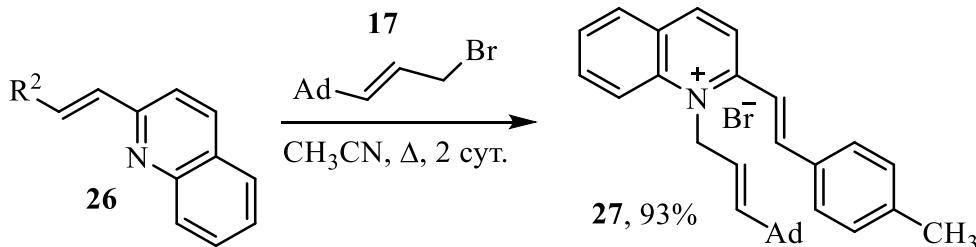
Следующими объектами исследования были выбраны кватернизованные производные 2-стирилпиридинов. В работе [197], где *N*-метил-2-метилпиридиниевую соль подвергали реакции конденсации с бензальдегидами, удалось выделить желаемые продукты с выходами 85-98%. Однако, в нашем случае были использованы соли с радикалами более сложного строения, что приводило к протеканию большого количества побочных процессов. Поэтому было принято решение получить сначала стирилпиридины **19** из пиколина и бензальдегидов, а затем вводить их в реакцию кватернизации. Так, были получены *N*-замещенные производные **21**, **22**, **24** и **25a-i** реакцией 2-стирилпиридинов **19** с бромидами **20**, **Z-1**, **23** и **17** в среде ацетонитрила при нагревании в течение 48 ч. В случае дибромида **Z-1** наблюдалось образование исключительно *моно*-соли в условиях сплавления (схема 2.1.10.). При дальнейшем повышении температуры с целью замещения второго атома брома происходило дегидробромирование с выделением гидробромида стирилпиридинина.

Схема 2.1.10.



С целью расширения субстратного ряда в аналогичных условиях была получена соль **27** по реакции 2-стирилхинолина **26** с адамантанильбромопропеном **50** с отличным выходом (схема 2.1.11.).

Схема 2.1.11.



В ЯМР ¹Н спектре полученных бромидов солей пиридиния **21**, **22**, **24**, **25a-i** и **27** протоны кратных связей стирильных фрагментов наблюдаются в виде дублетов при 7.20–7.98 м.д. с КССВ ³J=15.6–17.0 Гц или мультиплетов при 7.44–7.75 м.д., а протоны группы CH₂–N⁺ при 5.30–5.98 м.д в виде дублетов с константами спин-спинового взаимодействия ³J= 5.5–6.6 Гц или мультиплетов при 5.40–5.55 м.д. В спектре ЯМР ¹³C солей сигналы фрагментов проявляются CH₂–N⁺ при 57.9–65.1 м.д. Углероды метоксигрупп резонируют при 56.0–56.7 м.д. В ИК спектре наблюдаются характеристические полосы поглощения в областях 1595–1570, 1173–1094, 679 см⁻¹, которые соотносятся с антисимметричными валентными колебаниями нитрогруппы, а также валентными колебаниями связей C–O и C–Br соответственно.

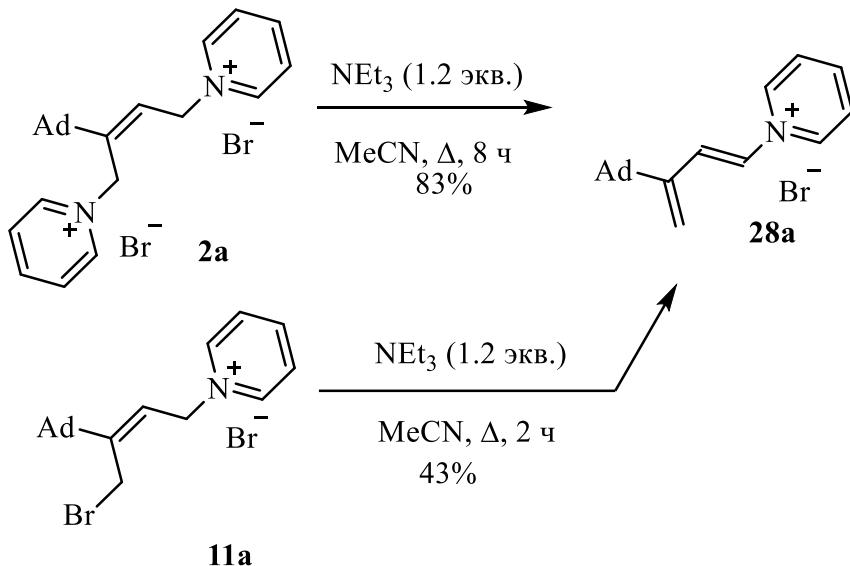
Таким образом, нами были синтезированы разнообразные исходные соли, которые мы вовлекали в дальнейшие превращения. Для изучения их химических свойств выбраны следующие направления исследования: трансформации солей в основных средах, реакциях окисления, восстановления и в перициклических реакциях.

2.2. Изучение трансформаций солей в основных средах

2.2.1. Получение солей диенового строения [192, 194]

Следующим этапом стало изучение трансформаций аллилпиридиниевых солей **2** и **11** в присутствии оснований. Было установлено, что реакции **2a** или **11a** в кипящем ацетонитриле с триэтиламином приводят к образованию диеновой соли **28a** с выходом 83% и 43% соответственно (схема 2.2.1.1.). Обнаруженный результат вдохновил нас на дальнейшее исследование данной реакции.

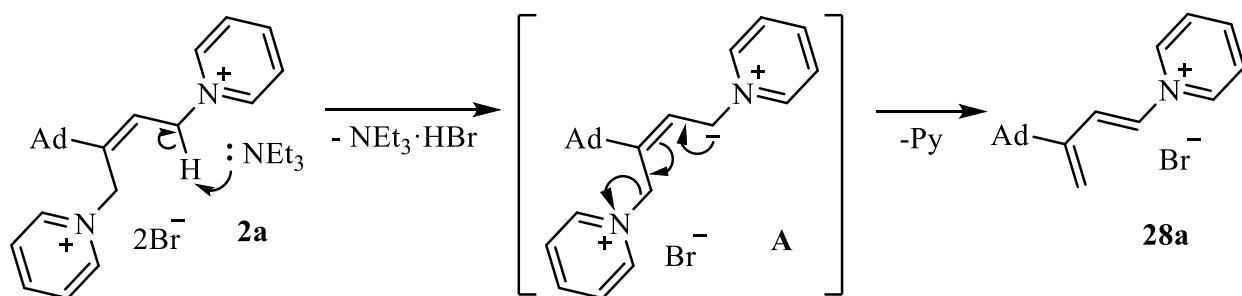
Схема 2.2.1.1.



Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 2.2.1.2. Первоначально происходит депротонирование под действием триэтиламина у менее стерически затрудненного атома углерода дипиридиниевой соли **2a**, что приводит к образованию промежуточного илида пиридиния А.

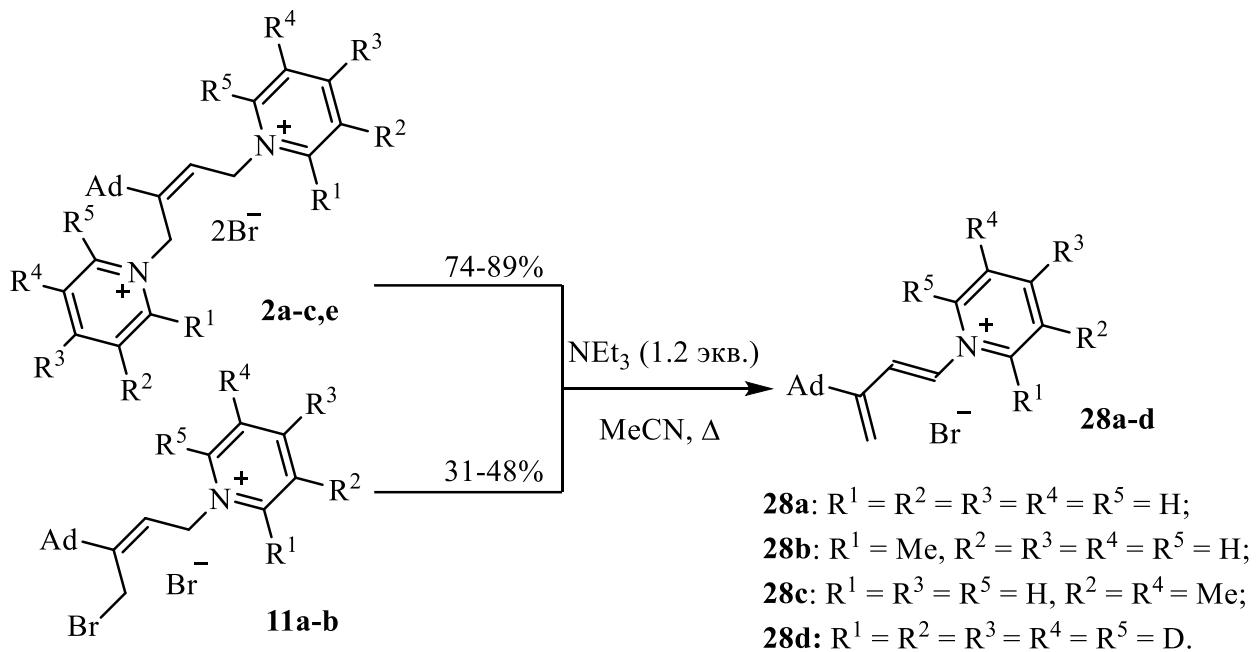
Элиминирование молекулы пиридина из **A** приводит к образованию диена **28a**. Следует отметить, что реакция протекает региоселективно, поскольку отрыв протона осуществляется от менее стерически затрудненного атома углерода.

Схема 2.2.1.2.



Нами изучены превращения других солей пиридиния аданантанового ряда **2a-c,e** и **11a-c** под действием триэтиламина. Показано, что они также участвуют в этой реакции с образованием диенов **28a-d**. Реакция с дибромидом $1,1'-(Z)-2-(\text{адамантан}-1-\text{ил})\text{бут}-2-\text{ен}-1,4\text{-диил})\text{бис}(2\text{-метилпиридин}-1\text{-ия})$ (**2b**) в аналогичных условиях приводит к продукту **28b**. Диен на основе 3,5-лутидина **28c** также был получен с хорошим выходом. Важно отметить, что увеличение степени замещения гетероциклического кольца увеличивает время реакции. Более того, увеличение количества основания не влияет на скорость реакции. Сравнительный анализ показал, что реакция с *моно*-замещенными солями пиридиния **11a-c** протекает значительно быстрее, но менее селективно (схема 2.2.1.3.). В спектрах ЯМР ^1H обнаружены сигналы протонов концевых $=\text{CH}_2$ групп в виде двух синглетов в областях 4.98–5.05 и 5.37–5.43 м.д. Сигналы протонов еще одной кратной связи проявляются в виде дублетов при 7.08–7.67 и 7.56–7.89 м.д. Значения констант спин-спинового взаимодействия в 13.5–14.0 Гц доказывают, что полученные продукты **28** имеют *E*-конфигурацию. Метильные заместители обнаружаются в виде синглетов при 2.63–2.91 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединений **28** сигналы кратных связей бутадиеновых фрагментов наблюдаются при 111.7–113.8, 129.3–129.9, 130.7–146.8 и 151.8–152.4 м.д. Углероды метильных групп резонируют при 18.5–28.4 м.д.

Схема 2.2.1.3.



Решающим фактором, влияющим на реакционную способность образующейся соли диеновой структуры, является её конформация. Поскольку в реакцию Дильса-Альдера вступают диены, которые находятся в *s-cis*-конформации, мы обратили внимание на конформацию диена **28a**. Конформацию диена **28a** определили при помощи двумерного эксперимента ¹H-¹H NOESY, в котором наблюдаются кросс-пики, соответствующие пространственным взаимодействиям между протонами кратной связи (=CH₂) с протоном кратной связи (=CH-N⁺), наличие кросс-пиков между протонами пиридинового цикла и адамантанового фрагмента не наблюдалось, что подтверждает *s-цисоидную* конформацию диена и *E*-конфигурацию двойной связи C¹-C² (рисунок 3). Утверждение, что структура бутадиена **28a** существует в *s-цисоидной* конформации дополнительно подтверждается расчетными значениями энергетического барьера вращения вокруг одинарной связи для 2-*трем*-бутил-1,3-бутадиена [198]. Показано, что *s-цисоидная* конформация бутадиена стабильнее *s-транссоидной* на 1.4 ккал/моль.

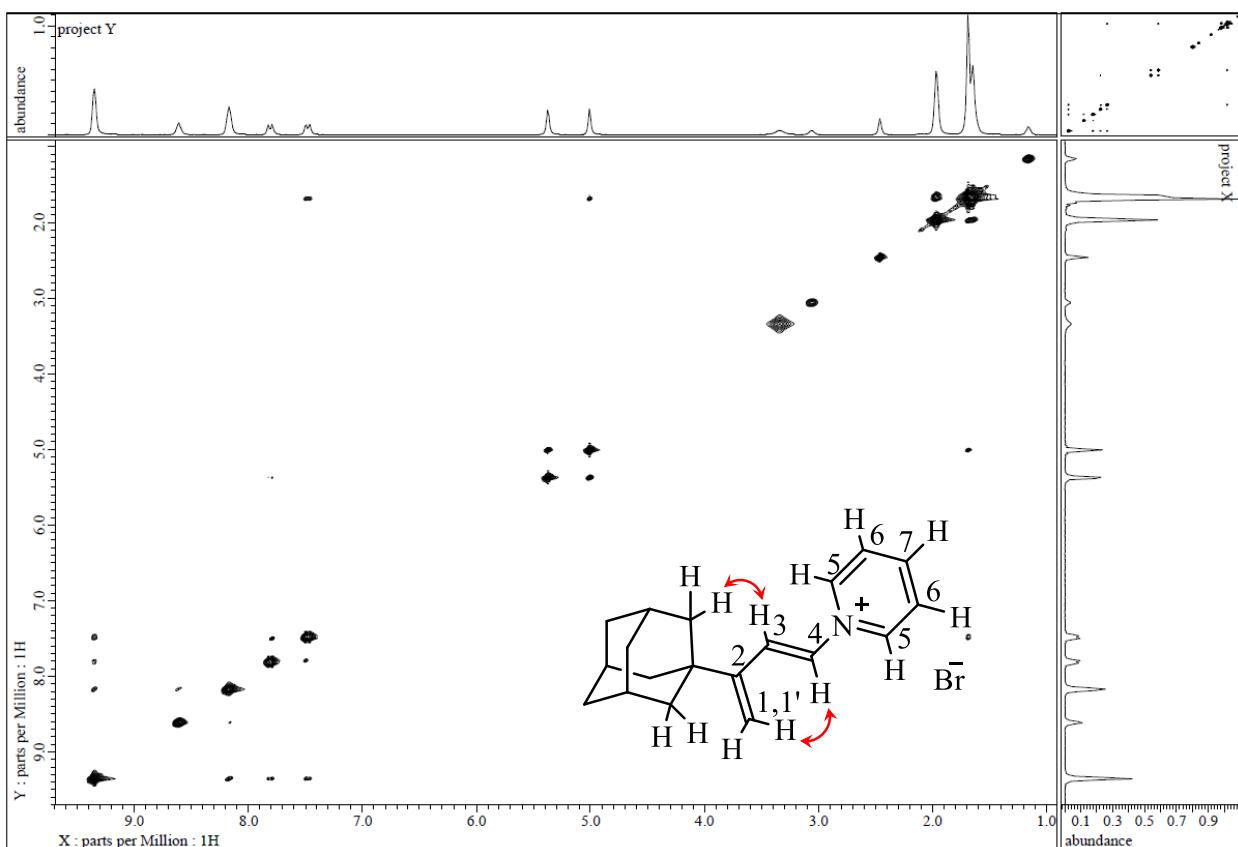


Рисунок 3. Спектр ^1H - ^1H NOESY соединения **28a**.

Поскольку нам не удалось вырастить кристалл хорошего качества для рентгеноструктурного подтверждения полученной конформации, мы определили ее путем расчетов методами квантовой химии, а именно расчетами химических сдвигов в спектрах ЯМР.

Определение структуры органических молекул путем расчета их химических сдвигов средствами квантовой механики широко используется для сложных молекул [199, 200], мы использовали эту методологию для подтверждения *s*-*циссоидной* конформации диена. Оптимизация геометрии проводилась на уровне теории DFT с функционалом B3LYP в базисном наборе 6-311++G(2d,2p). Сдвиги ЯМР и константы спин-спинового взаимодействия рассчитывались с использованием метода GAIO в базисных наборах DFT/6-311++G(2d,2p) и DFT/aug-cc-pVDZ. Наилучшая корреляция экспериментальных и расчетных данных наблюдалась для *s*-*циссоидной* конформации **28a**.

Таблица 1

Рассчитанные сдвиги ЯМР ^1H для диена 28а

Н-атом	Экспериментальный сдвиг ЯМР	Рассчитанный сдвиг ЯМР			
		<i>s</i> -циссоидная конфигурация		<i>s</i> -трансоидная конфигурация	
		6-311 ++G(2d,2p)	aug- ccpVDZ	6-311 ++G(2d,2p)	aug- ccpVDZ
g-Ad	1.65	1.85	1.88	1.95	1.96
a-Ad	1.69	1.87	1.84	2.07	2.05
b-Ad	1.97	2.01	2.07	2.10	2.16
CH ₂ syn	5.01	5.46	5.46	6.06	6.07
CH ₂ anti	5.38	5.89	5.88	6.06	6.07
CH-C	7.48	7.78	7.75	7.25	7.21
CH-N	7.81	7.84	7.85	8.07	8.04
3+5-Ar	8.18	8.38	8.38	8.36	8.38
4-Ar	8.62	8.84	8.88	8.83	8.86
2+6-Ar	9.36	8.94	8.88	8.93	8.85

Таблица 2

Рассчитанные сдвиги ЯМР ^{13}C для диена 28а

C-atom	Экспериментальный сдвиг ЯМР	Рассчитанный сдвиг ЯМР			
		<i>s</i> -циклоидная конфигурация		<i>s</i> -трансциклоидная конфигурация	
		6-311 ++G(2d,2p)	aug- ccpVDZ	6-311 ++G(2d,2p)	aug- ccpVDZ
b-Ad	28.4	34.0	35.2	34.2	35.4
g-Ad	36.6	39.5	40.5	39.8	40.7
C-Ad	37.4	43.8	45.7	44.0	46.0
a-Ad	40.8	44.2	45.2	44.4	45.7
=CH ₂	112.2	118.4	114.7	135.7	131.9
3+5-Ar	128.4	133.1	128.3	133.1	128.3
CH-C	129.9	142.7	138.4	144.0	138.3
CH-N	131.4	135.1	130.9	134.9	131.1
2+6-Ar	142.6	145.8	142.6	145.9	142.7
4-Ar	146.8	151.4	145.8	150.8	145.2
=C-CAd	152.4	164.4	159.6	162.2	158.2

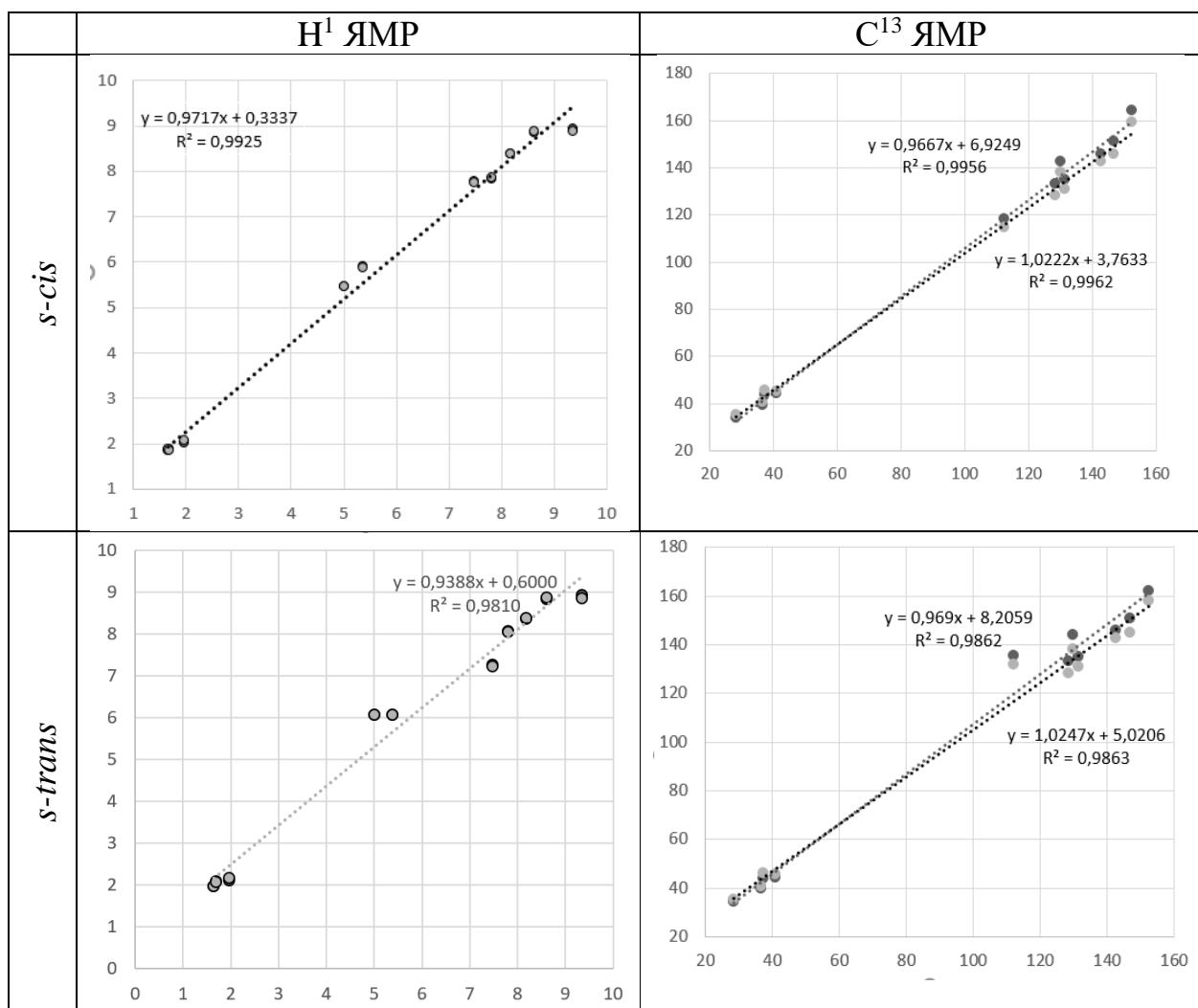


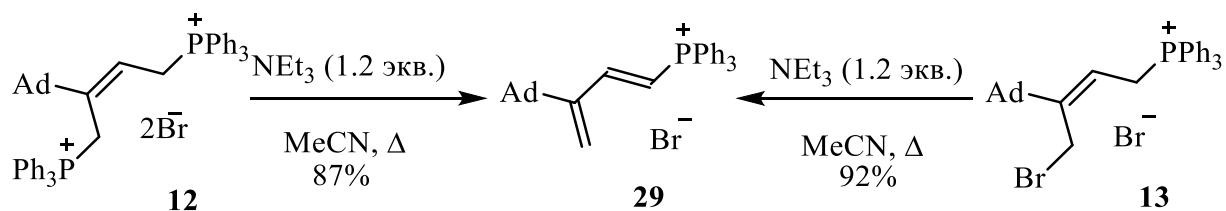
Рисунок 4. Корреляционный анализ экспериментальных данных

Как видно из результатов расчётов в таблицах 1 и 2, почти все химические сдвиги соответствуют типичным значениям ошибок расчётной схемы GIAO для различных базисных наборов [201-204]. Однако наибольшее отклонение наблюдается для группы $=\text{CH}_2$ диеновой системы: для *s-цикоидной* конформации экспериментальные и расчётные значения сдвигов ЯМР ^{13}C практически совпадают, в то время как расчётные значения для *s-трансoidного* конформера превышают экспериментальное значение на 20 м.д. Корреляционный анализ экспериментальных данных с расчётными данными показывает значительно лучшее соответствие данным для *s-цис-*, чем для *s-транс-*, что подтверждает отнесение *s-цикоидной* конформации к 28а (рисунок 4).

Соли на основе трифенилfosфина 12 и 13 также дают диен 29 с хорошими выходами. Реакции протекают быстрее, чем с пиридиниевыми

солями, возможно, из-за стерического напряжения, создаваемого взаимодействием адамантанового фрагмента с бензольными кольцами фосфониевого фрагментов (схема 2.2.1.4.). Конфигурация диена аналогична **28a**. В спектрах ЯМР ^1H обнаружены сигналы протонов концевой $=\text{CH}_2$ группы в виде двух синглетов при 5.14 и 5.90 м.д. Сигналы протонов еще одной кратной связи проявляются в виде дублета дублетов при 6.75 и 7.43 м.д. с КССВ $^3J_{\text{H-H}} = 16.7$ Гц, $^2J_{\text{H-P}} = 22.6$ Гц. Значение константы спин-спинового взаимодействия в 16.7 Гц доказывают, что полученные продукты имеют *E*-конфигурацию. В спектре ЯМР ^{13}C диена **29** сигналы кратных связей бутадиеновых фрагментов наблюдаются при 106.9, 117.2, 152.7 и 157.1 м.д.

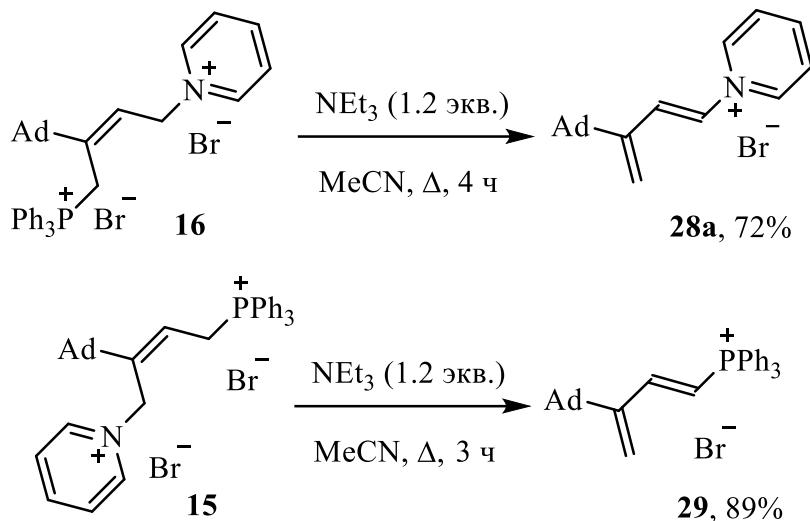
Схема 2.2.1.4.



В реакции *моно*-сульфониевой соли **14** с триэтиламином целевое соединение выделить не удалось из-за образования сложной смеси различных продуктов, идентифицировать которые не представлялось возможным.

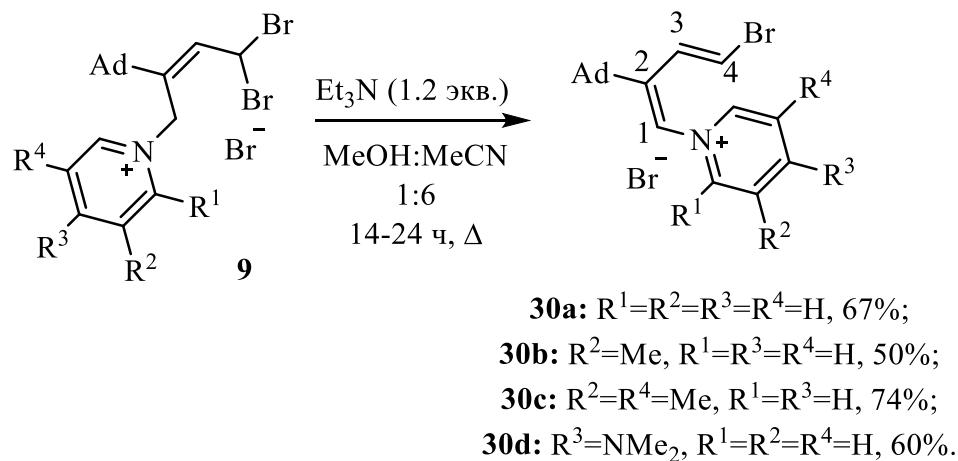
Соли, содержащие в своей структуре одновременно фрагменты пиридина и трифенилfosfonия, привлекли наше внимание, поскольку в их структуре присутствуют два неравноценных реакционных центра, обладающих различной активностью в процессе образования илида. В случае дигромидов **16** и **15** реакции протекали аналогично симметричным солям с образованием диенов **28a** и **29** соответственно (схема 2.2.1.5.). Образование других продуктов в этих условиях не наблюдалось.

Схема 2.2.1.5.



Было принято решение провести аналогичную реакцию с участием бромидов **9**, в результате которой были получены диеновые соли **30** с выходами 50–76% (схема 2.2.1.6.). Предполагаемый путь реакции аналогичен механизму образованию диена **28a**. В спектрах ЯМР ¹Н обнаружены сигналы протонов метиновых фрагментов, связанных с азотом, при 6.94–7.36 м.д. в виде синглетов, связанных с третичными атомами углерода, при 6.75–6.76 м.д. в виде дублетов с $^3J=14.0\text{--}14.2$ Гц и связанных с бромом в виде дублетов при 6.25–6.32 м.д. также с $^3J=14.0\text{--}14.2$ Гц. Данные значения констант спин-спинового взаимодействия указывают на *E*-конфигурацию кратной связи C³–C⁴. В спектре ЯМР ¹³С сигналы четвертичных атомов углерода находятся слабом поле при 150.8–156.2 м.д., сигналы атомов углерода метиновых фрагментов находятся в области 111.8–130.1 м.д.

Схема 2.2.1.6.



E-Конфигурация концевой двойной связи, связанной с бромом, была определена по большому значению КССВ (14 Гц), характерной для двойной связи в *транс*-конфигурации. Однако, другая двойная связь обладает тремя заместителями, из-за чего для определения ее конфигурации был проведен двумерный эксперимент $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY. В полученном спектре наблюдались кросс-пики пространственного взаимодействия протонов адамантанового фрагмента с протоном в первом и третьем положениях бутадиенового скелета. Таким образом было выяснено, что двойная связь, связанная с пиридиниевым циклом, находится в *E*-конфигурации, кроме того, сам бутадиеновый скелет находится в *s-цисоидной* конформации (рисунок 5).

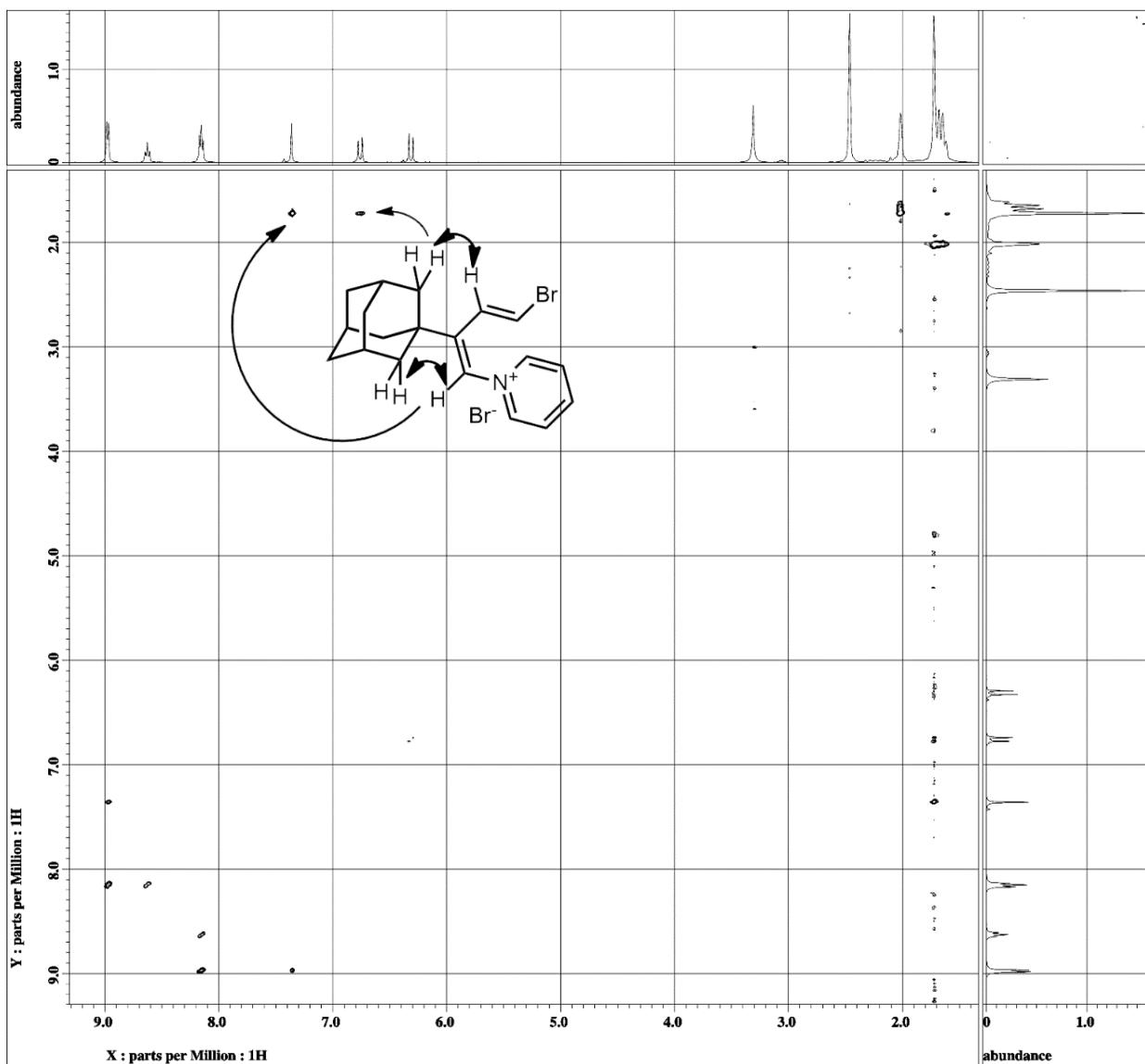


Рисунок 5. Кросс-пики диеновой соли **30а**, определенные с помощью двумерного ^1H - ^1H эксперимента NOESY

Установлено, что под действием триэтиламина соли **2а-с,е, 9, 12 и 13, 15 и 16** превращаются в соли диенового строения в виде единственного *s*-*цис*-изомера. Конформации диенов подтверждены с помощью двумерного эксперимента ЯМР, а также квантово-химического расчета. Такое строение полученных солей диенового строения делает их привлекательными стартовыми субстратами в реакции Дильса-Альдера.

В результате исследования показано, что представленный метод синтеза диенов является универсальным для большого круга солей как пиридиния, так и трифенилfosфония. Обнаружено, что при действии триэтиламина на моносульфониевую соль выделить целевой диен не представляется возможным.

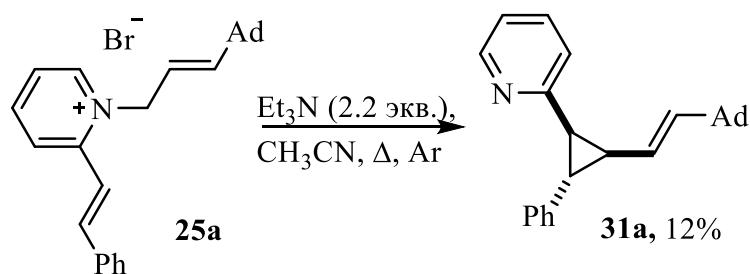
Установлено, что соли 1,3-диенового строения образуются в виде единственного *s-cis*-изомера. Конформация диена подтверждена сравнением расчетных и экспериментальных спектров ЯМР

2.2.2. Синтез тризамещенных циклопропанов на основе кватернизованных 2-стирилпиридинов [193]

Рассматривая структуру солей стирилпиридиния, можно отметить, что в ней имеется несколько неравноценных реакционных центров. Это может приводить к образованию различных продуктов реакции. Таким образом, уникальные свойства этих соединений делают их особенно привлекательными субстратами в органическом синтезе. Поэтому на следующем этапе исследования мы рассмотрели трансформации кватернизованных замещенных 2-стирилпиридинов под действием оснований.

При взаимодействии с триэтиламином соединения **25a** в среде ацетонитрила в атмосфере аргона при кипячении был получен циклопропан **31a** с выходом 12% (схема 2.2.2.1.).

Схема 2.2.2.1.

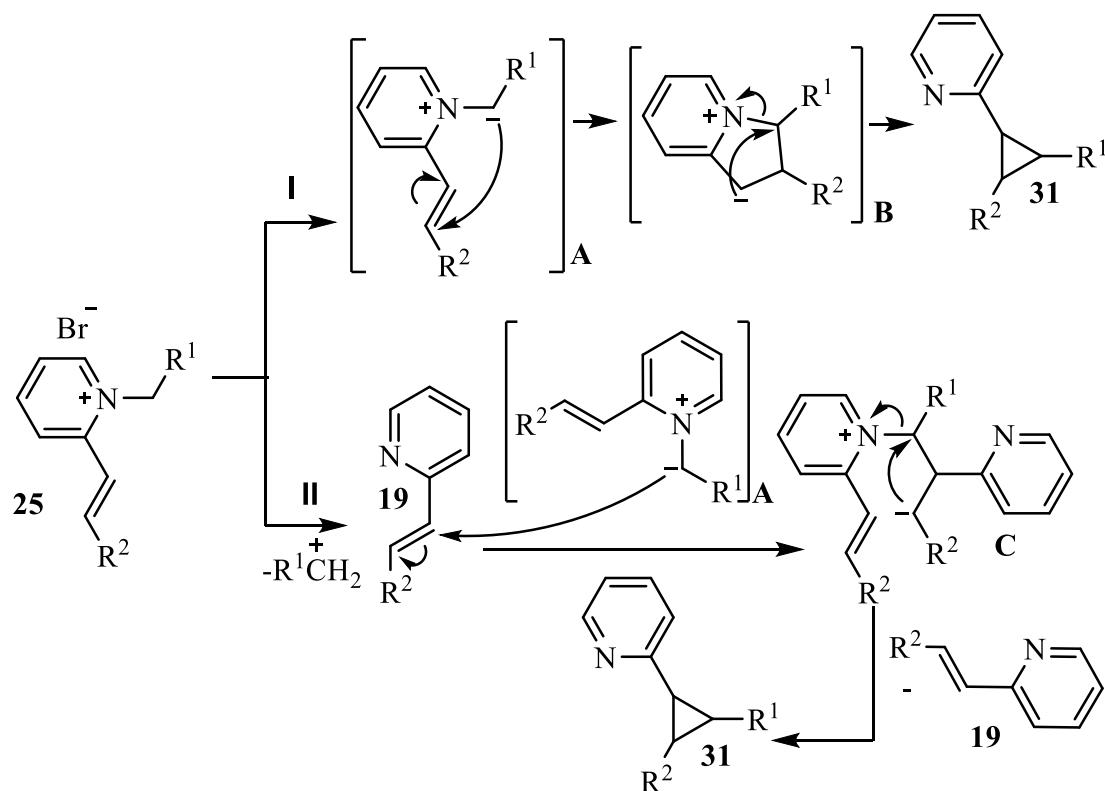


Структура полученного циклопропана **31a** подтверждены спектральными методами, кроме того, отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C было проведено на основании данных двумерных экспериментов ^1H - ^{13}C HMQC и HMBC. В спектре ЯМР ^1H были обнаружены сигналы протонов циклопропана **31a**, связанных с арильным фрагментом, в виде триплета при 2.97 м.д. с КССВ $^3J=5.8$ Гц и пиридином в виде дублета дублетов при 2.72 м.д. с КССВ $^3J=8.9$ и $^3J=5.8$ Гц. Сигнал протона, связанного с аллильным фрагментом, был обнаружен в виде триплета дублетов при 2.27 м.д. с КССВ

$^3J=8.9$ и $^3J=5.8$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C были обнаружены сигналы углеродов циклопропана связанных с арильным и пиридиниевым фрагментами при 30.8 м.д. и 35.6 м.д. соответственно. Сигнал углерода, связанного с винильным фрагментом, был обнаружен при 35.5 м.д. На основании значений констант спин-спинового взаимодействия можно сделать вывод о том, что два протона со стороны пиридиниевого и аллильного фрагментов расположены в *транс*-конфигурации относительно третьего протона вблизи арильного заместителя. Таким образом, можно утверждать, что реакция протекает стереоспецифично. Продукт **31a** имеет $1R^*, 2R^*, 3R^*$ -конфигурацию.

В процессе анализа результатов проведенных экспериментов перед нами стояла задача исследования маршрута данной реакции. Помимо циклопропана, второй продукт, который был выделен – стирилпиридин. Поэтому можно было предположить, что реакция идет не внутри-, а межмолекулярно. На схеме 2.2.2.2. представлены два маршрута реакции: путь I – внутримолекулярный и II – межмолекулярный.

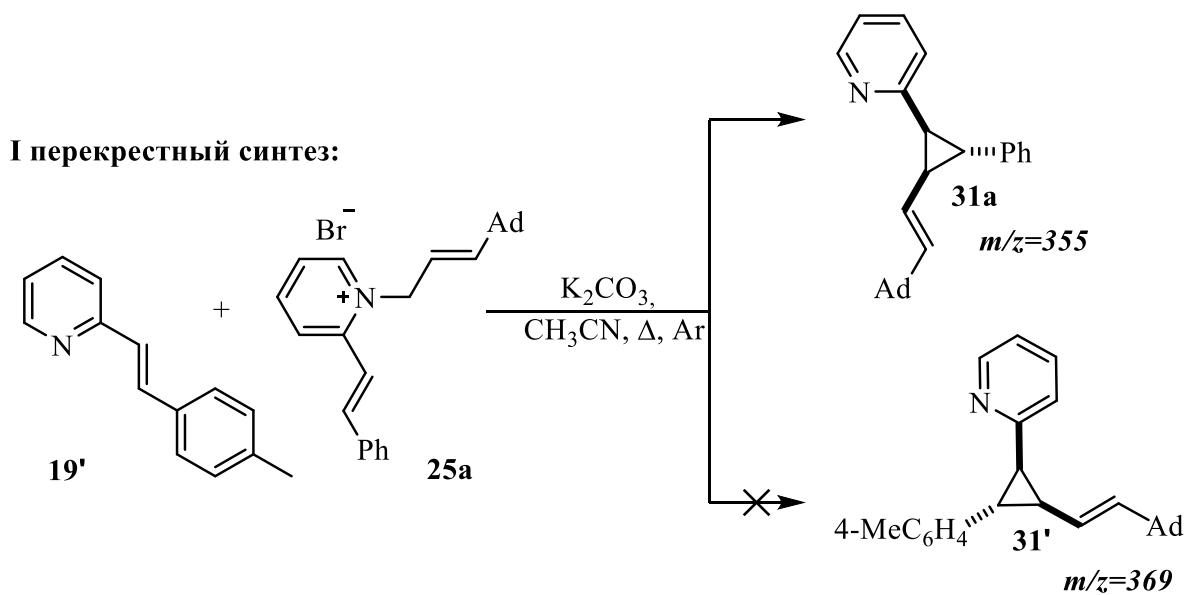
Схема 2.2.2.2.



На первоначальном этапе в обоих случаях образуется илид **A**, следуя маршруту **I**, происходит внутримолекулярная нуклеофильная атака с последующей циклизацией, приводящая к структуре **31**. В случае пути **II**, после образования илида происходит межмолекулярная нуклеофильная атака двойной связи образованного в ходе декватернизации стирилпиридина **19**, а дальнейшая циклизация и элиминирование **19** приводит к циклопропану **31**.

В этой связи был проведен перекрестный синтез, суть которого заключалась в добавлении 10 экв. 4-метилстирилпиридина **19'** к 1 экв. *N*-замещенного производного **25a** и 2.2 экв. основания. По окончании реакции при анализе реакционной смеси методом газовой хромато-масс-спектрометрии в масс-спектрах продуктов были обнаружен пики с массами 355 и 195, которые можно соотнести с циклопропаном **31a** и исходным (*E*)-2-(4-метилстирил)пиридином (**19'**) (схема 2.2.2.3.). Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что реакция протекает внутримолекулярно.

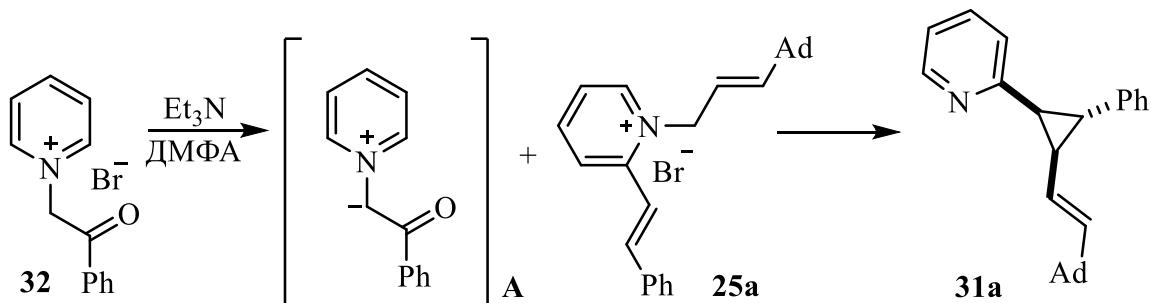
Схема 2.2.2.3.



Для подтверждения получившихся результатов проведен второй перекрестный синтез. При взаимодействии соли пиридиния **32** с триэтиламином образуется илид, который затем вовлекали в реакцию с другой солью пиридиния **25a**, содержащей адамантильный фрагмент. Если бы реакция протекала межмолекулярно, то получился бы продукт, не

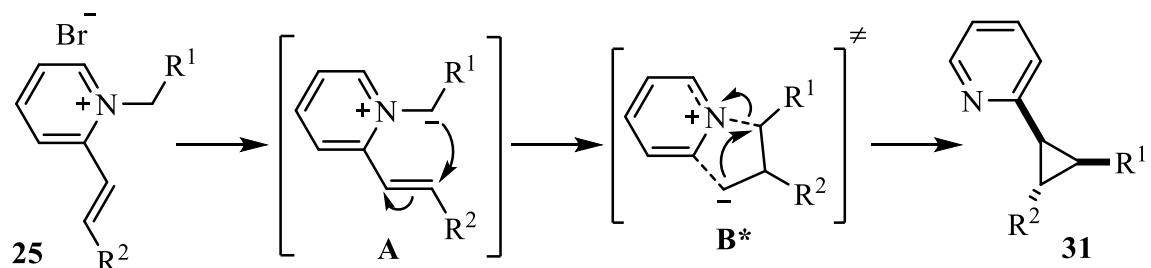
содержащий адамантильный заместитель. Однако был образован циклопропан **31a** с молекулярной массой 355, что также доказывает внутримолекулярное протекание реакции (схема 2.2.2.4.).

Схема 2.2.2.4.

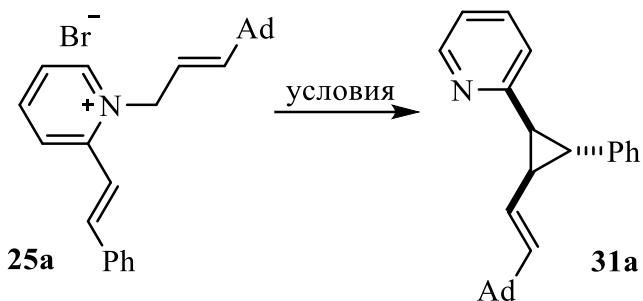


На основании полученных результатов был предложен следующий механизм реакции циклопропанирования (схема 2.2.2.5.), заключающийся в отрыве протона сильным основанием у метиленового атома углерода, связанного с азотом, пиридиниевой соли, что приводит к образованию промежуточного илида пиридиния **A**. Далее происходит нуклеофильное присоединение карбаниона к активированной двойной связи. Стабилизация образующегося аниона **B** достигается за счет отщепления хорошей уходящей группы – пиридина. Далее происходит 3-экзо-*тет*-циклизация с последующим образованием циклопропана через переходное состояние **B***.

Схема 2.2.2.5.



В связи с низким выходом циклопропана перед нами стояла задача подбора условий реакции с целью улучшения результата. В ходе исследования рассмотрено влияние таких параметров, как температура, природа основания и его количество. В качестве оснований для модельной реакции были выбраны карбонат калия, триэтиламин, карбонат цезия, фторид цезия, основание Хюнига и гидрид натрия (схема 2.2.2.6.).

Схема 2.2.2.6.

Результаты исследования представлены в таблице 3. Наилучший результат отмечается при использовании в качестве основания поташа в среде ацетонитрила (строка 2). При использовании триэтиламина, основания Хюнига, карбоната цезия (строки 1, 4, 7) выходы циклопропана составили 12, 16, 37% соответственно. При проведении реакции с фторидом цезия (строка 6), а также в диоксане с гидридом натрия (строка 3), целевой продукт был получен лишь в следовых количествах. Когда реакцию проводили в двухфазной системе бензол/вода, желаемый продукт был получен с выходом 9% (строка 5). Увеличение количества основания приводило к ускорению генерации илида, но на выход продукта не влияло (строка 9). Важно отметить, что реакция протекает только при нагревании, а при комнатной температуре процесс останавливается на стадии генерации илида (строки 10, 11), а при высокой температуре (выше 120°C) для большинства субстратов происходило осмоление реакционной смеси, и продукт не был выделен, даже в следовых количествах.

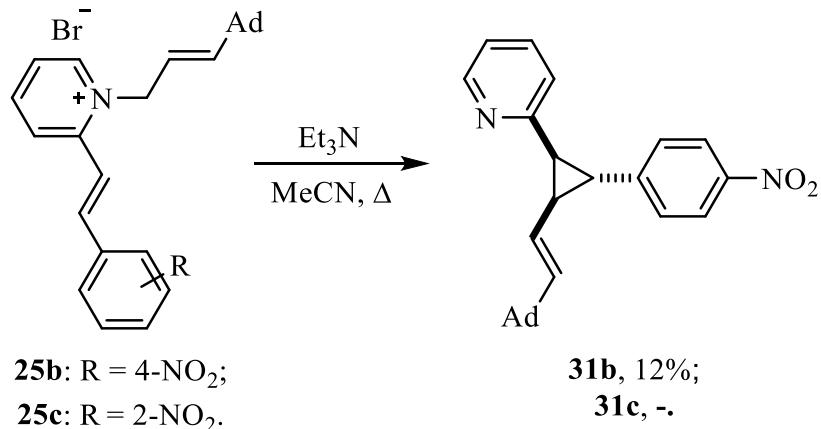
*Таблица 3***Подбор условий для модельной реакции (схема 2.2.2.6.)**

№	Основание, экв.	Среда	T, °C	Время реакции, ч.	Выход 31a , %
1	Et ₃ N (2.2 экв.)	CH ₃ CN	82	32	12
2	K ₂ CO ₃ (2.2 экв.)	CH ₃ CN	82	6	56
3	NaH (2.2 экв.)	Диоксан	101	6	след. кол-ва
4	Основание Хюнига	CH ₃ CN	82	37	16
5	K ₂ CO ₃ (2.2 экв.)	Бензол/вода	-	10	9
6	CsF	CH ₃ CN	82	12	след. кол-ва
7	Cs ₂ CO ₃	CH ₃ CN	82	12	37

Продолжение таблицы 3

8	Et_3N (1.2 экв.)	CH_3CN	82	10	-
9	Et_3N (10 экв.)	CH_3CN	82	4	-
10	K_2CO_3 (2.2 экв.)	CH_3CN	40	-	-
11	K_2CO_3 (2.2 экв.)	CH_3CN	25	-	-

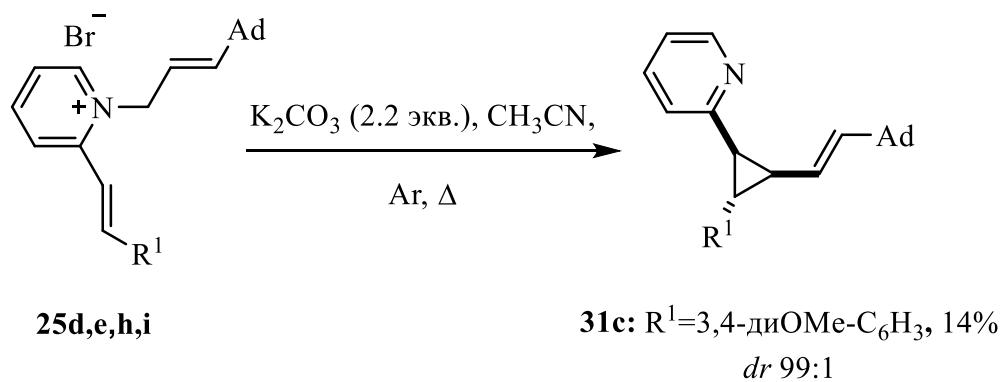
В случае солей **25b** и **25c**, содержащих нитрогруппу в *пара*- или *ортоположениях* стирильного фрагмента (схема 2.2.2.7.), необходимо было подобрать подходящее основание. Так, для образования циклопропана лучше использовать органическое основание – триэтиламин из-за опасений взаимодействия карбоната калия с нитроарильным фрагментом. В присутствии других оснований таких, как 2,6-лутидин или DBU не удалось получить желаемые продукты, что, предположительно, связано с силой основания. Когда нитрогруппа занимает *ортоположение*, желаемый продукт не был получен ни в одном случае, что, возможно, связано как с электронными эффектами, так и стерическими факторами.

Схема 2.2.2.7.

Далее мы решили провести реакции в оптимизированных условиях с солями, содержащими тиофеновый и фурановый фрагменты, а также донорные группы в ароматическом заместителе, в частности метоксигруппы (схема 2.2.2.8.). При наличии донорных групп в ароматическом заместителе были получены смеси диастереомерных циклопропанов **31e-g** (рисунок 8) с выходами 36-49%. В тех же условиях с солью **25e**, содержащей две метоксигруппы, реакция протекала диастереоселективно и был получен

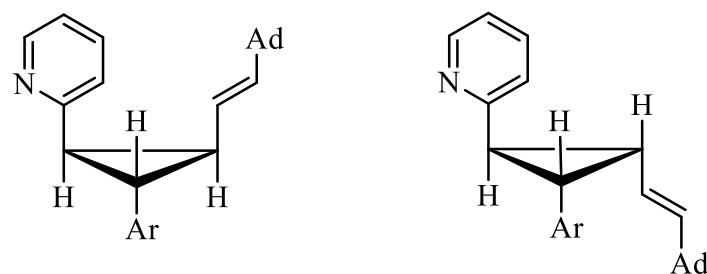
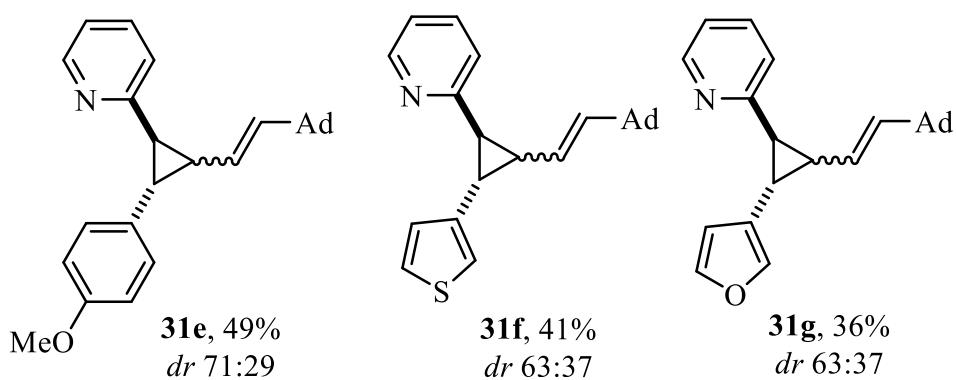
только один продукт с выходом 14%. При обработке соли на основе стирилпиридина K_2CO_3 , содержащего три метоксигруппы в бензольном кольце, наблюдалась в качестве одного из основных процессов декватернизация исходной соли. Анализируя спектры ЯМР 1H , в частности константы спин-спинового взаимодействия, можно сделать вывод о строении полученных диастереомеров. В преобладающем продукте пиридиновый и аллильный фрагменты располагаются в *цис*-конфигурации, а арильный – в *транс*- относительно этих заместителей. В минорном продукте арильный и аллильный фрагменты располагаются в *цис*-конфигурации, а пиридиновый – в *транс*- относительно этих заместителей. Вероятно, такая энантиоселективность обусловлена вторичными орбитальными взаимодействиями в процессе циклизации.

Схема 2.2.2.8.



25d: R¹=4-OMe-C₆H₃; **25e:** R¹=3,4-диOMe-C₆H₃;

25h: R¹=тиофен-3-ил; **25i:** R¹=фуран-3-ил.

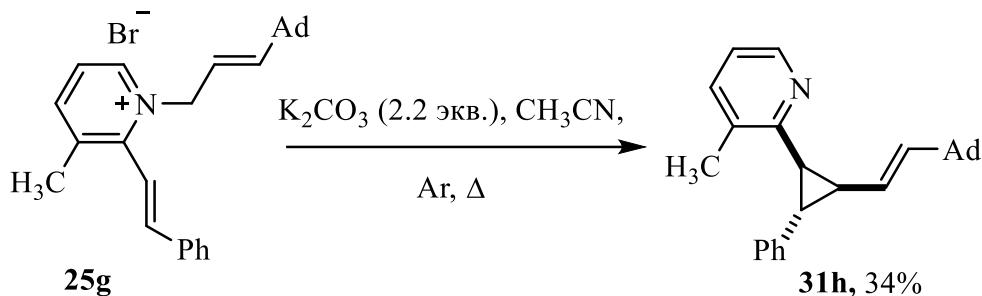


Основной
продукт

Побочный
продукт

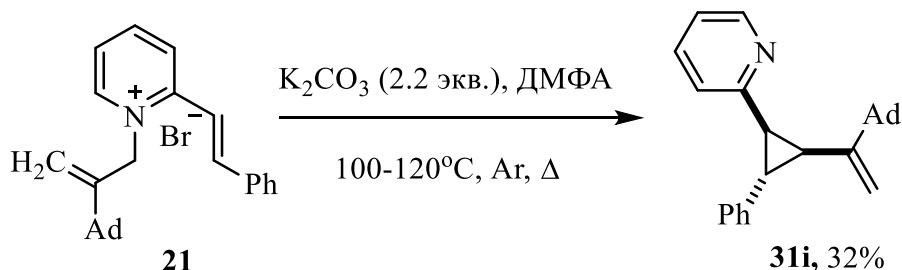
Важно отметить, что при наличии метильного заместителя в третьем положении пиридина выход циклопропана **31h** снижался до 34% (схема 2.2.2.9.).

Схема 2.2.2.9.



В случае субстрата **21**, содержащего адамантилизопропенильный фрагмент, реакция протекает только в среде ДМФА при температуре 100-120°C с выходом циклопропана **31i** 32%, а в случае, когда субстрат содержит фенильный заместитель вместо адамантильного, в тех же условиях продукт выделить не удалось (схема 2.2.2.10.).

Схема 2.2.2.10.



Структуры полученных циклопропанов были подтверждены спектральными методами анализа, кроме того, отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C циклопропанов было проведено на основании данных двумерных экспериментов ^1H - ^{13}C HMQC и HMBC. В спектре ЯМР ^1H были обнаружены сигналы протонов циклопропана, связанных с арильным фрагментом, в виде триплетов в диапазоне 2.92–3.14 м.д. с КССВ $^3J=5.5$ –6.3 Гц и пиридином в виде дублетов дублетов в диапазоне 2.72–2.88 м.д. с КССВ $^3J=8.9$ –9.8 и $^3J=5.5$ –5.8 Гц. Протоны, связанные с аллильными фрагментами, были обнаружены в виде триплетов дублетов в диапазоне 2.27–2.41 м.д. с КССВ $^3J=8.9$ –9.6 и $^3J=5.3$ –6.9 Гц. В спектре ЯМР ^{13}C были обнаружены сигналы углеродов циклопропана связанных с арильным и пиридиниевым фрагментами в диапазонах 27.7–30.8 м.д. и 30.7–36.7 м.д. соответственно. Углероды, связанные с заместителем R^1 , были обнаружены в диапазоне 34.3–

37.9 м.д. На основании констант спин-спинового взаимодействия можно сделать вывод о том, что два протона со стороны пиридиниевого и аллильного фрагментов расположены в *транс*-конфигурации относительно третьего протона вблизи арильной группы. Таким образом, можно утверждать, что реакция протекает стереоспецифично. Пиридиновый и аллильный фрагменты располагаются в *цис*-конфигурации, а арильный в *транс*- относительно этих заместителей, продукт **31a** имеет $1R^*, 2R^*, 3R^*$ -конфигурацию.

С целью расширения субстратного ряда мы провели аналогичную реакцию с субстратом на основе хинолина. В присутствии карбоната калия в ацетонитриле или гидрида натрия в среде диглима были получены только продукты распада исходной соли.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о том, что в качестве растворителя лучше использовать аprotонные полярные растворители такие, как ацетонитрил или диметилформамид, в качестве основания наиболее удачным оказалось применение карбоната калия или, если субстрат содержит нитрогруппу, триэтиламина. Увеличение температуры не всегда приводит к ускорению реакции и к лучшим результатам.

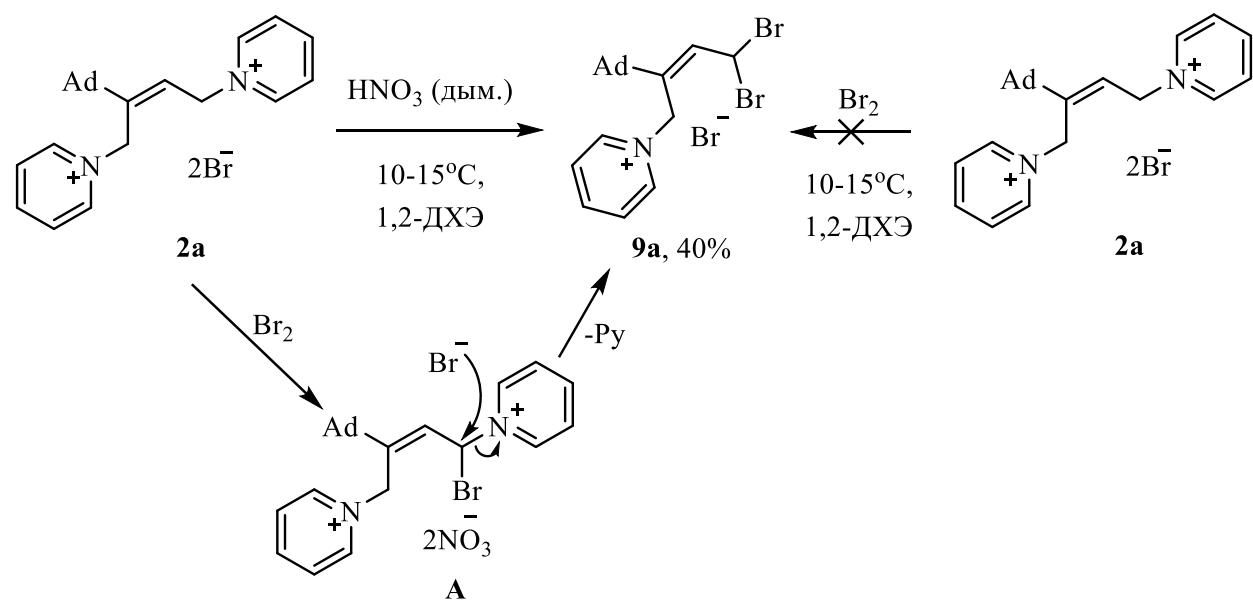
2.3. Изучение трансформаций солей пиридиния в условиях окисления

Изучив поведение различных солей в основных средах, нас заинтересовали их трансформации в условиях окисления. В литературе описано всего два примера окисления пиридиниевых солей системами, содержащими либо молекулярный иод [205], либо NaI [206]; информации об окислении другими системами нет. Для данного исследования нами выбраны пиридиниевые соли **2a** и **18a**, которые вводили в реакции с дымящей азотной кислотой, а также с иодом или иодидом натрия в комбинации с пероксадисульфатом калия.

К нашему удивлению, вовлекая дипиридиниевую соль **2a** в реакцию с дымящей азотной кислотой, был получен бромид **9a** с умеренным выходом

(схема 2.3.1.). Предположительно, азотная кислота окисляет бромид-анион до молекулярного брома, который бромирует по аллильному положению исходную соль **2a** с менее стерически нагруженной стороны. Далее происходит нуклеофильное замещение пиридина бромид-анионом с образованием бромида **9a**. Важно отметить, что при попытке бромирования жидким бромом без использования азотной кислоты реакция не протекает. Спектральные характеристики полученного бромида **9a** соответствуют ранее полученным данным бромида по реакции алкилирования пиридина трибромидом **8**.

Схема 2.3.1.

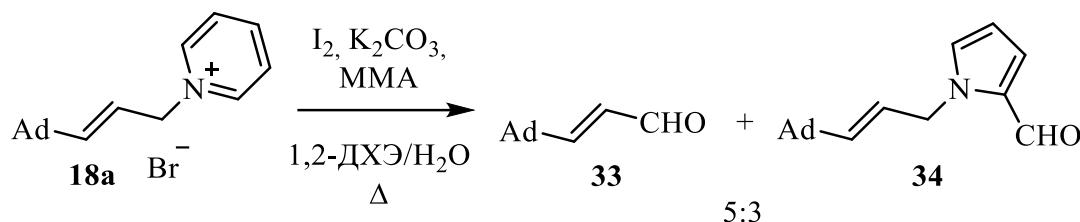


В литературе представлены две окислительные системы для солей пиридиния. Первая включает использование молекулярного иода в сочетании с карбонатом калия [205], вторая – иодид натрия с пероксодисульфатом натрия [206]. Поэтому нами принято решение протестировать данные системы на соли **18a**.

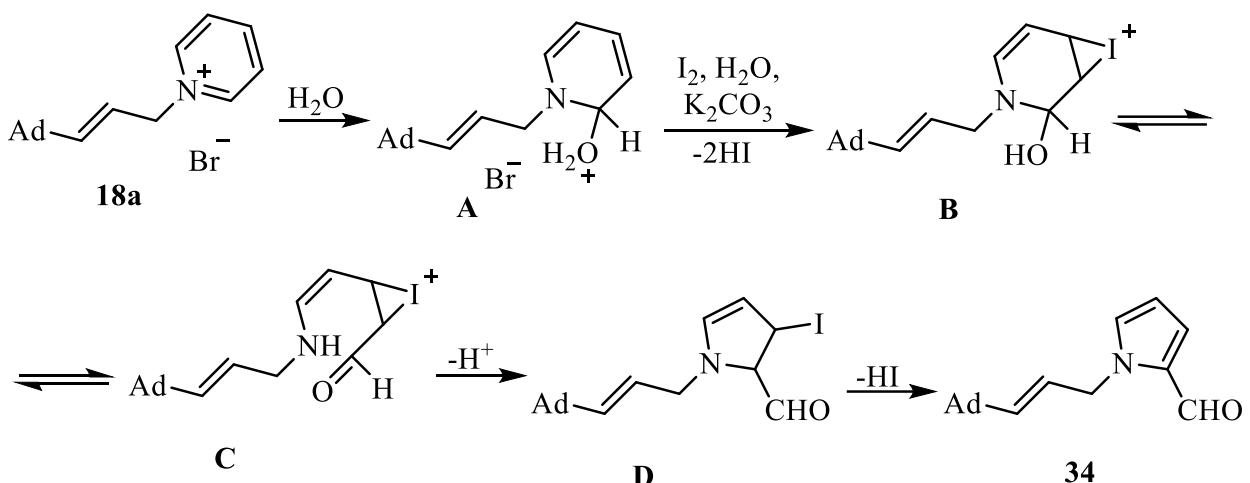
При использовании в качестве окислителя иода в присутствии карбоната калия и каталитического количества метилметакрила получена смесь двух альдегидов **33** и **34** в соотношении 5:3 по данным ЯМР ^1H (схема 2.3.2.). Ожидалось, что основным продуктом будет пирролкарбальдегид **34**. В спектре ЯМР ^1H альдегида **33** протоны метиновых групп регистрируются при 5.98 и

6.57 м.д. в виде дублета дублетов с $^3J = 15.8, 7.8$ Гц и дублета с $^3J = 15.8$ Гц соответственно. Протон карбонильной группы резонирует при 9.42 м.д. в виде дублета с КССВ $^3J = 7.8$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C атомы углерода кратных связей регистрируются при 124.7 и 168.5 м.д., сигнал карбонильной группы находится при 195.1 м.д. В спектре ЯМР ^1H пирролкарбальдегида **34** сигнал протонов метиленового фрагмента в области 4.90 м.д. регистрируется в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия $^3J = 5.1$ Гц, а протоны метиновых групп при 5.44 м.д. в виде дублета с $^3J = 5.1$ Гц и мультиплета при 5.46–5.47 м.д. Также наблюдается «классическая» картина, свойственная для 1,2-замещенного пиррола. Протон карбонильной группы резонирует при 9.54 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C карбонильный атом углерода регистрируется при 179.5 м.д.

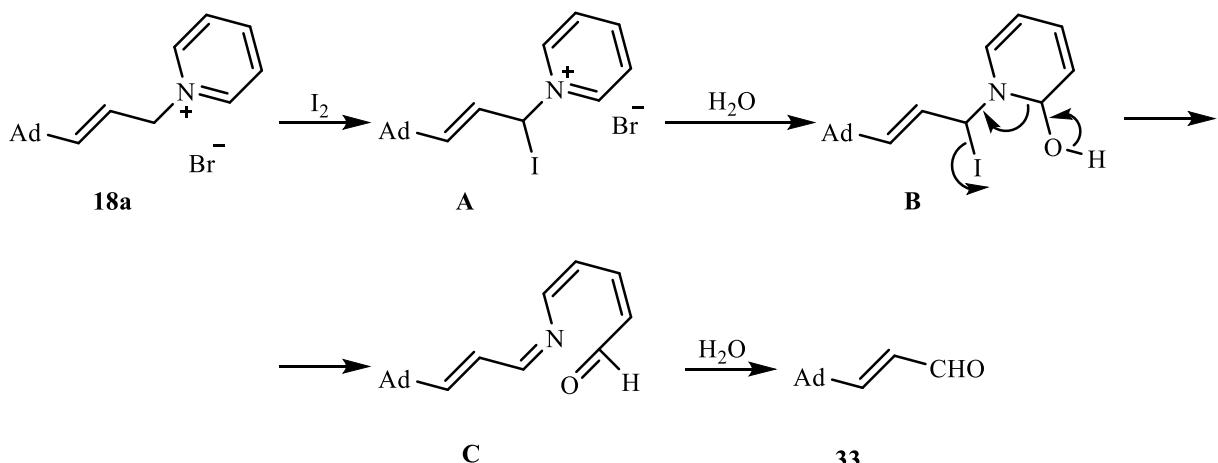
Схема 2.3.2.



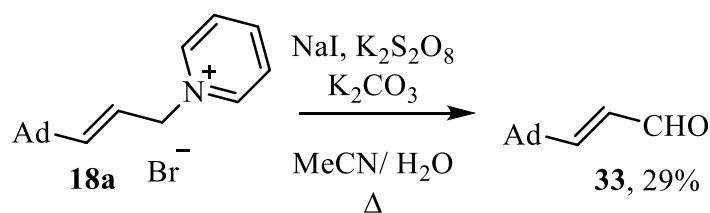
Предполагаемый механизм образования пирролкарбальдегида **34** заключается в начальной нуклеофильной атаке H_2O на положения C^2 пиридиниевой соли **18a**. Далее в присутствии молекулярного иода образуется полуаминаль **B**, который находится в равновесии с иодониевым енаминальдегидом **C**, внутримолекулярная циклизация которого дает промежуточное иодпроизводное **D**, и далее конечный продукт *N*-алкил-2-формилпиррол **34** (схема 2.3.3.).

Схема 2.3.3.

Предположительно, образование смеси альдегидов обусловлено низкой скоростью окисления, по сравнению со скоростью иодирования аллильного атома углерода, приводящего к гидролитическому расщеплению гетероцикла с последующим гидролизом промежуточного имина (схема 2.3.4.).

Схема 2.3.4.

К нашему удивлению при использовании окислительной системы $NaI/K_2S_2O_8$ был выделен только продукт гидролиза имина – альдегид **33** (схема 2.3.5.). Пирролкарбальдегид **34** не обнаруживался, даже в следовых количествах.

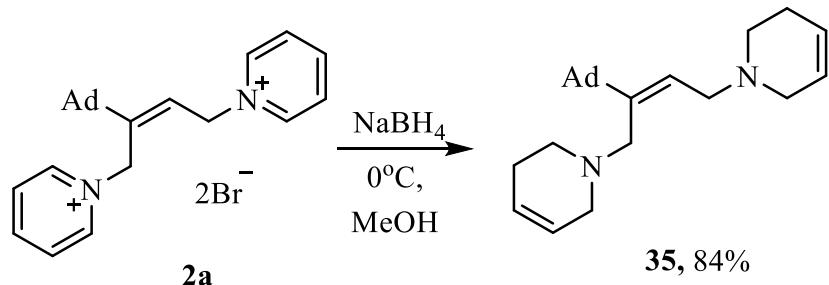
Схема 2.3.5.

В представленных примерах использовались *моно*-соли пиридиния, поэтому мы решили также вовлечь в данное окисление *бис*-соль **2а**. В этом случае происходило образование продуктов осмоления.

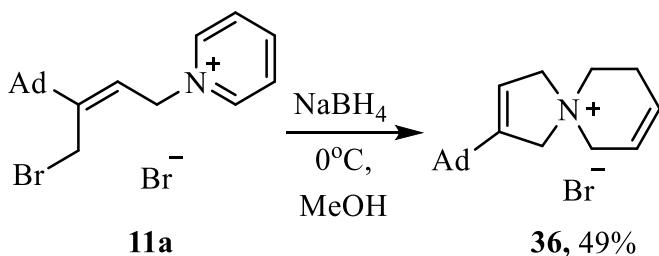
2.4. Восстановление солей пиридиния

В рамках исследования, помимо трансформаций в окислительных средах, рассмотрены и реакции солей **2а**, **11а** и **10** с восстановителями. В качестве восстанавливающих агентов выбраны борогидрид натрия и молекулярный водород на скелетном никеле.

Восстановление соли **2а** тетрагидроборатом натрия в среде метанола при 0°C привело к образованию *бис*-(1,2,3,6-тетрагидропиридина) **35** с выходом 84% (схема 2.4.1.). Полученный третичный диамин **35** анализировали в виде свободного основания, поскольку в спектре гидрохлорида наблюдалось уширение сигналов, что затрудняло соотнесение сигналов. Данный факт можно объяснить снижением энергетического барьера инверсии в циклических фрагментах в молекуле гидрохлорида. В спектре ЯМР ¹H сигналы метиленовых протонов алифатических-sp³ фрагментов находятся в областях 1.56–2.14 м.д. регистрируются в виде мультиплетов, при 2.39 и 2.48 м.д., 2.82 и 2.89 м.д. в виде триплетов с КССВ ³J = 5.6 и 3.0 Гц соответственно, а также в виде синглета при 2.95 м.д. и дублета с ³J = 6.3 Гц при 3.16 м.д. Метиновые протоны кратных связей обнаруживаются в виде триплета при 5.52 м.д. с ³J = 6.3 Гц, а также мультиплета в области 5.54–5.70 м.д. В спектре ЯМР ¹³C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 146.3 м.д., а углероды ненасыщенных связей – при 124.5, 125.1, 125.2, 125.4 и 125.7 м.д.

Схема 2.4.1.

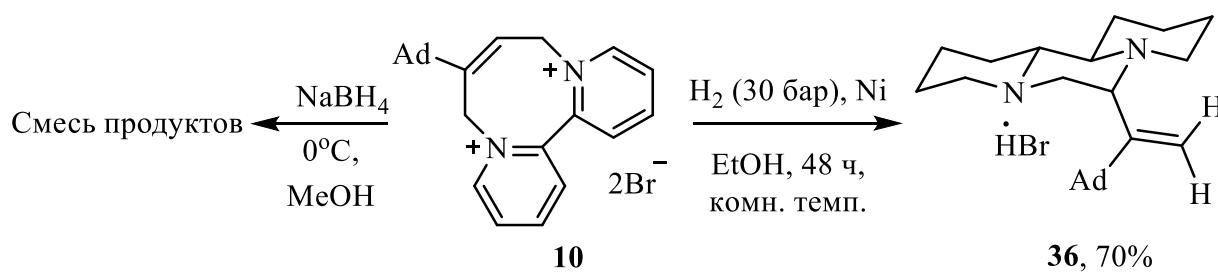
Интересный результат получен при восстановлении *моно*-пиридиниевой соли **11a** в аналогичных условиях. Выделен продукт внутримолекулярной кватернизации промежуточного 1,2,3,6-тетрагидропиридина **36** (схема 2.4.2.). Сам промежуточный амин выделен не был. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов алифатических-sp³ фрагментов находятся в областях 1.56–2.65 и 4.09–4.62 м.д. регистрируются в виде мультиплетов. Метиновые протоны кратных связей обнаруживаются в диапазоне 5.41–6.00 м.д. в виде мультиплетов. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 148.6 м.д., а углероды кратной связи – при 113.8, 119.8 и 125.2 м.д.

Схема 2.4.2.

К нашему удивлению соль **10** на основе 2,2'-бипиридида при восстановлении борогидридом натрия давала смесь различных продуктов, разделить которые не удалось. В связи с данным фактом нами было принято решение заменить тетрагидроборат на молекулярный водород в условиях гетерогенного катализа скелетным никелем. Обнаружено, что полное восстановление гетероциклических фрагментов сопровождается уменьшением восьмичленного цикла до шестичленного с формированием экзоциклического адамантиловинильного заместителя (схема 2.4.3.). В спектре ЯМР ^1H гидробромида сигналы протонов алифатических-sp³ фрагментов

находятся в области 1.17–3.18 м.д. регистрируются в виде мультиплетов. Метиновые протоны кратных связей обнаруживаются при 5.08 и 5.34 м.д. в виде синглетов. Наличие уширенного синглета при 10.13 м.д. говорит о том, что продукт **36** выделен в виде гидробромида. Данное предположение дополнительно подтверждается обнаружением в ИК спектре характеристической полосы поглощения 3397 cm^{-1} , которая соотносится с валентными колебаниями NH^+ . В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 154.0 м.д., а кратной связи – при 111.4 м.д. Соотнесение сигналов было проведено с помощью двумерных экспериментов ^1H - ^{13}C HMBC и HMQC.

Схема 2.4.3.



2.5. Перициклические реакции солей диенового строения

2.5.1. Реакция [4+2]-циклоприсоединения солей пиридиния диенового строения [207]

В качестве объектов исследования были выбраны синтезированные ранее соли пиридиния **28a**, **30** и трифенилfosфония **29** диенового строения, а также сульфониевая соль **38**, полученная *in situ* из соли **14** (рисунок 6). Ранее нами было доказано, что исходные диены находятся в *s-cis*-конформации.

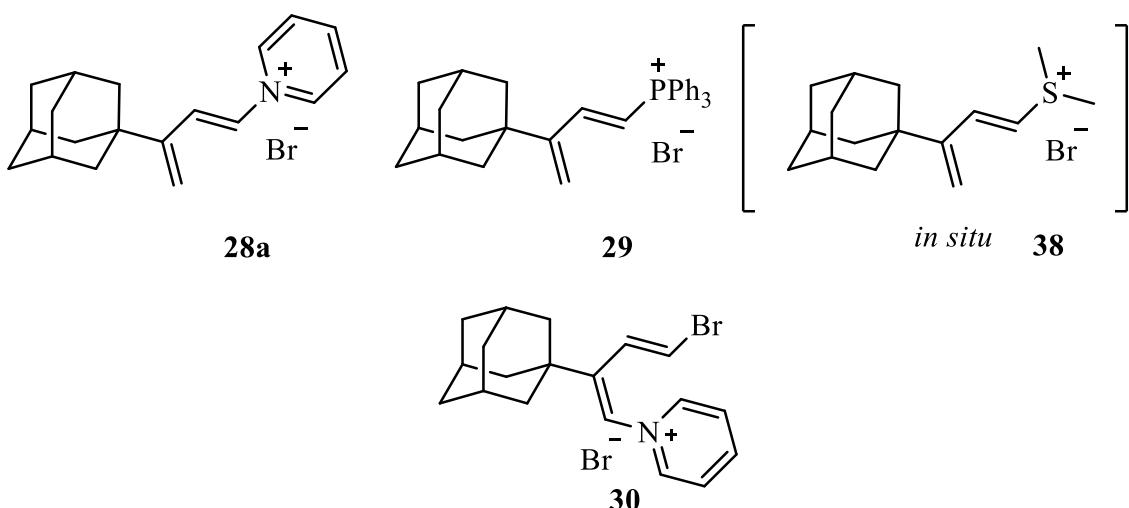
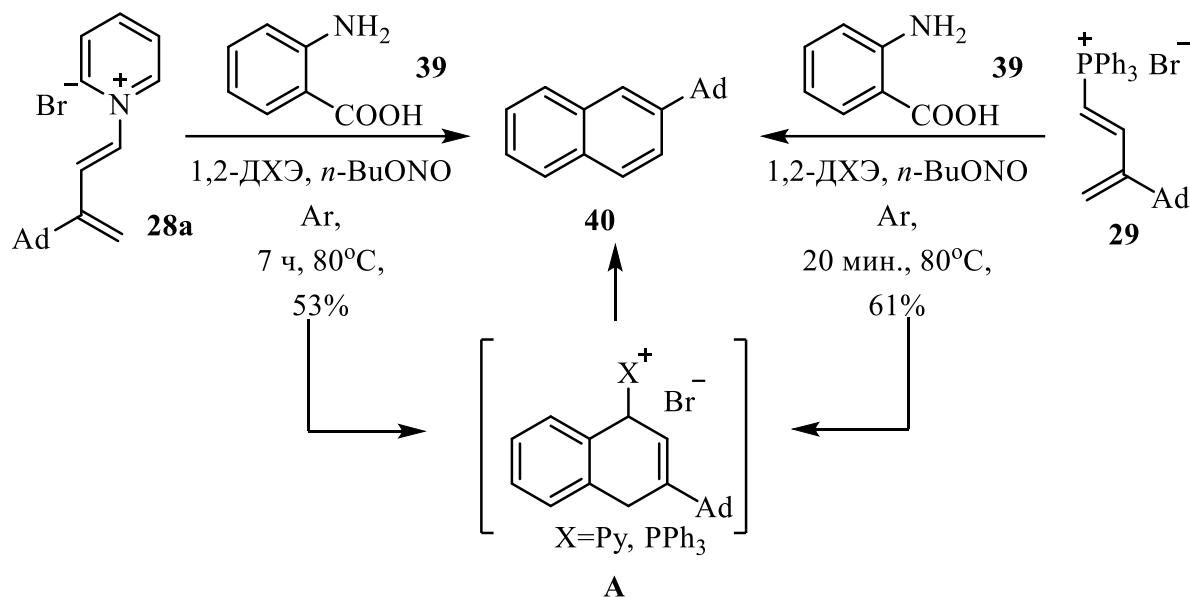


Рисунок 6.

Сначала мы исследовали взаимодействие исходных электронодефицитных диеновых солей с электронообогащенными диенофилами: 3,4-дигидро-2Н-пираном и этилвиниловым эфиром, однако реакции не протекали.

Далее в эту реакцию были вовлечены активированные напряжением диенофилы такие, как норборнен и норборнадиен, при этом образование продуктов циклоприсоединения не наблюдалось. Увеличивая степень напряжения цикла исходного диенофила, было установлено, что диен **28a** взаимодействует с дегидробензолом, который генерировался *in situ* из антраксиловой кислоты (**39**) с образованием 2-адамантанилнафталина (**40**) с выходом 53%. Сравнительный анализ реакционной способности диеновых солей показал, что реакция протекает быстрее и с более высоким выходом при использовании диена **29**, имеющего фрагмент трифенилfosфина (схема 2.5.1.1.). Обнаружено, что в ходе реакции происходит легкое элиминирование пиридиния или трифенилфосфина из аддукта, приводящее к ароматизации. В спектре ЯМР ¹³C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 148.8 м.д., а алифатический фрагмент обнаруживается при 29.1, 36.4, 37.0 и 43.2 м.д.

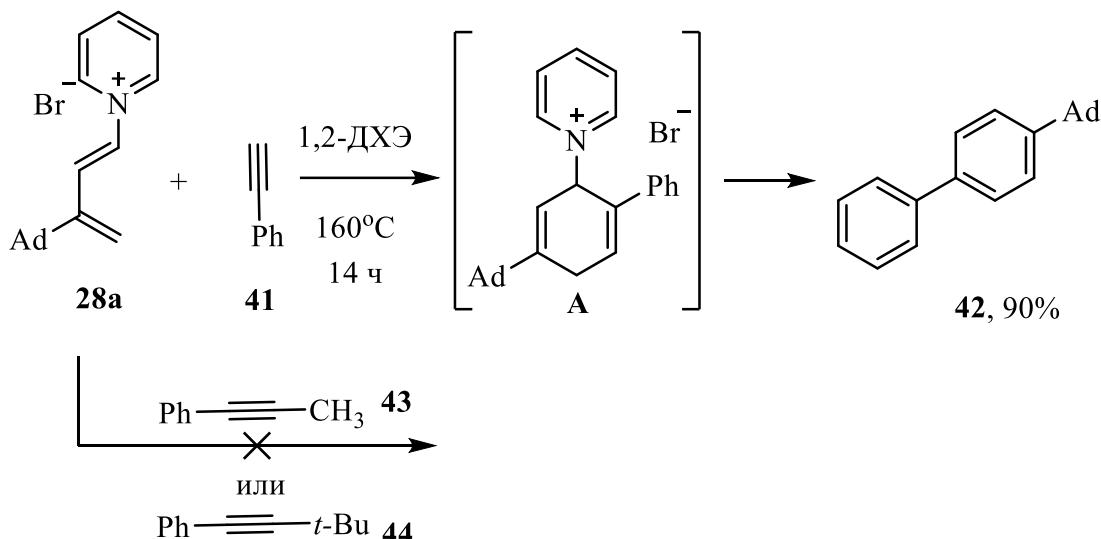
Схема 2.5.1.1.



Данный факт заинтересовал нас и подтолкнул на всестороннее изучение данного превращения, поскольку в литературе имеются единичные примеры применения диеновых солей в реакции Дильса-Альдера [138-140], при этом в продуктах всегда сохранялся пиридиниевый фрагмент.

В реакции с фенилацетиленом (**41**) при нагревании получен бифенил **42** с высоким выходом (схема 2.5.1.2.). Спектральные характеристики полностью совпали с литературными [208]. В реакции же с *трем*-бутилфенилацетиленом (**44**) обнаружены только следовые количества продукта циклоприсоединения. Этот результат, предположительно, обусловлен наличием стерических препятствий. Аналогичный результат наблюдался при проведении реакции с метилфенилацетиленом (**43**): реакция не протекала, даже при повышении температуры и увеличении времени реакции.

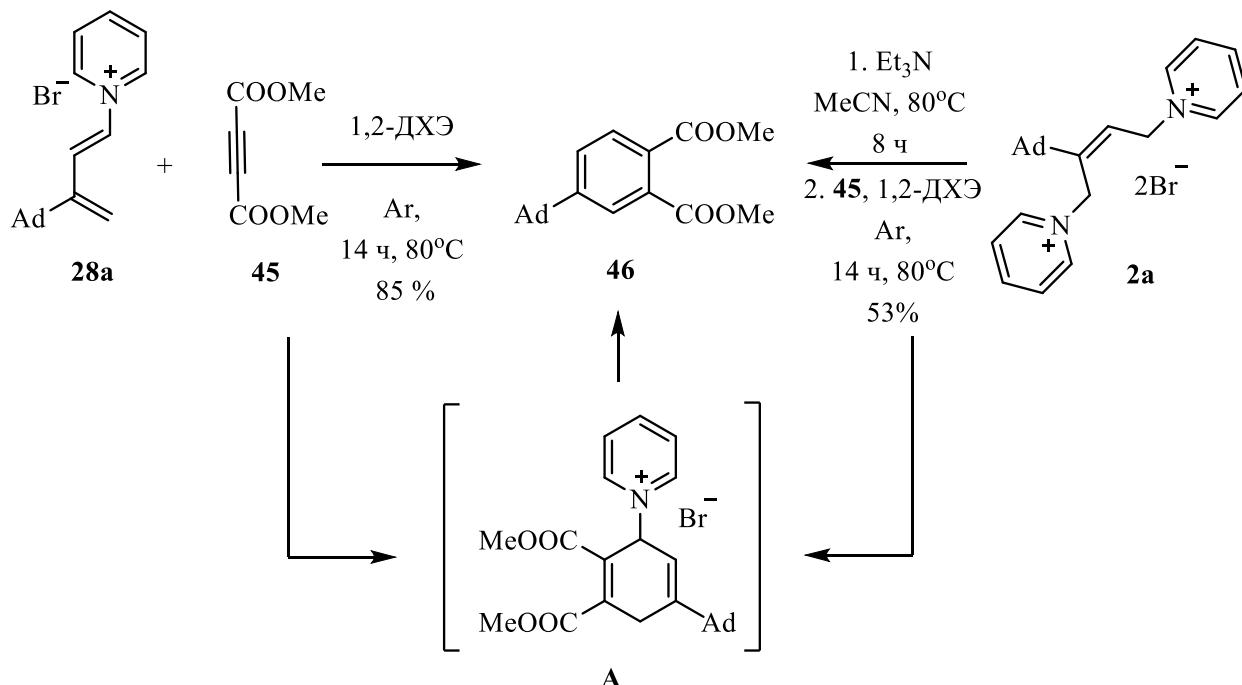
Схема 2.5.1.2.



Поскольку в результате реакции диена **28a** с электронообогащенными диенофилами продукты циклоприсоединения не образовывались, мы исследовали их взаимодействие с электронодефицитными соединениями.

Реакция Дильса-Альдера между диеном **28a** и диметилацетилендикарбоксилатом (**45**) приводит к образованию тризамещенного бензола **46** с хорошими выходами. Для сравнения мы провели эту реакцию в режиме *one-pot* с солью **2a** в качестве предшественника диена **28a**, однако при этом выход диэфира **46** снижался (схема 2.5.1.3.). В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов ароматического кольца в области 7.58 и 7.64 м.д. регистрируются в виде дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $^4J = 1.9$ Гц и $^3J = 8.1$ Гц соответственно и 7.44 м.д. в виде дублета дублетов с КССВ $^3J = 8.1$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц. А синглеты метильных групп обнаруживаются при 3.82 и 3.84 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный адамантаном, регистрируется при 155.2 м.д., карбоксильные атомы углерода резонируют при 167.8 и 168.9 м.д. В ИК спектре соединения наблюдается характеристическая полоса поглощения 1722 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы.

Схема 2.5.1.3.



Поскольку реакция легко протекала с электронодефицитными диенофилами, перед нами стояла задача определения границ применимости этого метода путем исследования реакционной способности исходных диенов с другими диенофилами (схема 2.5.1.4.) (таблица 4).

Схема 2.5.1.4.

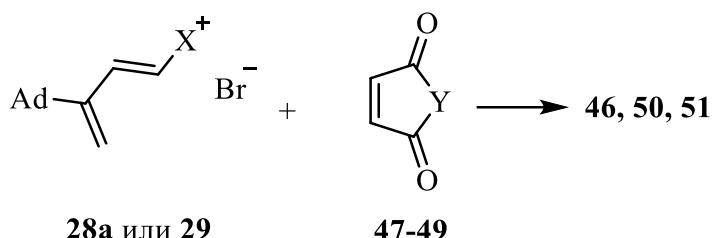
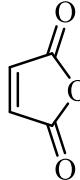
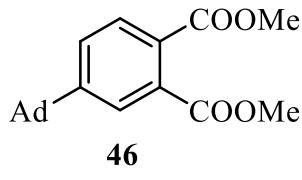
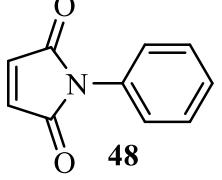
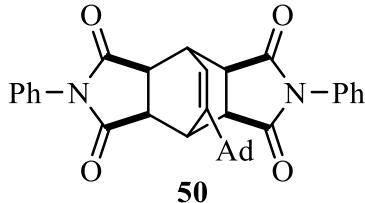
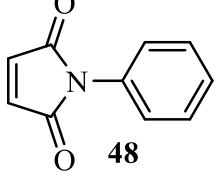
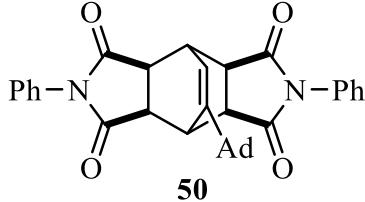
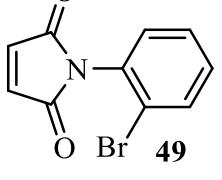
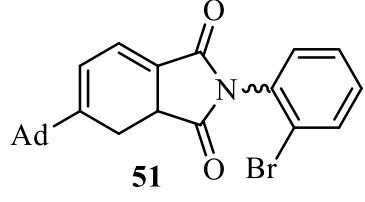


Таблица 4

Продукты реакции Диельса-Альдера диенов **65a** и **66** с диенофилами **90-92**

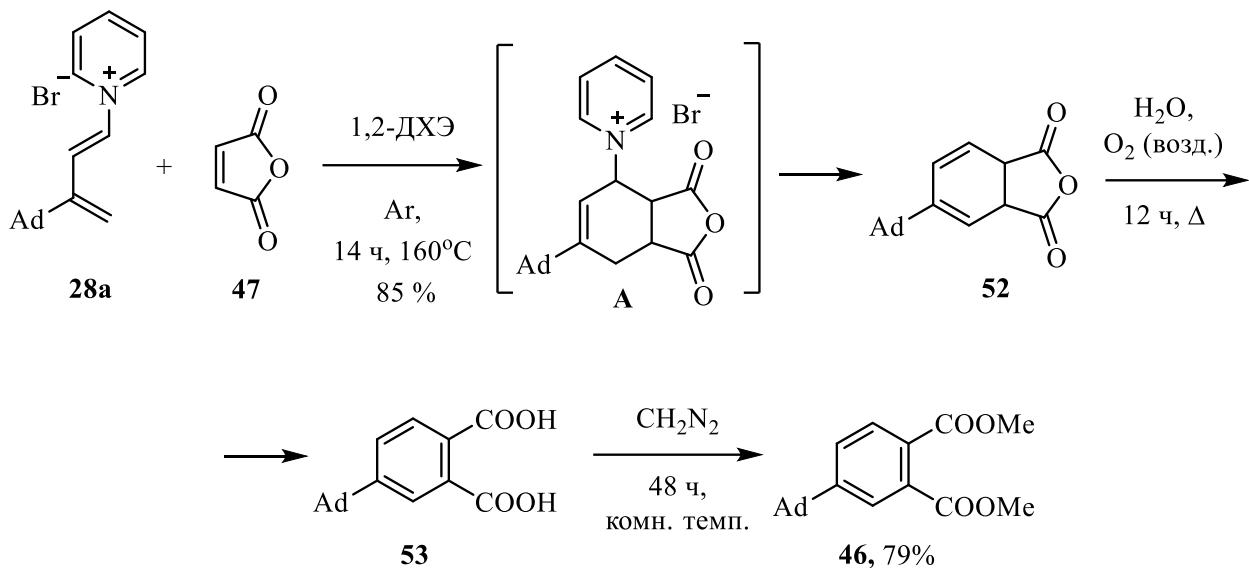
№	X	Диенофил	Условия реакции	Продукт	Выход, %
1	Py		1,2-ДХЭ, 160°C, 14 ч	Смесь продуктов	-

Продолжение таблицы 4

2	Py	 47	1. 1,2-ДХЭ, 160°C, 14 ч 2. H ₂ O, 12 ч, Δ 3. CH ₂ N ₂ , 48 ч, комн. темп.	 46	79
3	Py	 48	135°C, 25 мин., Ar	 50	75
4	PPh ₃	 48	135°C, 1 ч, Ar	 50	80
5	Py	 49	135°C, 2 ч, Ar	 51 (1:1)	51 (1:1)

Следующим интересным примером такого типа взаимодействия стала реакция с малеиновым ангидридом (**47**) (строки 1 и 2) (таблица 4). Эта реакция протекала только при высокой температуре. При попытке выделить продукт после реакции стандартным способом мы обнаружили смесь продуктов, предположительно, из-за раскрытия ангидрида. Поэтому мы изменили подход и использовали последовательный гидролиз промежуточного ангидрида и обработку полученной дикарбоновой кислоты **53** диазометаном. Вместо получения ожидаемого тризамещенного циклогексадиена, мы выделили с помощью колоночной хроматографии диэфир **46**. Вероятно, на стадии гидролиза произошло окисление аддукта кислородом воздуха, приводящее к ароматизации (схема 2.5.1.5.).

Схема 2.5.1.5.



Кроме того, были исследованы реакции с различными малеимидами. В реакции диена **28a** с 1.5 экв. 1-фенил-1*H*-пиррол-2,5-диона (**48**) в условиях выдерживания при 135°C в течение 25 минут без растворителя был получен только продукт двойного циклоприсоединения **50** (строка 3) (таблица 4). Следует отметить, что при более низкой температуре реакция не протекала. Предположительно, такой результат наблюдается из-за разности скоростей реакций промежуточных стадий. Так скорость реакции первого циклоприсоединения будет лимитирующей, но последующая ароматизация протекает быстро. Полученный промежуточный *моно*-аддукт является более реакционноспособным по сравнению со стартовым диеном, что приводит к продукту двойного циклоприсоединения. Повышенную реакционную способность можно объяснить тем, что промежуточный аддукт – диен, образующийся в результате элиминирования пиридина, находится в предпочтительной *s-cis*-конформации, а также тем, что циклические диены более реакционноспособны благодаря напряжению в цикле [209]. При этом скорость окисления промежуточного диена меньше, чем скорость [4+2]-циклоприсоединения, ввиду наличия электроноакцепторных фрагментов.

В спектре ЯМР ¹Н протоны метиновых фрагментов, связанных с карбонильной группой, в области 3.28–3.34 м.д. регистрируются в виде мультиплета. Узловые протоны мостикового фрагмента – при 3.53 м.д. в виде

дублета с $^3J = 6.4$ Гц и 3.67 м.д. в виде синглета. Протон кратной связи резонирует при 5.91 м.д. в виде дублета дублетов с КССВ $^3J = 6.4$ Гц, $^4J = 1.6$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 152.7 м.д., а карбонильные группы – при 176.8 и 177.4 м.д. В ИК спектре соединения наблюдается характеристическая полоса поглощения 1705 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы. Для определения конфигурации был проведен двумерный эксперимент $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY. В полученном спектре отсутствовали кросс-пики пространственного взаимодействия узловых протонов мостикового и конденсированного фрагментов, что говорит об экзо,экзо – расположении двух имидных фрагментов по отношению к олефиновому мостику.

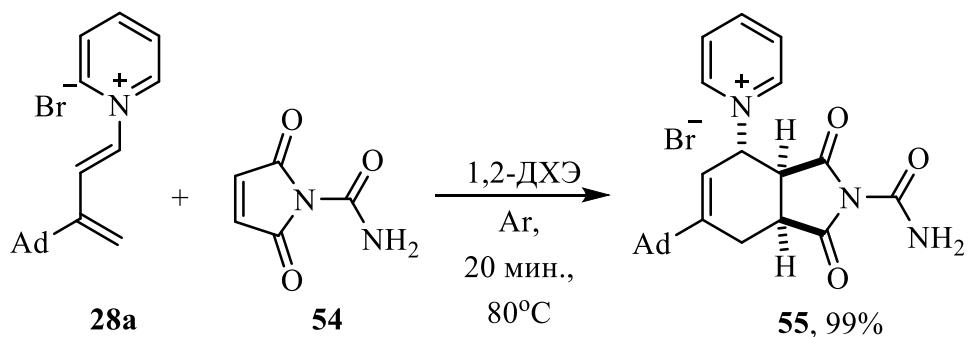
Аналогично в эту реакцию вступал диен на основе трифенилфосфина **29** (строка 4) (таблица 4). В этом случае продукт реакции двойного циклоприсоединения **50** был получен с выходом 80%. Предполагается, что более высокие выходы с трифенилфосфониевой солью **29** достигаются благодаря более легкому отщеплению стерически нагруженного фрагмента – трифенилфосфина от промежуточного аддукта.

Следующим примером является реакция 1-(2-бромфенил)-1*H*-пиррол-2,5-диона (**49**) с диеном **28a** (строка 5) (таблица 4). Была получена неразделимая смесь двух атропоизомеров **51** в соотношении 1:1 по данным ЯМР ^1H . Общий выход составил 51%, при этом двойное циклоприсоединение в этой реакции не происходило.

Единственным примером реакции, где удалось выделить «классический» аддукт [4+2]-циклоприсоединения, является взаимодействие диена **28a** с 2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-карбоксамилом (**54**), которое привело к образованию циклической пиридиниевой соли **55**, выделенной с количественным выходом (схема 2.5.1.6.). Образование аддукта **55**, предположительно, обусловлено его быстрым выпадением в осадок из реакционной среды. Благодаря выведению продукта из сферы протекания

реакции равновесие сильно смещается в сторону образования продукта, чем и объясняется малое время, требующееся для протекания реакции. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента в области 2.16 и 2.87 м.д. регистрируются в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $^3J = 15.3$ Гц и $^3J = 7.8$ Гц, а протон метиновой группы – при 5.87 м.д. в виде дублета с $^3J = 6.9$ Гц. Метиновые группы, связанные с карбонильными фрагментами, резонируют при 3.50 и 3.88 м.д. в виде триплета и дублета дублетов с КССВ $^3J = 7.8$ Гц и $^3J = 7.8, 6.9$ Гц соответственно. Сигналы протонов, непосредственно связанных с азотом, проявляются в виде уширенного синглета при 7.73 м.д. О наличии пиридина в структуре можно судить по присутствию характеристичных сигналов протонов. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 153.4 м.д., сигналы карбонильных групп находятся при 172.6 и 173.9 м.д., а углерода фрагмента мочевины – при 176.1 м.д. В ИК спектре соединения наблюдаются характеристические полосы поглощения при 3375, 3310, 1755, 1724, 1701 cm^{-1} , которые соотносятся с валентными колебаниями NH_2 (антисимметричное) и C=O групп. Конфигурация полученной соли **55** определена с помощью двумерного эксперимента $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY. В полученном спектре отсутствуют кросс-пики пространственного взаимодействия узлового протона и протона при третичном атome углерода, связанного с пиридином, что говорит об $3aS^*, 4S^*, 7aS^*$ -конфигурации.

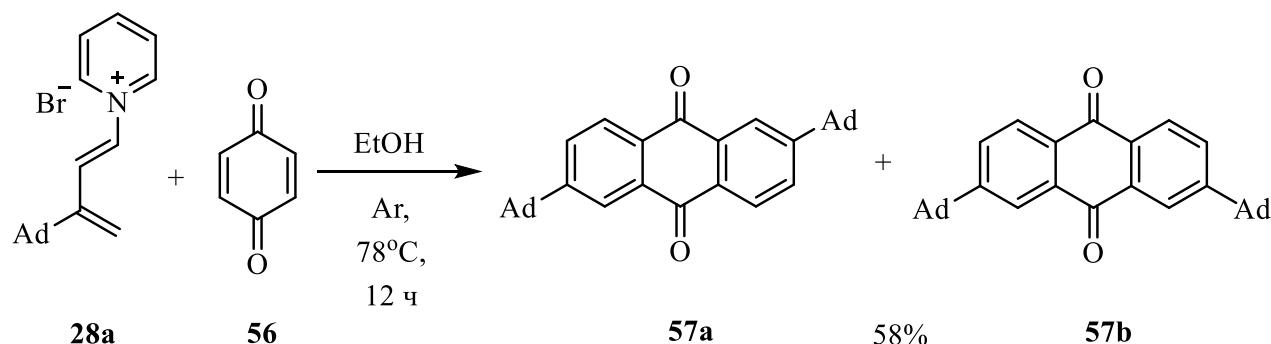
Схема 2.5.1.6.



Известно, что хиноны являются высоко реакционноспособными диенофилами. Поскольку исходный 1,4-бензохинон **56** имеет две кратные

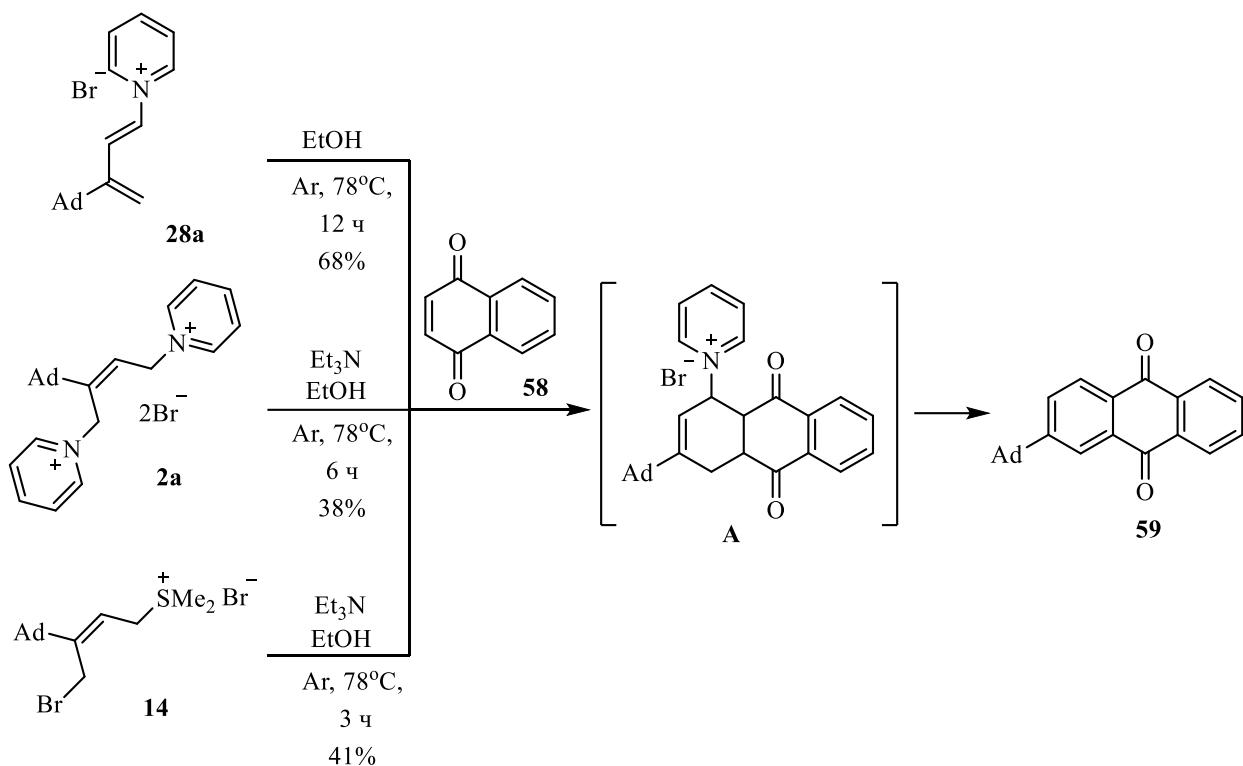
связи, мы получили смесь изомерных продуктов **57a** и **57b** двойного циклоприсоединения при кипячении в этаноле с общим выходом 58% в соотношении 4:1 по данным ЯМР (схема 2.5.1.7.). К сожалению, нам не удалось разделить эти два продукта. Наблюдаемый результат можно объяснить двумя возможными причинами. Первая заключается в том, что в процессе реакции образуется промежуточный аддукт, который является более активным диенофилом, по сравнению с хиноном. Вторая – в том, что присоединение второй молекулы диена может протекать по-другому механизму, отличному от [4+2]-циклоприсоединения, а именно по маршруту, аналогичному реакции Морита-Бейлиса-Хиллмана.

Схема 2.5.1.7.



Учитывая данный факт, в качестве следующего диенофила был выбран 1,4-нафтохинон (**58**). В аналогичных условиях был получен 9,10-антрахинон **59** (схема 2.5.1.8.). Примечательно, что избыток исходного диена приводит к количественному выходу продукта **59** в расчете на 1,4-нафтохинон. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 158.4 м.д. Фрагмент адамантана обнаруживается при 28.8, 36.6, 37.3 и 42.8 м.д. Углероды кетогрупп резонируют при 183.2 и 183.7 м.д. В ИК спектре соединения наблюдаются характеристические полосы поглощения при 1739, 1670 cm^{-1} , которые соотносятся с валентными колебаниями карбонильных групп.

Схема 2.5.1.8.



В связи с удобством выделения продуктов нас заинтересовала возможность проведения этой реакции без предварительного выделения диенов. Реакция соли **2a** с 1,4-нафтохиноном (**58**) приводила к более низким выходам целевого 9,10-антрахинона **59** за меньшее время, причём выход продукта **100** не изменялся с увеличением времени реакции (схема 2.5.1.8.).

Поскольку нам не удалось выделить диен из диметилсульфониевой соли **14** из-за его нестабильности, мы решили ввести в реакцию соль **14**, используя в качестве ловушки 1,4-нафтохинон (**58**). Циклоаддукт **59** был выделен с умеренным выходом в аналогичных условиях (схема 2.5.1.8.). В случае диена **29** на основе трифенилfosфония, вместо желаемого продукта циклоприсоединения, образовывалась смесь полимерных продуктов.

Нас интересовал маршрут реакции, в которой превращение сопровождается отщеплением пиридинового основания с образованием новой двойной связи. Для этого мы предприняли попытку исследования механизма циклоприсоединения с помощью квантово-химических расчетов. Исследование механизма циклоприсоединения было проведено на уровне

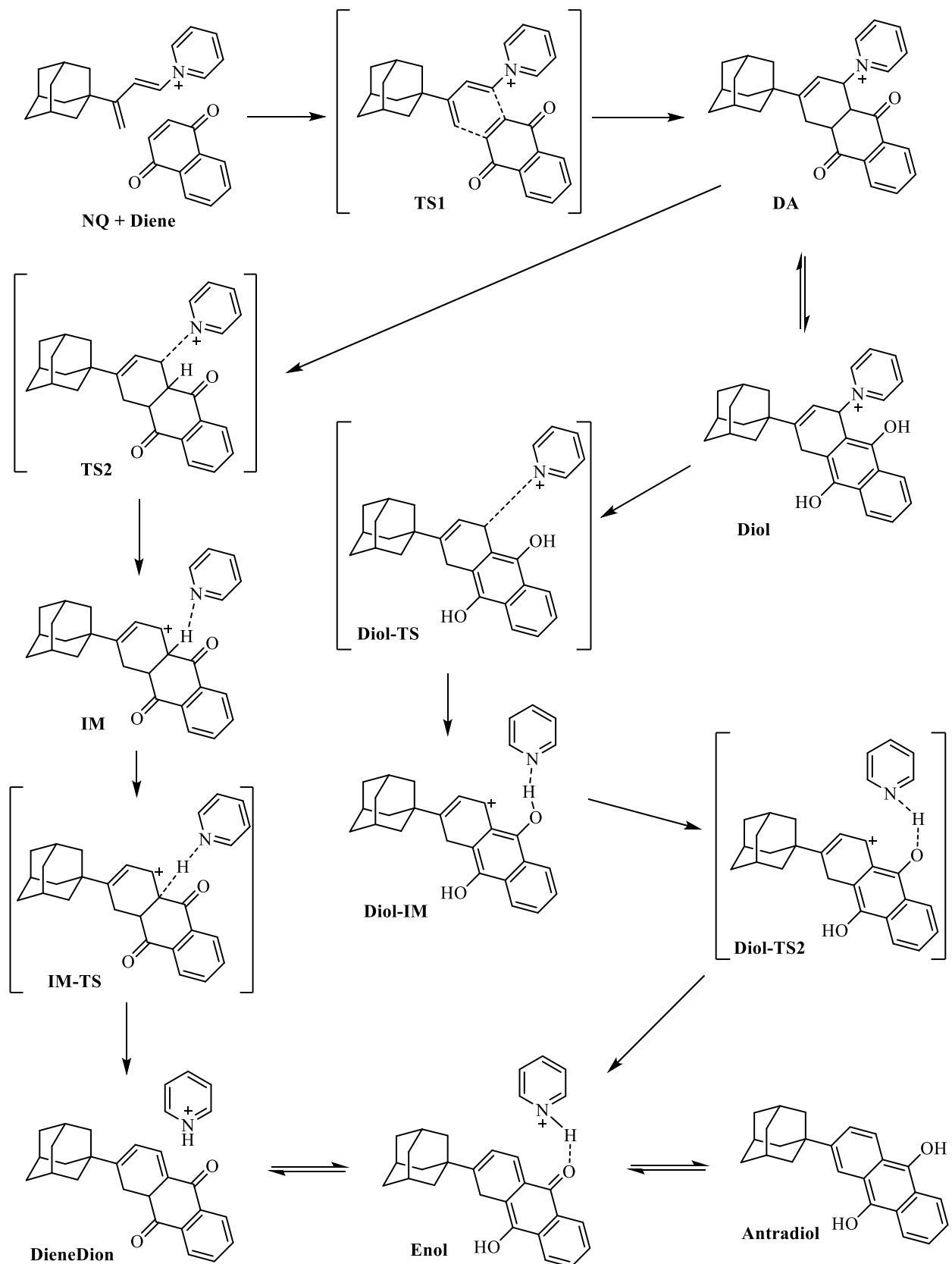
теории DFT с функционалом B3LYP в базисе 6-311G++(2d,2p) с сольватацией этанолом в сольватной модели IEFPCM² [210].

Возможный механизм включает на первом этапе присоединение по Дильсу-Альдера 1,4-нафтохинона (**58**) к диену **28a** с образованием аддукта **DA**. Далее существует два пути, по которым может протекать эlimинирование катиона пиридиния. Первый путь включает эlimинирование пиридина непосредственно из аддукта **DA**. Далее пиридин координируется с протоном (**IM**). Такое переходное состояние способствует отрыву этого протона с образованием **DieneDion**, который может подвергаться таутомеризации через промежуточный енол с образованием антродиола, который является наиболее стабильным соединением во всей схеме. Второй путь включает предварительную таутомеризацию в **Diol**. Далее из диола происходит эlimинирование пиридина с образованием катиона **Diol-IM**. Далее пиридин, выступая в качестве основания, отывает протон гидроксильной группы диола с образованием енола, который претерпевает таутомеризацию до конечного антродиола (схема 2.5.1.9.).

Расчеты показывают, что **Diol** не только более стабилен, но и требует меньше энергии, сравнивая барьеры **DA-TS2** и **Diol-Diol-TS**, для эlimинирования молекулы пиридина. Основываясь на результатах расчетов, можно сделать вывод о том, что реакция протекает через первоначальную предварительную таутомеризацию в диол. Также можно предположить, что реакция не может быть остановлена на стадии классической реакции Дильса-Альдера, так как она имеет самый высокий барьер среди всех последующих стадий (рисунок 7). Образование антрахинона **59**, вместо диола, можно объяснить окислением диола кислородом воздуха в процессе выделения и очистки продуктов реакции.

² Выражаю благодарность к.х.н., доц. В.А. Ширяеву за проведение квантово-химических расчетов

Схема 2.5.1.9.



Предполагаемый маршрут реакции соли **28a** и 1,4-нафтохинона (**58**).

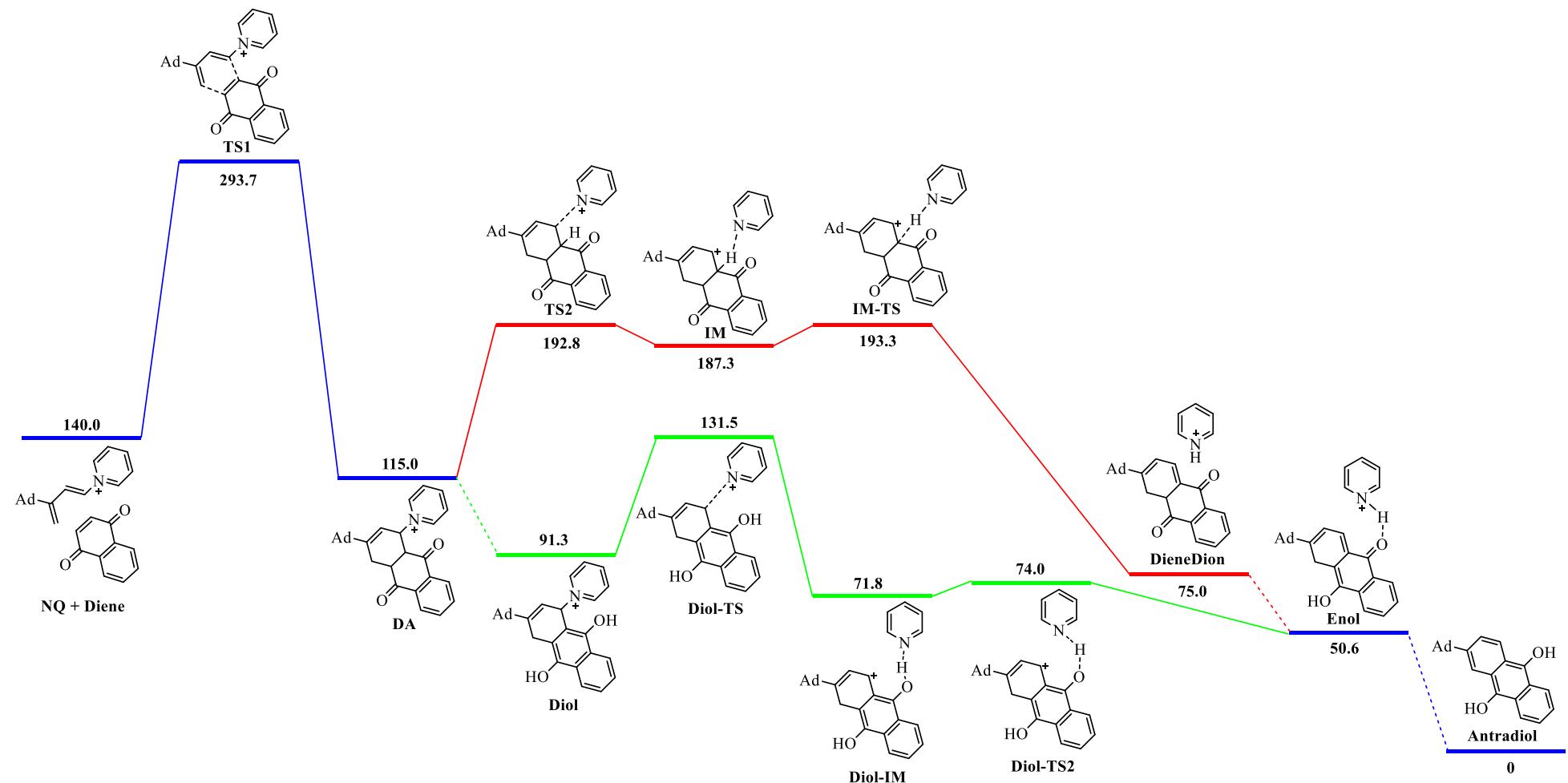
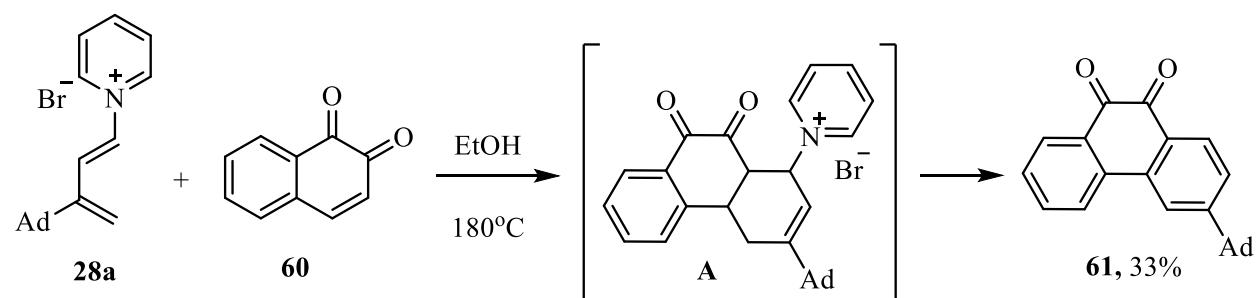


Рисунок 7. Энергетическая диаграмма предполагаемого пути реакции

Помимо аддукта с 1,4-нафтохиноном (**58**), в реакции диена **28a** с 1,2-нафтохиноном (**60**) был получен также продукт циклоприсоединения **61** с выходом 33% (схема 2.5.1.10.). В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с адамантаном, регистрируется при 158.4 м.д. Фрагмент адамантана обнаруживается при 28.8, 36.6, 37.3 и 42.8 м.д. Углероды кетогрупп резонируют при 183.2 и 183.7 м.д. В ИК спектре соединения наблюдается характеристическая полоса поглощения 1676 cm^{-1} , которая соотносится с валентными колебаниями карбонильных групп.

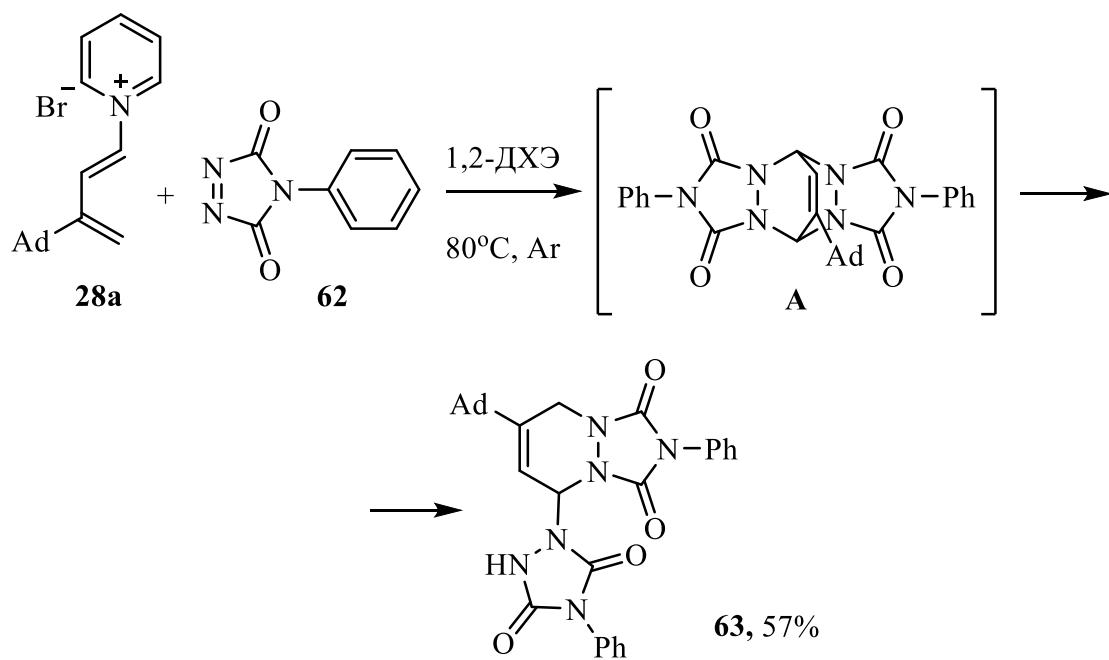
Схема 2.5.1.10.



Неожиданный результат получен при взаимодействии диеновой соли **28a** с 4-фенил-3*H*-1,2,4-триазол-3,5(4*H*)-дионом (**62**) (схема 2.5.1.11.). Основываясь на полученном выше результате для малеимида, мы предположили, что в реакции присоединения будут участвовать две молекулы диена. Однако, будучи очень сильным диенофилом, сам триазолиндион **62** постадийно прореагировал сначала с диеном, а после уже и с промежуточным аддуктом. Предположительно, из-за напряжения связей в бис-аддукте происходит гомолитический разрыв связи C–N, что приводит к образованию соединения **63**. Нами были предприняты попытки установления пути реакции для определения частицы, участвующей в восстановлении промежуточного аддукта. Для этого нами была получена соль диенового строения на основе d_5 -пиридинина, которую вводили в аналогичную реакцию. Однако в выделенном продукте не обнаруживался дейтерий, что исключает участие пиридинина в данном процессе. Далее мы заменили растворитель, в котором протекает реакция, на дейтерометилен (CD_2Cl_2). И в этом случае в не обнаружено наличие дейтерия в конечном соединении. На данный момент нам не удалось

установить природу восстановителя в данном превращении, что требует дальнейших исследований. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента, связанного с азотом, в области 3.92 и 4.44 м.д. регистрируются в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $^3J = 16.0$ Гц, а протоны метиновых групп – при 5.54 и 6.49 м.д. в виде дублетов с $^3J = 4.1$ Гц. Помимо этого, протон, непосредственно связанный с азотом, обнаруживается в виде уширенного синглета при 9.24 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C четыре карбонильные группы резонируют при 151.6, 151.9, 152.9, 153.8 м.д. В ИК спектре соединения наблюдаются характеристические для карбонильных групп полосы поглощения валентных колебаний 1724 и 1701 cm^{-1} . Ввиду недостаточной информативности спектров ЯМР, дополнительно проведено исследование с привлечением масс-спектрометрии высокого разрешения, что помогло однозначно установить брутто-формулу.

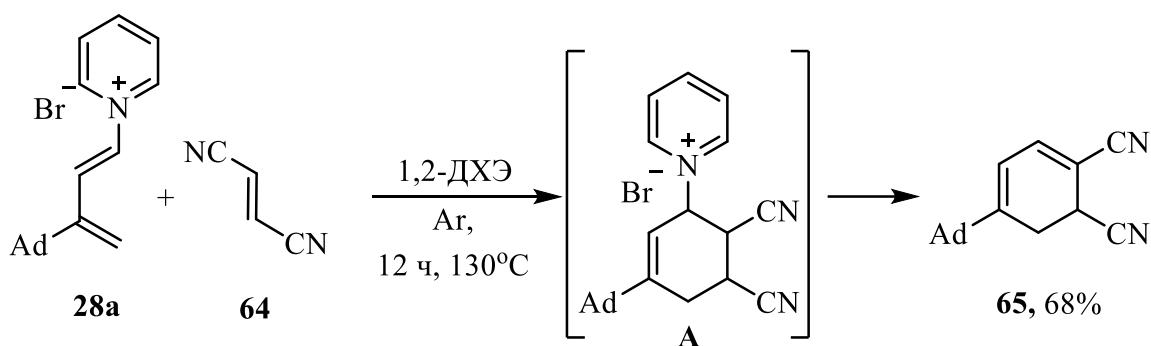
Схема 2.5.1.11.



Следующим этапом наших исследований стало изучение реакций ненасыщенных нитрилов как диенофилов с диеном **28a**. В качестве первого примера мы исследовали реакцию с *транс*-дицианоэтиленом (**64**). Эта реакция протекала аналогично описанным выше, с образованием циклогексадиена **65** с хорошим выходом (схема 2.5.1.12.). В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента регистраются в виде дублета дублетов дублетов и

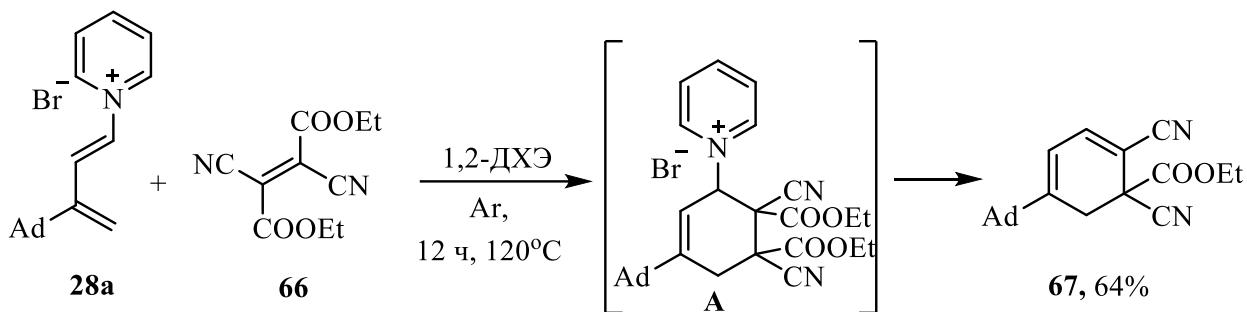
дублета дублетов в области 2.48 и 2.71 м.д. дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $^3J = 17.0$ Гц, $^3J = 7.6$ или 6.0 Гц, $^4J = 2.0$ Гц, а протоны метиновых групп – при 5.95 и 6.92 м.д. в виде дублета дублетов с $^3J = 5.9$ Гц и $^4J = 2.0$ или 0.7 Гц. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода кратной связи, связанный с цианогруппой, регистрируется при 100.0 м.д., цианогруппы находятся при 114.1 и 115.8 м.д. В ИК спектре соединения наблюдается характеристическая полоса поглощения 2205 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям цианогруппы.

Схема 2.5.1.12.



Интересный результат был получен в ходе реакции циклоприсоединения диена **28a** с диэтилдицианоформатом (**66**) (схема 2.5.1.13.). Помимо элиминирования пиридина, в ходе реакции также происходило отщепление одной карбэтоксигруппы, вероятно, в виде бромида *N*-этоксикарбонилпиридина. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента в области 2.85 и 3.06 м.д. регистрируются в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $^3J = 17.2$ Гц, а протоны метиновых групп – при 5.94 и 6.50 м.д. в виде дублета с $^3J = 6.2$ Гц. Также анализируя спектры, можно сделать вывод о том, что в структуре находится только одна сложноэфирная группа. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с циано- и сложноэфирной группами, регистрируется при 44.6 м.д., цианогруппы находятся при 115.9 и 116.2 м.д. В ИК спектре соединения наблюдаются характеристические полосы поглощения 2210 и 1739 cm^{-1} , которые соотносятся с валентными колебаниями циано- и карбонильной групп соответственно.

Схема 2.5.1.13.



Важно отметить, что в случае соединений **65** и **67** из-за наличия в цикле двух или трех электроноакцепторных групп окисление кислородом воздуха, приводящее к ароматической системе, не реализуется.

Более того, реакция с тетрацианоэтиленом (**68**), одним из наиболее реакционноспособных диенофилов, протекала неожиданным образом, давая продукт внутримолекулярной перегруппировки **69**, который сначала был выделен из реакционной смеси после кипячения в толуоле в инертной атмосфере (схема 2.5.1.14.). Но позднее было обнаружено, что **69** образуется и при комнатной температуре. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленового фрагмента в области 3.65 м.д. регистрируются в виде дублета, а протон метиновой группы – при 6.50 м.д. в виде триплета с $^4J = 2$ Гц. В спектре ЯМР ^{13}C четвертичный атом углерода, связанный с двумя цианогруппами, регистрируется при 35.2 м.д., а атом углерода во втором положении находится в слабом поле – при 182.0 м.д., атом углерода, связанный с адамантановым фрагментом, обнаруживается при 169.1 м.д.; четыре цианогруппы находятся в области 109.7–110.7 м.д. В ИК спектре соединения **69** наблюдается характеристическая полоса поглощения валентных колебаний 2225 cm^{-1} , что говорит о наличии цианогрупп в составе молекулы. Структура цикlopентена **69** также подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа (CCDC 2346797)³ [211] (рисунок 8).

³ Выражаю благодарность за проведение рентгеноструктурного анализа главному научному сотруднику лаборатории дифракционных методов исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИОФХ им. А.Е. Арбузова, д.х.н. Литвинову И. А.

Схема 2.5.1.14.

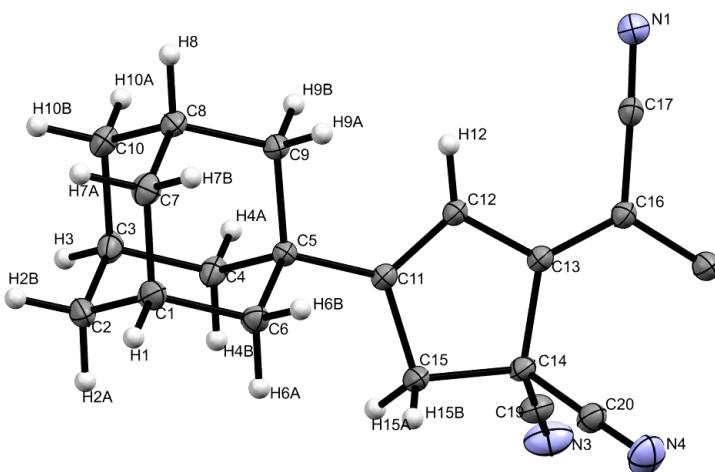
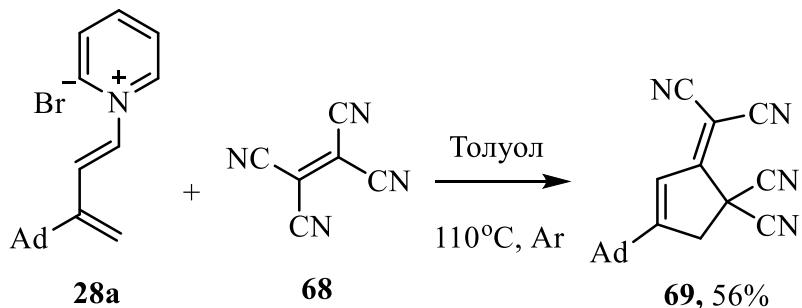
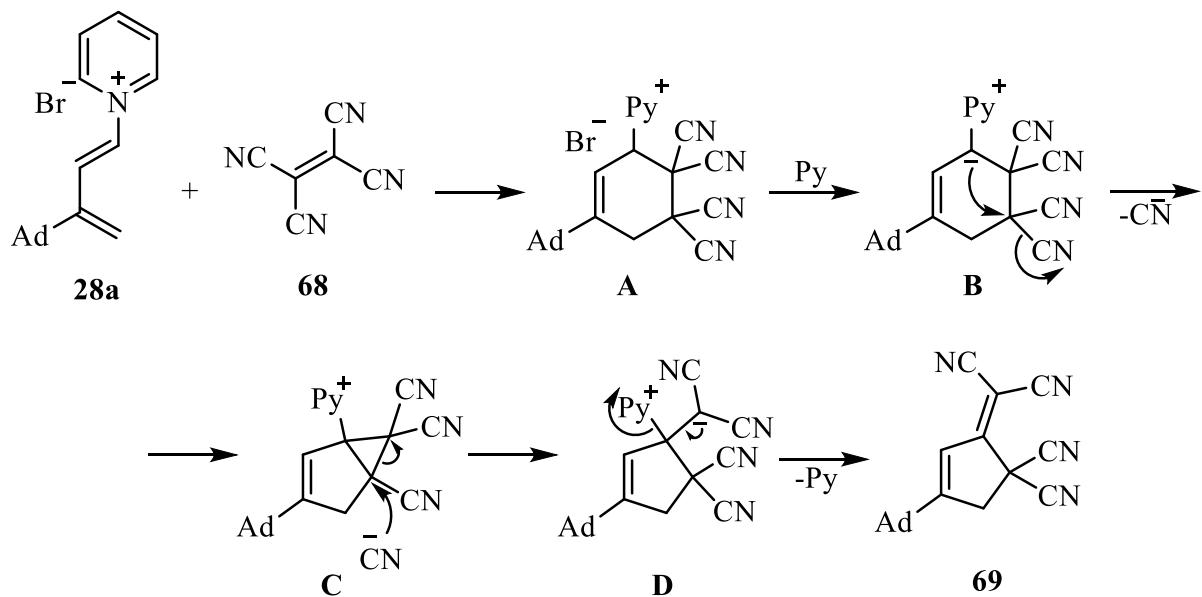


Рисунок 8. Молекулярная структура соединения **69** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

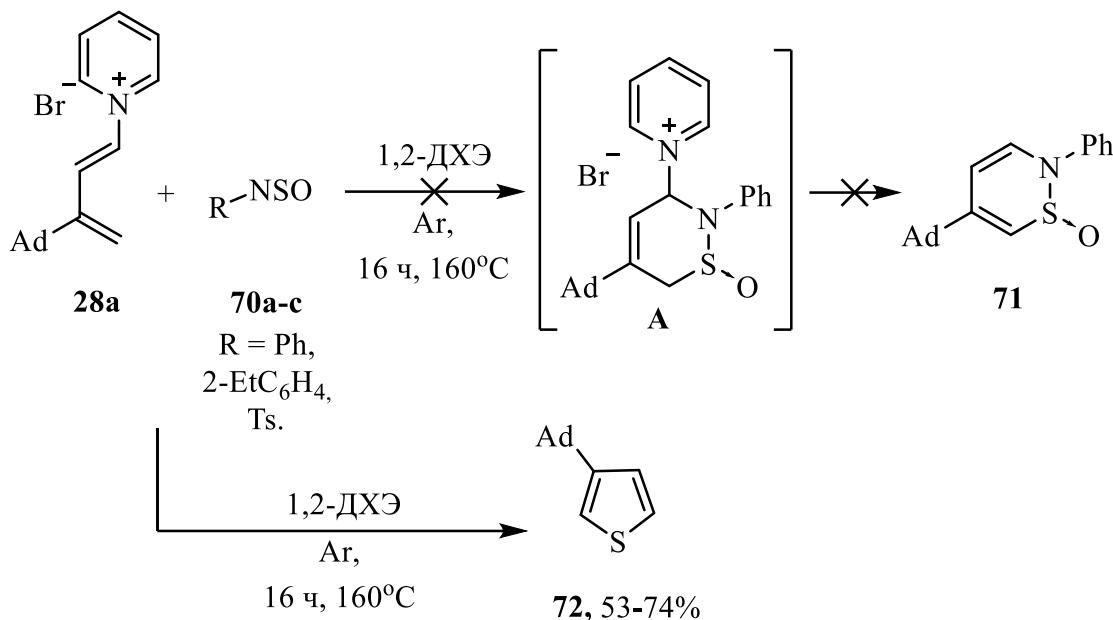
Предполагаемый путь реакции представлен на схеме 2.5.1.15. На первом этапе происходит [4+2]-циклоприсоединение с образованием полизамещенного циклогексена **A**, который подвергается отрыву протона под действием пиридина. Далее 3-экзо-*тет*-циклизация приводит к образованию бицикло[3.1.0]гекс-2-ена (**C**), циклопропановый фрагмент которого раскрывается в результате нуклеофильной атаки цианид-анионом. Дальнейшее элиминирование пиридина дает целевой циклопентен **69**.

Схема 2.5.1.15.

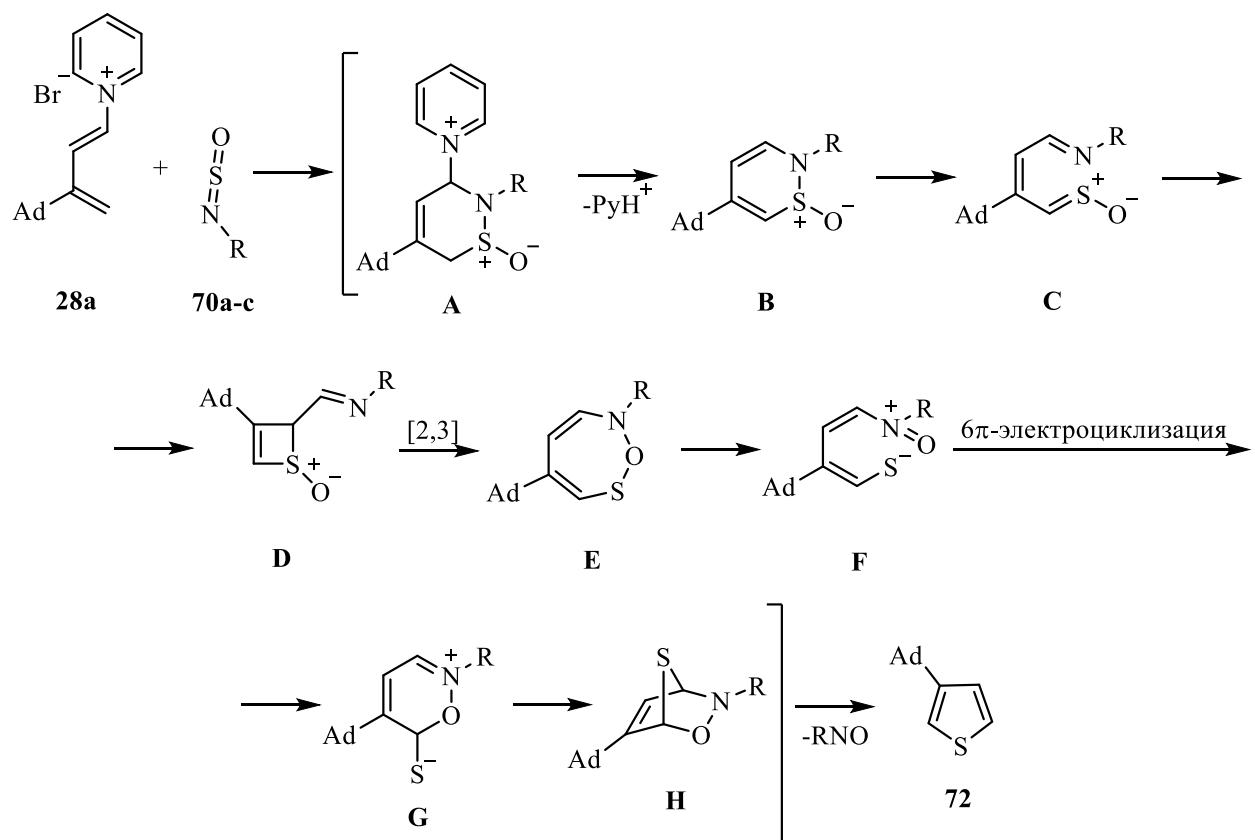


Еще один неожиданный результат ожидал нас при введении в реакцию с диеном **28a** сульфиниламинов **70a-с**. При выдерживании реакционной массы в 1,2-дихлорэтане при 160°C был выделен 3-адамантилтиофен **72** с выходами 53-74% (схема 2.5.1.16.), вместо стандартного продукта [4+2]-цикlopрисоединения. Тиофен **72** образуется и при более низких температурах (120°C), но при этом значительно увеличивается время реакции. Интересно, что в литературных источниках не представлено примеров подобного получения тиофенов. Спектральные характеристики соотносятся с известными [212].

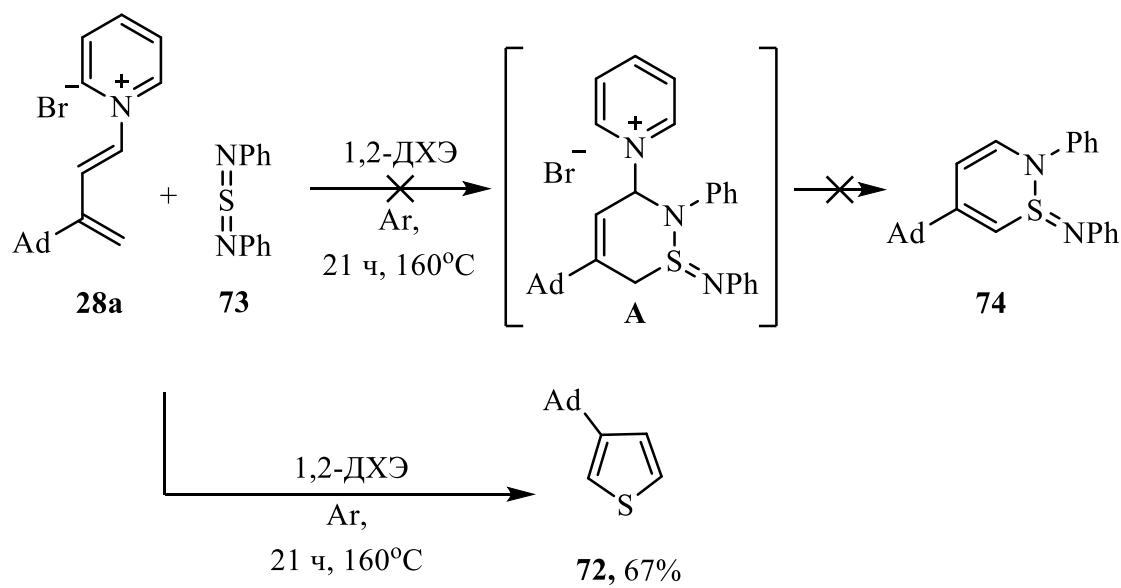
Схема 2.5.1.16.



Предполагаемый маршрут реакции заключается в образовании на первом этапе аддукта Дильса-Альдера **A**, который претерпевает элиминирование пиридинина, поскольку реакция не останавливается на предыдущем этапе, что было выяснено ранее на примере 1,4-нафтохинона. Далее происходит электроциклическое раскрытие цикла с разрывом связи S-N, ввиду термодинамической нестабильности промежуточного соединения **B**, с последующим замыканием в четырехчленный ненасыщенный гетероцикл **D** и расширением до семичленного цикла **E** в результате [2,3]-сигматропной перегруппировки. После цикл **E** претерпевает электроциклическое раскрытие и замыкание в новый шестичленный гетероцикл **G**, в котором происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 2-окса-7-тиа-3-азабицикло[2.2.1]гепт-5-ена **H**, из которого получается тиофен в результате элиминирования нитрозобензола или других нитрозопроизводных (схема 2.5.1.17.).

Схема 2.5.1.17.

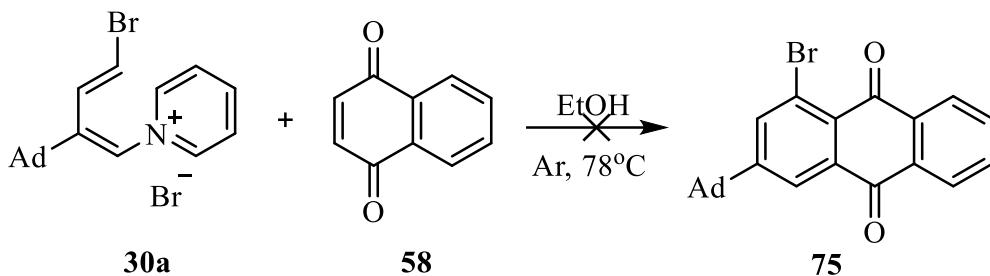
Обнаружив такой результат, нами был вовлечен диимид **73** в реакцию с солью диенового строения **28a** в условиях аналогичных для сульфиниламинов. В этом случае также был получен тиофен с хорошим выходом (схема 2.5.1.18.).

Схема 2.5.1.18.

2.5.2. Синтез солей хинолизиния на основе 6π-электроциклизации солей пиридиния диенового строения [194]

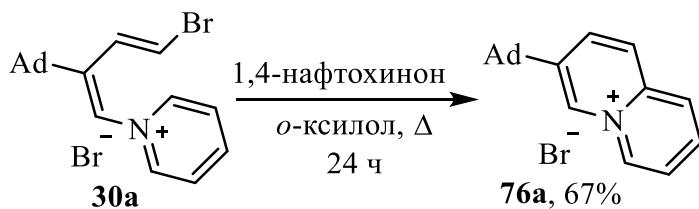
Исследовав трансформации солей диенового строения в условиях реакции Дильса-Альдера, мы решили расширить ряд диенов, используя полученные соли **30**. Для этого нами была выбрана реакция бромида **30a** с 1,4-нафтохиноном (**58**). Ождалось, что аддуктом Дильса-Альдера станет бромзамещенный антрахинон (схема 2.5.2.1.).

Схема 2.5.2.1.



В реакцию с 1,4-нафтохиноном (**58**) был вовлечен бромид **30a** в кипящем этаноле, однако в этих условиях реакция не протекала. Смена растворителя на толуол была безрезультатной – в течение 10 ч. конверсии не наблюдалось, а нагревание в кипящем *o*-ксилоле в течение 24 ч. привело к получению продукта **76a** (схема 2.5.2.2.).

Схема 2.5.2.2.

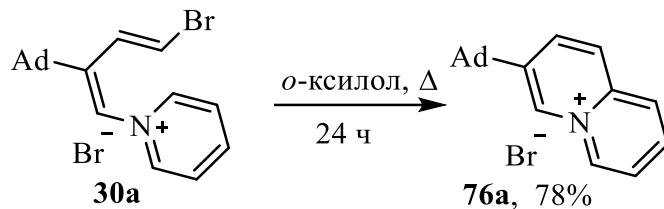


В ИК спектре соединения наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей C-H ароматического кольца при 3061 и 3005 см^{-1} , также C=N связи при 1645 см^{-1} и C=C при 1633 см^{-1} . По данным ЯМР спектра ^1H наблюдаются расщепления сигналов протонов бывшего пиридиниевого цикла, что указывает на их неэквивалентность в продукте **76a** так сигнал протона 9-го положения хинолизиниевого фрагмента проявляется при 8.57 м.д. в виде дублета дублетов с $^3J=9.2$ Гц, $^4J=1.8$ Гц, протон 7-го положения

обнаруживается при 8.05 м.д. в виде триплета дублетов с $^3J=6.7$ Гц, $^4J=1.8$ Гц. Сигнал протона первого положения обнаруживается в виде дублета при 8.51 м.д. с $^3J=7.0$ Гц, протона второго положения при 8.48 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал связанного с атомом азота четвертичного атома углерода наблюдается при 141.6 м.д., 4-го положения при 133.5 м.д. Соотнесение сигналов было проведено с помощью двумерных экспериментов $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC и HMQC.

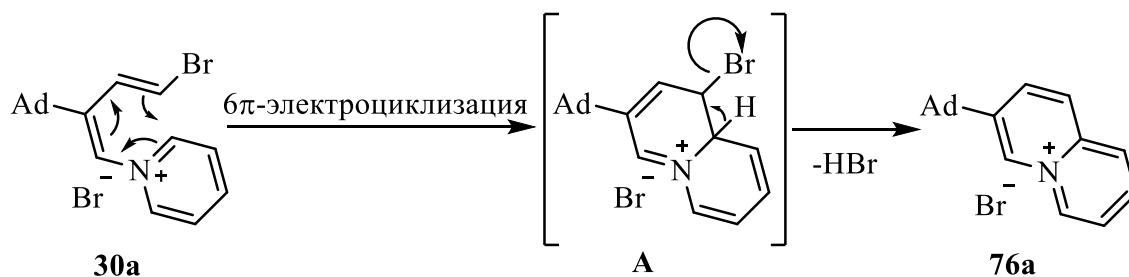
Поскольку хинолизиниевая соль **76a** не является аддуктом Дильтса-Альдера мы решили нагревать диен **30a** в чистом *o*-ксилоле без добавления нафтохинона **58**, в результате чего также был получен продукт циклизации **76a** с выходом 78% (схема 2.5.2.3.). Попытка ускорения прохождения реакции использованием более высококипящего *N*-метил-2-пирролидона была успешной, однако значительно понизился выход реакции из-за проблем с выделением соли из раствора сильно полярного растворителя. В реакцию с другими активными диенофилами бромид **30a** не вступал.

Схема 2.5.2.3.



Можно предложить следующий маршрут реакции: вероятно, происходит термически индуцированная 6π -электроциклизация с образованием промежуточного бромида **A**. Далее происходит внутримолекулярное элиминирование бромоводорода с выделением более термодинамически стабильного соединения **76a** (схема 2.5.2.4.).

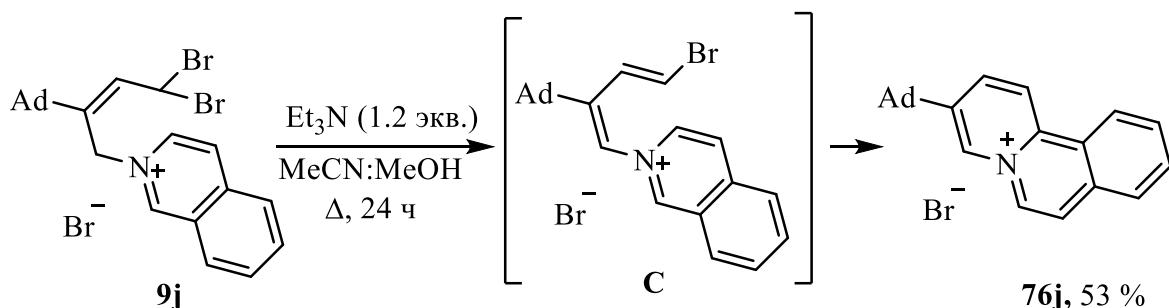
Схема 2.5.2.4.



Обнаруженный метод синтеза хинолизиниевых солей не имеет аналогов. Методы, представленные в литературе, включают конденсацию Вестфала [213-217], внутримолекулярную циклизацию с использованием металлокомплексных катализаторов [131, 132] или конденсацию с карбонильными соединениями с последующим окислением [218, 219]. Ввиду небольшого количества подходов к синтезу таких структур, существует необходимость в расширении арсенала методов построения хинолизиниевой системы.

При попытке получения диена обработкой изохинолиниевой соли **9j** триэтиламином получена бензохинолизиниевая соль **76j**, что можно связать с меньшей ароматичностью изохинолина и более легкому протеканию 6π-электроциклизации (схема 2.5.2.5.).

Схема 2.5.2.5.



Было обнаружено, что прохождение реакции получения хинолизиниевого иона облегчается при наличии электроноакцепторных групп в пиридине и затрудняется при электронодонорных. Хинолизиниевые соли **76f,g** были получены на стадии дегидрогалогенирования солей **9f,g**, чему способствовали мезомерный и индуктивные эффекты заместителей (схема 2.5.2.6.). Структура соли **76f**, выделенной в виде моногидрата, была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC 2467900)⁴ (рисунок 9).

⁴ Выражаю благодарность за проведение рентгеноструктурного анализа старшему научному сотруднику, заведующей лаборатории дифракционных методов исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» к.х.н. Лодочниковой О. А.

Схема 2.5.2.6.

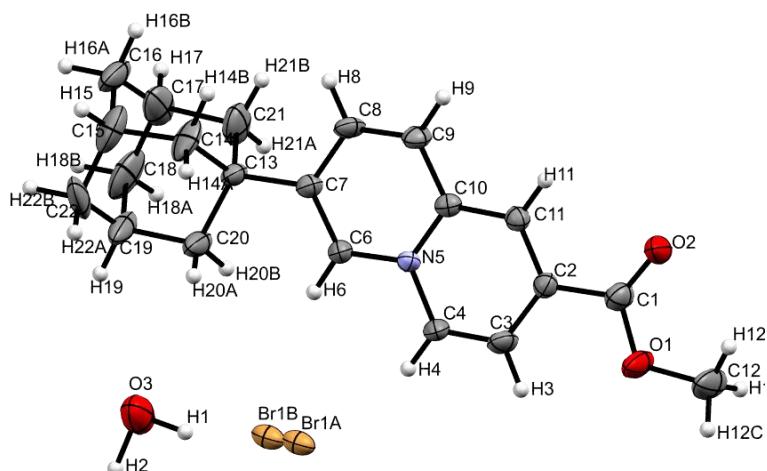
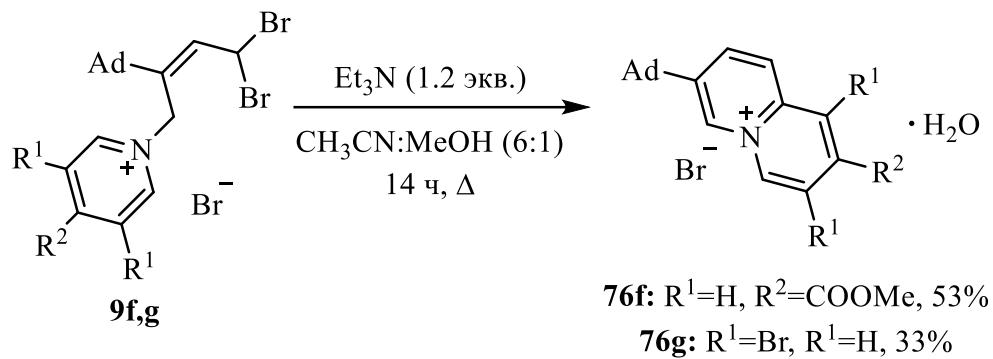
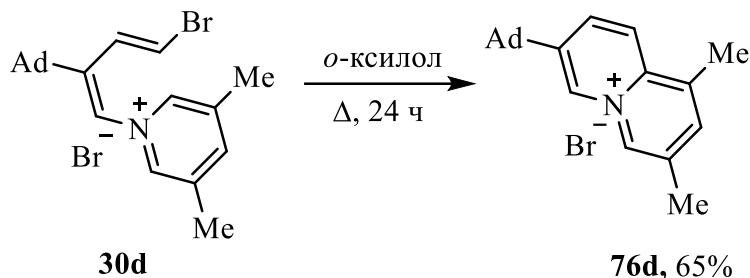


Рисунок 9. Молекулярная структура соединения **76f** в представлении эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью

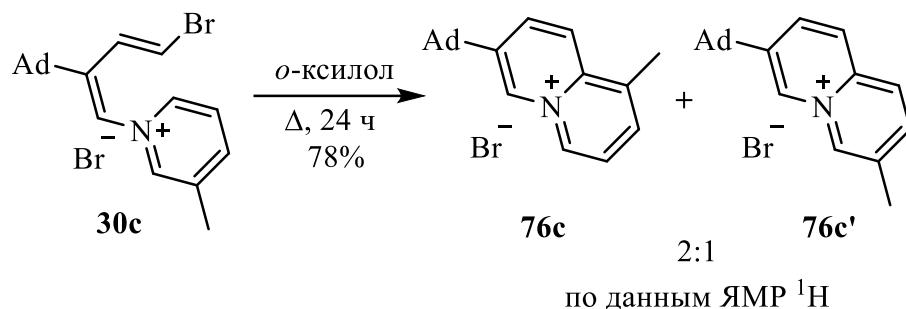
Аналогично получен продукт циклизации при нагревании в ксиоле соли **30d** с хорошим выходом (схема 2.5.2.7.). В спектрах ЯМР ^1H полученных хинолизиневых солей наблюдаются расщепления сигналов протонов, что указывает на их неэквивалентность в продуктах. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы четвертичных атомов углеродов, связанных с азотом, наблюдаются при 139.1 – 141.4 м.д.

Схема 2.5.2.7.



В результате нагревания диеновой 3-метилпиридиниевой соли **30c** в кипящем ксиоле была выделена смесь хинолизиниевых солей **76c,c'** в соотношении 2:1 по данным ЯМР ^1H , которую не удалось разделить хроматографически или кристаллизацией (схема 2.5.2.8.).

Схема 2.5.2.8.



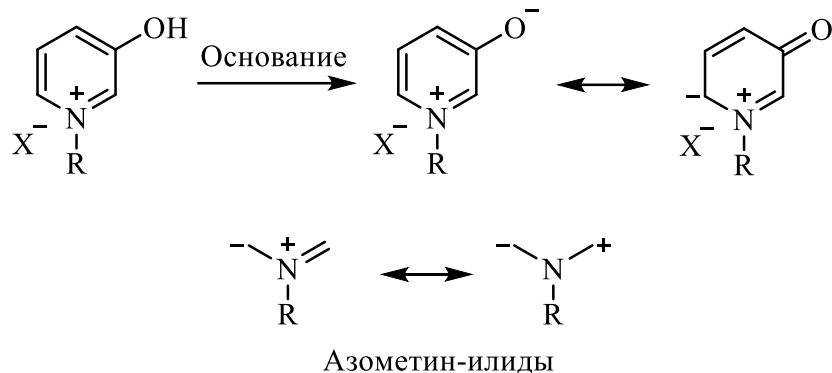
Таким образом, разработан удобный и простой способ получения адамантилсодержащих производных хинолизина, свойства которых еще предстоит изучить. На основе полученных данных, можно сделать вывод, что данный метод применим для 3- и 4-замещенных пиридиниевых солей, в случае 2-замещенных пиридиниевых солей циклизация затруднена. Также стоит полагать, что использование данной методологии на других субстратах откроет путь к получению производных хинолизина, недоступных или труднодоступных другими методами.

2.5.3. Перициклические трансформации солей, содержащих фрагмент 3-гидроксиридиния

В рамках настоящего исследования наше внимание привлекли соли, содержащие фрагмент 3-гидроксиридииния, поскольку давно известны periциклические реакции, затрагивающие гетероцикл [220]. Такое возможно

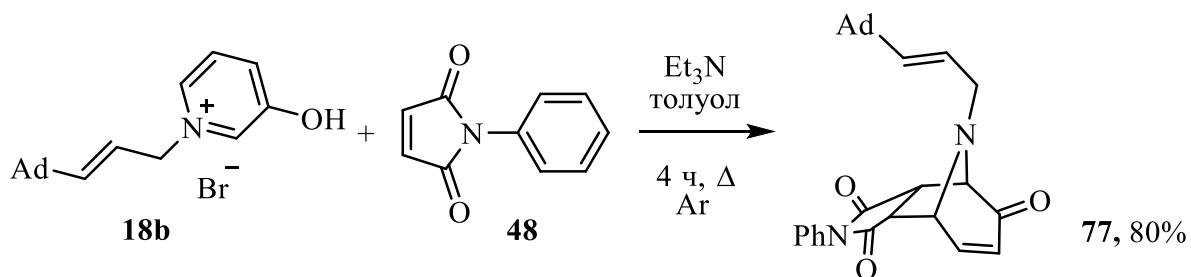
благодаря уникальному строению кватернизированного 3-гидроксиридида, поскольку одна из резонансных форм схожа со структурой азометин-илида, которая обладает высокой реакционной способностью (схема 2.5.3.1.).

Схема 2.5.3.1.



Перед нами стояла задача рассмотрения активности исходных солей в подобных превращениях. В нашем случае можно было ожидать присоединение аллильного илида по Михаэлю к малеимиду **48** с последующим элиминированием пиридина. Однако в виде основного продукта с высоким выходом выделен аддукт циклоприсоединения по пиридину **77**. Реакцию проводили в среде кипящего толуола в присутствии триэтиламина (схема 2.5.3.2.). Важно отметить, что в случае *бис*-пиридиниевой соли **2a** образуется неделимая смесь продуктов.

Схема 2.5.3.2.



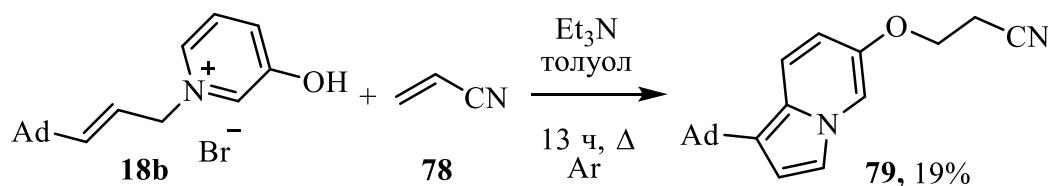
Сигнал протонов метиленового фрагмента в спектре ЯМР ^1H , связанного с азотом, проявляется в виде мультиплета при 3.14-3.17 м.д. Протонам метиновых атомов углерода кратной связи соответствуют дублеты триплетов при 5.08 м.д. с КССВ $^3J = 15.8$ и 6.4 Гц, дублеты при 5.35 м.д. с КССВ $^3J = 15.8$ Гц и 6.08 м.д. с КССВ $^3J = 9.8$ Гц, дублет дублетов при 6.98 м.д. с КССВ $^3J = 9.8$ и 4.8 Гц. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы метиленового атома углерода,

связанного с азотом, наблюдается при 48.9 м.д. Карбонильные группы резонируют при 175.2, 175.5 и 194.9 м.д. В ИК спектре соединения **77** наблюдаются полосы поглощения в области 1713, 1686 cm^{-1} , которые соотносятся с валентными колебаниями карбонильных групп.

Еще одно направление реакции открылось при взаимодействии соли **18b** с акрилонитрилом (**78**). Вместо ожидаемой бициклической структуры, получен продукт циклизации – индолизин **79** (схема 2.5.3.3.). Вероятно, сразу после депротонирования гидроксильной группы происходит быстрое присоединение аниона по Михаэлю к акрилонитрилу. Второй эквивалент триэтиламина расходуется на генерацию илида, который претерпевает 1,5-анионную электроциклизацию с образованием дигидроиндолизина. Дальнейшее окисление кислородом воздуха в процессе выделения продукта приводит к индолизину.

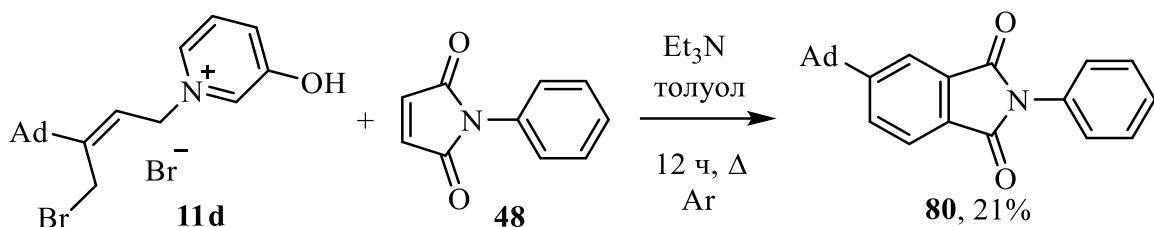
Сигналы протонов метиленовых фрагментов в спектре ЯМР ^1H , проявляются в виде тройников при 3.89 и 4.31 м.д. с КССВ $^3J = 6.2 \text{ Гц}$. Протону при C-5 индолизинового цикла соответствует дублет при 7.64 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $^3J = 6.9 \text{ Гц}$. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы метиленовых атомов углерода наблюдаются при 40.9 и 68.6 м.д., цианогруппы – при 117.0 м.д., узлового атома углерода – при 130.4 м.д. В ИК спектре наблюдается полоса поглощения при 2214 cm^{-1} , которая соотносится с валентными колебаниями цианогруппы.

Схема 2.5.3.3.



Исходная соль **11d** на основе 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантана имеет в своей структуре два реакционных центра. В отличие от моно-аллильной соли **18b**, в аналогичных условиях бромид **11d** давал «классический» для ранее изученных диеновых солей продукт [4+2]-циклоприсоединения **80** (схема 2.5.3.4.).

Схема 2.5.3.4.



Исходя из полученных результатов, можно предположить, что скорости образования диена из **11d**, а также его взаимодействия с малеимидом выше, по сравнению со скоростьюperiциклической реакции, затрагивающей гетероцикл. При этом в реакционной смеси не обнаруживается продукт двойного циклоприсоединения. Вероятно, скорость элиминирования пиридина из промежуточного аддукта Дильса-Альдера ниже. Это говорит о высокой реакционной активности диена, образующегося *in situ* из соли **11d**, по сравнению с промежуточным аддуктом [4+2]-циклоприсоединения. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы адамантанового заместителя обнаружаются при 28.9, 36.6, 37.6, 43.2 м.д., четвертичные атомы углерода амидных фрагментов резонируют при 167.6 и 168.0 м.д. В ИК спектре фталимида наблюдаются характеристические полосы поглощения в области 1713 и 1686 cm^{-1} , которые соотносятся с валентными колебаниями связей C=O.

Разработан и исследован новый метод построения карбо- и гетероциклических структур на основе periциклических реакций солей диенового строения и определены границы его применимости. Установлено, что электроноакцепторные диеновые соли реагируют только с высокоэлектрофильными алкенами с элиминированием уходящей группы. Исследование механизма циклоприсоединения проведено на уровне теории DFT с функционалом B3LYP в базисе 6-311G++(2d,2p) с сolvатацией этанолом в модели сolvатации IEFPCM. Также продемонстрирована новая перегруппировка в полицианосоединениях. Данный метод является альтернативой многостадийным методам получения полизамещенных карбоциклов, что может найти широкое применение в синтезе биологически активных соединений. Помимо этого, показан пример periциклической

реакции, проходящей с участием фрагмента пиридина. Данные факты открывают новые синтетические возможности.

2.6. Исследование биологической активности полученных соединений

Некоторые из синтезированных соединений исследованы на противоопухолевую активность на базе Научно-исследовательского института физико-химической биологии имени А. Н. Белозерского ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (г. Москва). Было сделано две реплики флуоресцентного теста в сокультуре A549 – линия рака лёгкого и VA13 – нормальные клетки лёгкого, и в сокультуре MCF7' – рак молочной железы и MCF10A – нормальные клетки молочной железы. На рисунке 10 указаны вещества, показавшие избирательное цитотоксическое действие в высокопроизводительном флуоресцентном тесте, то есть убивающие раковые клетки сильнее, чем нормальные. Вещества с наиболее селективным и воспроизводимым действием были исследованы с помощью MTT-теста в сокультуре A549 и VA13.

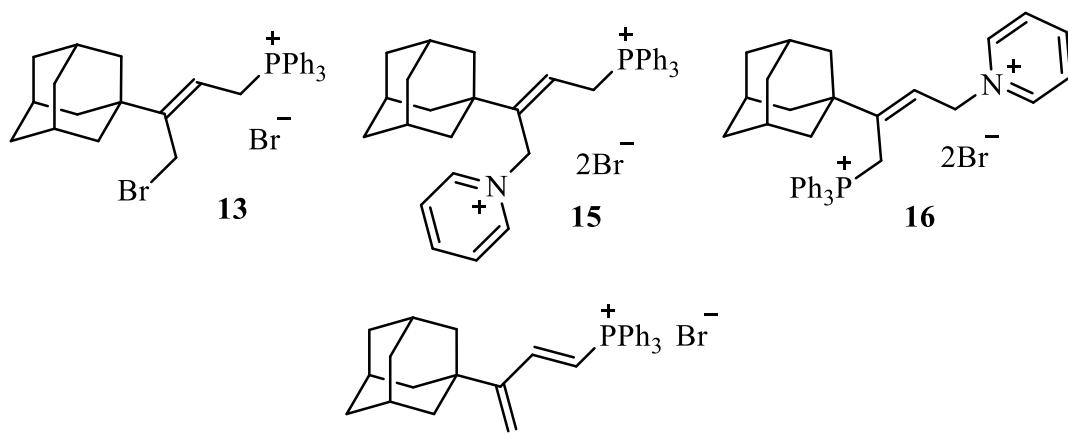
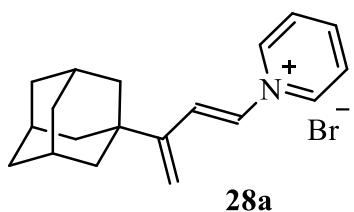


Рисунок 10.

Вещество (рисунок 11) с наиболее селективным и воспроизводимым действием было исследовано с помощью MTT-теста в сокультуре MCF7' и MCF10A.

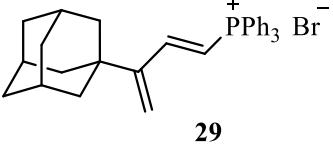
**Рисунок 11.**

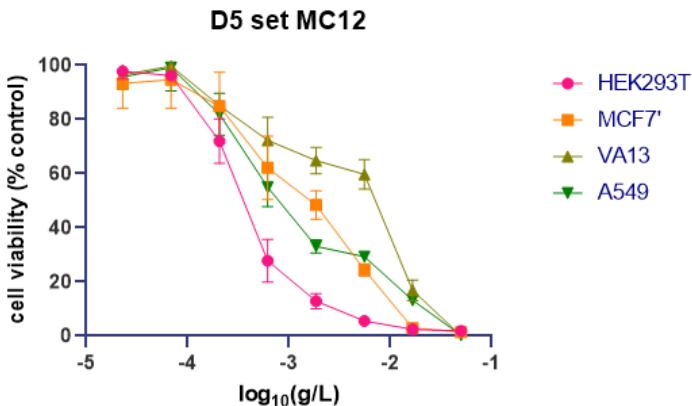
Ниже представлены результаты МТТ-теста (таблица 5). Селективность в монокультурах подтвердилась только для соединения: **28a (D5)** (рисунок 11). Однако его селективность против MCF7' и A549 по VA13 была небольшая (3 раза), и цитотоксичность тоже. Также стоит отметить соединения **13, 15, 16** и **29**, которые не были селективными в МТТ-тесте, но оказались очень токсичными, и очень похожи по своему действию.

Таблица 5**Результаты МТТ-теста**

Структура	Значения IC _{50abs} (концентрация препарата, которая убивает половину клеток).				
	HEK293T	MCF7'	VA13	A549	Ед. Изм.
 13	17±1.5	38±8	55±6.5	36±5	мкг/л
 15	10±0	49±6.5	42±3.8	26±2.9	мкг/л
 16	40±0	86±9.5	119±7.3	73±4.2	мкг/л
 28a	0.37±0.02	1.37±0.17	3.94±0.65	1.07±0.13	мг/л

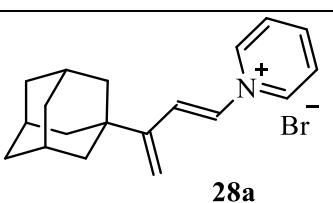
Продолжение таблицы 5

	16±1	43±6.9	54±5.8	35±5	мкг/л
---	------	--------	--------	------	-------

**Рисунок 12.** Выживаемость клеток в монокультурах при обработке **D5**

Далее соединение **28a** (**D5**) было протестировано на 12 клеточных линиях (HEK293T и VA13 – контрольные линии; MCF7 и MDA-MB-231 – аденокарцинома молочной железы; PC3 и LNCaP – опухоли простаты; HCT116 – колоректальный рак; HEPG2 – гепатоцеллюлярная карцинома; HT1080 – фибросаркома; PANC-1 – аденокарцинома протоков поджелудочной железы; SiHa – карцинома шейки матки; U87 – глиобластома). Оно оказалось селективным против PC3. Однако и в этом случае селективность по VA13 также была небольшая (4 раза) (рисунок 13) (таблица 6).

*Таблица 6***Результаты тестирования соединения **28a** на отдельных клеточных линиях**

Структура	Значения IC_{50abs} , мг/л		
	HEK293T	PC3	VA13
	0.94±0.07	2.2±0.2	9.1±0.9

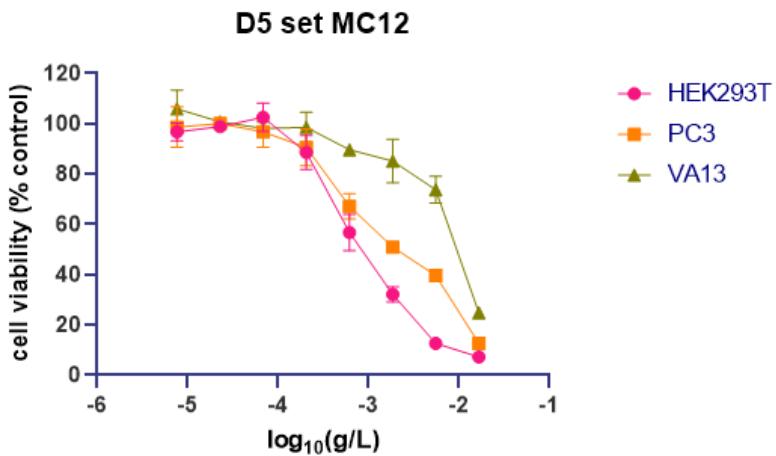


Рисунок 13. Выживаемость клеток в монокультурах при обработке D5 для остальных 9 линий

Была протестирована активность некоторых соединений против штаммов кишечной палочки *E.coli* BW25113 DTC-pDualrep2 – штамм с поломанной системой откачивания препаратов из клетки, более чувствительный к препаратам, и *E.coli* K-12 pDualrep2 – дикий тип.

Заметную активность против обоих штаммов проявили соединения 13, 15, 16, 29 (рисунок 14), однако все они были очень токсичны и для человеческих клеток. Кроме того, они, предположительно, действуют не по какому-то конкретному механизму, а приводят к малоспецифическим эффектам. Наблюдается и повреждение ДНК, и торможение трансляции белка.

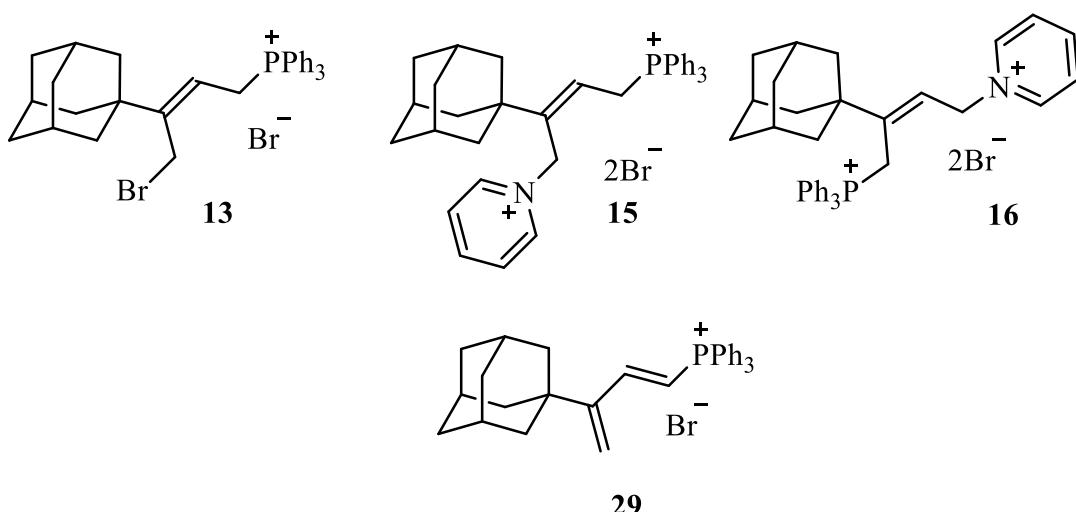


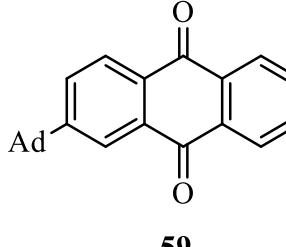
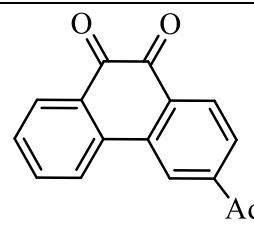
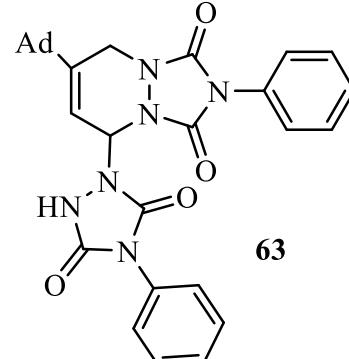
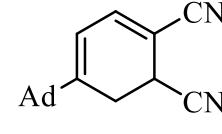
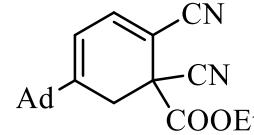
Рисунок 14.

Некоторые аддукты реакции Дильса-Альдера также подвергались одноконцентрационному тестированию на опухолевой линии рака молочной

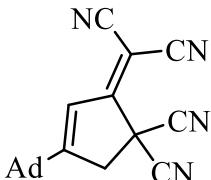
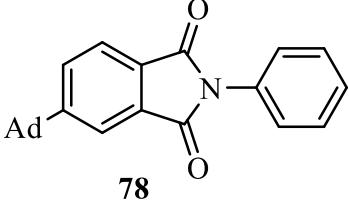
железы MCF7 и нормальной клеточной линии молочной железы MCF10A на базе ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет». Результаты исследования представлены в таблице 7.

Таблица 7

Результат одноконцентрационного тестирования на MCF7 и MCF10A

Структура	MCF7		MCF10A	
	Выживаемость, %	SD	Выживаемость, %	SD
 59	75	9.98	56	3.32
 61	42	1.09	35	7.12
 63	70	1.65	76	4.56
 65	12	1.36	32	1.84
 67	21	2.22	15	2.75

Продолжение таблицы 7

 69	21	1.48	11	2.51
 78		nd		
Этопозид (Pharmachemie)	2	0.07	1	0.02

По итогам испытаний было выявлено несколько перспективных соединений, проявляющих умеренную противораковую активность в отношении опухолевой линии рака молочной железы MCF7. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости синтеза ряда схожих структур с целью поиска наиболее эффективного соединения.

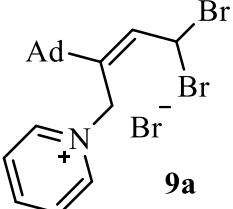
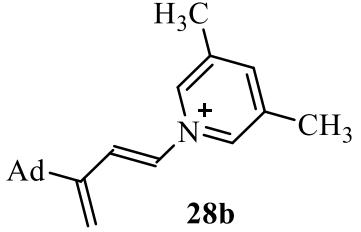
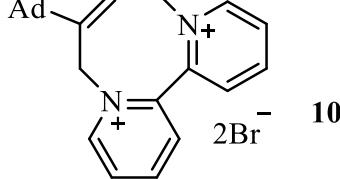
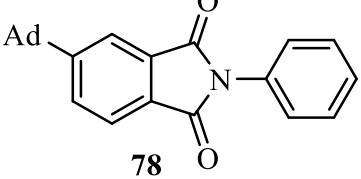
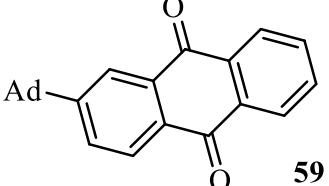
Оценку цитотоксичности и противовирусной эффективности некоторых исследуемых образцов на базе ГНЦ ВБ «Вектор» (г. Новосибирск) проводили колориметрическим методом определения оптической плотности (ОП) раствора красителя, поглощенного живыми клетками в монослое. На многофункциональном спектрофотометре в 96-луночных планшетах при длине волны 450 нм измеряли ОП, которая является показателем количества жизнеспособных клеток в монослое, сохраненных при ЦПД вируса или токсического действия исследуемого соединения. По показателям ОП рассчитывали 50%-ю токсическую концентрацию (TC_{50} в мкг/мл) и 50%-ю ингибирующую (эффективную) концентрацию (IC_{50} в мкг/мл) препарата при помощи компьютерной программы SoftMaxPro-4.0. На основании этих показателей рассчитывали индекс селективности (SI) исследуемого образца. Активными считаются соединения с SI выше 8-10. Соединения с SI 2-10

рассматриваются как соединения с умеренной противовирусной активностью, а при $SI < 2$ как неактивные.

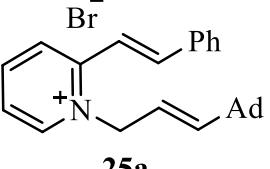
Тестирование препаратов проводили в культуре клеток *Vero*, вирус – коронавирус SARS-CoV-2 штамм – nCov/Victoria/1/2020. В качестве препарата сравнения (положительный контроль) был использован препарат Ремдесевир в том же диапазоне концентраций. Полученные данные представлены в таблице 8.

Таблица 8

Результаты оценки вируснгибирующего действия и цитотоксичности соединений

Структура	TC ₅₀ , μM	IC ₅₀ , μM	SI (TC ₅₀ / IC ₅₀)
 9a	96.80	>100	н.о.
Ремдесевир, $\mu\text{г}/\text{мл}$	33.60	1.71	19.71
 28b	18.47	н.о.	н.о.
 10	5.71	н.о.	н.о.
 78	>100	>100	н.о.
 59	29.8	н.о.	н.о.

Продолжение таблицы 8

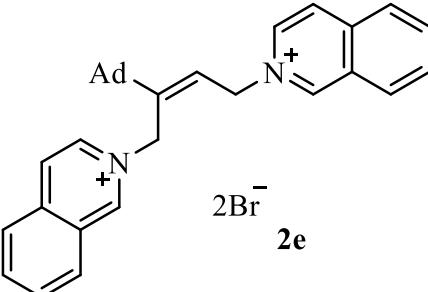
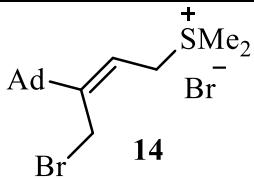
 25a	4.14	н.о.	н.о.
Ремдесевир, мг/мл	35.5	0.3	132.1

Полученные данные по вирусингибирующему действию и цитотоксичности свидетельствуют о том, что большинство синтезированных соединений не проявляют противовирусную активность по отношению к SARS-CoV-2.

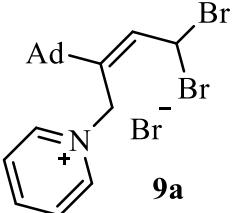
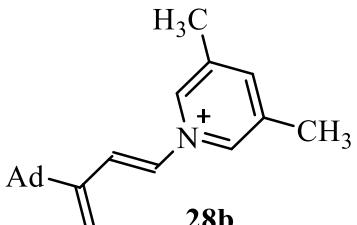
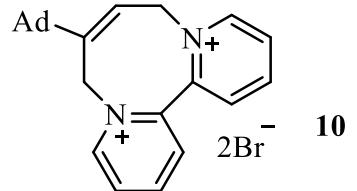
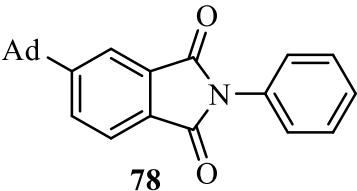
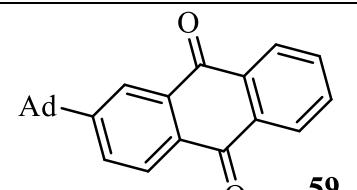
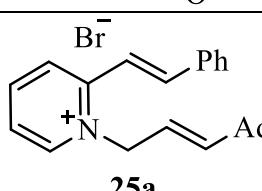
Помимо этого, некоторые соединения протестированы на противовирусную активность в отношении вирусов гриппа А (H1N1) и осповакцины (BOB). Результаты исследования представлены в таблице 9.

Таблица 9

Результаты скрининга в отношении вирусов гриппа А H1N1 и осповакцины (BOB)

Структура	CC ₅₀ мкг/мл для MDCK	CC ₅₀ мкг/мл для Vero	IC ₅₀ мкг/мл H1N1	IC ₅₀ мкг/мл BOB	SI (CC ₅₀ /IC ₅₀) для BOB
 2e	15.201	8,432	н.о.	н.о.	
 14	17.101	36.028	н.о.	н.о.	

Продолжение таблицы 9

	88	34.792	н.о.	н.о.	
	1.629	9.185	н.о.	4.69	1,958
	3.097	24.842	н.о.	н.о.	
	>100	>100	н.о.	н.о.	
	20.8	28.488	н.о.	0.928	30,698
	3.772	3.349	н.о.	н.о.	

Примечание: химические соединения, для которых $SI < 8$, не считаются перспективным для дальнейшего исследования в качестве противовирусных химических соединений.

По итогам испытаний было выявлено одно соединение, проявляющее умеренную противовирусную активность. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости синтеза ряда схожих структур с целью поиска наиболее эффективных соединений-лидеров.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Реагенты и оборудование

ИК спектры регистрировались на ИК спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 в таблетках KBr, либо в тонком слое в призмах KBr, либо с использованием приставки нарушенного внутреннего полного отражения (НВПО). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно) зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM ECX-400 (Япония), внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя. Химические сдвиги сигналов определены в шкале δ м.д., КССВ определены в Гц. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Хромато-масс-спектрометрические исследования проведены с использованием колонки ZB-5MS 30 м × 0.32 мм, температура колонки: 80–320°C (20°C/мин), газ-носитель – гелий. Для газожидкостной хроматографии использовался газовый хроматограф Thermo Scientific Focus GC, исследования проведены с использованием колонки ZB-5MS 30 м × 0.32 мм, температура колонки: 80–320°C (20°C/мин), газ-носитель – гелий. Температуры плавления не корректировались и определены на приборе Thermal analyzer DTAS-1300 по программе DSC Tool. Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием дифрактометра Bruker D8 QUEST. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II с электрораспылительной ионизацией (ESI). Измерение проводилось в режиме регистрации отрицательных ионов (3200 В) или положительных ионов (напряжение на капилляре – 4500 В); диапазон масс: m/z 50–3000 Да; внутренняя или внешняя калибровка проводилась с помощью раствора Electrospray Calibrant Solution (Fluka). Растворы в метаноле, воде или ацетонитриле вводились шприцем (скорость потока 3 мл/мин). В качестве сухого газа использовался азот; температура составляла 180°C.

3.2. Синтез вспомогательных реагентов и исходных соединений

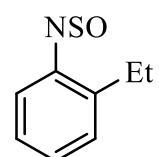
Общая методика синтеза сульфиниламинов (70а-с).

Раствор амина (1 экв.) и тионилхлорида (1 экв.) в бензоле нагревали при кипении в атмосфере аргона до растворения осадка. По окончании реакции растворитель упаривали досуха. Продукт очищали с помощью перегонки при пониженном давлении [221].

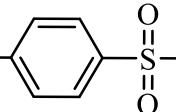
Сульфиниланилин (70а). Получен из анилина (10.2 г, 0.11 моль), тионилхлорида (13.1 г, 0.11 моль) в бензоле (50 мл). Выход 15.0 г (>99%), желтая маслянистая жидкость.



((2-Этилфенил)имино)- λ^4 -сульфанон (70б). Получен из *o*-этиланилина (5.00 г, 0.05 моль), тионилхлорида (6.39 г, 0.05 моль) в бензоле (30 мл). Выход 6.00 г (87%), желтая маслянистая жидкость.



4-Метил-*N*-(оксо- λ^4 -сульфонилиден)бензолсульфонамид (70с). Получен из тозиламина (10.0 г, 0.06 моль), тионилхлорида (6.96 г, 0.06 моль) в бензоле (50 мл). Выход 10.7 г (84%), оранжевая маслянистая жидкость.



Дифенил- λ^4 -сульфандиимин (73). К раствору сульфиниланилина (70а) (3.00 г, 21.6 ммоль) в толуоле (37 мл) добавляли металлический натрий (0.50 г, 21.6 ммоль). Полученную смесь нагревали при кипении и перемешивании в инертной атмосфере в течение 2 ч. По окончании реакции смесь охлаждали, перемешивали при комнатной температуре в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и отбрасывали. Фильтрат трижды промывали водой, сушили над сульфатом натрия, упаривали досуха. Выход 1.02 г (22%), красная маслянистая жидкость [222].

Фумароамид (79). Получен по методике [223].

Фумаронитрил (64). Получен по методике [223].

(Z)-4-Оксо-4-(фениламино)бут-2-еновая кислота (80). Получен по методике [224].

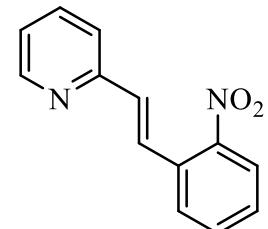
N-Фенилмалеимид (48). Получен по методике [225].

4-Фенил-3Н-1,2,4-триазол-3,5(4H)-дион (62). Получен по методике [226].

2-Стирилпиридины 19. Получены по методике [227].

(E)-2-(2-Нитrostирил)пиридин (19c). Выход 66%.

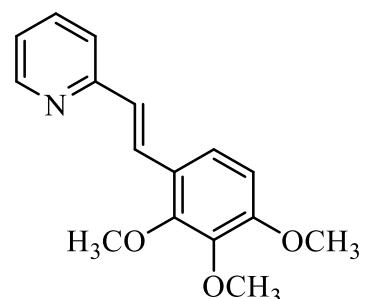
Коричневые кристаллы; продукт очищали при помощи колоночной хроматографии, т. пл. 98–99°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3026, 3005, 2970 (C-H_{Ar}), 1602, 1581(C=N), 1514 (NO₂),



1344 (NO₂). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 7.09 (д, 1H, =CH-Py, ³J = 16.0 Гц), 7.10–7.13 (м, 1H, CH_{Ar}), 7.34–7.41 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 7.54 (т.д., 1H ³J = 7.6 Гц, ⁴J = 0.68, 3-CH_{Ar}), 7.61 (т.д., 1H, ³J = 7.6 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 5-CH_{Py}), 7.70–7.72 (м, 1H, 3-CH_{Py}), 7.88–7.90 (м., 1H, 4-CH_{Py}), 7.96 (д, 1H, Ar-CH=, ³J = 16.0 Гц), 8.55 (д, 1H, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 0.68 Гц, 6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 122.0 (Py-CH=), 122.8 (C_{Ar}), 124.7 (=CH-Ar), 127.6 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Py}), 128.5 (CH_{Ar}), 132.4 (CH_{Ar}), 133.1 (CH_{Py}), 133.2 (CH_{Py}), 136.5 (CH_{Py}), 148.3 (6-CH_{Py}-N), 149.8 (C-NO₂), 154.8 (C_{Py}). Найдено, %: C 69.08; H 4.48; N 12.48. C₁₃H₁₀N₂O₂. Вычислено, %: C 69.02; H 4.46; N 12.38.

(E)-2-(2,3,4-Триметоксистирил)пиридин (19f).

Продукт очищали при помощи колоночной хроматографии. Выход 32%, желтая маслянистая жидкость. **ИК спектр, см⁻¹:** 3049 (C-H_{Ar}), 2999, 2937 (C-H_{алиф}), 1680 (C=N), 1581 (C=C), 1290, 1089 (OCH₃).



Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 271 [M]⁺ (8), 241 (18), 224 (20), 167 (8), 77 (6). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 3.87 (с, 3H, OCH₃), 3.88 (с, 3H, OCH₃), 3.92 (с, 3H, OCH₃), 6.68–6.75 (м, 1H, =CH-Py), 7.08–7.15 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 7.34 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, 4-CH_{Py}), 7.41 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, 3-CH_{Py}), 7.58–7.64 (м, 1H, 5-CH_{Py}), 7.74 (д, 1H, ³J = 16.0 Гц, Ar-CH=), 8.56 (д, 1H, ³J = 4.8 Гц, 6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 56.1 (OCH₃), 61.0 (OCH₃) 61.4 (OCH₃), 107.8 (CH_{Ar}),

121.5 (CH_{Py}), 121.7 (CH_{Py}), 121.8 ($\text{CH}-\text{Py}$), 123.8 (CH_{Ar}), 127.4 ($\text{Ar}-\text{CH}=$), 127.7 (C_{Ar}), 136.5 (4- CH_{Py}), 142.5 (6- CH_{Py}), 149.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$), 152.4 ($\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$), 153.9 ($\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$), 156.4 (C_{Py}). Найдено, %: C 70.98; H 6.28; N 5.26. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C 70.83; H 6.32; N 5.16.

(E)-1-(Адамантан-1-ил)пропен-1 (82). Получен по методике [228].

1-((E)-3-Бромпроп-1-ен-1-ил)адамантан (17). Получен по методике [195].

2-(Адамантан-1-ил)бутан-2-ол (6). Получен по методике [229].

1-[(E)-Бут-2-ен-2-ил]адамантан (7). Получен по методике [195].

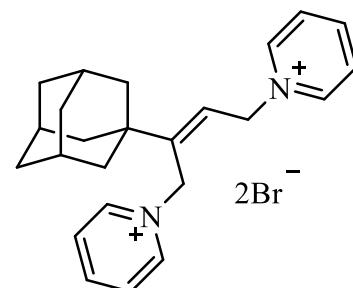
1-((Z)-1,4-Дибромбут-2-ен-2-ил)адамантан (Z-1). Получен по методике [196].

1-((Z)-1,4,4-Трибромбут-2-ен-2-ил)адамантан (Z-8). Получен по методике [196].

Общая методика синтеза дибромидов [(2Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил]дипиридиния 2. К суспензии 1 экв. 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантана (Z-2) в ацетонитриле добавляли 2 экв. соответствующего пиридина или 1 экв. для бипиридина. Реакционную смесь нагревали при кипении с обратным холодильником и интенсивном перемешивании. После охлаждения смеси осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Продукт использовали без дополнительной очистки.

Дибромид [(2Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил]дипиридиния (2a). Получен из дибромида Z-1 (1.00 г, 2.87 ммоль), пиридина (0.46 г, 5.78 ммоль) в ацетонитриле (25 мл) в течение 30 мин. Выход 1.44 г (>99%), бесцветные кристаллы, т. пл. 214–215°C. ИК

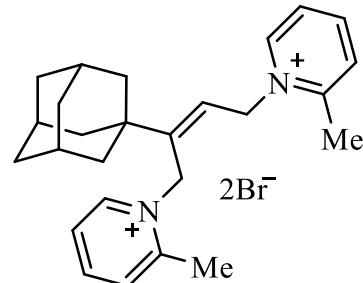
спектр, см^{-1} : 3034, 3020 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2900, 2872 ($\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 1498 ($\text{C}=\text{C}$), 1475 ($\text{C}-\text{H}$), 1348 ($\text{C}-\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.53–1.63 (м, 12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.88–1.92 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.50 (д, 2H, $=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2$, $^3J = 6.8$ Гц), 5.70 (с, 2H, $=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2$), 6.28 (т, 1H, $^3J = 6.8$ Гц, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 8.14–8.20 (м, 4H, CH_{Py}), 8.60 (т, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, CH_{Py}), 8.65 (т, 1H, CH_{Py} , $^3J = 8.0$ Гц), 9.05 (д, 2H, $^3J = 5.9$ Гц,



$\text{N}^+=\text{CH}_{\text{Py}}), 9.10$ (д, 2H, $^3J = 5.7$ Гц, $\text{N}^+=\text{CH}_{\text{Py}})$. **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6)**, δ , м.д.: 28.2 (3CH_{Ad}), 36.3 (3CH_{2Ad}), 39.2 (C_{Ad}), 40.2 (3CH_{2Ad}), 55.9 (CH_{2N^+}), 58.7 (CH_{2N^+}), 128.8 (2CH), 128.9 (2CH), 129.0 (CH), 144.5 (2CH), 144.6 (C), 145.5 (2CH), 146.4 (CH), 146.6 (CH). Найдено, %: C 56.79; H 6.11; N 5.67. C₂₄H₃₀Br₂N₂. Вычислено, %: C 56.93; H 5.97, N 5.53.

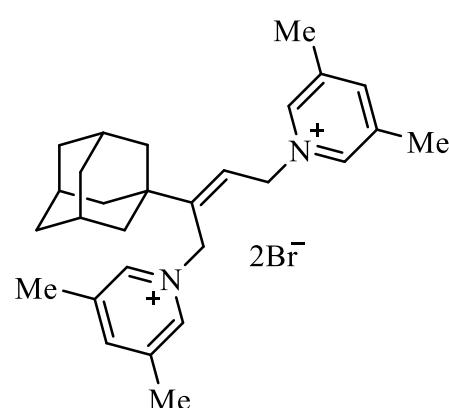
Дибромид 1,1'-(*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(2-метилпиридин-1-ия) (2b).

Получен из дибромида **Z-1** (1.00 г, 2.87 ммоль), 2-метилпиридина (0.53 г, 5.78 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) в течение 6 ч. Выход 1.17 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 209–211°C. **ИК спектр, см⁻¹**: 3086, 3047 (C–H_{Ar}), 2889 (C–H_{алиф}), 1631 (C=N), 1500 (C=C). **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6)**, δ , м.д.: 1.60–1.66 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.90–1.96 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.78 (с, 3H, CH₃), 3.07 (с, 3H, CH₃), 5.27 (д, 2H, $^3J = 5.9$ Гц, =CH–CH₂), 5.36 (с, 2H, =C–CH₂), 6.18 (т, 1H, $^3J = 5.9$ Гц, =CH–CH₂), 7.90–7.98 (м, 2H, CH_{Py}), 8.05 (д.д, 1H, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.6$ Гц, CH_{Py}), 8.13 (д.д, 1H, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$ Гц, CH_{Py}), 8.45–8.52 (м, 2H, CH_{Py}), 8.73 (д, 1H, $^3J = 5.6$ Гц, CH_{Py}), 8.91 (д.д, 1H, $^3J = 6.4$, $^4J = 1.2$ Гц, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6)**, δ , м.д.: 20.7 (CH₃), 21.3 (CH₃), 28.2 (3CH_{Ad}), 29.8 (C_{Ad}), 36.3 (3CH_{2Ad}), 39.1 (3CH_{2Ad}), 52.9 (CH_{2N^+}), 56.2 (CH_{2N^+}), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 128.9 (CH), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 142.5 (CH), 143.2 (C), 145.7 (CH), 145.9 (CH), 146.0 (CH), 156.3 (C), 157.0 (C), 157.0 (C). Найдено, %: C 58.60; H 6.28; N 5.47. C₂₆H₃₄Br₂N₂. Вычислено, %: C 58.44; H 6.41; N 5.24.



Дибромид (*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(3,5-диметилпиридиния) (2c).

Получен из дибромида **Z-1** (0.50 г, 1.43 ммоль), 3,5-диметилпиридина (0.31 г, 2.86 ммоль) в ацетонитриле (8 мл) в течение 20 ч. Выход 0.48 г (60%), светло-коричневый порошок, т. пл. 187–189°C. **ИК спектр, см⁻¹**: 3005 (C–H_{Ar}), 2897 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1496 (C=C), 1381 (C–N). **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6)**, δ ,



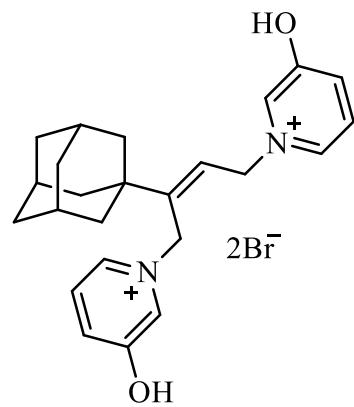
м.д.: 1.54–1.70 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.89–1.95 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.43 (с, 6H, 2CH₃), 2.47 (с, 6H, 2CH₃), 5.37 (д, 2H, ³J = 7.2 Гц, =CH–CH₂), 5.56 (с, 2H, =C–CH₂), 6.23 (т, 1H, ³J = 7.2 Гц, =CH–CH₂), 8.31 (с, 1H, CH_{Py}), 8.33 (с, 1H, CH_{Py}), 8.67 (с, 2H, CH=N⁺), 8.85 (с, 2H, CH=N⁺). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 18.3 (2CH₃), 18.4 (2CH₃), 28.2 (3CH_{Ad}), 36.3 (3CH_{2Ad}), 39.1 (C_{Ad}), 40.1 (3CH_{2Ad}), 55.8 (CH_{2N}⁺), 58.4 (CH_{2N}⁺), 129.0 (CH), 138.6 (2C), 138.8 (2C), 141.0 (2CH), 142.2 (2CH), 143.9 (C), 147.1 (CH), 147.5 (CH). Найдено, %: C 59.68; H 6.74; N 5.14. C₂₈H₃₈Br₂N₂. Вычислено, %: C 59.79; H 6.81; N 4.98.

Дибромид 1,1'-(*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(3-гидроксиридин-1-ия) (2d).

Получен из дибромида **Z-1** (2.00 г, 5.75 ммоль), 3-гидроксиридина (1.10 г, 11.5 ммоль) в ацетонитриле (30 мл) в течение 5 ч. Выход 2.72 г (88%), серые кристаллы, т. пл. 229–234°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹:** 3449 (OH), 3051 (C–H_{Ar}), 2916, 2874 (C–H_{алиф}), 1627

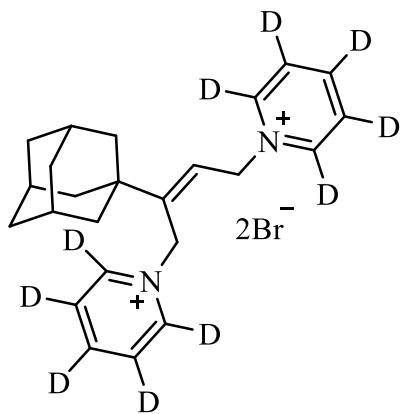
(C=N), 1605, 1578 (C=C), 1315 (C–N), 1261, 1134, 806. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.56–1.64 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.90–1.94 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.40 (д, 2H, ³J = 6.6 Гц, =CH–CH₂), 5.63 (с, 2H, =C–CH₂), 6.23 (т, 1H, ³J = 6.6 Гц, =CH–CH₂), 7.96–8.01 (м, 4H, CH_{Py}), 8.51–8.60 (м, 4H, CH_{Py}), 11.90 (уш. с, 2H, OH).

Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 28.6 (3CH_{Ad}), 36.7 (3CH_{2Ad}), 39.5 (C_{Ad}), 40.5 (3CH_{2Ad}), 56.2 (CH_{2N}⁺), 59.0 (CH_{2N}⁺), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 131.4 (CH), 131.8 (CH), 132.8 (C), 134.5 (CH), 135.5 (CH), 145.2 (C), 157.8 (2C). Найдено, %: C 53.65; H 5.67; N 5.31. C₂₄H₃₀Br₂N₂O₂. Вычислено, %: C 53.55; H 5.62; N 5.20.

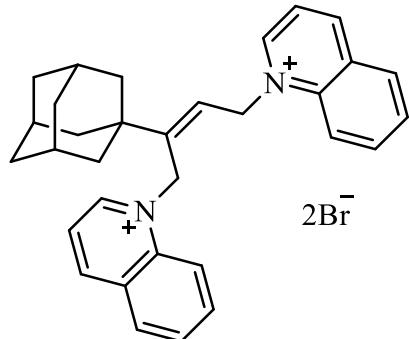


Дибромид 1,1'-(*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(пиридин-1-ия-2,3,4,5,6-*d*₅) (2e).

Получен из дибромида **Z-1** (1.00 г, 2.87 ммоль), *d*₅-пиридина (0.48 г, 5.75 ммоль) в ацетонитриле (30 мл) в течение 1 ч. Выход 1.39 г (94%), белые кристаллы, т. пл. 200–202°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 2916, 2851 (C–H_{алиф}), 1628 (C=N), 1589, 1450 (C–H), 1358 (C–N), 1107. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 1.57–1.65 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.93 (с, 3H, CH_{Ad}), 5.58 (д, 2H, ³J = 6.6 Гц, =CH–CH₂), 5.77 (с, 2H, =C–CH₂), 6.31 (т, 1H, ³J = 6.6 Гц, =CH–CH₂). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 27.6 (3CH_{Ad}), 35.7 (3CH_{2Ad}), 38.6 (C_{Ad}), 39.6 (3CH_{2Ad}), 55.3 (CH_{2N⁺}), 58.0 (CH_{2N⁺}), 128.4 (CH), 144.1 (C). Найдено, %: C 55.76; H 7.82; N 5.55. C₂₄H₂₀D₁₀Br₂N₂. Вычислено, %: C 55.82; H 7.80; N 5.43.

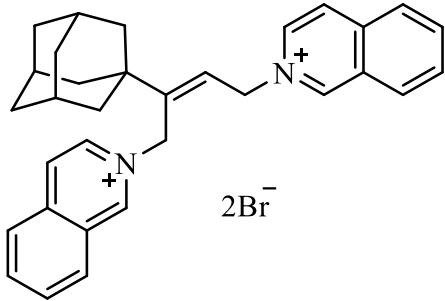


Дибромид (*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)дихинолиния (2f). Получен из дибромида **Z-1** (1.00 г, 2.87 ммоль), хинолина (0.74 г, 5.80 ммоль) в ацетонитриле (30 мл) в течение 4 ч. Выход 0.98 г (56%), светло-желтый порошок, т. пл. 147–149°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3012 (C–H_{Ar}), 2900 (C–H_{алиф}), 1647 (C=N), 1519 (C=C), 1450 (C–H). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 1.54–1.75 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.81–1.92 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.77 (д, 2H, ³J = 6.1 Гц, =CH–CH₂), 6.03 (с, 2H, =C–CH₂), 6.40 (т, 1H, ³J = 6.1 Гц, =CH–CH₂), 8.04 (д.д, 1H, ³J = 8.7, 7.1 Гц, 3'-CH_{хинолин}), 8.11 (д.д, 1H, ³J = 8.5, 6.7 Гц, 3-CH_{хинолин}), 8.18 (д.д, 1H, ³J = 8.9, 7.1 Гц, 7-CH_{хинолин}), 8.20 (д.д, 1H, ³J = 8.7, 6.9 Гц, 7'-CH_{хинолин}), 8.26 (д.д, 1H, ³J = 8.3, 6.9 Гц, 6'-CH_{хинолин}), 8.38 (д.д, 1H, ³J = 8.2, 7.1 Гц, 6-CH_{хинолин}), 8.49 (д, 1H, ³J = 8.7, 8'-CH_{хинолин}), 8.50 (д, 1H, ³J = 8.3 Гц, 5'-CH_{хинолин}), 8.55 (д, 1H, ³J = 8.2 Гц, 5-CH_{хинолин}), 8.93 (д, 1H, ³J = 8.9 Гц, 8-CH_{хинолин}), 9.31 (д, 1H, ³J = 8.7, 2'-CH_{хинолин}), 9.35 (д, 1H, ³J = 8.5 Гц, 2-CH_{хинолин}), 9.43 (д, 1H, ³J = 7.1 Гц, 4'-CH_{хинолин}), 9.53 (д, 1H, ³J = 6.7, 4-CH_{хинолин}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 28.2 (3CH_{Ad}), 36.3 (3CH_{2Ad}), 39.3 (C_{Ad}), 39.9

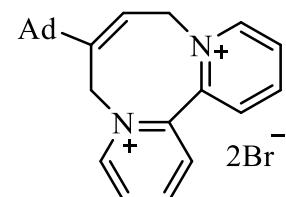


($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 52.5 (CH_2N^+), 55.8 (CH_2N^+), 119.7 (CH), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 123.1 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (C), 130.4 (C), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (CH), 131.3 (CH), 136.0 (CH), 136.2 (CH), 138.3 (C), 138.9 (C), 143.0 (C), 146.9 (CH), 148.1 (CH), 148.3 (CH), 150.1 (CH). Найдено, %: C 63.21; H 5.72; N 4.70. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 63.38; H 5.65; N 4.62.

Дибромид ((Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)дизохинолиния (2g). Получен из дибромида Z-1 (1.00 г, 2.87 ммоль), изохинолина (0.75 г, 5.80 ммоль) в ацетонитриле (30 мл) в течение 1 ч. Выход 1.36 г (78%), светло-оранжевый порошок, т. пл. 103–105°C. ИК спектр, cm^{-1} : 3008 (C–H_{Ar}), 2900 (C–H_{алиф}), 1639 (C=N), 1512 (C=C), 1450 (C–H), 1396 (C–N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.57–1.67 (м, 12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.86–1.94 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.69 (д, 2H, $^3J = 6.4$ Гц, =CH–CH₂), 5.86 (с, 2H, =C–CH₂), 6.46 (т, 1H, $^3J = 6.4$ Гц, =CH–CH₂), 8.03–8.07 (м, 2H, 7 и 7'-CH_{изохинолин}), 8.22–8.27 (м, 2H, 6 и 6'-CH_{изохинолин}), 8.34 (д, 1H, $^3J = 8.2$ Гц, 5-CH_{изохинолин}), 8.37 (д, 1H, $^3J = 8.2$ Гц, 5'-CH_{изохинолин}), 8.51 (д, 1H, $^3J = 8.3$ Гц, 4'-CH_{изохинолин}), 8.60 (д, 1H, $^3J = 6.9$ Гц, 4-CH_{изохинолин}), 8.64 (д, 1H, $^3J = 6.9$ Гц, 3-CH_{изохинолин}), 8.74 (д, 1H, $^3J = 8.3$ Гц, 3'-CH_{изохинолин}), 8.82–8.86 (м, 2H, 8 и 8'-CH_{изохинолин}), 10.05 (с, 1H, 1-CH_{изохинолин}), 10.20 (с, 1H, 1'-CH_{изохинолин}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.2 (3CH_{Ad}), 36.3 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.3 (C_{Ad}), 40.2 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 56.0 (CH_2N^+), 58.8 (CH_2N^+), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (2CH), 127.8 (C), 127.9 (C), 129.4 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 131.7 (2CH), 135.2 (CH), 135.6 (CH), 137.5 (CH), 137.6 (C), 137.7 (CH), 137.8 (C), 144.3 (C), 148.9 (CH), 150.8 (CH). Найдено, %: C 63.52; H 5.49; N 4.79. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 63.38; H 5.65; N 4.62.



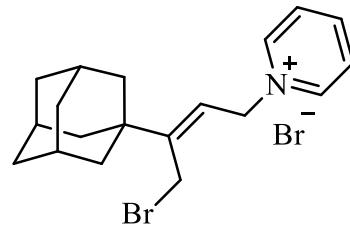
Дибромид (Z)-7-(адамантан-1-ил)-6,9-дигидродипиридо[1,2-*a*:2',1'-*c*][1,4]диазоцин-5,10-ия (2h). Получен из дибромида Z-1 (3.00 г, 8.62 ммоль), 2,2'-бипиридина (1.34 г, 8.62 ммоль) в ацетонитриле (50 мл). Выход 3.62 г (83%), желтые кристаллы, т. пл. 280–284°C (с разл.). ИК спектр,



см⁻¹: 3094, 3063, 3013 (C—H_{Ar}), 2909, 2851 (C—H_{алиф}), 1628 (C=N), 1582, 1497, 1470 (C—H), 1331 (C—N), 1265, 783. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.64–1.87 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.03–2.06 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.34–5.38 (м, 2H, CH₂), 5.60 (с, 2H, =C—CH₂), 6.47 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, =CH—CH₂), 8.38 (т, 1H, ³J = 6.9 Гц, CH_{Py}), 8.51 (т, 1H, ³J = 6.9 Гц, CH_{Py}), 8.98 (д.т, 2H, ³J = 13.3, 7.9 Гц, 2CH_{Py}), 9.19 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, CH_{Py}), 9.26 (д.д, 2H, ³J = 15.8, 8.1 Гц, CH_{Py}), 9.50 (д, 1H, ³J = 6.0 Гц, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 27.6 (3CH_{Ad}), 35.8 (3CH_{2Ad}), 38.1 (C_{Ad}), 38.9 (3CH_{2Ad}), 56.0 (CH₂N⁺), 60.3 (CH₂N⁺), 118.8 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 130.2 (CH), 130.8 (CH), 139.8 (C), 141.0 (C), 144.7 (CH), 146.7 (CH), 147.4 (CH), 147.6 (CH), 149.2 (C). Найдено, %: C 57.11; H 5.53; N 5.49. C₂₄H₂₈Br₂N₂. Вычислено, %: C 57.16; H 5.60; N 5.55.

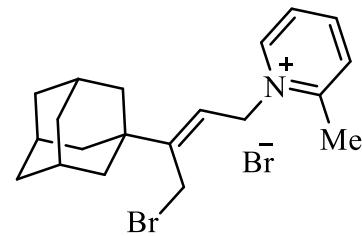
Общая методика синтезаmono-бромидов ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)пиридиния 11. К суспензии 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантана (**Z-1**) (2 экв.) в ацетонитриле по каплям при перемешивании добавляли раствор основания (1 экв.) в ацетонитриле при комнатной температуре (25°C). Смесь оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Продукт использовали без дополнительной очистки.

Бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)пиридиния (11a). Получен из дибромида **Z-1** (0.50 г, 1.44 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), пиридина (0.06 г, 0.72 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Выход 0.30 г (>99%), бледно-желтый порошок, т. пл. 180–182°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3000 (C—H_{Ar}), 2997, 2900 (C—H_{алиф}), 1624 (C=N), 1489 (C=C), 1450 (C—H), 678 (C—Br). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.62–1.70 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.92–1.97 (м, 3H, CH_{Ad}), 4.42 (с, 2H, CH₂Br), 5.41 (д, 2H, ³J = 6.3 Гц, =CH—CH₂), 5.70 (т, 1H, ³J = 6.3 Гц, =CH—CH₂), 8.14 (д.д, 2H, ³J = 7.6, 6.8 Гц, 3-CH_{Py}), 8.59 (т.т, 1H, ³J = 7.6, ⁴J = 0.9 Гц, 4-CH_{Py}), 9.03 (д.д, 2H, ³J = 6.8, ⁴J = 0.9 Гц, 2-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 26.9 (CH₂Br), 28.3 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 38.9 (C_{Ad}), 40.6 (3CH_{2Ad}), 58.8 (CH₂N⁺), 122.9 (CH), 128.7 (2CH), 145.4 (2CH), 146.2

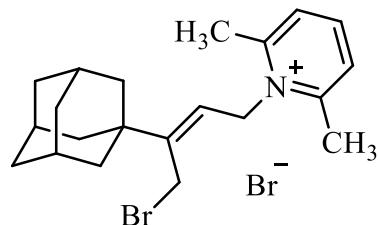


(CH), 152.0 (C). Найдено, %: C 53.20; H 5.98; N 3.12. $C_{19}H_{25}Br_2N$. Вычислено, %: C 53.42; H 5.90; N 3.28.

Бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромобут-2-ен-1-ил)-2-метилпиридиния (11b). Получен из дибромида **Z-1** (0.50 г, 1.44 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), 2-метилпиридина (0.07 г, 0.72 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Выход 0.31 г (>99%), белые кристаллы, т. пл. 192–194°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3026, 2995 (C–H_{Ar}), 2916, 2882, 2851 (C–H_{алиф}), 1628 (C=N), 1470 (C=C), 1448 (C–H), 681 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.58–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.98–2.07 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.99 (с, 3H, CH₃), 4.22 (с, 2H, CH₂–Br), 5.34 (т, 1H, ³J = 6.0 Гц, =CH–CH₂), 5.72 (д, 2H, ³J = 6.0 Гц, =CH–CH₂), 7.97 (т, 1H, ³J = 6.9 Гц, CH_{Py}), 8.06 (д, 1H, ³J = 7.8 Гц, CH_{Py}), 8.46 (т, 1H, ³J = 7.6 Гц, CH_{Py}), 9.49 (д, 1H, ³J = 6.0 Гц, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 21.5 (CH₃), 25.8 (CH₂–Br), 28.3 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 39.0 (C_{Ad}), 40.8 (3CH_{2Ad}), 57.4 (CH₂N⁺), 120.2 (CH), 126.5 (CH), 130.6 (CH), 145.7 (CH), 146.3 (CH), 152.7 (C), 155.3 (C). Найдено, %: C 54.37; H 6.02; N 3.32. $C_{20}H_{27}Br_2N$. Вычислено, %: C 54.44; H 6.17; N 3.17.



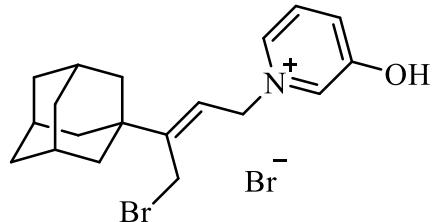
Бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромобут-2-ен-1-ил)-2,6-диметилпиридиния (11c). К раствору 1-((Z)-1,4-дибромобут-2-ен-2-ил)адамантана (**Z-1**) (0.50 г, 1.43 ммоль) в ацетонитриле (8 мл) добавляли 3,5-диметилпиридин (0.31 г, 2.86 ммоль). Смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течение 24 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход 0.29 г (45%), светло-серый порошок, т. пл. 204–207°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3055 (C–H_{Ar}), 2958, 2897 (C–H_{алиф}), 1643 (C=N), 1519 (C=C), 1446 (C–H). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.58–1.67 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.90–1.98 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.76 (с, 6H, CH₃), 4.34 (с, 2H, CH₂–Br), 5.26 (д, 2H, ³J = 5.0 Гц, =CH–CH₂), 5.42 (т, 1H, ³J = 5.0 Гц, =CH–CH₂), 7.88 (д, 2H, ³J = 7.9 Гц, 3-CH_{Py}), 8.33 (т, 1H, ³J = 7.9 Гц, 4-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C**



(ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 21.5 (2CH₃), 27.6 (CH₂-Br), 28.3 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 38.8 (C_{Ad}), 40.6 (3CH_{2Ad}), 52.4 (CH₂N⁺), 121.9 (-CH=), 128.1 (2CH), 145.1 (-C=), 150.1 (CH), 156.4 (2C=N). Найдено, %: C 55.61; H 6.59; N 2.89. C₂₁H₂₉Br₂N. Вычислено, %: C 55.40; H 6.42; N 3.08.

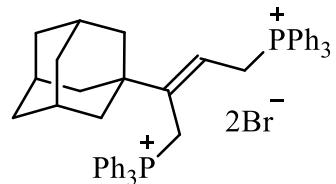
Бромид 1-((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)-3-гидроксиридин-1-ия (11d).

Получен из дибромида **Z-1** (1.00 г, 1.44 ммоль) в ацетонитриле (20 мл), 3-



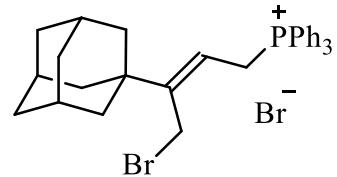
гидроксиридины (0.14 г, 0.72 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Выход 0.47 г (63%), бежевые кристаллы, т. пл. 205–210°C (с разл). ИК спектр, см⁻¹: 3433 (OH), 3026 (C—H_{Ar}), 2920 2851 (C—H_{алиф}), 1632 (C=N), 1582, 1493 (C=C), 1450 (C—H), 1312, 679 (C—Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.62–1.71 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.94–2.01 (м, 3H, CH_{Ad}), 4.44 (с, 2H, CH₂Br), 5.36 (д, 2H, ³J = 6.9 Гц, =CH—CH₂), 5.69 (т, 1H, ³J = 6.9 Гц, =CH—CH₂), 7.96–8.00 (м, 2H, CH_{Py}), 8.54–8.57 (м, 2H, CH_{Py}), 11.9 (ущ. с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 26.4 (CH₂Br), 27.1 (3CH_{Ad}), 35.3 (3CH_{2Ad}), 37.7 (C_{Ad}), 39.4 (3CH_{2Ad}), 57.5 (CH₂N⁺), 121.9 (CH), 128.0 (CH), 130.9 (CH), 132.2 (CH), 135.1 (CH), 150.6 (C), 156.2 (C). Найдено, %: C 51.49; H 5.69; N 3.16. C₁₉H₂₅Br₂NO. Вычислено, %: C 51.49; H 5.69; N 3.16.

Дибромид ((Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(трифенилфосфония) (12). К раствору 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантана (**Z-1**) (0.50 г, 1.50 ммоль) в бензole (8 мл) добавляли трифенилфосфин (1.50 г, 5.70 ммоль). Смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течение 24 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0.86 г (68%), белый порошок, т. пл. 177–180°C (PhH). ИК спектр, см⁻¹: 3051 (C—H_{Ar}), 2904, 2846 (C—H_{алиф}), 1481 (C=C), 1435 (C—H), 744, 717 (P—C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.95–1.70 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.86–1.92 (м, 3H, CH_{Ad}), 4.05–4.12 (м, 2H, CH₂P⁺), 4.80 (д, 2H, ²J_{H-P} = 14.9 Гц, CH₂P⁺), 5.57–5.65 (м, 1H, =CH—), 7.76–8.07 (м, 30H, CH_{Ph}). Спектр



ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.8 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 52.5$ Гц, CH_2-P^+), 26.2 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 57.2$ Гц, CH_2-P^+), 28.1 (3 CH_{Ad}), 36.1 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.5 (C_{Ad}), 40.5 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 117.4 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 85.8$ Гц, 3 C_{Ph}), 117.9 (д.д., $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 9.6$ Гц, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 6.7$ Гц, $-\text{CH}=$), 118.4 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 84.9$ Гц, 3 C_{Ph}), 130.6 (д, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 12.4$ Гц, 6 CH_{Ph}), 130.8 (д, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 13.3$ Гц, 6 CH_{Ph}), 134.3 (д, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 9.5$ Гц, 6 CH_{Ph}), 135.1 (д, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.9$ Гц, 6 CH_{Ph}), 135.2 (д, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 9.5$ Гц, 6 CH_{Ph}), 144.5 (д, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 13.4$ Гц, Ad–C=). **Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.:** 18.0 (д, $^5J_{\text{P}-\text{P}} = 7.4$ Гц), 23.3 (д, $^5J_{\text{P}-\text{P}} = 7.4$ Гц). Найдено, %: C 68.70; H 5.90. $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: C 68.81; H 5.77.

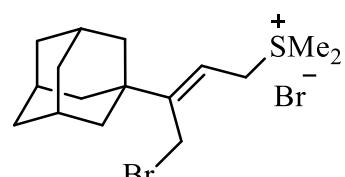
Бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)трифенилfosfonия (13). В круглодонной колбе растворяли 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантан (**Z-1**) (1.50 г, 4.40 ммоль) в 6.5 мл бензола.



При перемешивании добавляли трифенилфосфин (2.30 г, 8.80 ммоль) и выдерживали 24 ч. при комнатной температуре. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывали, промывали бензолом, сушили. Выход продукта 2.40 г (91%), бледно-желтый порошок, т. пл. 168–170°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3051 (C–H_{Ar}), 2904, 2850 (C–H_{алиф}), 1477 (C=C), 1435 (C–H), 744 (C–Br), 721 (C–P).

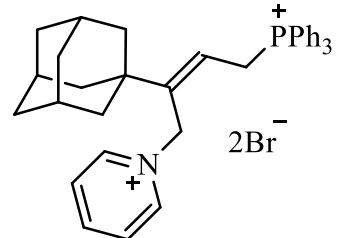
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.47–1.60 (м, 12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.85–1.93 (м, 3H, CH_{Ad}), 4.10 (с, 2H, CH_2Br), 4.51 (д.д., 2H, $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 16.5$ Гц, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6$ Гц, CH_2P^+), 5.23 (кв, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = ^3J_{\text{H}-\text{P}} = 7.6$ Гц, $=\text{CH}-$), 7.72–7.89 (15H, м, CH_{Ph}). **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.:** 22.9 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 49.0$ Гц, CH_2P^+), 27.0 (CH_2Br), 28.2 (CH_{Ad}), 36.4 ($\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.1 (C_{Ad}), 40.5 ($\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 115.5 (д, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 8.6$ Гц, $-\text{CH}=$), 118.7 (д, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 86.0$ Гц, 3 C_{Ph}), 130.7 (д, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 12.5$ Гц, 6 CH_{Ph}), 134.3 (д, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 9.6$ Гц, 6 CH_{Ph}), 135.6 (д, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.0$ Гц, 3 CH_{Ph}), 153.1 (д, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 13.4$ Гц, Ad–C=). **Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.:** 22.9. Найдено, %: C 63.14; H 5.97. $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 62.97; H 5.78.

Бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)диметилсульфония (14). В круглодонную колбу помещали 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантан (**Z-1**) (0.50 г, 1.40 ммоль), 5 мл ацетонитрила и диметилсульфид



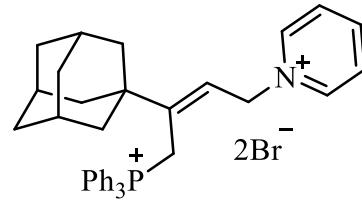
(0.38 г, 5.70 ммоль) и выдерживали 6 ч. при комнатной температуре. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продукта 0.54 г (92%), бледно-коричневый порошок, т. пл. 128–129°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3055 (C–H_{Ar}), 2958, 2897 (C–H_{алиф}), 1446 (C=C), 695 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.62–1.75 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.02–2.07 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.11 (с, 6H, CH₃), 4.05 (с, 2H, CH₂–Br), 4.13 (д, 2H, ³J = 8.5 Гц, =CH–CH₂), 5.75 (т, 1H, ³J = 8.5 Гц, =CH–CH₂). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 18.2 (2CH₃), 24.1 (CH₂–Br), 27.9 (CH₂–S⁺), 28.4 (3CH_{Ad}), 36.7 (3CH_{2Ad}), 38.5 (C_{Ad}), 40.9 (3CH_{2Ad}), 125.8 (–CH=), 150.1 (–C=). Найдено, %: C 46.67; H 6.61; S 7.71. C₁₆H₂₆Br₂S. Вычислено, %: C 46.84; H 6.39; S 7.82.

Дибромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4-(трифенилфосфоний)бут-2-ен-1-ил)пиридиния (15). В круглодонную колбу помещали бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)трифенилфосфония (13) (0.80 г, 1.30 ммоль), 8 мл ацетонитрила и при перемешивании добавляли пиридин (0.10 г, 2.60 ммоль). Нагревали при кипении в течение 16 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход продукта 0.53 г (59%), белые кристаллы, т. пл. 169–171°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3051 (C–H_{Ar}), 2904, 2893 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1473 (C=C), 1435 (C–H), 748, 725 (C–P). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.49–1.66 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.91–1.96 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.06 (д.д., 2H, ²J_{H-P} = 16.5 Гц, ³J_{H-H} = 7.6 Гц, CH₂–P⁺), 5.79 (с, 2H, =C–CH₂), 6.13 (кв, 1H, ³J_{H-H} = ³J_{H-P} = 7.6 Гц, –CH=), 7.66–7.70 (м, 6H, CH_{Ph}), 7.76–7.77 (м, 3H, CH_{Ph}), 7.91–7.99 (м, 6H, CH_{Ph}), 8.13 (т, 2H, ³J = 7.6 Гц, 3-CH_{Py}), 8.31 (т, 1H, ³J = 7.6 Гц, 4-CH_{Py}), 9.50 (д, 2H, ³J = 5.9 Гц, 2-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 25.3 (д, ¹J_{C-P} = 50.8 Гц, CH₂–P⁺), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.2 (3CH_{2Ad}), 39.3 (C_{Ad}), 40.3 (3CH_{2Ad}), 56.4 (CH₂N⁺), 117.6 (д, ¹J_{C-P} = 86.3 Гц, 3C–P⁺), 124.1 (д, ²J_{C-P} = 6.7 Гц, CH=), 128.6 (2CH_{Py}), 130.5 (д, ²J_{C-P} = 12.5 Гц, 6CH_{Ph}), 134.4 (д, ³J_{C-P} = 10.5 Гц, 6CH_{Ph}), 135.2 (д, ⁴J_{C-P} = 2.9 Гц, 3CH_{Ph}), 142.2 (CH_{Py}), 144.5 (д, ³J_{C-P} = 11.9 Гц, -



C=), 144.8 (2CH_{Py}). **Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃), δ, м.д.:** 23.8. Найдено, %: C 64.31; H 6.07; N 2.24. C₃₇H₄₀Br₂NP. Вычислено, %: C 64.45; H 5.85; N 2.03.

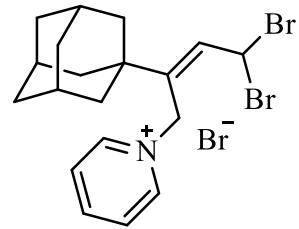
Дибромид (трифенилfosфоний)бут-2-ен-1-ил)пиридиния (16). К раствору бромида **2а** (0.30 г, 0.70 ммоль) в бензоле (3 мл) при перемешивании добавляли трифенилфосфин (0.20 г, 0.70 ммоль). Смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течение 15 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт промывали ацетоном. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход продукта 0.36 г (72%), белые кристаллы, т. пл. 130–145°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3047 (C–H_{Ar}), 2889, 2846 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1481 (C=C), 1435 (C–H), 767, 758 (C–P). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.25–1.53 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.79–1.84 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.09 (д, 2H, ²J_{H-P} = 14.3 Гц, CH₂–P⁺), 5.29 (т, 2H, ³J = 5.3 Гц, CH₂–N⁺), 5.92 (кв, 1H, ³J_{H-H} = ⁴J_{H-P} = 5.3 Гц, =CH–CH₂), 7.78–7.98 (м, 15H, CH_{Ph}), 7.89 (т, 2H, ³J = 7.8 Гц, 3-CH_{Py}), 8.27 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, 4-CH_{Py}), 10.23 (д, 2H, ³J = 7.8 Гц, 2-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 25.6 (д, ¹J_{C-P} = 48.9 Гц, CH₂–P⁺), 28.2 (3CH_{Ad}), 36.2 (3CH_{2Ad}), 39.3 (C_{Ad}), 40.9 (3CH_{2Ad}), 58.8 (CH₂–N⁺), 117.9 (д, ¹J_{C-P} = 84.3 Гц, 3C–P⁺), 126.5 (д, ³J_{C-P} = 9.6 Гц, –CH=), 127.8 (2CH_{Py}), 130.9 (д, ²J_{C-P} = 12.5 Гц, 6CH_{Ph}), 135.0 (д, ³J_{C-P} = 10.5 Гц, 6CH_{Ph}), 135.5 (д, ⁴J_{C-P} = 2.9 Гц, 3CH_{Ph}), 142.4 (д, ²J_{C-P} = 10.5 Гц, Ad–C=), 144.6 (CH_{Py}), 146.4 (2CH_{Py}). **Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃), δ, м.д.:** 19.6. Найдено, %: C 64.27; H 5.77; N 2.17. C₃₇H₄₀Br₂NP. Вычислено, %: C 64.45; H 5.85; N 2.03.



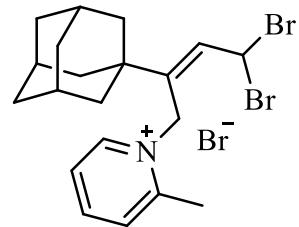
Общая методика алкилирования пиридинов 1-((Z)-1,4,4-трибромбут-2-ен-2-ил)адамантаном. В круглодонную колбу помещали 7.00 ммоль 1-((Z)-1,4,4-трибромбут-2-ен-2-ил)адамантана (**Z-8**), 7.00 ммоль соответствующего пиридина, 15 мл ацетонитрила. Реакционную массу нагревали в течение 1 часа (для пиридина, 3-пиколина, 3,5-лутидина, 4-диметиламинопиридина и изохинолина), 10 часов (для 2-пиколина и хинолина), 16 часов (для метилизоникотината, 3,5-дибромпиридина). Выпавший осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом.

Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)пиридиния-1 (9а). Получен при алкилировании пиридина. Выход 98%, бежевые кристаллы, т. пл. 174–175°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3022, 3007 (C–H_{Ar}), 2899, 2846 (C–H_{алиф}), 1614 (C=N), 1566 (C=C), 1342 (C–N), 680, 630 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 1.56–1.63 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.92–1.94 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.58 (с, 2H, CH₂–N), 6.52 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, CHBr₂), 7.14 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–), 8.18 (д.д, 2H, ³J = 7.8, 5.7 Гц, 3,5-CH_{Py}), 8.62 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, 4-CH_{Py}), 8.78 (д, 2H, ³J = 5.7 Гц, 2,6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 38.3 (C_{Ad}), 39.4 (CHBr₂), 39.8 (3CH_{2Ad}), 54.5 (CH₂–N), 128.9 (3,5-CH_{Py}), 136.1 (=CH–), 138.8 (Ad–C=), 144.4 (2,6-CH_{Py}), 146.8 (CH_{Py}).

Найдено, %: C 45.01; H 4.72; N 2.89. C₁₉H₂₄Br₃N. Вычислено, %: C 45.09; H 4.78; N 2.77.



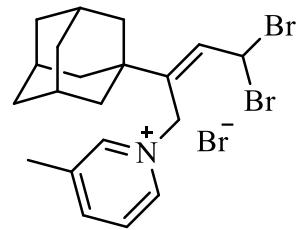
Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)-2-метилпиридиния-1 (9б). Получен при алкилировании 2-пиколина. Выход 34%, темно-серые кристаллы, т. пл. 174–177°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3000 (C–H_{Ar}), 2931 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1496 (C=C), 1305 (C–N), 773, 623 (C–Br).



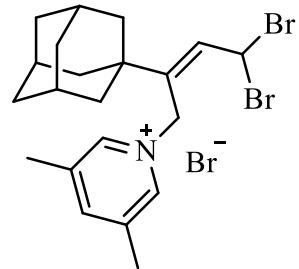
Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.: 1.55–1.71 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.94–1.95 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.95 (с, 3H, CH₃), 5.12 (с, 2H, CH₂–N), 6.56 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц =CH–CHBr₂), 7.01 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–CHBr₂), 7.88 (т.д, 1H, ³J = 6.4 Гц, ⁴J = 1.1 Гц 2-CH_{пиколин}), 8.10 (д.д, 1H, ³J = 7.8 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 5-CH_{пиколин}), 8.34 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, 4-CH_{пиколин}), 8.46 (т.д, 1H, ³J = 7.8 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 6-CH_{пиколин}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 21.2 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 36.4 (C_{Ad}), 38.2 (CHBr₂), 39.5 (3CH_{2Ad}), 51.3 (CH₂–N), 124.9 (3-CH_{пиколин}), 125.8 (5-CH_{пиколин}), 136.4 (=CH–), 137.7 (Ad–C=), 145.8 (4-CH_{пиколин}), 146.7 (6-CH_{пиколин}), 157.5 (CH₃-C). Найдено, %: C 46.04; H 5.09; N 2.82. C₂₀H₂₆Br₃N.

Вычислено, %: C 46.18; H 5.04; N 2.69.

Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)-3-метилпиридиния-1 (9c). Получен при алкилировании 3-пиколина. Выход 85%, белые кристаллы, т. пл. 172–176°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3019, 3007 (C–H_{Ar}), 2962, 2899, 2846 (C–H_{алиф}), 1654 (C=N), 1496 (C=C), 1346 (C–N), 682, 636 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 1.59–1.63 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.91–1.93 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.49 (с, 3H, CH₃), 5.53 (с, 2H, CH₂–N), 6.50 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, CHBr₂), 7.15 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–), 8.07 (д.д., 1H, ³J = 8.0, 6.0 Гц, 5–CH_{Py}), 8.46 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, 4–CH_{Py}), 8.60 (д, 1H, ³J = 6.0 Гц, 6–CH_{Py}), 8.66 (с, 1H, 2–CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 18.5 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 38.3 (C_{Ad}), 39.5 (CHBr₂), 39.7 (3CH_{2Ad}), 54.3 (CH₂–N), 128.1 (=CH–), 135.9 (5–CH_{Py}), 138.5 (C_{Py}–CH₃), 139.2 (Ad–C=), 141.5 (4–CH_{Py}), 143.7 (6–CH_{Py}), 147.0 (2–CH_{Py}). Найдено, %: C 46.08; H 5.11; N 2.80. C₂₀H₂₆Br₃N. Вычислено, %: C 46.18; H 5.04; N 2.69.

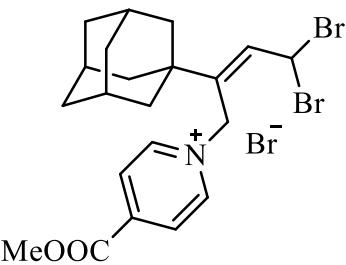
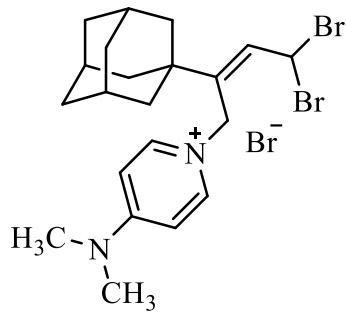


Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)-3,5-диметилпиридиния-1 (9d). Получен при алкилировании 3,5-лутидина. Выход 96%, белые кристаллы, т. пл. 196–199°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3028, 3007 (C–H_{Ar}), 2935, 2899, 2849 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1500 (C=C), 1315 (C–N), 669, 640 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м. д.:** 1.70–1.78 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.99–2.01 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.56 (с, 6H, CH₃), 5.47 (с, 2H, CH₂–N), 6.64 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, CHBr₂), 6.93 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–), 8.32 (с, 1H, 4–CH_{Py}), 8.49 (с, 2H, 2,6–CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ, м. д.:** 18.4 (2CH₃), 29.7 (3CH_{Ad}), 37.2 (3CH_{2Ad}), 37.5 (CHBr₂), 39.4 (C_{Ad}), 41.3 (3CH_{2Ad}), 55.5 (CH₂–N), 137.6 (=CH–), 139.0 (Ad–C=), 140.8 (2C_{Py}–CH₃), 141.9 (2,6–CH_{Py}), 148.6 (4–CH_{Py}). Найдено, %: C 47.11; H 5.35; N 2.71. C₂₁H₂₈Br₃N. Вычислено, %: C 47.22; H 5.28; N 2.62.

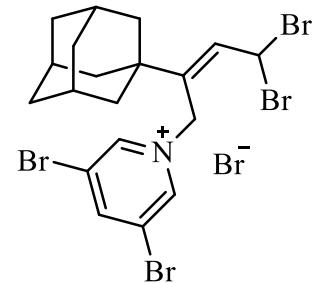


Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дibrombut-2-en-1-ил)-4-диметиламинопиридиния-1 (9e). Получен при алкилировании 4-диметиламинопиридина. Выход 87%, белые кристаллы, т. пл. 172–176°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3028, 3007 (C–H_{Ar}), 2937, 2895 (C–H_{алиф}), 1646 (C=N), 1566 (C=C), 1332 (C–N), 640, 623 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м. д.:** 1.68–1.75 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.99–2.01 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 3.26 (с, 6H, 2CH₃), 5.06 (с, 2H, CH₂–N), 6.54 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, CHBr₂), 7.00 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–), 7.06 (д, 2H, ³J = 7.8 Гц, 3,5-CH_{Py}), 8.03 (д, 2H, ³J = 7.8 Гц, 2,6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CD₃OD), δ, м. д.:** 29.8 (3CH_{Ad}), 37.3 (3CH₂Ad), 37.8 (CHBr₂), 39.1 (C_{Ad}), 40.4 (2CH₃) 41.6 (3CH₂Ad), 51.8 (CH₂–N), 109.2 (3,5-CH_{Py}) 136.5 (=CH–), 140.5 (C_{Py}–NMe₂), 142.3 (2,6-CH_{Py}), 158.1 (Ad–C=). Найдено, %: C 45.79; H 5.27; N 5.22. C₂₁H₂₉Br₃N₂. Вычислено, %: C 45.93; H 5.32; N 5.10.

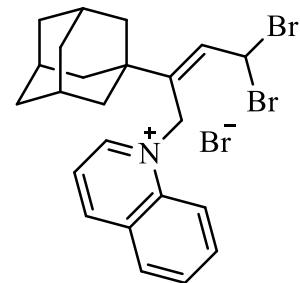
Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дibrombut-2-en-1-ил)-4-метоксикарбонилпиридиния-1 (9f). Получен при алкилировании метилизоникотината. Выход 57%, белые кристаллы, т. пл. 249–253°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 2904, 2848 (C–H_{алиф}), 1734 (C=O), 1573 (C=N), 1438 (C=C), 1327 (C–N), 1298 (C–O), 627 (C–Br). **Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м. д.:** 1.56–1.63 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.91–1.93 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 3.94 (с, 3H, CH₃), 5.69 (с, 2H, CH₂–N), 6.54 (д, 1H, ³J = 10.9 Гц, CHBr₂), 7.15 (д, 1H, ³J = 10.9 Гц, =CH–), 8.51 (д, 2H, ³J = 6.9 Гц, 3,5-CH_{Py}), 8.97 (д, 2H, ³J = 6.9 Гц, 2,6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м. д.:** 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH₂Ad), 38.3 (C_{Ad}), 39.3 (CHBr₂), 39.4 (3CH₂Ad), 54.3 (CH₃), 55.0 (CH₂–N), 127.8 (3,5-CH_{Py}) 136.4 (=CH–), 138.3 (Ad–C), 145.8 (2,6-CH_{Py}), 162.9 (4-C_{Py}), 165.9 (C=O). Найдено, %: C 44.64; H 4.71; N 2.41. C₂₁H₂₆Br₃NO₂. Вычислено, %: C 44.71; H 4.65; N 2.48.



Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)-3,5-дибромпиридиния-1 (9g). Получен при алкилировании 4-диметиламинопиридином. Выход 41%, белые кристаллы, т. пл. 209–212°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3117 (C–H_{Ar}), 2951, 2846 (C–H_{алиф}), 1627 (C=N), 1473 (C=C), 1342 (C–N), 891, 648 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д.: 1.60–1.61 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.94–1.96 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.47 (с, 2H, CH₂–N), 6.54 (д, 1H, ³J = 11.2 Гц, CHBr₂), 7.07 (д, 1H, ³J = 11.2 Гц, =CH–), 8.96 (д, 2H, ⁴J = 1.6 Гц, 2,6-CH_{Py}), 8.03 (т, 1H, ⁴J = 1.6 Гц, 4-CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 38.5 (C_{Ad}), 39.4 (3CH_{2Ad}), 40.3 (CHBr₂), 55.3 (CH₂–N), 123.1 (3,5-C_{Py}–Br) 136.7 (=CH–), 137.2 (Ad–C=), 144.2 (2,6-CH_{Py}), 151.2 (4-CH_{Py}). Найдено, %: C 34.32; H 3.26; N 2.22. C₁₉H₂₂Br₅N. Вычислено, %: C 34.37; H 3.34; N 2.11.



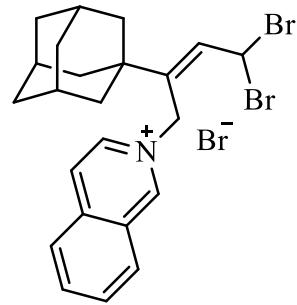
Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)хинолиния-1 (9i). Получен при алкилировании хинолина. Выход 51%, коричневые кристаллы, т. пл. 183–185°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3111, (C–H_{Ar}), 2904, 2845 (C–H_{алиф}), 1625 (C=N), 1483 (C=C), 1382 (C–N), 771, 624 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д.: 1.76–1.80 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 2.01–2.03 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.79 (с, 2H, CH₂–N), 6.79 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, CHBr₂), 6.86 (д, 1H, ³J = 11.0 Гц, =CH–), 8.12 (д, 1H, ³J = 8.2, Гц, 6-CH), 8.14 (д, 1H, ³J = 8.3, Гц, 7-CH), 8.39 (т.д, 1H, ³J = 8.3, ⁴J = 1.2 Гц 6-CH), 8.50 (д.д, 1H, ³J = 8.3, ⁴J = 1.2 Гц, 5-CH), 8.82 (д, 1H, ³J = 9.0 Гц, 8-CH), 9.03 (д, 1H, ³J = 6.0 Гц, 2-CH), 9.27 (д, 1H, ³J = 8.3 Гц, 4-CH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 20.7 (3CH_{Ad}), 28.2 (3CH_{2Ad}), 28.3 (CHBr₂), 30.5 (C_{Ad}), 32.2 (3CH_{2Ad}), 42.8 (CH₂–N), 111.0 (=CH–), 113.8 (8-CH), 122.7 (6-CH), 122.9 (10-C), 123.2 (3-CH), 128.6 (5-CH), 129.4 (7-CH), 129.5 (C=N⁺), 131.3 (Ad–C=), 138.2 (2-CH), 140.7 (4-CH). Найдено, %: C 49.74; H 4.77; N 2.47. C₂₃H₂₆Br₃N. Вычислено, %: C 49.67; H 4.71; N 2.52.



Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)изохинолиния-2 (9j). Получен при

алкилировании изохинолина. Выход 94%, белые кристаллы, т. пл. $>300^{\circ}\text{C}$ (с разл.). **ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$:** 3020, ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2926, 2904, 2848 ($\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$), 1647 ($\text{C}=\text{N}$), 1458 ($\text{C}=\text{C}$), 1396 ($\text{C}-\text{N}$), 682, 617 ($\text{C}-\text{Br}$). **Спектр ЯМР ^1H**

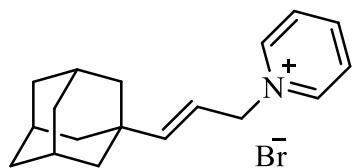
(ДМСО- d_6), $\delta, \text{м. д.}$: 1.60–1.66 (м, 12Н, $6\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.92–1.93 (м, 3Н, 3CH_{Ad}), 5.67 (с, 2Н, CH_2-N), 6.57 (д, 1Н, ${}^3J = 11.0$ Гц, CHBr_2), 7.16 (д, 1Н, ${}^3J = 11.0$ Гц, $=\text{CH}-$), 8.06 (т.д, 1Н, ${}^3J = 8.2$, ${}^4J = 0.9$ Гц, 6-CH), 8.26 (т.д, 1Н, ${}^3J = 6.9$, ${}^4J = 0.9$ Гц, 7-CH), 8.35 (д, 1Н, ${}^3J = 8.2$, 5-CH), 8.52 (д.д, 1Н, ${}^3J = 6.9$, ${}^4J = 1.4$ Гц, 4-CH), 8.59 (д, 1Н, ${}^3J = 8.3$ Гц, 8-CH), 8.62 (д, 1Н, ${}^3J = 6.9$ Гц, 3-CH), 9,69 (с, 1Н, 1-CH). **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), $\delta, \text{м. д.}$** : 28.1 (3CH_{Ad}), 36.1 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 38.4 (C_{Ad}), 39.5 (CHBr_2), 39.7 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 54.4 (CH_2-N), 126.5 ($=\text{CH}-$), 127.8 (9-C), 127.8 (7-CH), 131.3 (6-CH), 131.9 (8-CH), 134.8 (5-CH), 136.0 (4-CH), 137.7 (10-C), 137.8 (3-CH), 138.6 (Ad-C=), 149.0 (1-CH). Найдено, %: C 49.62; H 4.76; N 2.59. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Br}_3\text{N}$. Вычислено, %: C 49.67; H 4.71; N 2.52.



Общая методика синтеза бромидов 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)пиридин-1-ия 18. К суспензии 1 экв. 1-((E)-3-бромпроп-1-ен-1-ил)адамантана (**17**) в ацетонитриле добавляли 1 экв. соответствующего пиридина. Реакционную смесь нагревали при кипении с обратным холодильником и интенсивном перемешивании или выдерживали при комнатной температуре. После охлаждения смеси осадок отфильтровывали сразу или переосаждали с помощью метил-*трет*-бутилового эфира и сушили на воздухе. Продукт использовали без дополнительной очистки.

Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)пиридин-1-ия (18a). Получен из бромида **17** (3.00 г, 11.8 ммоль), пиридина (0.93 г, 11.8 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) при кипении в течение 1 ч.

Продукт переосаждали с помощью метил-*трет*-бутилового эфира и сушили на воздухе. Выход 3.49 г (89%), бежевый порошок, т. пл. 122–124°С. **ИК**



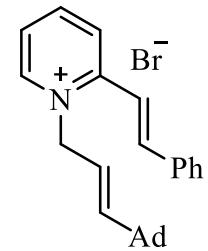
спектр, см⁻¹: 3078, 3051 (C—H_{Ar}), 2909, 2847 (C—H_{алиф}), 1636 (C=N), 1477, 1150, 995, 768, 675. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.55–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.93–1.95 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.23 (д, 2H, =CH—CH₂, ³J = 6.8 Гц), 5.63 (д.т, 1H, ³J = 15.7, 6.8 Гц, =CH—CH₂), 5.90 (д, 1H, Ad—CH=, ³J = 15.7 Гц), 8.17 (т, 2H, ³J = 6.8 Гц, 2CH_{Py}), 8.61 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, CH_{Py}), 9.05 (д, 2H, ³J = 5.5 Гц, 2CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 27.6 (3CH_{Ad}), 34.8 (C_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 41.1 (3CH_{2Ad}), 62.2 (CH_{2N⁺}), 118.4 (CH), 128.2 (3CH), 144.4 (CH), 145.7 (CH), 149.9 (CH). Найдено, %: C 64.76; H 7.37; N 4.14. C₁₈H₂₄BrN. Вычислено, %: C 64.67; H 7.24; N 4.19.

Бромид 1-(*(E*)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-3-гидроксиридин-1-ия (18b).

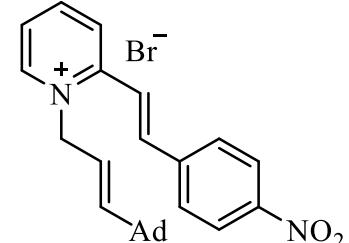
Получен из бромида **17** (1.00 г, 3.92 ммоль), 3-гидроксиридина (0.37 г, 3.92 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) при кипении в течение 3 ч. Выход 0.94 г (69%), серые кристаллы, т. пл. 191–192°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3526 (OH), 3098 (C—H_{Ar}), 2901, 2847 (C—H_{алиф}), 1639 (C=N), 1585, 1512, 1450 (C—H), 1396 (C—N), 1312, 1246, 1034, 988, 810, 679. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.55–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.94 (с, 3H, CH_{Ad}), 5.14 (д, 2H, ³J = 7.1 Гц, =CH—CH₂), 5.61 (д.т, 1H, ³J = 15.6, 7.1 Гц, =CH—CH₂), 5.90 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц, —CH=), 7.93–7.99 (м, 2H, CH_{Py}), 8.52–8.54 (м, 2H, CH_{Py}), 11.88 (уш. с, 1H, OH). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 27.6 (3CH_{Ad}), 34.8 (C_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 41.1 (3CH_{2Ad}), 62.2 (CH_{2N⁺}), 118.4 (=CH—), 128.7 (CH), 131.5 (CH), 132.2 (—CH=), 135.3 (CH), 149.8 (CH), 156.8 (C). Найдено, %: C 61.71; H 6.97; N 4.13. C₁₈H₂₄BrNO. Вычислено, %: C 61.72; H 6.91; N 4.00.

Общая методика получения бромидов стирилпиридиния 25. К раствору 1 экв. стирилпиридина **19** или стирилхинолина для продукта **26** в ацетонитриле добавляли при перемешивании 1.2 экв. бромид **17** или **20**, или **23**. Реакционную массу выдерживали при нагревании в течение 1–2 суток. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали ледяным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Из маточного раствора выделяли дополнительное количество целевого продукта.

Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-стирил)пиридиния (25a). Выход 85%, коричневые кристаллы, т. пл. 212–217°C (с разл.) (CH₃CN). **ИК спектр, см⁻¹:** 3063, 3026 (C—H_{Ar}), 2899, 2845 (C—H_{алиф.}), 1614 (C=N), 1564 (C=C), 1343 (C—N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.40–1.60 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.79–1.91 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.41 (д, 2H, ³J = 6.4 Гц, CH₂—N⁺), 5.49 (д.т, 1H, ³J = 15.6, ⁴J = 6.4 Гц, =CH—CH₂), 5.78 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц, Ad—CH=), 7.44–7.50 (м, 3H, 3CH_{Ph}), 7.59 (д, 1H, ³J = 16.0 Гц, Ph—CH=), 7.80 (д.д, 2H, 2CH_{Ph}), 7.87 (д, 1H, ³J = 16.0 Гц, =CH—Py), 7.92–7.96 (м, 1H, 4-CH_{Py}), 8.43–8.59 (м, 1H, 5-CH_{Py}), 8.51 (д, 1H, ³J = 4.1 Гц, 3-CH_{Py}), 8.93 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH₂Ad), 41.7 (3CH₂Ad), 60.3 (CH₂—N⁺), 118.6 (=CH—Py), 118.8 (=CH—CH₂), 126.2 (CH_{Py}), 126.3 (CH_{Py}), 129.0 (2CH_{Ph}), 129.6 (2CH_{Ph}), 131.2 (CH_{Ph}), 135.5 (C_{Ar}), 143.1 (Ph—CH=), 145.3 (CH_{Py}), 145.9 (6-CH_{Py}—N), 148.7 (Ad—CH=), 152.6 (C_{Py}—N). Найдено, %: C 71.61; H 6.85; N 3.32. C₂₆H₃₀BrN. Вычислено, %: C 71.55; H 6.93; N 3.21.



Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-4-нитrostирил)пиридиния (25b). Выход 55%, коричневые кристаллы, т. пл. 218–221°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3059, 3013 (C—H_{Ar}), 2899, 2847 (C—H_{алиф.}), 1614 (C=N), 1595 (NO₂), 1568 (C=C), 1516, 1338, 1318 (C—N).

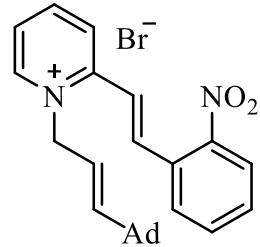


Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.38–1.56 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.78–1.89 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.45 (д, 2H, ³J = 5.7 Гц, CH₂—N⁺), 5.50 (д.т, 1H, ³J = 14.2, 5.7 Гц, =CH—CH₂), 5.79 (д, 1H, ³J = 14.2, Ad—CH=), 7.83 (д, 1H, ³J = 16.0 Гц, Ph—CH=), 7.97 (д, 1H, ³J = 16.0 Гц, =CH—Py), 8.03 (д.д.д, 1H, ³J = 7.6, 6.0 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 5-CH_{Py}), 8.07 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, 2CH_{Ph}), 8.31–8.33 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, 2CH_{Ph}), 8.54 (д.д, 1H, ³J = 8.2 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 3-CH_{Py}), 8.59 (д.д.д, 1H, ³J = 8.2, 7.6 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 4-CH_{Py}), 9.00 (д.д, 1H, ³J = 6.0 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH₂Ad), 41.6 (3CH₂Ad), 60.5 (CH₂—N⁺), 118.9 (=CH—CH₂), 122.9 (Py—CH=), 124.7 (2CH_{Ph}), 126.9 (=CH—Ph), 127.2 (Ad—CH=), 130.0 (2CH_{Ph}), 140.3 (CH_{Py}), 141.8 (C_{Ph}), 145.8 (CH_{Py}), 146.3

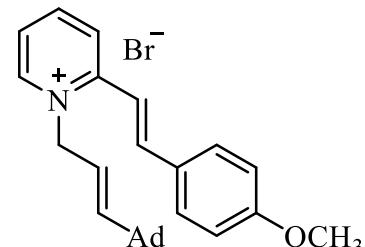
(CH_{Py}), 148.6 (C—NO₂), 148.9 (6-CH_{Py}—N⁺), 151.8 (C_{Py}—N⁺). Найдено, %: C 65.01; H 6.01; N 5.87. C₂₆H₂₉BrN₂O₂. Вычислено, %: C 64.87; H 6.07; N 5.82.

Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-2-нитrostирил)пиридиния (25c). Выход 30%, коричневые кристаллы, т. пл. 182–185°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3017, 2970 (C—H_{Ar}), 2901, 2847 (C—H_{алиф.}), 1612 (C=N), 1570 (C=C), 1516, 1366 (NO₂), 1352 (C—N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:

1.41–1.62 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.78–1.84 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 5.49–5.55 (м, 3H, =CH—CH₂, CH₂—N⁺), 5.75 (д, 1H, ³J = 12.0 Гц, Ad—CH=), 7.66–7.75 (м, 2H, =CH-Py⁺, Ar—CH=), 7.87–7.92 (т, 1H, ³J = 7.6 Гц, CH_{Ar}), 8.03–7.98 (м, 1H, CH_{Ar}), 8.06–8.13 (м, 3H, Гц, 5-CH_{Py}, 2 CH_{Ar}), 8.43 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, 3-CH_{Py}), 8.59 (т, 1H, ³J = 7.9, 4-CH_{Py}), 9.07 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, 6-CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 27.5 (3CH_{Ad}), 34.7 (C_{Ad}), 36.3 (3CH₂Ad), 41.1 (3CH₂Ad), 60.1 (CH₂—N⁺), 118.3 (=CH—CH₂), 122.8 (Py⁺—CH=), 124.8 (CH_{Ar}), 126.5 (=CH—Ar), 126.7 (Ad—CH=), 129.4 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}), 133.9 (CH_{Ar}), 136.9 (CH_{Py}), 145.5 (CH_{Py}), 145.8 (CH_{Py}), 146.3 (CH_{Py}), 148.1 (6-CH_{Py}—N⁺), 148.3 (C—NO₂), 151.2 (C_{Py}). Найдено, %: C 65.02; H 6.19, N 5.78. C₂₆H₂₉BrN₂O₂. Вычислено, %: C 64.87; H 6.07, N 5.82.

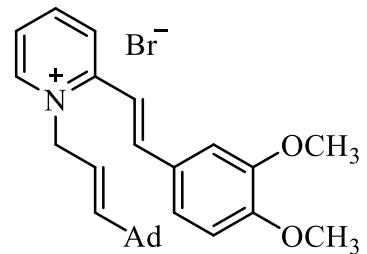


Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-4-метоксистирил)пиридиния (25d). Выход 72%, коричневые кристаллы, т. пл. 227–232°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3022 (C—H_{Ar}), 2901, 2845 (C—H_{алиф.}), 1630, 1597 (C=N), 1560, 1514, 1445, 1304, 1258, 1173, 1026, 964, 820, 806, 781. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.40–1.67 (м, 15H, 3CH_{Ad}, 6CH₂Ad), 3.79 (с, 3H, 4-OCH₃), 5.40–5.44 (м, 2H, CH₂), 5.73–5.79 (м, 1H), 6.72 (д, 1H, *J* = 8.9 Гц), 7.01 (д, 2H, ³J = 9.2 Гц), 7.43 (д, 1H, ³J = 15.8 Гц), 7.78 (т, 2H, ³J = 8.9 Гц), 7.86–7.88 (м, 1H), 7.90 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц), 8.44–8.53 (м, 2H, 3,4-CH_{Py}), 8.88–8.92 (м, 1H, 6-CH_{Py}—N⁺). Спектр ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH₂Ad), 41.5 (3CH₂Ad), 56.0 (4-OCH₃), 60.0 (CH₂—N⁺), 115.0 (2CH_{Ar}), 115.7 (=CH—CH₂), 118.8 (Py—CH=), 125.5 (=CH—Ph), 125.7 (Ad—

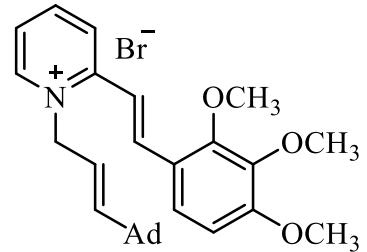


$\text{CH}=$), 128.2 (C_{Ar}), 131.0 (2 CH_{Ar}), 143.2 (CH), 144.9(CH), 145.6 (CH), 148.5 (6- CH_{Py}), 153.0 ($\text{C}_{\text{Py}}-\text{N}$), 162.0 (4- $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$). Найдено, %: C 69.40; H 7.05; N 3.14. $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{BrNO}$. Вычислено, %: C 69.52; H 6.92; N 3.00.

Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-3,4-диметоксистирил)пиридиния (25e). Выход 63%, коричневые кристаллы, т. пл. 198–201°C. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3026, 2995 (C–H_{Ar}), 2899, 2847 (C–H_{алиф.}), 1597, 1580 (C=C), 1331 (C–N), 1267, 1142 (C_{Ar}–O–C_{алк.}), 1022, 966 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.41–1.58 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.82–1.95 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 3.80 (с, 3H, OCH₃), 3.84 (с, 3H, OCH₃), 5.40 (д, 2H, ³J = 6.6 Гц, CH₂–N⁺), 5.45 (д.т, 1H, ³J = 15.1, ³J = 6.6 Гц, =CH–CH₂), 5.81 (д, 1H, ³J = 15.1 Гц, Ad–CH=), 7.05 (д, 1H, ³J = 8.2 Гц, 5-CH_{Ph}), 7.33 (д.д, 1H, ³J = 8.2 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, 6-CH_{Ph}), 7.41 (д, 1H, ⁴J = 1.8 Гц, 2-CH_{Ph}), 7.43 (д, 1H, ³J = 15.8, Ph–CH=), 7.83 (д, 1H, ³J = 15.8 Гц, =CH–Py), 7.87 (т.д, 1H, ³J = 6.0 Гц, ⁴J = 2.3 Гц, 5-CH_{Py}), 8.45–8.47 (м, 2H, 3,4-CH_{Py}), 8.87 (д, 1H, ³J = 6.0 Гц, 6-CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH₂Ad), 41.7 (3CH₂Ad), 56.2 (4-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 60.1 (CH₂–N⁺), 111.0 (CH_{Ph}), 112.2 (CH_{Ph}), 115.7 (=CH–CH₂), 118.8 (CH_{Py}), 124.2 (Py–CH=), 125.5 (CH_{Py}), 125.7 (CH_{Py}), 128.3 (C_{Ph}), 143.6 (CH_{Py}), 144.9 (=CH–Ph), 145.6 (Ad–CH=), 148.7 (6-CH_{Py}–N), 149.6 (4-C_{Ph}–O), 152.0 (3-C_{Ph}–O), 153.0 (C_{Py}–N). Найдено, %: C 67.52; H 6.96; N 2.77. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{BrNO}_2$. Вычислено, %: C 67.74; H 6.90; N 2.82.

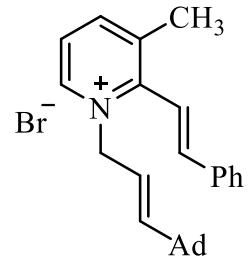


Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-2,3,4-триметоксистирил)пиридиния (25f). Выход 62%, коричневые кристаллы, т. пл. 199–201°C. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3024, 2992 (C–H_{Ar}), 2901, 2847 (C–H_{алиф.}), 1626, 1589 (C=N), 1562, 1495, 1462, 1416, 1296, 1277, 1094 (C_{Ar}–O–C_{алк.}), 1043, 966 (C–O), 814, 736, 698. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.40–1.61 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.84 (с, 3H, 3CH_{Ad}), 3.74 (с, 3H, 3-OCH₃), 3.85 (с, 6H, 2,4-OCH₃), 5.35 (д, ³J = 6.0 Гц, 2H, CH₂–N⁺), 5.68 (д, ³J = 15.8 Гц, 1H), 5.44–5.51 (м, 1H), 6.95 (д, ³J = 8.9 Гц, 1H, Ad–CH=), 7.48 (д, ³J =

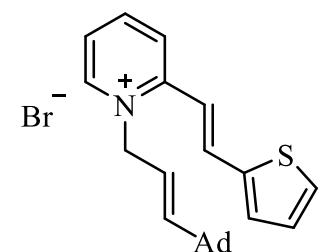


16.0 Гц, 1Н, Ar–CH=), 7.62 (д, $^3J = 8.9$ Гц, 1Н), 7.78 (д, $^3J = 16.0$ Гц, 1Н, =CH–Py), 7.90 (т.д, $^3J = 6.5$, $^4J = 2.4$ Гц, 1Н, 5-CH_{Py}), 8.44–8.50 (м, 2Н, 3,4-CH_{Py}), 8.90 (д, $^3J = 6.0$ Гц, 1Н, 6-CH_{Py}–N). Спектр ^{13}C ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 41.6 (3CH_{2Ad}), 56.7 (4-OCH₃), 60.1 (CH₂–N⁺), 61.0 (2-OCH₃), 62.1 (3-OCH₃), 109.0 (CH_{Ar}), 117.3 (=CH–CH₂), 118.7 (CH_{Ar}), 121.9 (CH_{Py}), 124.4 (Py–CH=), 125.7 (CH_{Py}), 137.9 (C_{Ar}), 142.3 (CH_{Py}), 145.2 (=CH–Ph), 145.7 (Ad–CH=), 148.1 (6-CH_{Py}–N), 148.4 (3-C_{Ar}–O), 153.0 (C_{Py}–N), 153.3 (2-C_{Ar}–O), 156.3 (4-C_{Ar}–O). Найдено, %: C 66.18; H 6.94, N 2.65. C₂₉H₃₆BrNO₃. Вычислено, %: C 66.16; H 6.89, N 2.66.

Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-3-метил-2-(*E*-стирил)пиридиния (25g). Выход 78%, коричневые кристаллы, т. пл. 200–202°C. ИК спектр, см⁻¹: 3059, 2994 (C–H_{Ar}), 2903, 2843 (C–H_{алиф.}), 1614 (C=N), 1578 (C=C), 1504, 1449, 1340 (C–N), 1315, 1288, 1205, 1028, 984, 972, 804, 750, 689. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.38 (д, 6Н, 3CH_{2Ad}), 1.45–1.67 (м, 6Н, 3CH_{2Ad}), 1.82 (с, 3Н, 3CH_{Ad}), 2.54 (с, 3Н, CH₃), 5.30 (д, 2Н, $^3J = 6.0$ Гц, CH₂–N⁺), 5.43 (д.т, 1Н, $^3J = 15.6$, $^4J = 6.2$ Гц, =CH–CH₂), 5.61 (д, 1Н, $^3J = 15.6$ Гц, Ad–CH=), 7.20 (д, 1Н, $^3J = 17.0$ Гц), 7.38 (д, 1Н, $^3J = 17.0$ Гц), 7.40–7.47 (м, 2Н), 7.73 (т, 2Н, $^3J = 6.6$ Гц), 7.96 (д.д, 1Н, $^3J = 7.8$, $^4J = 6.4$ Гц,), 8.52 (д, 1Н, $^3J = 7.8$), 8.95 (д, 1Н, $^3J = 6.0$ Гц, 6-CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 20.6 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 35.1 (C_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 41.6 (3CH_{2Ad}), 61.2 (CH₂–N⁺), 118.1 (=CH–Py), 118.5 (=CH–CH₂), 125.9 (CH_{Py}), 128.2 (2CH_{Ph}), 129.4 (2CH_{Ph}), 129.6, 130.5(CH_{Ph}), 135.5 (C_{Ph}), 138.6 (C_{Py}), 142.7 (Ph–CH=), 143.9 (CH_{Py}), 147.3 (6-CH_{Py}–N), 148.7 (Ad–CH=), 152.4(C_{Py}–N). Найдено, %: C 72.08; H 7.02; N 3.09. C₂₇H₃₂BrN. Вычислено, %: C 71.99; H 7.16; N 3.11.

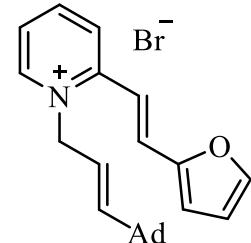


Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-2-(тиофен-2-ил)винил)пиридиния (25h). Выход 64%, коричневые кристаллы, т. пл. 225–227°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3074, 3039, 3001 (C–H_{Ar}), 2897, 2845 (C–H_{алиф.}), 1607 (C=N), 1568 (C=C), 1447, 1420, 1290, 1219, 1198, 1039,

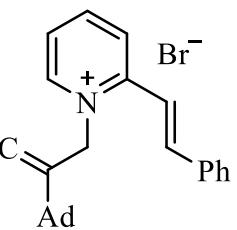


968, 829, 708. **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д:** 1.43–1.66 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.84 (с, 3H, 3CH_{Ad}), 5.37 (д, 2H, $^3J = 6.0$ Гц, CH₂–N⁺), 5.43–5.49 (м, 1H), 5.74 (д, 1H, $^3J = 15.6$ Гц), 7.18–7.19 (м, 1H), 7.22 (д, 1H, $^3J = 16.0$ Гц), 7.60 (д, 1H, $^3J = 3.2$ Гц), 7.81 (д, 1H, $^3J = 4.8$ Гц), 7.89 (т.д, 1H, $^3J = 6.2$ Гц, $^4J = 2.5$ Гц), 8.14 (д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц), 8.45–8.48 (м, 2H), 8.94 (д, 1H, $^3J = 6.0$ Гц, 6-CH_{Py}–N). **Спектр ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д:** 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 41.7 (3CH_{2Ad}), 60.3 (CH₂–N⁺), 116.7 (=CH–CH₂), 118.9 (CH_{Py}), 125.8 (=CH–Ad), 125.9 (CH_{тиофен}), 129.4 (CH_{тиофен}), 131.5 (CH_{тиофен}), 132.5 (=CH–Py), 136.0 (=C–тиофен), 140.6 (C_{тиофен}), 145.1 (CH_{Py}), 145.9 (CH_{Py}), 148.4 (CH_{Py}), 152.2 (C_{Py}). Найдено, %: C 65.21; H 6.29; N 3.22; S 7.09. C₂₄H₂₈BrNS. Вычислено, %: C 65.15; H 6.38; N 3.17; S 7.25.

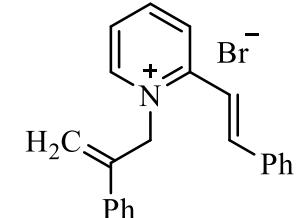
Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-2-(фuran-2-ил)винил)пиридиния (25i). Выход 73%, коричневые кристаллы, т. пл. 212–214°C. **ИК-спектр, ν , см⁻¹:** 3076, 3015 (C–H_{Ar}), 2897, 2845 (C–H_{алиф.}), 1611 (C=N), 1558 (C=C), 1466, 1447, 1317 (C–N), 1302, 1281, 1150, 1080, 1028, 962 (C–O), 951, 845, 764, 744. **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д:** 1.42–1.61 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.85 (с, 3H, 3CH_{Ad}), 5.35 (д, 2H, $^3J = 6.2$ Гц, CH₂), 5.42–5.49 (м, 1H), 5.70 (д, 1H, $^3J = 15.6$ Гц), 6.69 (д.кв, 1H, $^3J = 3.4$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц), 7.02 (д, 1H, $^3J = 3.4$ Гц), 7.24 (д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц), 7.79 (д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц), 7.86–7.91 (м, 1H), 7.94 (д, 1H, $^4J = 1.6$ Гц), 8.46 (д, 2H, $^3J = 4.2$ Гц), 8.94 (д, 1H, $^3J = 6.0$ Гц, 6-CH_{Py}–N). **Спектр ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д:** 28.1 (3CH_{Ad}), 35.2 (C_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 41.5 (3CH_{2Ad}), 60.3 (CH₂–N⁺), 113.8 (2-CH_{фурн.}), 115.4 (=CH–CH₂), 116.8 (3–CH_{фурн.}), 118.5 (=CH–фурн.), 125.8 (=C–Py), 125.9 (=CH–Ad), 129.6 (CH_{Py}), 145.0 (4-CH_{фурн.}), 145.8 (CH_{Py}), 147.1 (CH_{Py}), 148.5 (CH_{Py}), 151.7 (C_{фурн.}), 152.2 (C_{Py}). Найдено, %: C 67.52; H 6.54; N 3.36. C₂₄H₂₈BrNO. Вычислено, %: C 67.60; H 6.62; N 3.28.



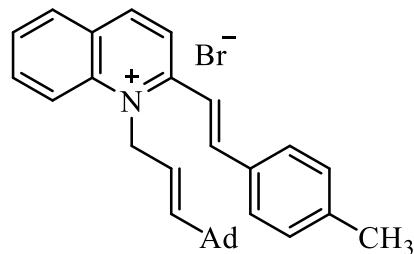
Бромид 1-(2-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-стирил)пиридиния (21). Выход 65%, коричневые кристаллы, т. пл. 217–219°C. **ИК-спектр, ν, см⁻¹:** 3028 (C—H_{Ar}), 2901 (C—H_{алиф.}), 2847, 1616 (C=N), 1562 (C=C), 1447, 1300 (C—N), 1211, 1161, 1072, 980, 899, 845, 772, 760, 687, 532. **Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆)**, δ, м.д: 1.67 (с, 6Н, 3CH₂Ad), 1.79 (с, 6Н, 3CH₂Ad), 2.00 (с, 3Н, 3CH_{Ad}), 3.72 (с, 1Н), 4.94 (с, 1Н), 5.59 (с, 2Н, CH₂—N⁺), 7.31 (д, 1Н, ³J = 15.8 Гц), 7.44–7.49 (м, 3Н), 7.69 (д, 2Н, ³J = 7.0 Гц), 7.91 (д, 1Н, ³J = 16.0 Гц), 7.97–8.03 (м, 2Н), 8.59–8.60 (м, 2Н), 8.93 (д, 1Н, ³J = 6.0 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ¹³С ЯМР (ДМСО-d₆)**, δ, м.д: 28.4 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH₂Ad), 39.4 (C_{Ad}), 40.8 (3CH₂Ad), 58.9 (CH₂—N⁺), 108.7 (C=CH₂), 117.7 (Py—CH=), 126.4 (CH_{Py}), 126.6 (=CH—Ph), 128.7 (2CH_{Ph}), 129.7 (2CH_{Ph}), 131.4 (CH_{Ph}), 135.3 (C_{Ph}), 143.7 (CH_{Py}), 146.0 (CH_{Py}), 147.1(CH_{Py}), 152.8 (C_{Py}—N), 152.9 (C=CH₂). Найдено, %: C 71.49; H 7.03; N 3.30. C₂₆H₃₀BrN. Вычислено, %: C 71.55; H 6.93; N 3.21.



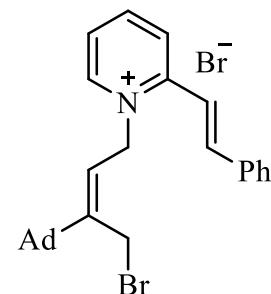
Бромид (E)-1-(2-фенилаллил)-2-стирилпиридиния (24). Выход 52%, коричневые кристаллы, т. пл. 183–185°C. **ИК-спектр, ν, см⁻¹:** 3057, 3022 (C—H_{Ar}), 2947, 2893 (C—H_{алиф.}), 1628, 1612 (C=N), 1564, 1516 (C=C), 1445, 1294 (C—N), 1209, 1151, 964, 779, 760, 702, 687, 536. **Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆)**, δ, м.д: 4.92 (с, 1Н, C=CH₂ (E)), 5.55 (с, 1Н, C=CH₂ (Z)), 6.06 (с, 2Н, CH₂—N⁺), 7.28–7.36 (м, 3Н), 7.42–7.50 (м, 5Н), 7.61 (д, 1Н, ³J = 16.0 Гц), 7.73–7.76 (м, 2Н), 7.92–7.96 (м, 1Н), 7.98 (д, 1Н, ³J = 16.0 Гц), 8.50–8.55 (м, 2Н), 9.06 (д, 1Н, ³J=5.6 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ¹³С ЯМР (ДМСО-d₆)**, δ, м.д: 60.8 (CH₂—N⁺), 116.9 (C=CH₂), 118.2 (CH_{Py}), 126.2 (Py—CH=), 126.5 (=CH—Ph), 126.8 (2CH_{Ph}), 129.0 (2CH_{Ph}), 129.2 (2CH_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 129.6 (2CH_{Ph}), 131.3 (CH_{Ph}), 135.4 (C_{Ph}), 137.4 (C_{Ph}), 142.7 (C=CH₂), 143.6 (CH_{Py}), 145.9 (CH_{Py}), 146.6 (CH_{Py}), 153.1 (C_{Py}—N). Найдено, %: C 69.96; H 5.45; N 3.60. C₂₂H₂₀BrN. Вычислено, %: C 69.85; H 5.33; N 3.70.



Бромид 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-стирил)хинолиния (27). Выход 93%, коричневые кристаллы, т. пл. 266–268°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3034, 2997 (C—H_{Ar}), 2897 (C—H_{алиф.}), 1620 (C=N), 1597, 1535 (C=C), 1411, 1323 (C—N), 1252, 1207, 1155, 1128, 962, 823, 752. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д: 1.63–1.73 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.96 (с, 3H, 3CH_{Ad}), 2.40 (с, 3H, CH₃), 3.86 (д, 2H, ³J = 7.6 Гц), 5.44–5.54 (м, 1H), 5.89 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц), 7.37 (д, 2H, ³J = 8.0 Гц), 7.68–7.71 (м, 3H), 7.89–7.90 (м, 1H), 8.08–8.12 (м, 1H), 8.28–8.30 (м, 2H), 8.35 (д, 1H, ³J = 16.5 Гц), 8.50 (д, 1H, ³J = 8.9 Гц), 9.04 (д, 1H, ³J = 8.9 Гц). Спектр ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.д: 21.7 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 39.4 (3CH₂Ad), 39.6 (3CH₂Ad), 40.5 (C_{Ad}), 49.2 (CH), 65.1 (CH₂), 113.1 (CH), 119.4 (CH), 119.9 (=CH—CH₂), 121.5 (=CH—Ad), 127.5 (C), 128.8 (2CH₂Ar), 129.3 (=CH—), 129.4 (2CH_{Ar}), 130.5 (Ar—CH=), 132.5 (C_{Ar}—CH₃), 138.9 (C_{Ar}), 141.8 (C), 143.9 (CH), 144.5 (CH), 153.5 (C_{Py}—CH=CH), 155.0 (CH). Найдено, %: C 74.42; H 6.96; N 2.77. C₃₁H₃₄BrN. Вычислено, %: C 74.39; H 6.85; N 2.80.



Бромид 1-((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)-2-((E)-стирил)пиридиния (22). В круглодонную колбу, снабженную дефлэгматором и хлоркальциевой трубкой, помещали 1-((Z)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантан (**Z-1**) (0.50 г, 1.44 ммоль) и 2-стирилпиридин (**19a**) (0.52 г, 2.87 ммоль), смесь выдерживали на масляной бане при температуре 100°C. После того, как реакционная смесь затвердела, нагревали при кипении в ацетонитриле. Затем полученную смесь охлаждали и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Выход 0.68 г (90%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 189–190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3026, 3001 (C—H_{Ar}), 2899, 2845 (C—H_{алиф.}), 1614 (C=N), 1566 (C=C), 1340 (C—N), 679 (C—Br). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.61–1.66 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.89–2.08 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 4.23 (с, 2H, CH₂Br), 5.35 (т, 1H, ³J = 5.5 Гц, =CH—CH₂), 5.98 (д, 2H, ³J = 5.5 Гц, CH₂—N⁺), 7.41–7.43 (м, 3H, 3CH_{Ar}), 7.44 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц, Ar—CH=), 7.67 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц,



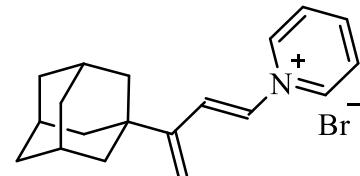
=CH–Py⁺), 7.70–7.72 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 7.85 (д.д., 1H, ³J = 8.2, 5.7 Гц, 4-CH_{Py}), 8.37 (д.д., 1H, ³J = 8.2 Гц, ⁴J = 1.4 Гц, 3-CH_{Py}), 8.43 (т.д., 1H, ³J = 5.7 Гц, ⁴J = 1.4 Гц, 5-CH_{Py}), 9.75 (д, 1H, ³J = 5.7 Гц, 6-CH_{Py}). Спектр ЯМР¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.4 (CH₂Br), 28.3 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 38.8 (C_{Ad}), 40.7 (3CH_{2Ad}), 57.9 (CH₂–N⁺), 117.1 (=CH–CH₂), 121.7 (CH_{Py}), 125.8 (CH_{Py}), 126.0 (=CH–Py⁺), 128.9 (2CH_{Py}), 129.3 (2CH_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}), 134.2 (C_{Ar}), 144.6 (Ar–CH=), 144.9 (CH_{Py}), 146.6 (6-CH_{Py}), 150.9 (Ad–C=), 153.0 (C_{Py}). Найдено, %: C 61.34; H 6.02; N 2.52. C₂₇H₃₁Br₂N. Вычислено, %: C 61.26; H 5.90; N 2.65.

3.3. Синтез целевых соединений

Бромид 1-[*(E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил]пиридиния (28a).

Метод А. К суспензии *bis*-пиридиниевой соли **2a** (0.52 г, 0.99 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) добавляли триэтиламин (0.12 г, 1.19 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 8 ч. Растворитель упаривали досуха и остаток перекристаллизовывали из воды. Выход 0.28 г (83%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 147–148°C (H₂O). **ИК спектр, см⁻¹:** 3028 (C–H_{Ar}), 2900, 2846 (C–H_{алиф}), 1647 (C=N), 1624 (C=C), 1433 (C–H), 1344 (C–N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 1.58–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.96–2.01 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.02 (с, 1H, =CH₂), 5.37 (с, 1H, =CH₂), 7.46 (д, 1H, ³J = 13.8 Гц, =C–CH=), 7.77 (д, 1H, ³J = 13.8 Гц, =CH–N⁺), 8.17 (д.д., 2H, ³J = 7.8 Гц, ³J = 6.0 Гц, CH_{Py}), 8.61 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, CH_{Py}), 9.32 (д, 2H, ³J = 6.0 Гц, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 28.4 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 37.4 (C_{Ad}), 40.8 (3CH_{2Ad}), 112.2 (=CH₂), 128.4 (2CH_{Py}), 129.9 (–CH=), 131.4 (CH_{Py}), 142.6 (2CH_{Py}), 146.8 (=CH–N⁺), 152.4 (–C=). Найдено, %: C 66.08; H 7.15; N 3.90. C₁₉H₂₄BrN. Вычислено, %: C 65.90; H 6.99; N 4.04.

Метод Б. К суспензии бромида (*Z*)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромобут-2-ен-1-ил)пиридиния **11a** (0.19 г, 0.44 ммоль) в ацетонитриле (6 мл) добавляли триэтиламин (0.05 г, 0.53 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в

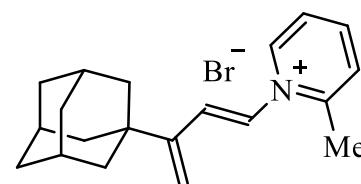


течение 3 ч. Растворитель упаривали досуха и остаток перекристаллизовывали из воды. Выход **28a** 0.07 г (48%).

Метод В. К суспензии дибромида 1-((*Z*)-3-(адамантан-1-ил)-4-(трифенилfosфоний)бут-2-ен-1-ил)пиридиния (**16**) (0.25 г, 0.36 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли триэтиламин (0.04 г, 0.43 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 4 ч. Растворитель упаривали досуха и остаток перекристаллизовывали из воды. Выход **28a** 0.09 г (72%).

Бромид 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)-2-метилпиридиния (28b**).**

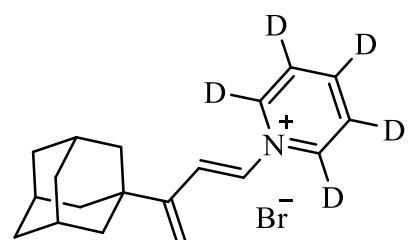
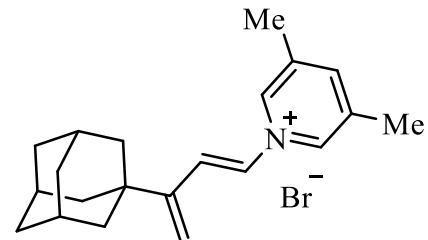
Метод А. В двухгорлую колбу, снабженную термометром, помещали дибромид 1,1'-(*Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(2-метилпиридин-1-ия) (**2b**) (0.50 г, 0.90 ммоль), 20 мл ацетонитрила и триэтиламин (0.18 г, 1.80 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 15 ч при 80°C. Растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток растворяли в 5 мл воды и переносили в делительную воронку. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3 раза по 5 мл), объединенный экстракт сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали в вакууме, получая в остатке чистый продукт, который высушивали на воздухе. Выход 0.3 г (89%) бежевые кристаллы, т. пл. 176–177°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3029 (C–H_{Ar}), 2896, 2847 (C–H_{алиф}), 1645 (C=N), 1621 (C=C), 1435 (C–H), 1346 (C–N). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.61–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.95–2.04 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.91 (с, 3H, CH₃), 5.04 (с, 1H, =CH₂), 5.42 (с, 1H, =CH₂), 7.08 (д, 1H, ³J = 13.5 Гц, =CH-N⁺), 7.56 (д, 1H, ³J = 13.5 Гц, =C-CH=), 8.05 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, 3-CH_{Py}), 8.11 (д.д, 1H, ³J = 7.1, 6.2 Гц, 5-CH_{Py}), 8.50 (д.д, 1H, ³J = 8.0, 7.1 Гц, 4-CH_{Py}), 8.95 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, 6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 21.8 (CH₃), 28.4 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 37.2 (C_{Ad}), 41.1 (3CH_{2Ad}), 113.8 (=CH₂), 126.8 (5-CH_{Py}), 128.9 (3-CH_{Py}), 129.8 (–CH=), 135.9 (4-CH_{Py}), 144.6 (6-CH_{Py}), 146.4 (CH=), 151.5 (Ad-C=), 154.4 (2-C_{Py}). Найдено, %: C 66.51; H 7.44; N 3.97. C₂₀H₂₆BrN. Вычислено, %: C 66.66; H 7.27; N 3.89.



Метод Б. К суспензии бромида ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)-2-метилпиридиния (**11b**) (0.20 г, 0.40 ммоль) в ацетонитриле (6 мл) добавляли триэтиламин (0.05 г, 0.54 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 1 ч. Растворитель упаривали досуха и остаток перекристаллизовывали из воды. Выход **28b** 0.05 г (31%).

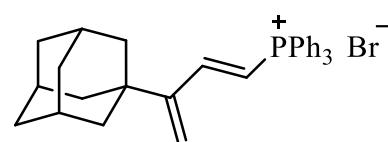
Бромид 1-[*(E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил]-3,5-диметилпиридиния (28c**).** К суспензии *bis*-3,5-диметилпиридиниевой соли **2c** (0.18 г, 0.32 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли триэтиламин (0.04 г, 0.38 ммоль). Смесь нагревали при кипении в течение 9 ч. Растворитель упаривали досуха, остаток кипятили в воде (10 мл), отфильтровывали через складчатый фильтр, маточный раствор охлаждали. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой, сушили. Выход 0.10 г (83%), белые кристаллы, т. пл. 206–209°C (H₂O). **ИК спектр, см⁻¹:** 3009 (C–H_{Ar}), 2903, 2887, 2847 (C–H_{алиф}), 1618 (C=N), 1599 (C=C), 1474 (C–H), 1340 (C–N). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.67–1.73 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.98 (с, 3H, CH_{Ad}), 2.63 (с, 6H, CH₃), 4.98 (с, 1H, =CH₂), 5.43 (с, 1H, =CH₂), 7.67 (д, 1H, ³J = 13.7 Гц, =CH–N⁺), 7.89 (д, 1H, ³J = 13.7 Гц, –CH=), 8.02 (с, 1H, CH_{Py}), 9.41 (с, 2H, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 18.5 (CH₃), 28.4 (CH₃), 28.4 (3CH_{Ad}), 36.4 (3CH_{2Ad}), 37.3 (C_{Ad}), 40.9 (3CH_{2Ad}), 113.1 (=CH₂), 129.6 (–CH=), 132.0 (CH_{Py}), 138.7 (2C_{Py}), 138.9 (2CH_{Py}), 146.7 (–CH=), 151.6 (Ad–C=). Найдено, %: C 67.59; H 7.68; N 3.97. C₂₁H₂₈BrN. Вычислено, %: C 67.38; H 7.54; N 3.74.

Бромид 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридин-1-ия-2,3,4,5,6-d₅ (28d**).** К суспензии *bis*-соли **2e** (0.50 г, 0.97 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) добавляли триэтиламин (0.12 г, 1.16 ммоль). Смесь нагревали при кипении и перемешивании в течение 8 ч. Растворитель упаривали досуха и остаток



перекристаллизовывали из воды. Выход 0.25 г (74%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 150–152°C (H₂O). **ИК спектр, см⁻¹:** 3067 (C–H_{Ar}), 2905, 2847 (C–H_{алиф}), 1647 (C=N), 1578, 1450 (C–H), 1335, 1150, 914. **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆)**, δ, м.д.: 1.69–1.73 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.01 (с, 3H, CH_{Ad}), 5.05 (с, 1H, =CH₂), 5.41 (с, 1H, =CH₂), 7.51 (д, 1H, ³J = 14.0 Гц, =CH–N⁺), 7.84 (д, 1H, ³J = 14.0 Гц, –CH=), 8.02. **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆)**, δ, м.д.: 27.9 (3CH_{Ad}), 36.0 (3CH_{2Ad}), 36.8 (C_{Ad}), 40.2 (3CH_{2Ad}), 111.7 (=CH₂), 129.3 (–CH=), 130.7 (=CH–N⁺), 151.8 (–C=). Найдено, %: C 65.03; H 8.31; N 3.98. C₁₉H₁₉D₅BrN. Вычислено, %: C 64.95; H 8.32; N 3.99.

Бромид ((E)-3-((адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)трифенилfosфония (29).



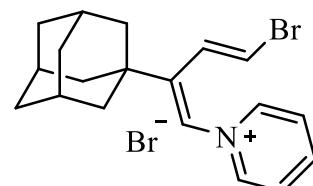
Метод А. В колбу помещали дибромид 1-(*(Z*)-2-(адамантан-1-ил)-4-(трифенилфосфоний)бут-2-ен-1-ил)пиридиния (**12**) (0.50 г, 0.70 ммоль), 7 мл ацетонитрила и триэтиламин (0.10 г, 1.50 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 3 ч при 80°C. Растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток растворяли в 5 мл воды и переносили в делительную воронку. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3 раза по 5 мл), объединенный экстракт сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали в вакууме, получая в остатке чистый продукт, который высушивали на воздухе. Выход 0.22 г (87%) белые кристаллы, т. пл. 149–153°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3050 (C–H_{Ar}), 2902, 2851 (C–H_{алиф}), 1620 (C=C), 1435 (C–H), 720 (C–P). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃)**, δ, м.д.: 1.32–1.54 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.78–1.86 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.14 (с, 1H, =CH₂), 5.90 (с, 1H, =CH₂), 6.75 (д.д, 1H, ³J_{H-H} = 16.7 Гц, ²J_{H-P} = 22.6 Гц, =CH–P⁺), 7.43 (д.д, 1H, ³J_{H-H} = 16.7 Гц, ³J_{H-P} = 22.6 Гц, =C–CH=), 7.46–7.74 (м, 15H, CH_{Ph}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃)**, δ, м.д.: 28.2 (3CH_{Ad}), 36.4 (3CH_{2Ad}), 37.0 (C_{Ad}), 41.0 (3CH_{2Ad}), 106.9 (д, ¹J_{C-P} = 86.8 Гц, =CH–P⁺), 117.2 (д, ⁴J_{C-P} = 14.3 Гц, =CH₂), 118.0 (д, ¹J_{C-P} = 90.5 Гц, 3C_{Ph}), 130.7 (д, ²J_{C-P} = 13.4 Гц, 6CH_{Ph}), 133.8 (д, ³J_{C-P} = 10.5 Гц, 6CH_{Ph}), 135.6 (3CH_{Ph}), 152.7 (д, ²J_{C-P} = 17.3 Гц, –CH=), 157.1 (Ad–C=). Найдено, %: C 72.47; H 6.63. C₃₂H₃₄BrP. Вычислено, %: C 72.59; H 6.47.

Метод Б. В колбу помещали бромид ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)трифенилfosфония (**13**) (0.25 г, 0.41 ммоль), 7 мл ацетонитрила и триэтиламин (0.05 г, 0.49 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 5 ч при 80°C. Растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток растворяли в 5 мл воды и переносили в делительную воронку. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3 раза по 5 мл), объединенный экстракт сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали в вакууме, получая в остатке чистый продукт, который высушивали на воздухе. Выход **29** 0.20 г (92%).

Метод В. В колбу помещали дигромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4-(трифенилфосфоний)бут-2-ен-1-ил)пиридиния (**15**) (0.25 г, 0.36 ммоль), 7 мл ацетонитрила и триэтиламин (0.04 г, 0.40 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании в течение 4 ч при 80°C. Растворитель упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток растворяли в 5 мл воды и переносили в делительную воронку. Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3 раза по 5 мл), объединенный экстракт сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали в вакууме, получая в остатке чистый продукт, который высушивали на воздухе. Выход **29** 0.11 г (89%).

Общая методика дегидробромирования солей. В круглодонную колбу помещали 1 экв. соли, ацетонитрил и 1.2 экв. триэтиламина. При кипении добавляли метанол до растворения исходной соли. Реакционную массу нагревали в течение 14 ч. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток перекристаллизовывали из смеси *i*-PrOH:H₂O (1:1).

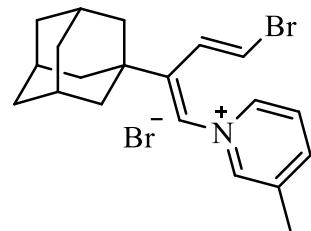
Бромид 1-((1E,3E)-2-(адамантан-1-ил)-4-бромбута-1,3-диен-1-ил)пиридиния-1 (30a). Выход 1.98 г (67%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 183–185°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055, 3009, 2995 (C–H_{Ar}), 2899, 2843 (C–H_{алиф.}), 1622 (C=N), 1601 (C=C), 1340 (C–N), 679 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.62–1.72 (м, 12Н, 6CH_{Ad}), 1.96–2.12 (м, 3Н, 3CH_{Ad}), 6.31 (д, 1Н, ³J = 14.0 Гц, =CH–Br), 6.76 (д, 1Н, ³J = 14.0 Гц, CH=CH–Br), 7.36



(с, 1H, =CH–N), 8.15 (д.д., 2H, $^3J = 7.6, 5.7$ Гц, 3,5-CH_{Py}), 8.63 (т, 1H, $^3J = 7.6$ Гц, 4-CH_{Py}), 8.97 (д, 2H, $^3J = 5.7$ Гц, 2,6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆)**, δ, м.д.: 28.2 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 37.9 (C_{Ad}), 40.4 (3CH_{2Ad}), 112.9 (=CH–Br), 127.9 (–CH=CH–Br), 128.1 (3,5-CH_{Py}), 130.1 (=CH–N), 146.1 (2,6-CH_{Py}), 147.0 (4-CH_{Py}), 151.1 (Ad–C=). Найдено, %: C 53.77; H 5.53; N 3.44. C₁₉H₂₃Br₂N. Вычислено, %: C 53.67; H 5.45; N 3.29.

Бромид 1-((1*E*,3*E*)-2-(адамантан-1-ил)-4-бромбута-1,3-диен-1-ил)-3-метилпиридиния-1 (30c).

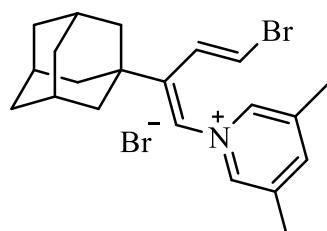
Выход 0.26 г (50%), бежевые кристаллы, т. пл. 161–163°C.



ИК спектр, ν, см⁻¹: 3055, 3011, 2995 (C–H_{Ar}), 2928, 2845 (C–H_{алиф.}), 1624 (C=N), 1600 (C=C), 1450 (C–N), 684 (C–Br). **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆)**, δ, м. д.: 1.62–1.72 (м, 12H, 6CH_{Ad}), 2.02 (с, 3H, CH₃), 2.46–2.48 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 6.31 (д, 1H, $^3J = 14.0$ Гц, =CHBr), 6.76 (д, 1H, $^3J = 14.2$ Гц, CH=CHBr), 7.30 (с, 1H, =CH–N), 8.05 (д.д., 1H, $^3J = 8.0, 6.2$ Гц, 4-CH_{Py}), 8.47 (д, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, 3-CH_{Py}), 8.79 (д, 1H, $^3J = 6.2$ Гц, 5-CH_{Py}), 8.89 (с, 1H, 1-CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 18.2 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 37.8 (C_{Ad}), 40.4 (3CH_{2Ad}), 112.7 (=CHBr), 127.3 (4-CH_{Py}), 127.7 (–CH=CHBr), 130.1 (=CH–N), 138.8 (2,6-C_{Py}–CH₃), 143.2 (3-CH_{Py}), 145.4 (1-CH_{Py}), 147.2 (5-CH_{Py}), 151.0 (Ad–C=). Найдено, %: C 54.76; H 5.69; N 3.19. C₂₀H₂₅Br₂N. Вычислено, %: C 54.69; H 5.74; N 3.19.

Бромид 1-((1*E*,3*E*)-2-(адамантан-1-ил)-4-бромбута-1,3-диен-1-ил)-3,5-диметилпиридиния-1 (30d).

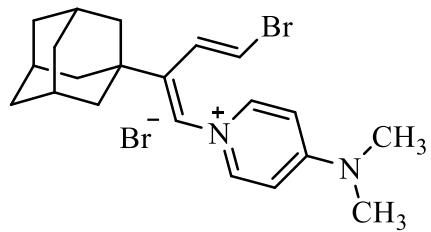
Выход 0.51 г (74%), белые кристаллы, т. пл. 154–156°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3012, (C–H_{Ar}), 2889, 2846 (C–H_{алиф.}), 1618 (C=N), 1601 (C=C), 1342 (C–N), 669 (C–Br). **Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-*d*₆)**, δ, м. д.: 1.62–1.76 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 2.01–2.02 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.42 (с, 6H, 2CH₃), 6.32 (д, 1H, $^3J = 14.0$ Гц, =CHBr), 6.75 (д, 1H, $^3J = 14.0$ Гц, CH=CHBr), 7.26 (с, 1H, =CH–N), 8.33 (с, 1H, 3-CH_{Py}), 8.72 (с, 2H, 2,6-CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 18.0 (2CH₃), 28.2 (3CH_{Ad}), 36.4 (3CH_{2Ad}), 37.8 (C_{Ad}), 40.4 (3CH_{2Ad}), 112.6 (=CHBr), 127.5 (–CH=CHBr), 130.1 (=CH–N),



137.8 (3,5-C_{Py}), 142.6 (2,6-CH_{Py}), 147.5 (4-CH_{Py}), 150.8 (Ad—C=). Найдено, %: C 55.78; H 6.09; N 3.07. C₂₁H₂₇Br₂N. Вычислено, %: C 55.65; H 6.00; N 3.09.

Бромид 1-((1*E*,3*E*)-2-(адамантан-1-ил)-4-бромбута-1,3-диен-1-ил)-4-

диметиламинопиридиния-1 (30e). Выход 0.41 г (60%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 245-



250°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3018 (C—H_{Ar}), 2900, 2848 (C—H_{алиф.}), 1641 (C=N), 1588 (C=C), 1209 (C—N), 817 (C—Br). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 1.59–1.68 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.98–2.00 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 3.19 (с, 6H, 2CH₃), 6.25 (д, 1H, ³J = 14.0 Гц, =CHBr), 6.75 (д, 1H, ³J = 14.0 Гц, CH=CHBr), 6.94 (с, 1H, =CH—N), 7.01 (д, 2H, ³J = 7.8 Гц, 3,5-CH_{Py}), 8.13 (д, 2H, ³J = 7.8 Гц, 2,6-CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 28.2 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH₂Ad), 37.4 (C_{Ad}), 40.5 (2CH₃), 40.6 (3CH₂Ad), 107.5 (3,5-CH_{Py}), 111.8 (=CHBr), 126.5 (CH=CHBr), 130.9 (CH-N⁺), 142.8 (2,6-CH_{Py}), 147.6 (C=N⁺), 156.2 (Ad—C=). Найдено, %: C 53.81; H 6.04; N 5.89. C₂₁H₂₈Br₂N₂. Вычислено, %: C 53.86; H 6.03; N 5.98.

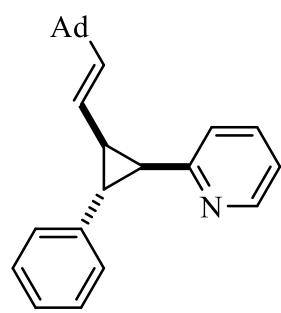
Реакция циклопропанирования кватернизованных 2-стирилпиридинов. 2-

Метод А. К раствору соли **25** (0.2 г, 1 экв.) в ацетонитриле в атмосфере аргона добавляли при перемешивании карбонат калия (2.2 экв.) и кипятили в течение 4–6 ч. Контроль реакции проводили по ТСХ (ПЭ:ацетон 10:1). Реакционную массу фильтровали, поташ промывали ацетонитрилом, маточный раствор упаривали на роторном испарителе. Далее очищали при помощи колоночной хроматографии ПЭ:ацетон (10:1).

Метод Б. К раствору соли **25** (0.2 г, 1 экв.) в ацетонитриле в атмосфере аргона добавляли при перемешивании триэтиламин (2.2 экв.) и кипятили в течение 4–6 ч. Контроль реакции проводили по ТСХ (ПЭ:ацетон 10:1). Реакционную массу упаривали на роторном испарителе. Далее очищали при помощи колоночной хроматографии ПЭ:ацетон (10:1).

2-[(1*R*^{*},2*R*^{*},3*R*^{*})-2-((*E*)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-фенилциклогексил]пиридин (31a).

Получен по методу А. Выход 56%, желтое масло. ИК спектр, см⁻¹: 3059, 3028, 3009 (C-H_{Ar}), 2897, 2847 (C-H_{алиф.}), 1589 (C=N), 1566 (C=C), 1474, 1443, 964, 760, 741, 694.

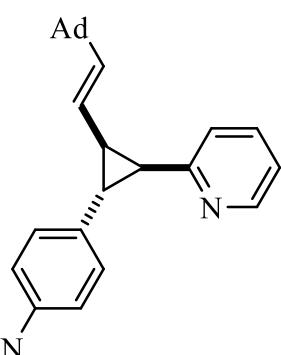


Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 355 [M]⁺ (26), 278 (6), 220 (100), 135 (22). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.42–1.67 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.84–2.06 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.27 (т.д, 1H, ³J = 8.9, ³J = 5.8 Гц, 2-CH_{ЦП}), 2.72 (д.д, 1H, ³J = 8.9, ³J = 5.8 Гц, 1-CH_{ЦП}), 2.97 (т, 1H, ³J = 5.8 Гц, 3-CH_{ЦП}), 5.30 (д.д, 1H, ³J = 15.8, ⁴J = 8.9 Гц, =CH–CH), 5.46 (д, 1H, ³J = 15.8 Гц, Ad–CH=), 7.07 (д.д, 1H, ³J = 7.3, ⁴J = 4.8 Гц, 5-CH_{Py}), 7.19 (т, 1H, ³J = 6.2 Гц, CH_{Ph}), 7.21 (т, 2H, ³J = 6.2 Гц, 2CH_{Ph}), 7.28 (д, 2H, ³J = 6.2 Гц, 2CH_{Ph}), 7.37 (т, 1H, ³J = 7.3 Гц, 4-CH_{Py}), 7.56 (д, 1H, ³J = 7.3 Гц, 3-CH_{Py}), 8.54 (д., 1H, ³J = 4.8 Гц, CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (3CH_{Ad}), 30.8 (3-CH_{ЦП}), 35.0 (C_{Ad}), 35.5 (1-CH_{ЦП}), 35.6 (2-CH_{ЦП}), 37.0 (3CH₂Ad), 42.4 (3CH₂Ad), 120.7 (5-CH_{Py}), 121.5 (=CH–), 123.9 (4-CH_{Py}), 125.9 (CH_{Ph}), 126.1 (2CH_{Ph}), 128.5 (2CH_{Ph}), 135.7 (3-CH_{Py}), 142.0 (C_{Ph}), 143.6 (Ad–CH=), 148.8 (CH_{Py}–N), 158.5 (C_{Py}–N). Найдено, %: C 87.78; H 8.29; N 3.93. C₂₆H₂₉N. Вычислено, %: C 87.84; H 8.22; N 3.94.

2-[(1*R*^{*},2*R*^{*},3*R*^{*})-(2-((*E*)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-(4-нитрофенил)циклогексил]пиридин (31b).

Получен по методу Б. Выход 12%, желтое масло.

ИК спектр, см⁻¹: 3078 (C–H_{Ar}), 3013, 2901, 2847 (C–H_{алиф.}), 1593 (C=N), 1516 (C–NO₂), 1474, 1450, 1342, 1111, 968, 845. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.58–1.73 (м, 12H, 6CH₂Ad), 1.85–1.94 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.32 (т.д, 1H, ³J = 9.0, ³J = 5.8 Гц, 2-CH_{ЦП}), 2.80 (д.д, 1H, ³J = 9.4, ³J = 5.5 Гц, 1-CH_{ЦП}), 3.10 (т, 1H, ³J = 5.6 Гц, 3-CH_{ЦП}), 5.26 (д.д, 1H, ³J = 15.6, ⁴J = 8.9 Гц, =CH–CH), 5.48 (д, 1H, ³J = 15.8 Гц, Ad–CH=), 7.11 (д.д, 1H, ³J = 7.6, ⁴J = 4.8 Гц, 5-CH_{Py}), 7.29–7.42 (м, 2H), 7.59 (т.д, 1H, ³J = 7.7, ⁴J = 1.3 Гц), 7.93 (д, 1H, ³J = 8.7 Гц), 8.15 (д.д, 2H, ³J = 8.8, ⁴J = 2.2 Гц,) 8.55 (д, 1H, ³J = 4.7 Гц, CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.4

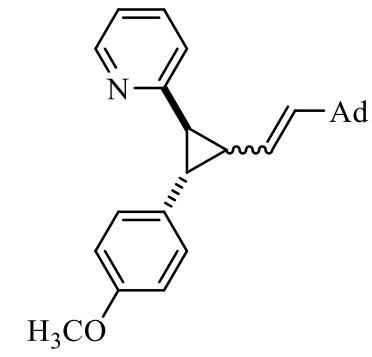


(3-CH_{ЦП}), 28.5 (3CH_{Ad}), 30.7 (1-CH_{ЦП}), 35.0 (C_{Ad}), 36.4 (2-CH_{ЦП}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.3 (3CH_{2Ad}), 120.6 (5-CH_{Py}), 121.2 (=CH–), 123.3 (2CH_{Ar}), 124.1 (2CH_{Ar}), 126.7 (CH), 129.7 (CH), 136.0 (CH), 144.6 (C_{Ar}), 148.9 (CH_{Py}–N), 150.4 (C_{Ar}–NO₂), 157.2 (C_{Py}–N). Найдено, %: C 78.06; H 7.16; N 7.08. C₂₆H₂₈N₂O₂. Вычислено, %: C 77.97; H 7.05; N 6.99.

2-(2-((E)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-(4-метоксифенилциклогексил)пиридин (31d).

Получен по методу А. Диастереомеры в соотношении (10:4). Выход 49%, желтая маслянистая жидкость. Найдено, %: C 84.14; H 8.08; N 3.71. C₂₇H₃₁NO. Вычислено, %: C 84.11; H 8.10; N 3.63. **Диастереомер 1 (1S*,2S*,3S*) (10).** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.38–1.46 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 1.59–1.73 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.20 (т.д, 1H, ³J = 8.9 Гц, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 2.64 (д.д, 1H, ³J = 9.2 Гц, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 2.90–2.94 (м, 1H, CH_{ЦП}), 3.76–3.78 (с, 3H, OCH₃), 5.27 (д.д, 1H, ³J = 15.8 Гц, ³J = 8.7 Гц), 5.45 (д, 1H, ³J = 15.8 Гц), 6.84 (д.т, 3H, ³J = 6.7 Гц, ⁴J = 1.9 Гц), 7.01–7.07 (м, 1H), 7.12–7.16 (м, 1H), 7.18–7.22 (м, 1H), 7.52–7.57 (м, 1H), 8.53 (д.кв, 1H, ³J = 4.9 Гц, ⁴J = 0.9 Гц, 6-CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (3CH_{Ad}), 30.0 (CH), 34.8 (C_{Ad}), 34.9 (CH), 35.2 (CH), 37.0 (3CH_{2Ad}), 42.4 (3CH_{2Ad}), 55.4 (OCH₃), 114.0 (2CH_{Ar}), 121.6 (CH), 123.8 (CH), 127.3 (2CH_{Ar}), 130.3 (CH), 134.0 (C_{Ar}), 135.7 (CH), 143.4 (CH), 148.8 (CH), 158.0 (CH), 161.2 (C_{Py}).

Диастереомер 2 (1S*,2R*,3S*) (6). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.38–1.46 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 1.59–1.73 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.40–2.43 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.51–2.58 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.90–2.94 (м, 1H, CH_{ЦП}), 3.78–3.81 (с, 3H, OCH₃), 5.22 (кв, 1H, ³J = 7.8 Гц), 5.50 (д, 1H, ³J = 15.6 Гц), 6.65 (д.т, 1H, ³J = 9.2 Гц, ⁴J = 2.5 Гц), 6.95–6.99 (м, 1H), 7.01–7.07 (м, 1H), 7.12–7.16 (м, 2H), 7.18–7.22 (м, 1H), 7.52–7.57 (м, 1H), 8.48 (д.кв, 1H, ³J = 4.9 Гц, ⁴J = 0.9 Гц, 6-CH_{Py}–N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (3CH_{Ad}), 32.4 (CH), 33.0 (CH), 33.9 (CH), 34.5 (C_{Ad}), 37.0 (3CH_{2Ad}), 42.5 (3CH_{2Ad}), 55.3 (OCH₃), 114.0 (2CH_{Ar}), 122.0

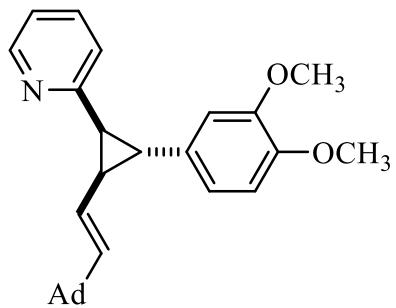


(CH), 122.7 (CH), 127.3 (2CH_{Ar}), 130.4 (CH), 134.0 (C_{Ar}), 135.9 (CH), 141.8 (CH), 149.5 (CH), 158.7 (CH), 161.2 (C_{Py}).

2-((1*R*^{*},2*R*^{*},3*R*^{*})-2-((E)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-(3,4-диметоксифенил)циклогексил)пиридин (31e).

Получен по методу А. Выход 14%. Желтое масло.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.54–1.73 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.87–1.90 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.16–2.24 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.63–2.67 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.92 (т, 1H, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 3.85 (с, 3H, OCH₃), 3.88 (с, 3H, OCH₃), 5.19–5.29 (м, 2H), 6.73–6.77 (м, 2H), 6.80 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц), 7.07 (д.д.д, 1H ³J = 7.4 Гц, ³J = 4.9 Гц, ⁴J = 1.1 Гц), 7.22 (д, 1H, ³J = 7.8 Гц), 7.56 (т.д, 1H, ³J = 7.7 Гц, ⁴J = 1.8 Гц), 8.53 (д.кв, 1H, ³J = 4.9 Гц, ⁴J = 0.8 Гц, CH_{Py}–N). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 28.5 (3CH_{Ad}), 30.3 (CH), 34.9 (C_{Ad}), 35.2 (CH), 35.3 (CH), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.4 (3CH_{2Ad}), 55.9 (OCH₃), 56.1 (OCH₃), 110.1 (CH), 111.5 (CH), 117.8 (CH), 121.5 (CH), 123.8 (CH), 134.6 (C_{Ar}), 135.7 (CH), 141.9 (CH), 143.6 (CH), 147.4 (C_{Ar}–OCH₃), 148.8 (CH), 149.0 (C_{Ar}–OCH₃), 158.5 (C_{Py}). Найдено, %: C 80.87; H 7.96; N 3.31. C₂₈H₃₃NO₂. Вычислено, %: C 80.93; H 8.00; N 3.37.



2-(2-((E)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-(тиофен-3-ил)циклогексил)пиридин (31f).

Получен по методу А. Диастереомеры в соотношении (10:6). Выход 41%, желтая

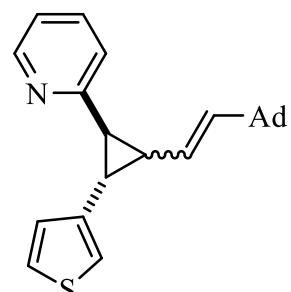
маслянистая жидкость. Найдено, %: C 79.68; H 7.59; N 3.96;

S 8.77. C₂₄H₂₇NS. Вычислено, %: C 79.73; H 7.53; N 3.87; S 8.87.

Диастереомер 1 (1*S*^{*},2*S*^{*},3*S*^{*}) (10). Спектр ЯМР ¹H

(CDCl₃), δ, м.д.: 1.38–1.75 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.24–2.30 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.71 (д.д, 1H, ³J = 9.4 Гц, ³J = 5.5 Гц, CH_{ЦП}), 3.18–3.23 (м, 1H, CH_{ЦП}), 5.23 (д.д, 1H, ³J = 15.7 Гц, ³J = 8.8 Гц), 5.45–5.56 (м, 1H), 6.87–6.89 (м, 1H), 6.90–6.93 (м, 1H), 7.04–7.09 (м, 2H), 7.21–7.25 (м, 1H), 7.53–7.56 (м, 1H, ³J = 15.7 Гц, ⁴J = 8.8 Гц), 8.53 (д.кв, 1H, ³J = 4.9 Гц, ⁴J = 0.9 Гц, 6-CH_{Py}–N).

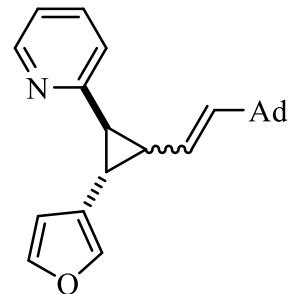
Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.1 (CH), 26.6 (3CH_{Ad}), 28.0 (CH), 34.7



(CH), 34.9 (C_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.3 (3CH_{2Ad}), 120.8 (CH), 122.3 (CH), 123.0 (CH), 123.9 (CH), 127.0 (CH), 128.2, 135.8 (CH), 144.0 (CH), 146.5 (C_{тиоф.}), 148.8 (CH_{Py}), 157.9 (C_{Py}).

Диастереомер 2 (1S*,2R*,3S*) (6). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.38–1.75 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.43–2.52 (м, 2H, 2CH_{ЦП}), 3.05 (д.д.д, 1H, ³J = 8.9 Гц, ³J = 5.3 Гц, ⁴J = 0.9 Гц, CH_{ЦП}), 5.02 (д.д, 1H, ³J = 15.7 Гц, ³J = 8.6 Гц), 5.45–5.56 (м, 1H), 6.87–6.89 (м, 1H), 6.90–6.93 (м, 1H), 7.04–7.09 (м, 1H), 7.11–7.13 (м, 1H), 7.21–7.25 (м, 1H), 7.53–7.56 (м, 1H), 8.48 (д.кв, 1H, ³J = 4.8 Гц, ⁴J = 0.9 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 26.1 (CH), 26.6 (3CH_{Ad}), 28.7 (CH), 34.3 (CH), 35.0 (C_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.3 (3CH_{2Ad}), 120.9 (CH), 122.0 (CH), 123.5 (CH), 125.6 (CH), 126.6 (CH), 128.2, 136.0 (CH), 142.4 (C_{тиоф.}), 144.2 (CH), 149.5 (CH_{Py}), 160.2 (C_{Py}).

2-(2-((E)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-(фуран-3-ил)циклогексил)пиридин (31g). Получен по методу А. Диастереомеры в соотношении (10:6). Выход 36%, желтая маслянистая жидкость. Найдено, %: C 83.31; H 7.85; N 4.07. C₂₄H₂₇NO. Вычислено, %: C 83.44; H 7.88; N 4.05.

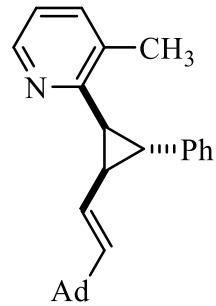


Диастереомер 1 (1S*,2S*,3S*) (10). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.48–1.71 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.31–2.37 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.79 (д.д, 1H, ³J = 9.2 Гц, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 2.99 (кв, 1H, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 5.14–5.22 (м, 1H), 5.49 (д, 1H, ³J = 8.7 Гц), 6.09–6.10 (м, 1H), 6.28–6.29 (м, 1H), 7.06–7.09 (м, 1H), 7.21–7.23 (м, 1H), 7.26 (кв, 1H, ³J = 0.9 Гц), 7.53–7.57 (м, 1H), 8.52 (д.кв, 1H, ³J = 9.2 Гц, ⁴J = 5.7 Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 23.9 (CH), 28.6 (3CH_{Ad}), 33.0 (CH), 33.6 (CH), 34.9 (C_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.3 (3CH_{2Ad}), 104.4 (CH), 110.5 (CH_{фур.}), 120.9 (CH), 122.4 (CH), 124.0 (CH), 135.8 (CH), 140.6 (CH_{фур.}), 144.0 (CH_{фур.}), 148.7 (CH_{Py}), 155.1 (C_{фур.}), 157.8 (C_{Py})

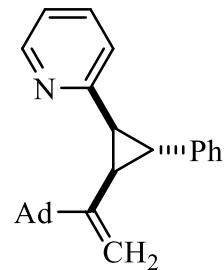
Диастереомер 2 (1S*,2R*,3S*) (6). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.48–1.71 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.89–1.92 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.41–2.47 (м, 1H, CH_{ЦП}), 2.52 (т, 1H, ³J = 5.2 Гц, CH_{ЦП}), 2.87 (д.д, 1H, ³J = 8.7 Гц, ³J = 5.7 Гц, CH_{ЦП}), 5.08 (д.д, 1H, ³J = 15.8 Гц, ³J = 8.9 Гц), 5.44 (с, 1H), 6.09–6.10 (м, 1H), 6.28–6.29 (м, 1H), 7.06–

7.09 (м, 1H), 7.21–7.23 (м, 1H), 7.31 (кв, 1H, $^3J = 0.9$ Гц), 7.53–7.57 (м, 1H), 8.47 (д.кв, 1H, $^3J = 9.2$ Гц, $^4J = 5.7$ Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ, м.д.:** 26.8 (CH), 28.5 (3CH_{Ad}), 32.1 (CH), 32.9 (CH), 34.9 (C_{Ad}), 37.0 (3CH_{2Ad}), 42.4 (3CH_{2Ad}), 106.5 (CH), 110.3 (CH_{фур.}), 120.8 (CH), 122.0 (CH), 124.0 (CH), 136.0 (CH), 141.0 (CH_{фур.}), 143.9 (CH_{фур.}), 149.4 (CH_{Py}), 153.2 (C_{фур.}), 160.0 (C_{Py}).

2-((1R*,2R*,3R*)-2-((E)-2-(Адамантан-1-ил)винил)-3-фенилциклоопропил)-3-метилпиридин (31h). Получен по методу А. Выход 34%. Желтое масло. **Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %):** 369 [M]⁺ (36), 292 (15), 234 (100), 220 (35), 208 (29), 194 (15), 135 (12), 107 (26), 91 (45). **Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.55–1.73 (м, 12H, 6CH_{2Ad}), 1.87–1.90 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.27 (т.д, 1H, $^3J = 9.2$ Гц, $^3J = 5.3$ Гц, CH_{ЦП}), 2.34 (с, 3H, CH₃), 2.69 (д.д, 1H, $^3J = 9.2$ Гц, $^3J = 5.7$ Гц, CH_{ЦП}), 3.14 (т, 1H, $^3J = 5.6$ Гц, CH_{ЦП}), 4.82 (д.д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц, $^3J = 8.9$ Гц), 5.40 (д, 1H, $^3J = 15.6$ Гц), 7.00–7.04 (м, 1H), 7.14–7.19 (м, 1H), 7.27–7.29 (м, 4H), 7.38–7.42 (м, 1H), 8.39 (д.д, 1H, $^3J = 4.8$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, 6-CH_{Py}—N). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ, м.д.:** 18.9 (CH₃), 28.5 (3CH_{Ad}), 29.2 (CH), 33.3 (CH), 34.3 (CH₃), 34.8 (C_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 42.4 (3CH_{2Ad}), 121.9 (CH_{Py}), 125.8 (CH_{Py}), 126.4 (2CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 128.0 (2CH_{Ar}), 129.3 (CH), 133.1 (C_{Py}—CH₃), 137.0 (CH), 142.2 (C_{Ar}), 146.1 (CH_{Py}), 156.5 (C_{Py}). Найдено, %: C 87.68; H 8.35; N 3.97. C₂₇H₃₁N. Вычислено, %: C 87.75; H 8.46; N 3.79.

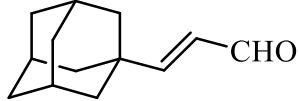


2-((1S*,2R*,3R*)-2-(1-(Адамантан-1-ил)винил)-3-фенилциклоопропил)пиридин (31i). К раствору бромида 1-(2-(адамантан-1-ил)аллил)-2-((E)-стирил)пиридиния (21) (0.15 г, 1 экв.) в атмосфере аргона в среде диметилформамида добавляли при перемешивании карбонат калия (2.2 экв.) и кипятили в течение 8 ч. Контроль реакции проводили по ТСХ (ПЭ:ацетон 10:1). Реакционную массу упаривали на роторном испарителе. Далее очищали при помощи колоночной хроматографии (элюент: ПЭ:ацетон (10:1)). Выход 32%, желтая маслянистая жидкость. **ИК спектр, см⁻¹:** 3086, 3059, 3028 (C—H_{Ar}), 2897, 2847 (C—H_{алиф.}), 1632, 1589 (C=N), 1506, 1497, 1474, 1450, 1342, 1265,



1072, 895, 744, 698. **Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.:** 1.45–1.76 (м, 12H, 6CH_{Ad}), 1.87–1.90 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.41 (д.д, 1H, $^3J = 9.6$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $\text{CH}_{\text{ЦП}}$), 2.88 (д.д, 1H, $^3J = 9.8$ Гц, $^3J = 5.7$ Гц, $\text{CH}_{\text{ЦП}}$), 3.05 (т, 1H, $^3J = 6.3$ Гц, $\text{CH}_{\text{ЦП}}$), 4.91 (с, 2H, $\text{CH}_2=$), 6.99–7.06 (м, 2H), 7.15–7.21 (м, 1H), 7.25–7.32 (м, 4H), 7.51 (т.д, 1H, $^3J = 7.7$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц), 8.47 (д, 1H, $^3J = 4.1$ Гц, 6- $\text{CH}_{\text{Py}}-\text{N}$). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.:** 27.7 (CH), 28.7 (3CH_{Ad}), 34.9 (C_{Ad}), 36.7 (CH), 36.9 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 37.9 (CH), 41.5 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 109.6 (CH_2), 120.8 (CH), 122.4 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (2CH_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 135.3 (CH), 141.9 (C_{Ar}), 148.6 (CH), 151.5 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 158.3 (C_{Py}). Найдено, %: C 87.89; H 8.10; N 4.01. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}$. Вычислено, %: C 87.84; H 8.22; N 3.94.

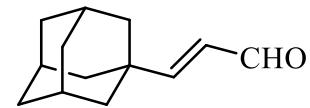
(E)-3-(Адамантан-1-ил)пропаналь (33). Смесь бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-пиридин-1-ия (18а) (0.30 г, 0.90 ммоль), иода натрия (0.16 г, 1.17 ммоль), пероксадисульфата калия (0.82 г, 3.05 ммоль) и поташа (0.37 г, 2.69 ммоль) в системе ацетонитрил/вода (9 мл/0.5 мл) выдерживали при 80°C и интенсивном перемешивании в течение 30 ч. По окончании реакции разбавляли хлористым метиленом, отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир:ацетон; 10:1). Выход 0.05 г (29%), бесцветная маслянистая жидкость. **Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %):** 190 [$M]^+$ (100), 175 (15), 162 (8), 147 (14), 133 (28), 105 (34), 91 (80), 79 (70). **Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.:** 1.59–1.78 (м, 12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 2.02–2.08 (м, 3H, CH_{Ad}), 5.98 (д.д, 1H, $^3J = 15.8$, 7.8 Гц, $=\text{CH}-$), 6.57 (д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц, $-\text{CH}=$), 9.42 (д, 1H, $^3J = 7.8$ Гц, CHO). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.:** 28.5 (3CH_{Ad}), 35.0 (C_{Ad}), 37.0 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 42.1 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 124.7 (CH), 168.5 (CH), 195.1 (C=O). Найдено, %: C 82.16; H 9.53. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено, %: C 82.06; H 9.54.



Смесь (E)-3-(адамантан-1-ил)пропаналя (33) и 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-1Н-пиррол-2-карбальдегида (34) (5:3). Смесь бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-пиридин-1-ия (18а) (0.30 г, 0.90 ммоль), иода (0.15 г, 0.57 ммоль), карбоната калия (0.50 г, 3.59 ммоль) и метилметакрилата (0.09 г,

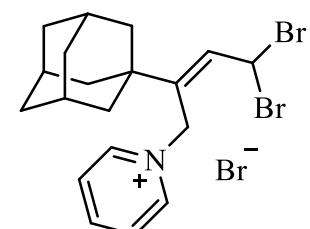
0.90 ммоль) в системе дихлорэтан/вода (2 мл/2 мл) выдерживали при 80°C и интенсивном перемешивании в течение 17 ч. По окончании реакции разбавляли хлористым метиленом, отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир:ацетон; 100:1). Выход смеси 0.08 г, бесцветная маслянистая жидкость.

(E)-3-(Адамантан-1-ил)пропаналь (33). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 190 [$M]^+$ (100), 175 (15), 162 (8), 147 (14), 133 (28), 105 (34), 91 (80), 79 (70).



1-((E)-3-(Адамантан-1-ил)аллил)-1Н-пиррол-2-карбальдегид (34). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 269 [$M]^+$ (20), 252 (75), 208 (10), 135 (100), 117 (94), 107 (28), 91 (76), 79 (82). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.59–1.78 (м, 12H, CH_{Ad}), 1.94–1.98 (м, 3H, CH_{Ad}), 4.90 (д, 2H, $^3J = 5.1$ Гц, CH_2), 5.44 (д, 1H, $^3J = 5.1$ Гц, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.46–5.47 (м, 1H, Ad– $\text{CH}=\text{}$), 6.22 (д.д, 1H, $^3J = 4.0$ Гц, $^4J = 2.5$ Гц, $\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 6.93 (д.д, 1H, $^3J = 4.0$ Гц, $^4J = 2.5$ Гц, $\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 6.96–6.98 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 9.54 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.1 (3 CH_{Ad}), 35.0 (C_{Ad}), 36.7 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 41.1 (3 $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 51.0 (CH_2), 109.8 ($\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 120.5 ($\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 128.3 (CH), 130.7 ($\text{CH}_{\text{пиррол}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{пиррол}}$), 146.2 (CH), 179.5 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 80.21; H 8.55; N 5.07. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80.26; H 8.61; N 5.20.

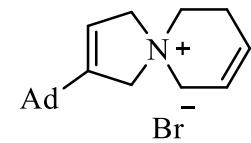
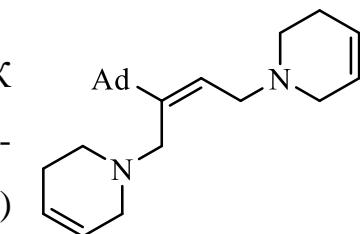
Бромид 1-((Z)-2-(адамантан-1-ил)-4,4-дибромбут-2-ен-1-ил)пиридин-1-ия (9а). К суспензии соли **2а** (1.00 г, 1.98 ммоль) в дихлорэтане (15 мл) при 10–15°C по каплям добавляли дымящую азотную кислоту (1.9 экв, 0.15 мл, 3.76 ммоль). Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании реакции смесь выливали на лед, органический слой промывали водой до слабокислой среды по универсальной индикаторной бумаге, сушили Na_2SO_4 , упаривали досуха. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход 0.20 г (40%), белые кристаллы, т.



пл. 174–175°C (MeOH). Спектральные характеристики соответствуют ранее полученной соли [с. 170].

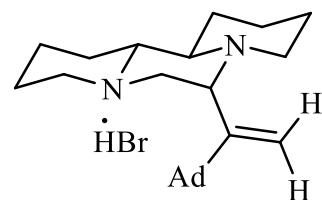
1,1'-((Z)-2-(Адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)бис(1,2,3,6-тетрагидропиридин) (35). К охлажденному до 0°C раствору дибромида [(2Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил]дипиридиния (2a) (0.50 г, 0.99 ммоль) в метаноле (10 мл) порционно при интенсивном перемешивании добавляли борогидрид натрия (0.11 г, 2.96 ммоль) в течение 30 мин. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. По окончании реакции добавляли воду (30 мл) и экстрагировали хлористым метиленом. Объединенные органические вытяжки промывали водой и сушили над сульфатом натрия, упаривали досуха. Выход 0.29 г (84%). Желтая маслянистая жидкость. ИК спектр, см⁻¹: 2901, 2847, 2789, 2747, 2712, 2677 (C–H_{алиф}), 1447 (C–H), 1358, 1342, 1288, 799, 652. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.56–1.69 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.87–1.93 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.00–2.02 (м, 2H, CH₂), 2.09–2.14 (м, 2H, CH₂), 2.39 (т, 2H, ³J = 5.6 Гц, CH₂), 2.48 (т, 2H, ³J = 5.6 Гц, CH₂), 2.82 (т, 2H, ⁴J = 3.0 Гц, CH₂), 2.89 (т, 2H, ⁴J = 3.0 Гц, CH₂), 2.95 (с, 2H, –CH₂–C=), 3.16 (д, 2H, ³J = 6.3 Гц, =CH–CH₂–), 5.52 (т, 1H, ³J = 6.3 Гц, , =CH–CH₂–) 5.54–5.70 (м, 4H, 4 =CH–CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.3 (CH₂), 26.4 (CH₂), 28.9 (3CH_{Ad}), 36.9 (3CH_{2Ad}), 38.0 (C_{Ad}), 41.5 (3CH_{2Ad}), 48.8 (CH₂), 49.9 (CH₂), 52.7 (CH₂), 52.8 (CH₂), 54.6 (CH₂), 56.6 (CH₂), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 146.3 (C). Найдено, %: C 81.70; H 10.25; N 7.83. C₂₄H₃₆N₂. Вычислено, %: C 81.76; H 10.29; N 7.95.

Бромид 2-(адамантан-1-ил)-5-азаспиро[4.5]дека-2,7-диен-5-ия (36). К охлажденному до 0°C раствору бромида ((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)пиридиния (11a) (1.00 г, 2.34 ммоль) в метаноле (20 мл) порционно при интенсивном перемешивании добавляли борогидрид натрия (0.44 г, 11.7 ммоль) в течение 30 мин. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. По окончании реакции добавляли воду (60 мл) и экстрагировали



хлористым метиленом. Объединенные органические вытяжки промывали водой и сушили над сульфатом натрия, упаривали досуха. Остаток кипятили в ацетоне, отфильтровывали, сушили. Выход 0.40 г (49%), белый порошок, т. пл. 275–280°C. **ИК спектр, см⁻¹**: 2924, 2851 (C–H_{алиф}), 1628 (C=C), 1450 (C–H), 1057, 799, 671. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃)**, δ, м.д.: 1.56–1.74 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.95–2.05 (м, 3H, CH_{Ad}), 2.55–2.65 (м, 2H, CH₂), 4.09–4.21 (м, 2H, CH₂), 4.38–4.62 (м, 6H, 3CH₂), 5.41–5.45 (м, 1H, =CH–CH₂), 5.71–5.73 (м, 1H, =CH–CH₂), 5.98–6.00 (м, 1H, =CH–CH₂). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃)**, δ, м.д.: 22.9 (CH₂), 28.0 (3CH_{Ad}), 34.7 (C_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 40.8 (3CH_{2Ad}), 57.2 (CH₂), 59.9 (CH₂), 67.2 (CH₂), 69.0 (CH₂), 113.8 (CH), 119.8 (CH), 125.2 (CH), 148.6 (C). Найдено, %: C 65.12; H 8.20; N 4.15. C₁₉H₂₈BrN. Вычислено, %: C 65.14; H 8.06; N 4.00.

Гидробромид 6-(1-(адамантан-1-ил)винил)додекагидродипиридо[1,2-*a*:2',1'-*c*]пиразина (37). Раствор 0.50 г (0.99 ммоль) соли **10** в EtOH (30 мл) переносили в стальной автоклав объемом

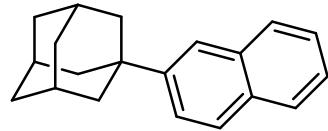


100 мл в атмосфере аргона и добавляли 5.00 г скелетного никеля. После трех циклов заполнения автоклава водородом до 10 бар был вытеснен оставшийся аргон. Затем, в реактор осуществляли подачу водорода до давления в 30 бар. Реакционную массу перемешивали магнитной мешалкой в течение 48 ч при комнатной температуре. После проводили сброс давления и разгерметизацию реактора. Реакционную смесь декантировали, никель промывали несколько раз этанолом, упаривали под вакуумом досуха. Продукт выделяли переосаждением МТБЭ из ацетонитрила. Выход 0.30 г (70%), бежевый порошок, т. пл. 265–275°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹**: 3397 (N⁺H), 2905, 2849, 2710, 2677, 2635, 2571, 2519 (C–H_{алиф}), 1630 (C=C), 1449 (C–H), 1344, 750, 733. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃)**, δ, м.д.: 1.17–1.33 (м, 2H, CH₂), 1.59–1.79 (м, 26H, 13CH₂), 1.91–2.04 (м, 4H), 2.87–2.89 (м, 1H), 3.07–3.18 (м, 3H), 5.08 (с, 1H, =CH₂), 5.34 (с, 1H, =CH₂), 10.13 (ущ. с, 1H, HBr). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃)**, δ, м.д.: 17.2 (CH₂), 17.5 (CH₂), 21.5 (CH₂), 23.8 (CH₂), 25.3 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.7 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 36.9 (C_{Ad}), 38.9 (3CH_{2Ad}), 49.7 (CH₂), 51.6 (CH₂), 51.8

(CH₂), 59.2 (CH), 59.6 (CH), 61.8 (CH), 111.4 (CH₂), 154.0 (C). Найдено, %: C 66.18; H 9.06; N 6.39. C₂₄H₃₉BrN₂. Вычислено, %: C 66.19; H 9.03; N 6.43.

2-(Адамантан-1-ил)нафталин (40).

Метод А. К раствору бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (28a)

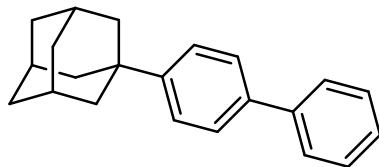


(0.10 г, 0.29 ммоль) и антрапилюловой кислоты (0.08 г, 0.59 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) при нагревании добавляли по каплям свежеприготовленный бутилнитрит (0.09 г, 0.92 ммоль). Смесь нагревали при кипении в течение 7 ч в атмосфере аргона, окончание реакции определяли с помощью ТСХ (CHCl₃). Растворитель упаривали досуха. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – четыреххлористый углерод). Выход 0.04 г (53%), белые кристаллы, т. пл. 133–135°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3055, 3026 (C–H_{Ar}), 2901, 2845 (C–H_{алиф}), 1634, 1597, 1448, 1128, 1103, 1034, 978, 945, 889, 854, 825, 804, 741. **Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.78–1.82 (м, 6H, CH_{2Ad}), 2.02–2.03 (м, 6H, CH_{2Ad}), 2.15 (с, 3H, CH_{Ad}), 7.39–7.46 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.58 (д.д., 1H, ³J = 8.7 Гц, ⁴J = 2.1 Гц, CH_{Ar}), 7.72 (д, 1H, ⁴J = 1.8 Гц, CH_{Ar}), 7.79–7.82 (м, 3H_{Ar}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 29.1 (3CH_{Ad}), 36.4 (C_{Ad}), 37.0 (3CH_{2Ad}), 43.2 (3CH_{2Ad}), 122.9 (CH), 124.2 (CH), 125.2 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 131.9 (C), 133.6 (C), 148.8 (C). Найдено, %: C 91.39; H 8.61. C₂₀H₂₂. Вычислено, %: C 91.55; H 8.45.

Метод Б. К раствору бромида ((E)-3-((адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)трифенилфосфония (29) (0.10 г, 0.19 ммоль) и антрапилюловой кислоты (0.05 г, 0.38 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) при нагревании добавляли по каплям свежеприготовленный бутилнитрит (0.06 г, 0.60 ммоль). Смесь нагревали при кипении в течение 20 мин. в инертной атмосфере, окончание реакции определяли с помощью ТСХ (CHCl₃). Растворитель упаривали досуха. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – четыреххлористый углерод). Выход **40** 0.03 г (61%).

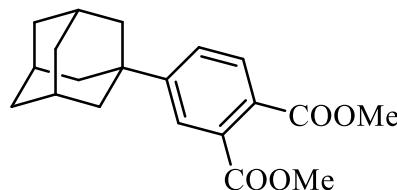
1-([1,1'-Бифенил]-4-ил)адамантан (42).

Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.15 г, 0.43 ммоль) и фенилацетилена (**41**) (0.05 г, 0.52 ммоль) в дихлорэтане (2 мл) выдерживали в автоклаве при 160°C в течение 14 ч. По окончании реакции растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Выход 0.11 г (90%), белые кристаллы, т. пл. 115–117°C. Спектральные характеристики соответствуют литературным [208].



Диметил-4-(адамантан-1-ил)фталат (46).

Метод А. К раствору бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.20 г, 0.59 ммоль) в дихлорэтане (10 мл) при комнатной температуре добавляли диметилацетилендикарбоксилат (**88**) (0.08 г, 0.88 ммоль). Смесь нагревали при кипении в течение 14 ч в инертной атмосфере, окончание реакции определяли с помощью ТСХ (CHCl_3). Растворитель упаривали досуха. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Выход 0.17 г (85%), белые кристаллы, т. пл. 48–50°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 2995 (C–H_{Ar}), 2901, 2849 (C–H_{алиф}), 1722 (C=O) 1605, 1570, 1448, 1277, 1209, 1126, 1070, 983, 962, 887, 846, 818, 775, 768, 746, 708. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.60–1.74 (м, 6H, CH_{2Ad}), 1.80–1.88 (м, 6H, CH_{2Ad}), 2.04 (с, 3H, CH_{Ad}), 3.82 (с, 3H, CH₃), 3.84 (с, 3H, CH₃), 7.44 (д.д., 1H, ³J = 8.1 Гц, ⁴J = 1.9 Гц, CH_{Ar}), 7.58 (д, 1H, ⁴J = 1.9 Гц, CH_{Ar}), 7.64 (д, 1H, ³J = 8.1 Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 28.7 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 36.6 (CAd), 42.7 (3CH_{2Ad}), 52.4 (CH₃), 52.6 (CH₃), 125.4 (CH), 127.5 (CH), 129.0 (CH), 131.1 (C), 132.3 (C), 155.2 (C), 167.8 (C=O), 168.9 (C=O). Найдено, %: C 73.06; H 7.50. C₂₀H₂₂. Вычислено, %: C 73.15; H 7.37.

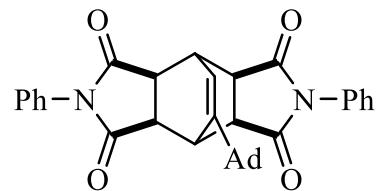


Метод Б. Суспензию дибромида ((2*Z*)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)дипиридиния (**2a**) (0.50 г, 0.99 ммоль) и триэтиламина (0.09 г, 1.19 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) нагревали при кипении в течение 8 ч. Растворитель упаривали досуха. Диметилацетилендикарбоксилат (**45**) (0.21 г,

1.48 ммоль) и дихлорэтан (15 мл) добавляли к остатку. Смесь нагревали при кипении в течение 14 ч в инертной атмосфере, окончание реакции определяли с помощью ТСХ (CHCl_3). Растворитель упаривали досуха. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Выход **46** 0.17 г (53%).

Метод В. Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.15 г, 0.43 ммоль) и малеинового ангидрида (**47**) (0.05 г, 0.52 ммоль) в дихлорэтане (2 мл) выдерживали в автоклаве при 160°C в течение 16 ч. Растворитель упаривали досуха, к остатку добавляли воду (2 мл), нагревали при кипении в течение 12 ч. Воду упаривали досуха, к остатку добавляли диазометан (5 мл), смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Выход **46** 0.11 г (79%).

экзо,экзо-9-(Адамантан-1-ил)-2,6-дифенил-3a,4,4a,7a,8,8a-гексагидро-4,8-этенопирроло[3,4-f]изоиндол-1,3,5,7(2H,6H)-тетраон (50).

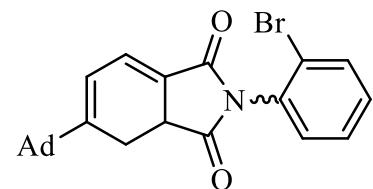


Метод А. Смесь бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.10 г, 0.29 ммоль) и *N*-фенилмалеимида (**48**) (0.08 г, 0.43 ммоль) нагревали при 135°C в течение 25 мин. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – $\text{CCl}_4:\text{CCl}_3$; 10:1). Выход 0.06 г (75%), белый порошок, т. пл. >350°C ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$; 1:10). **ИК спектр, см⁻¹:** 3070, 3063 (C–H_{Ar}), 2905, 2849 (C–H_{алиф}), 1705 (C=O), 1597, 1568 (C=C), 1497, 1377, 1186 (C–N), 783, 744, 690. **Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 1.37–1.56 (м, 12H, CH₂Ad), 1.80 (с, 3H, CH_{Ad}), 3.28–3.34 (м, 4H, 3a-CH, 4a-CH, 7a-CH, 8a-CH), 3.53 (д, 1H, ³J = 6.4 Гц, 4-CH), 3.67 (с, 1H, 8-CH), 5.91 (д.д, 1H, ³J = 6.4 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, = 10-CH), 7.11 (д, 4H, ³J = 7.3 Гц, CH_{Ph}) 7.37 (т, 2H, ³J = 7.3 Гц, CH_{Ph}), 7.46 (т, 4H, ³J = 7.3 Гц, CH_{Ph}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 28.1 (3CH_{Ad}), 34.1 (CH), 34.2 (CH), 35.2 (C_{Ad}), 36.5 (3CH₂Ad), 41.0 (3CH₂Ad), 43.4 (2CH), 44.1 (2CH), 120.9 (–CH=), 127.3 (4CH_{Ph}), 129.0 (2CH_{Ph}), 129.5 (4CH_{Ph}), 132.7 (2C_{Ph}), 152.7 (–C=), 176.8 (2C=O),

177.4 (2C=O). Найдено, %: C 76.54; H 6.17; N 5.32. $C_{34}H_{32}N_2O_4$. Вычислено, %: C 76.67; H 6.06; N 5.26.

Метод Б. Смесь бромида ((*E*)-3-((адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)трифенилfosфония (**29**) (0.24 г, 0.45 ммоль) и *N*-фенилмалеимида (**48**) (0.12 г, 0.68 ммоль) выдерживали при 135°C в течение 1 ч. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – $CCl_4:CCl_3$; 10:1). Выход **50** 0.1 г (80%).

Смесь диастереомеров 5-(адамантан-1-ил)-2-(2-бромфенил)-3*a*,4-дигидро-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-диона (51**) (1:1).** Смесь бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.10 г, 0.29



ммоль) и *N*-(2-бромфенил)малеимида (**49**) (0.11 г, 0.43 ммоль) нагревали при 135°C в течение 2 ч. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – $CCl_4:CCl_3$; 10:1). Выход 0.07 г, белый порошок. Найдено, %: C 65.71; H 5.51; N 3.23. $C_{24}H_{24}BrNO_2$. Вычислено, %: C 65.76; H 5.51; N 3.20.

Изомер 1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.61–1.72 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.97–2.05 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.11 (т.д.д, 1H, $^2J = 16.5$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, $^4J = 2.8$ Гц, CH_2), 2.93 (д.д, 1H, $^2J = 16.5$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, CH_2), 3.48 (д.д.д, 1H, $^2J = 18.1$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц, $^4J = 2.3$ Гц, $CH-CO$), 5.99–6.00 (м, 1H, =CH-), 6.99–7.01 (м, 1H, –CH=), 7.18–7.26 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (т, 1H, $^3J = 7.8$ Гц, CH_{Ar}), 7.65 (д, 1H, $^3J = 7.8$ Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.:** 23.5 (CH_2), 28.4 (3 CH_{Ad}), 36.8 (3 CH_{2Ad}), 38.7 (C_{Ad}), 40.5 (3 CH_{2Ad}), 117.2 (CH), 122.4 (C), 123.4 (C), 128.5 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 130.9 (CH), 131.9 (C), 133.6 (2CH), 158.2 (C), 166.1 (C), 174.8 (C).

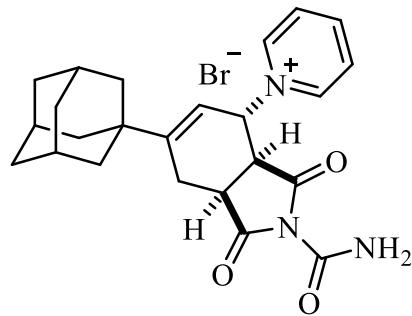
Изомер 2. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.61–1.72 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.97–2.05 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.11 (т.д.д, 1H, $^2J = 16.5$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, $^4J = 2.8$ Гц, CH_2), 2.93 (д.д, 1H, $^2J = 16.5$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, CH_2), 3.39 (д.д.д, 1H, $^2J = 18.1$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц, $^4J = 2.3$ Гц, $CH-CO$), 5.99–6.00 (м, 1H, =CH-), 6.99–7.01 (м, 1H, –CH=), 7.18–7.26 (м, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (т, 1H, $^3J = 7.8$ Гц, CH_{Ar}), 7.65 (д, 1H, $^3J = 7.8$ Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.:** 23.9 (CH_2), 28.4 (3 CH_{Ad}), 36.8

($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 39.4 (C_{Ad}), 40.5 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 117.3 (CH), 123.1 (C), 123.3 (C), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 131.0 (CH), 132.1 (C), 133.6 (2CH), 158.3 (C), 166.3 (C), 174.7 (C).

Бромид 1-((3aS^{*},4S^{*},7aS^{*})-6-(адамантан-1-ил)-2-карбамоил-1,3-диоксо-2,3,3a,4,7,7a-гексагидро-1*H*-изоиндол-4-ил)-1-пиридиния (55).

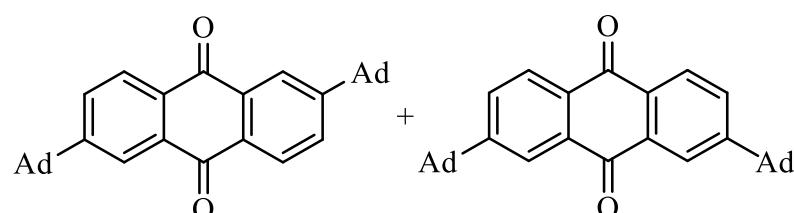
Суспензию бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (28a) (0.15 г, 0.43 ммоль) и *N*-карбамоилмалеимида (54) (0.09 г,

0.65 ммоль) в дихлорэтане (7 мл) нагревали при кипении и перемешивании в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола.



Выход 0.24 г (>99%), бежевые кристаллы, т. пл. 130–140°C (с разл.) (MeOH). **ИК спектр, см⁻¹:** 3375, 3310 (N–H), 3132, 3093, 3062 (C–H_{Ar}), 2905, 2847 (C–H_{алиф}), 1794, 1755, 1724, 1701 (C=O), 1632, 1585 (C=C), 1485, 1342, 1319, 1204, 1169 (C–N), 779, 683. **Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 1.51–1.70 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.97 (с, 3H, CH_{Ad}), 2.16 (д.д, 1H, ²J = 15.3 Гц, ³J = 7.8 Гц, 7-CH₂), 2.87 (д, 1H, ²J = 15.3 Гц, 7-CH₂), 3.50 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, 7a-CH), 3.88 (д.д, 1H, ³J = 7.8, 6.9 Гц, 3a-CH), 5.87 (д, 1H, ³J = 6.9 Гц, 4-CH), 5.92 (с, 1H, 5-CH), 7.73 (ущ. с, 2H, NH₂), 8.19 (т, 2H, ³J = 7.0 Гц, CH_{Py}), 8.69 (т, 1H, ³J = 7.0 Гц, CH_{Py}), 9.25 (д, ³J = 7.0 Гц, 2H, CH_{Py}). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.:** 23.9 (C_{Ad}), 24.1 (7-CH₂), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.7 (3CH_{2Ad}), 37.2 (7a-CH), 39.6 (3CH_{2Ad}), 45.8 (3a-CH), 66.0 (N-4-CH), 115.5 (=CH–), 128.0 (2CH_{Py}), 146.0 (2CH_{Py}), 147.1 (CH_{Py}), 153.4 (6-C), 172.6 (C=O), 173.9 (C=O), 176.1 (C=O). Найдено, %: C 59.32; H 5.88; N 8.57. C₂₄H₂₈N₃O₃Br. Вычислено, %: C 59.26; H 5.80; N 8.64.

Смесь 2,6-ди(адамантан-1-ил)антрацен-9,10-диона (57a) и 2,7-ди(адамантан-1-ил)атрацен-9,10-диона (57b) (4:1).



Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (28a) (0.15 г, 0.43 ммоль) и *n*-бензохинона

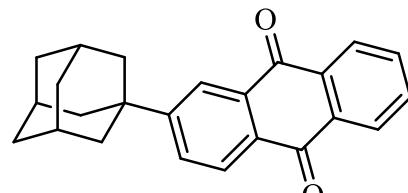
(56) (0.06 г, 0.52 ммоль) в этаноле (7 мл) нагревали при кипении и перемешивании в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали ледяным этанолом, сушили. Выход 0.15 г, бежевые кристаллы. Найдено, %: С 85.75; Н 7.71. $C_{34}H_{36}O_2$. Вычислено, %: С 85.67; Н 7.61.

Изомер 1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.70–1.78 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.92–1.94 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.03–2.09 (м, 6H, CH_{Ad}), 7.71 (д.д, 2H, $^3J = 8.1$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц, CH_{Ar}), 8.16 (д, 2H, $^3J = 8.1$ Гц, $^3J = 5.7$ Гц, CH_{Ar}), 8.23 (д, 2H, $^4J = 1.8$ Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.:** 28.7 (6 CH_{Ad}), 36.7 (6 CH_{2Ad}), 37.1 (2 C_{Ad}), 42.7 (6 CH_{2Ad}), 123.7 (2CH), 127.2 (2CH), 130.7 (2CH), 131.3 (2C), 133.5 (2C), 158.0 (2C), 183.1 (C=O), 183.5 (C=O).

Изомер 2. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.70–1.78 (м, 12H, CH_{2Ad}), 1.92–1.94 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.03–2.09 (м, 6H, CH_{Ad}), 7.71 (д.д, 2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц, CH_{Ar}), 8.17 (д, 2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^3J = 5.7$ Гц, CH_{Ar}), 8.23 (д, 2H, $^4J = 1.8$ Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.:** 28.7 (6 CH_{Ad}), 36.7 (6 CH_{2Ad}), 37.1 (2 C_{Ad}), 42.7 (6 CH_{2Ad}), 123.7 (2CH), 127.3 (2CH), 130.8 (2CH), 131.3 (2C), 133.5 (2C), 158.1 (2C), 183.5 (C=O), 184.0 (C=O).

2-(Адамантан-1-ил)антрацен-9,10-дион (59).

Метод А. Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния



(**28a**) (0.22 г, 0.64 ммоль) и 1,4-нафтохинона (**58**) (0.08 г, 0.51 ммоль) в этаноле (10 мл) нагревали при кипении в инертной атмосфере в течение 8 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили. Выход 0.17 г (>99%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 168–169°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3059 (C–H_{Ar}), 2897, 2847 (C–H_{алиф}), 1739, 1670 (C=O), 1585 (C=C), 1327, 1285, 934, 710. **Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.:** 1.76–2.00 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.15 (с, 3H, CH_{Ad}), 7.75–7.80 (м, 3H, CH_{Ar}), 8.23 (д, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, CH_{Ar}), 8.27–8.31 (м, 3H, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.:** 28.8 (3 CH_{Ad}), 36.6 (3 CH_{2Ad}), 37.3 (C_{Ad}), 42.8 (3 CH_{2Ad}), 123.9 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (C), 133.4 (C), 133.7

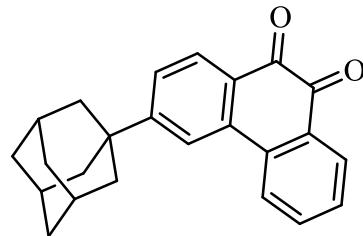
(C), 133.8 (C), 134.0 (CH), 134.0 (CH), 158.4 (C), 183.2 (C=O), 183.7 (C=O). Найдено, %: C 84.21; H 6.54. C₂₄H₂₂O₂. Вычислено, %: C 84.18; H 6.48.

Метод Б. Суспензию дибромида ((2Z)-2-(адамантан-1-ил)бут-2-ен-1,4-диил)дипиридиния (**2a**) (0.50 г, 0.99 ммоль) и триэтиламина (0.09 г, 1.19 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) нагревали при кипении 8 ч. Растворитель упаривали досуха. К остатку добавляли 1,4-нафтохинон (**58**) (0.19 г, 1.16 ммоль) и этанол (20 мл). Смесь нагревали при кипении в течение 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом, сушили. Выход **59** 0.21 г (62%).

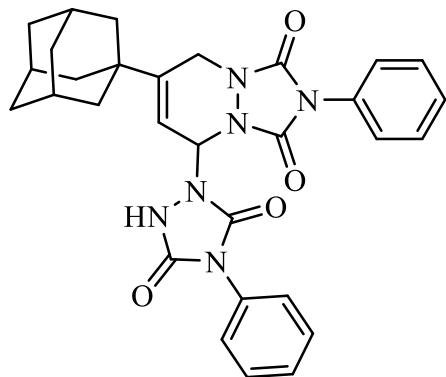
Метод В. К раствору соли сульфония **14** (0.25 г, 0.61 ммоль) и 1,4-нафтохинона (**58**) (0.19 г, 1.22 ммоль) в этаноле (20 мл) добавляли триэтиламин (0.07 г, 0.73 ммоль) при интенсивном перемешивании. Смесь нагревали при кипении 3 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом, сушили. Выход **59** 0.09 г (43%).

3-(Адамантан-1-ил)фенантрен-9,10-дион

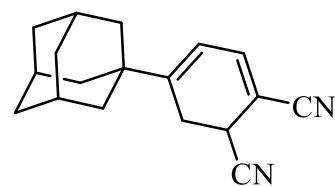
(61). Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.15 г, 0.43 ммоль) и 1,2-нафтохинона (**60**) (0.08 г, 0.52 ммоль) в этаноле (4 мл) выдерживали в автоклаве при 180°C в течение 8 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Выход 0.05 г (33%), оранжевые кристаллы, т. пл. 156–158°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3063 (C–H_{Ar}), 2907, 2845 (C–H_{алиф}), 1676 (C=O), 1589, 1450, 1329, 1285, 1103, 1040, 934, 812, 710. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.75–2.01 (м, 12H, CH_{Ad}), 2.15 (с, 3H, CH_{Ad}), 7.75–7.79 (м, 3H, CH_{Ar}), 8.24 (д, 1H, ³J = 8.0 Гц, CH_{Ar}), 8.23–8.32 (м, 3H, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 28.8 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 37.3 (C_{Ad}), 42.8 (3CH_{2Ad}), 124.0 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (C), 133.4 (C), 133.7 (C), 133.8 (C), 134.0 (CH), 134.1 (CH), 158.4 (C), 183.2 (C), 183.7 (C). Найдено, %: C 84.11; H 6.60. C₂₄H₂₂O₂. Вычислено, %: C 84.18; H 6.48.



7-(Адамантан-1-ил)-5-(3,5-диоксо-4-фенил-1,2,4-триазолидин-1-ил)-2-фенил-5,8-дигидро-1*H*-[1,2,4]триазоло[1,2-*a*]пиридинин-1,3(2*H*)-дион (63). Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (28а) (0.15 г, 0.43 ммоль) и 4-фенил-3*H*-1,2,4-триазол-3,5(4*H*)-диона (62) (0.09 г, 0.52 ммоль) в дихлорэтане (2 мл) нагревали при кипении и интенсивном перемешивании в инертной атмосфере в течение 2 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CHCl₃). Выход 0.13 г (57%), бежевый порошок, т. пл. 181–186°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹:** 3067, 2907 (C–H_{Ar}), 2851 (C–H_{алиф}), 1724, 1701 (C=O), 1501, 1420, 1136, 762, 689. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.56 (с, 12H, CH_{2Ad}), 1.68–1.71 (м, 3H, CH_{Ad}), 3.92 (д, 1H, ²J = 16.0, CH₂), 4.44 (д, 1H, ²J = 16.0, CH₂), 5.54 (д, 1H, ³J = 4.1, CH–N), 6.49 (д, 1H, ³J = 4.1, =CH–), 7.41–7.46 (м, 10H, 2Ph), 9.24 (ущ. с, 1H, NH). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 28.2 (3CH_{Ad}), 36.5 (3CH_{2Ad}), 37.0 (C_{Ad}), 40.4 (3CH_{2Ad}), 62.5 (CH–N), 111.8 (=CH–), 125.7 (2CH_{Ph}), 126.2 (2CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 129.2 (2CH_{Ph}), 129.3 (2CH_{Ph}), 130.8 (C_{Ph}), 130.9 (C_{Ph}), 149.0 (7-C), 151.6 (C=O), 151.9 (C=O), 152.9 (C=O), 153.8 (C=O). HRMS: для [C₃₀H₃₀N₆O₄+Na]⁺ 561.2196, найдено 561.2221.



5-(Адамантан-1-ил)циклогекса-2,4-диен-1,2-дикарбонитрил (65). Раствор бромида 1-((*E*)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (28а) (0.15 г, 0.43 ммоль) и фумаронитрила (64) (0.03 г, 0.52 ммоль) в дихлорэтане (2 мл) выдерживали в автоклаве при 130°C в течение 12 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CHCl₃). Выход 0.075 г (68%), бежевые кристаллы, т. пл. 163–164°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3065, 2965 (C–H_{Ar}), 2897, 2853 (C–H_{алиф}), 2205 (CN), 1630 (C=C), 1564, 1452, 1084, 968, 852, 837, 808, 750. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.64–1.78 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.06 (с, 3H, CH_{Ad}), 2.48 (д.д.д, 1H,

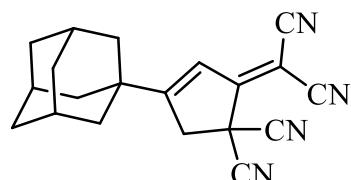
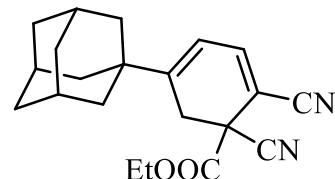


$^2J = 17.0$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, 6-CH₂), 2.71 (д.д, 1H, $^2J = 17.0$ Гц, $^3J = 6.0$ Гц, 6-CH₂), 3.54 (д.д.д, 1H, $^3J = 7.6$, 6.0 Гц, $^4J = 0.7$ Гц, 1-CH), 5.95 (д.д, 1H, $^3J = 5.9$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, =CH–), 6.92 (д.д, 1H, $^3J = 5.9$ Гц, $^4J = 0.7$ Гц, =CH–). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3)**, δ , м.д.: 26.5 (6-CH₂), 26.8 (1-CH), 28.1 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH_{Ad}), 38.2 (C_{Ad}), 39.8 (3CH_{2Ad}), 100.0 (2-C), 114.1 (CN), 115.8 (CN), 119.2 (4-CH), 142.5 (3-CH), 155.7 (5-C). Найдено, %: C 81.67; H 7.70 N 10.66. C₁₈H₂₀N₂. Вычислено, %: C 81.78; H 7.63; N 10.60.

Этил-5-(адамантан-1-ил)-1,2-дицианоциклогекса-2,4-диен-1-карбоксилат (67).

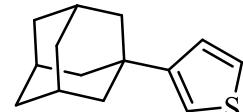
Раствор бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.13 г, 0.38 ммоль) и диэтил-2,3-дицианофумарата (**66**) (0.15 г, 0.75 ммоль) в дихлорэтане (7 мл) выдерживали в автоклаве при 120°C в течение 9 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент-петролейный эфир:ацетон, 10:1). Выход 0.08 г (64%), белые кристаллы, т. пл. 163–164°C. **ИК спектр, см⁻¹**: 3054, 3023 (C–H_{Ar}), 2927, 2904, 2881 (C–H_{алиф}), 2210 (CN), 1739 (C=O), 1635, 1562 (C=C), 1448, 1128, 1242 (C–O), 1095, 1076, 1053, 844, 810. **Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3)**, δ , м.д.: 1.38 (т, 3H, $^3J = 7.1$, CH₃), 1.64–1.78 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.06 (с, 3H, CH_{Ad}), 2.85 (д, 1H, $^2J = 17.2$ Гц, 6-CH₂), 3.06 (д, 1H, $^2J = 17.2$ Гц, 6-CH₂), 4.37 (кв, 2H, $^3J = 7.1$ Гц, CH₂–O), 5.94 (д, 1H, $^3J = 6.2$ Гц, =CH–), 6.96 (д, 1H, $^3J = 6.2$ Гц, =CH–). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3)**, δ , м.д.: 14.0 (CH₃), 28.1 (3CH_{Ad}), 31.9 (6-CH₂), 36.6 (3CH_{2Ad}), 38.3 (C_{Ad}), 39.7 (3CH_{2Ad}), 44.6 (1-C), 64.5 (CH₂–O), 101.5 (2-C), 115.2 (=CH–), 115.9 (CN), 116.2 (CN), 142.7 (=CH–), 155.2 (5-C), 165.6 (C=O). Найдено, %: C 75.04; H 7.21; N 8.29. C₂₁H₂₄N₂O₂. Вычислено, %: C 74.97; H 7.19; N 8.33.

4-(Адамантан-1-ил)-2-(дицианометилен)цикlopент-3-ен-1,1-дикарбонитрил (69**).** Тетрацианоэтилен (**68**) (0.03 г, 0.23 ммоль) добавляли к суспензии бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.04 г, 0.12 ммоль) в



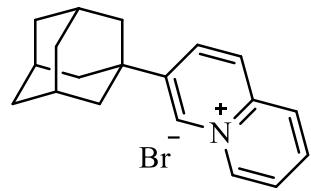
толуоле (3 мл), полученную смесь нагревали при кипении в инертной атмосфере в течение 2 ч. Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент-петролейный эфир:ацетон, 10:1). Выход 0.02 г (56%), белые кристаллы, т. пл. 220–228°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹**: 3076 (C–H_{Ar}), 2904, 2848 (C–H_{алиф}), 2225 (CN), 1589, 1568 (C=C), 1454, 1311, 1163, 1012, 871. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.64–1.83 (м, 12H, CH_{2Ad}), 2.13 (с, 3H, CH_{Ad}), 3.70 (д, 2H, ⁴J = 1.8 Гц, 5-CH₂), 6.55 (т, 1H, ⁴J = 1.8 Гц, =CH–). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 27.7 (3CH_{Ad}), 35.3 (C_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 38.6 (1-C), 40.7 (3CH_{2Ad}), 46.7 (5-CH₂), 79.2 (=C(CN)₂), 109.8 (CN), 110.8 (2CN), 110.9 (CN), 123.2 (=CH–), 169.2 (4-C), 182.1 (2-C). Найдено, %: C 76.35; H 5.70; N 17.96. C₂₀H₁₈N₄. Вычислено, %: C 76.41; H 5.77; N 17.82.

Общая методика синтеза 3-(адамантан-1-ил)тиофена (72). Раствор бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)бута-1,3-диен-1-ил)пиридиния (**28a**) (0.15 г, 0.43 ммоль) и сульфиниламина или диимида серы (1.2 экв., 0.52 ммоль) в дихлорэтане (3 мл) выдерживали в автоклаве при 160°C в течение 16–38 ч. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ (элюент – CHCl₃). Растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент-петролейный эфир:ацетон, 4:1). Выход 0.07 г (74%) для сульфиниламилина (**70a**), белые кристаллы, т. пл. 163–164°C (лит. 163–164°C [210]), 0.05 г (53%) для ((2-этилфенил)имино)-λ⁴-сульфанона (**70b**), 0.06 г (64%) для 4-метил-N-(оксо-λ⁴-сульфонилиден)бензолсульфонамида (**70c**), 0.06 г (67%) для дифенил-λ⁴-сульфандиимина (**73**).



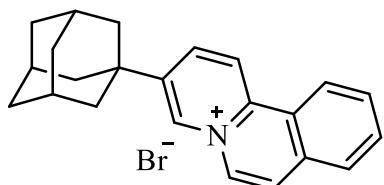
Общая методика синтеза хинолизиниевых солей. В круглодонную колбу помещали 1.6 ммоль соли, 10 мл ацетонитрила и 1.92 ммоль триэтиламина. При кипении добавляли метанол до растворения исходной соли. Реакционную массу нагревали в течение 14 ч. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток перекристаллизовывали из смеси *i*-PrOH:H₂O (1:1).

Бромид 3-(адамантан-1-ил)хинолизин-5-иния (76a). Выход 0.32 г (78%), бежевые кристаллы, т. пл. 197–199°C. **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3061, 3005 (C—H_{Ar}), 2899, 2847 (C—H_{алиф.}), 1645 (C=N), 1633 (C=C), 1438, 1384, (C—N).

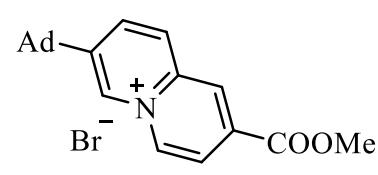


Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.74–1.76 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 1.97–1.98 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 2.10 (с, 3H, 3CH_{Ad}), 8.05 (т.д, 1H, ³J = 6.7 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, 7-CH), 8.30 (д.д.д, 1H, ³J = 9.2 Гц, 6.7 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, 8-CH), 8.48 (д, 1H, ³J = 7.0 Гц, 2-CH), 8.51 (д, 1H, ³J = 7.0 Гц, 1-CH), 8.57 (д.д., 1H, ³J = 9.2 Гц, ⁴J = 1.8 Гц, 9-CH), 9.21 (с, 1H, 4-CH), 9.35 (д, 1H, ³J = 6.7 Гц, 6-CH). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м.д.:** 28.4 (3CH_{Ad}), 36.2 (3CH_{2Ad}), 36.5 (C_{Ad}), 41.7 (3CH_{2Ad}), 127.0 (9-CH), 127.1 (1-CH), 133.5 (4-CH), 136.2 (2-CH), 136.9 (8-CH), 137.2 (6-CH), 141.6 (C=N⁺), 146.7 (Ad-C). Найдено, %: C 66.36; H 6.44; N 4.22. C₁₉H₂₂BrN. Вычислено, %: C 66.28; H 6.44; N 4.07.

Бромид 3-(адамантан-1-ил)пиридо[2,1-*a*]изохинолин-5-иния (76j). Выход 0.36 г (53%), серые кристаллы, т. пл. 275°C (с разл.). **ИК спектр, ν, см⁻¹:** 3059 (C—H_{Ar}), 2900, 2846 (C—H_{алиф.}), 1640 (C=N), 1620 (C=C), 1489, (C—N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 1.75–1.78 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 2.03–2.05 (м, 6H, 3CH_{2Ad}), 2.12–2.13 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 8.02 (т, 1H, ³J = 7.3 Гц, 9-CH), 8.09 (т, 1H, ³J = 7.3 Гц, 10-CH), 8.22 (д, 1H, ³J = 8.2 Гц, 7-CH), 8.33 (д, 1H, ³J = 7.3 Гц, 8-CH), 8.79 (д.д, 1H, ³J = 9.2 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 2-CH), 9.10 (д, 1H, ³J = 7.3 Гц, 11-CH), 9.14 (д, 1H, ³J = 8.2 Гц, 6-CH), 9.41 (д, 1H, ³J = 1.6 Гц, 4-CH), 9.44 (д, 1H, ³J = 9.2 Гц, 1-CH). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д.:** 28.4 (3CH_{Ad}), 36.2 (3CH_{2Ad}), 36.4 (C_{Ad}), 41.8 (3CH_{2Ad}), 123.3 (10-CH), 123.4 (8-CH), 125.0 (12-C), 126.2 (9-CH), 128.6 (11-CH), 131.3 (7-CH), 131.6 (11-C), 131.7 (1-CH), 134.2 (6-CH), 136.5 (2-CH), 139.0 (4-CH), 141.4 (C=N⁺) 147.3 (Ad-C). Найдено, %: C 70.09; H 6.18; N 3.52. C₂₃H₂₄BrN. Вычислено, %: C 70.05; H 6.13; N 3.55.

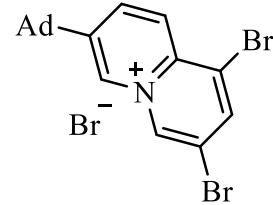


Гидрат бромида 7-(адамантан-1-ил)-2-метоксикарбонилхинолизин-5-иния (76f). Выход 0.32 г (65%), бежевые кристаллы, т. пл. 227°C (c

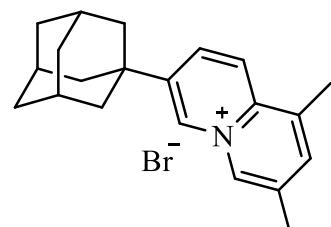


разл.). **ИК спектр, ν , см⁻¹:** 3011 (C—H_{Ar}), 2918, 2899 (C—H_{алиф.}), 1732 (C=O), 1635 (C=N), 1508 (C=C), 1421 (C—N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆)**, δ, м. д.: 1.72–1.79 (м, 6Н, 3CH_{2Ad}), 1.99–2.00 (м, 6Н, 3CH_{2Ad}), 2.11 (с, 3Н, 3CH_{Ad}), 3.98 (с, 1Н, Me), 8.34 (д.д., 1Н, ³J = 7.1 Гц, ⁴J = 2.1 Гц, 8-CH), 8.73 (д.д., 1Н, ³J = 9.0 Гц, ⁴J = 1.7 Гц, 3-CH), 8.78 (д, 1Н, ³J = 9.0 Гц, 4-CH), 9.1 (д, 1Н, ⁴J = 1.7 Гц, 1-CH), 9.47 (с, 1Н, 6-CH), 9.5 (д, 1Н, ³J = 7.1 Гц, 9-CH). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆)**, δ, м. д.: 28.3 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 36.8 (C_{Ad}), 41.6 (3CH_{2Ad}), 54.0 (CH₃), 121.8 (9-CH), 128.4 (1-CH), 128.6 (3-CH), 134.7 (8-CH), 135.0 (C—C=O), 137.5 (6-CH), 137.8 (4-CH), 141.4 (C=N⁺), 148.9 (Ad-C), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 62.83; H 6.06; N 3.55. C₂₁H₂₄BrNO₂. Вычислено, %: C 62.69; H 6.01; N 3.48.

Бромид 7-(адамантан-1-ил)-1,3-дибромхинолизин-5-иния (76g). Выход 0.10 (33%), бежевые кристаллы, т. пл. 270–275°C. **ИК спектр, ν , см⁻¹:** 3040 (C—H_{Ar}), 2989, 2904 (C—H_{алиф.}), 1620 (C=N), 1504 (C=C), 1408, (C—N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆)**, δ, м. д.: 1.73–1.78 (м, 6Н, 3CH_{2Ad}), 1.95–1.97 (м, 6Н, 3CH_{2Ad}), 2.11–2.12 (м, 3Н, 3CH_{Ad}), 8.60 (д, 1Н, ³J = 9.4 Гц, 9-CH), 8.71 (д.д., 1Н, ³J = 9.2 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, 8-CH), 9.03 (д, 1Н, ⁴J = 1.6 Гц, 6-CH), 9.34 (с, 1Н, 2-CH), 9.9 (с, 1Н, 4-CH). **Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆)**, δ, м. д.: 28.3 (3CH_{Ad}), 36.1 (3CH_{2Ad}), 36.5 (C_{Ad}), 41.7 (3CH_{2Ad}), 117.8 (1-C-Br), 121.3 (3-C-Br), 126.3 (9-CH), 134.7 (8-CH), 137.0 (2-CH), 138.6 (4-CH), 139.1 (Ad-C), 141.7 (6-CH), 148.1 (C=N⁺). Найдено, %: C 45.45; H 4.00; N 2.94. C₁₉H₂₀Br₃N. Вычислено, %: C 45.45; H 4.02; N 2.79.



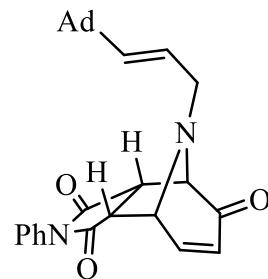
Бромид 7-(адамантан-1-ил)-1,3-диметилхинолизин-5-иния (76d). В круглодонную колбу помещали диен (0.25 г, 0.55 ммоль) и 5 мл о-ксилола. Реакционную массу нагревали при кипении в течение 24 часов. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали *i*-PrOH:H₂O (1:1). Выход 0.13 г (65%), бежевые кристаллы, т. пл. 127–132°C. **ИК спектр, ν , см⁻¹:** 2991 (C—H_{Ar}), 2897, 2845 (C—H_{алиф.}), 1633 (C=N), 1514 (C=C), 1448, 1384, (C—N). **Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆)**, δ, м. д.: 1.75–1.76 (м, 6Н,



$3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.97–1.98 (м, 6H, $3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 2.10–2.12 (м, 3H, 3CH_{Ad}), 2.48 (с, 3H, 3-CH_3), 2.71 (с, 3H, 1-CH_3), 8.08 (с, 1H, 2-CH), 8.43 (д, 1H, $^3J = 9.4$ Гц, 9-CH), 8.50 (д.д., 1H, $^3J = 7.4$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, 8-CH), 9.12 (с, 1H, 4-CH), 9.18 (с, 1H, 6-CH). **Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6)**, δ , м. д.: 18.5 (2CH_3), 28.2 (3CH_{Ad}), 36.2 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 36.3 (C_{Ad}), 41.6 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 124.0 (8-CH), 133.3 (2-CH), 133.4 (9-CH), 134.0 (3-C-CH_3), 134.5 (1-C-CH_3), 135.2 (4-CH), 138.7 (6-CH), 139.5 ($\text{C}=\text{N}^+$), 146.5 (Ad-C). Найдено, %: C 67.83; H 7.11; N 3.63. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BrN}$. Вычислено, %: C 67.74; H 7.04; N 3.76.

эндо-(E)-9-(3-(Адамантан-1-ил)аллил)-2-фенил-3а,4,8,8а-тетрагидро-4,8-эпиминоциклогепта[с]пиррол-1,3,5(2H)-трион (77).

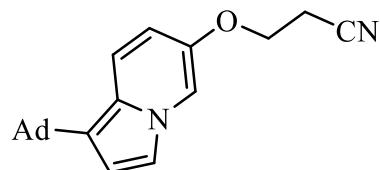
Суспензию бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-3-гидроксиридин-1-ия (18d) (0.25 г, 0.71 ммоль) и *N*-фенилмалеимида (48) (0.12 г, 0.71



ммоль) нагревали при кипении в толуоле (5 мл) в присутствии триэтиламина (0.14 г, 1.43 ммоль) в инертной атмосфере в течение 4 ч. По окончании реакции растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CHCl_3). Выход 0.24 г (80%), желтые кристаллы, т. пл. 169–175°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹:** 3032 (C–H_{Ar}), 2901, 2847 (C–H_{алиф}), 1713, 1686 (C=O), 1497 (C=C), 1450 (C–H), 1385 (C–N), 1188, 972. **Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃)**, δ , м.д.: 1.45–1.65 (м, 12H, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.87–1.92 (м, 3H, CH_{Ad}), 3.14–3.17 (м, 3H, $\text{CH}-\text{CO}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=$), 3.38 (д, 1H, $^3J = 7.3$ Гц, $\text{CH}-\text{CO}$), 3.92 (с, 1H, $\text{CH}-\text{CO}$), 4.17 (д, 1H, $^3J = 4.8$ Гц, $-\text{CH}-\text{CH}=$), 5.08 (д.т, 1H, $^3J = 15.8$, 6.4 Гц, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.35 (д, 1H, $^3J = 15.8$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}$), 6.08 (д, 1H, $^3J = 9.8$ Гц, CO– $\text{CH}=$), 6.98 (д.д, 1H, $^3J = 9.8$, 4.8 Гц, $=\text{CH}-\text{CH}$), 7.22–7.24 (м, 2H, CH_{Ph}), 7.34–7.37 (м, 1H, CH_{Ph}), 7.40–7.45 (м, 2H, CH_{Ph}). **Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃)**, δ , м.д.: 28.3 (3CH_{Ad}), 34.7 (C_{Ad}), 36.7 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 42.1 ($3\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 46.1 (CH), 48.9 (CH₂), 51.0 (CH), 59.5 (CH), 71.0 (CH), 119.8 (CH), 126.4 (2CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (2CH), 131.8 (C), 146.1 (CH), 146.5 (CH), 175.2 (C=O), 175.5 (C=O), 194.9 (C=O). Найдено, %: C 75.92; H 6.90; N 6.24. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 75.99; H 6.83; N 6.33.

3-((1-Адамантан-1-ил)индолизин-6-ил)окси)пропаннитрил (79).

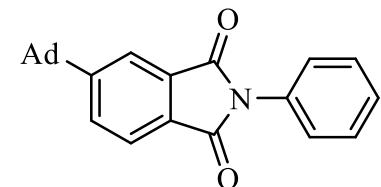
Суспензию бромида 1-((E)-3-(адамантан-1-ил)аллил)-3-гидроксиридин-1-ия (**18d**) (0.30 г, 0.86 ммоль) и акрилонитрила (**78**)



(0.05 г, 0.86 ммоль) нагревали при кипении в толуоле (5 мл) в присутствии триэтиламина (0.17 г, 1.71 ммоль) в инертной атмосфере в течение 13 ч. По окончании реакции смесь промывали водой, сушили сульфатом натрия, упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CHCl₃). Выход 0.05 г (19%), желтые кристаллы, т. пл. 111–121°C (с разл.). **ИК спектр, см⁻¹:** 2901, 2847 (C–Н_{алиф}), 2214 (CN), 1547, 1450 (C–Н), 1327 (C–N), 1265 (C–O–C). **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.64–1.72 (м, 12H, CH₂Ad), 1.97–2.00 (м, 3H, CH_{Ad}), 3.89 (т, 2H, ³J = 6.2 Гц, CH₂), 4.31 (т, 2H, ³J = 6.2 Гц, CH₂), 6.05 (д, 1H, ³J = 6.2 Гц, CH_{Ar}), 6.17–6.25 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 6.60 (т, 1H, ³J = 7.1, CH_{Ar}), 7.64 (д, 1H, ³J = 6.9 Гц, CH_{Ar}). **Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.:** 28.3 (3CH_{Ad}), 34.7 (C_{Ad}), 36.7 (3CH₂Ad), 40.9 (CH₂), 42.0 (3CH₂Ad), 68.6 (CH₂), 99.3 (CH), 110.9 (CH), 112.7 (CH), 113.6 (CH), 117.0 (CN), 126.6 (C), 130.4 (C), 144.9 (CH), 150.0 (C). Найдено, %: C 78.72; H 7.50; N 8.61. C₂₁H₂₄N₂O. Вычислено, %: C 78.71; H 7.55; N 8.74.

5-(Адамантан-1-ил)-2-фенилизоиндолин-1,3-дион (80).

Суспензию бромида 1-((Z)-3-(адамантан-1-ил)-4-бромбут-2-ен-1-ил)-3-гидроксиридин-1-ия (**11d**) (0.30 г, 0.68 ммоль) и N-фенилмалеимида (**48**)



(0.12 г, 0.68 ммоль) нагревали при кипении в толуоле (5 мл) в присутствии триэтиламина (0.14 г, 1.35 ммоль) в инертной атмосфере в течение 12 ч. По окончании реакции растворитель упаривали досуха, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CHCl₃). Выход 0.05 г (21%), желтые кристаллы, т. пл. 179–181°C. **ИК спектр, см⁻¹:** 3067 (C–Н_{Ar}), 2920, 2901, 2847 (C–Н_{алиф}), 1709 (C=O), 1501 (C=C), 1458 (C–Н), 1377 (C–N), 1096, 752, 687. **Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.:** 1.73–1.85 (м, 6H, CH₂Ad), 1.97–1.98 (м, 6H, CH₂Ad), 2.16 (с, 3H, CH_{Ad}), 7.34–7.53 (м, 5H, CH_{Ar}), 7.78 (д.д., 1H, ³J = 8.0

Гц, $^4J = 1.6$ Гц, CH_{Ar}), 7.89 (д, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, CH_{Ar}), 7.98 (д, 1H, $^4J = 1.2$ Гц, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 28.9 (3CH_{Ad}), 36.6 (3CH_{2Ad}), 37.6 (C_{Ad}), 43.2 (3CH_{2Ad}), 120.9 (CH), 123.8 (CH), 126.2 (C), 126.8 (2CH), 128.1 (CH), 129.2 (2CH), 131.3 (CH), 132.0 (C), 132.1 (C), 159.5 (C), 167.6 (C=O), 168.0 (C=O). Найдено, %: C 80.72; H 6.56; N 3.79. C₂₄H₂₃NO₂. Вычислено, %: C 80.64; H 6.49; N 3.92.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы *N*-аллилпиридиниевые соли ряда адамантана, содержащие один или два пиридиновых фрагмента. Показано, что в присутствии триэтиламина *бис-* и *моно*-соли на основе 1-((*Z*)-1,4-дibромbut-2-en-2-ил)адамантана и 1-((*Z*)-1,4,4-трибромbut-2-en-2-ил)адамантана превращаются в соли диенилпиридиния. Совокупностью спектральных и расчетных методов определена *s*-*цисоидная* конформация полученных диенов.
2. Обнаружено, что соли стирилпиридиния в основных средах претерпевают стереоспецифичную 3-экзо-*тет*-циклизацию с образованием дизамещенных пиридинилциклопропанов 1*R*^{*},2*R*^{*},3*R*^{*}-конфигурации.
3. Показано, что в зависимости от строения исходных аллильных солей можно получать три типа продуктов в реакциях восстановления: *N*-замещенный 1,2,3,6-тетрагидропиридин в случае бипиридиниевой соли, содержащий спироатом азота при наличии бромметильного фрагмента в исходном субстрате, а также адамантилвинилдодекагидродипиридопиразин для соли 2,2'-бипиридиния.
4. Установлено, что соли диенилпиридиния вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с высокоэлектрофильтальными диенофилами, которая сопровождается элиминированием пиридинового основания из первичного аддукта и приводит к образованию кратной связи в продукте, а в некоторых случаях и к его ароматизации. Показана возможность проведения этого превращения *in situ* из аллильных солей. Обнаружен новый метод получения солей хинолизина на основе термически индуцируемой 6π-электроциклизации солей диенилпиридиния.
5. Показано, что в зависимости от строения исходной аллильной соли 3-гидроксипиридиния могут быть реализованы три направления реакции: циклоприсоединение по азометин-илидному фрагменту, электроциклизация в индолизиновый остов или образование продукта реакции Дильса-Альдера промежуточно образующейся диенилпиридиниевой соли.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Vitaku, E. Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among US FDA approved pharmaceuticals: miniperspective / E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson // *J. Med. Chem.* – 2014. – V. 57. – N 24. – P. 10257–10274. Doi 10.1021/jm501100b
2. Dwivedi, A. R. A decade of pyridine-containing heterocycles in US FDA approved drugs: a medicinal chemistry-based analysis / A. R. Dwivedi, S. Jaiswal, D. Kukkar, R. Kumar, T. G. Singh, M. P. Singh, A. M. Gaidhane, S. Lakhanpal, K. N. Prasad, B. Kumar // *RSC Med. Chem.* – 2025. – V. 16. – N 1. – P. 12–36. Doi 10.1039/d4md00632a
3. Pennington, L. D. The necessary nitrogen atom: a versatile high-impact design element for multiparameter optimization / L. D. Pennington, D. T. Moustakas // *J. Med. Chem.* – 2017. – V. 60. – N 9. – P. 3552–3579. Doi 10.1021/acs.jmedchem.6b01807
4. Hong, S.-P. Tricyclic thiazolopyrazole derivatives as metabotropic glutamate receptor 4 positive allosteric modulators / S.-P. Hong, K. G. Liu, G. Ma, M. Sabio, M. A. Uberti, M. D. Bacolod, J. Peterson, Z. Z. Zou, A. J. Robichaud, D. Doller // *J. Med. Chem.* – 2011. – V. 54. – N 14. – P. 5070–5081. Doi 10.1021/jm200290z
5. Huang, H. Oxazolidinone-based allosteric modulators of mGluR5: Defining molecular switches to create a pharmacological tool box / H. Huang, A. P. Degnan, A. Balakrishnan, A. Easton, M. Gulianello, Y. Huang, M. Matchett, G. Mattson, R. Miller, K. S. Santone, A. Senapati, E. E. Shields, D. V. Sivarao, L. B. Snyder, R. Westphal, V. J. Whiterock, F. Yang, J. J. Bronson, J. E. Macor // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2016. – V. 26. – N 17. – P. 4165–4169. Doi 10.1016/j.bmcl.2016.07.065
6. Castellan, P. Abiraterone acetate for early stage metastatic prostate cancer: patient selection and special considerations / P. Castellan, M. Marchioni, R.

Castellucci, P. De Francesco, R. Iantorno, L. Schips, L. Cindolo // Ther. Clin. Risk Manage. – 2018. – V. 14. – P. 2341–2347. Doi 10.2147/TCRM.S159824

7. Basco, L. K. *In vitro* activity of the enantiomers of mefloquine, halofantrine and enpiroline against *Plasmodium falciparum* / L. K. Basco, C. Gillotin, F. Gimenez, R. Farinotti, J. Le Bras // Br. J. Clin. Pharmacol. – 1992. – V. 33. – N 5. – P. 517–520. Doi 10.1111/j.1365-2125.1992.tb04081.x

8. Raghuramulu, N. Nicotinamide nucleotides in the erythrocytes of patients suffering from pellagra / N. Raghuramulu, S. G. Srikantia, B. N. Rao, C. Gopalan // Biochem. J. – 1965. – V. 96. – N 3. – P. 837–839. Doi 10.1042/bj0960837

9. Westlake, E. K. Effects of aminophylline, nikethamide, and sodium salicylate in respiratory failure / E. K. Westlake, E. J. M. Campbell // Br. Med. J. – 1959. – V. 1. – N 5117. – P. 274–276. Doi 10.1136/bmj.1.5117.274

10. Lister, B. J. Efficacy of nabumetone versus diclofenac, naproxen, ibuprofen, and piroxicam in osteoarthritis and rheumatoid arthritis / B. J. Lister, M. Poland, R. E. DeLapp // Am. J. Med. – 1993. – V. 95. – N 2. – P. S2–S9. Doi 10.1016/0002-9343(93)90390-B

11. Hsu, K. H. K. Thirty years after isoniazid: its impact on tuberculosis in children and adolescents / K. H. K. Hsu // JAMA. – 1984. – V. 251. – N 10. – P. 1283–1285. Doi 10.1001/jama.1984.03340340023018

12. Friedman, H. Clearance of the antihistamine doxylamine: reduced in elderly men but not in elderly women / H. Friedman, D. J. Greenblatt, J. M. Scavone, E. S. Burstein, H. R. Ochs, J. S. Harmatz, R. I. Shader // Clin. Pharmacokinet. – 1989. – V. 16. – N 5. – P. 312–316. Doi 10.2165/00003088-198916050-00003

13. Walan, A. Effect of omeprazole and ranitidine on ulcer healing and relapse rates in patients with benign gastric ulcer / A. Walan, J. P. Bader, M. Classen, C. B. Lamers, D. W. Piper, K. Rutgersson, S. Eriksson // N. Engl. J. Med. – 1989. – V. 320. – N 2. – P. 69–75. Doi 10.1056/NEJM198901123200201

14. Wang, Z. Design and synthesis of dual inhibitors of HIV reverse transcriptase and integrase: introducing a diketoacid functionality into delavirdine /

Wang Z., Vince R. // Bioorg. Med. Chem. – 2008. – V. 16. – N 7. – P. 3587–3595.
Doi 10.1016/j.bmc.2008.02.007

15. de Los Ríos, C. Tacrines for Alzheimer's disease therapy. III. The PyridoTacrines / C. de Los Ríos, J. Marco-Contelles // Eur. J. Med. Chem. – 2019. – V. 166. – P. 381–389. Doi 10.1016/j.ejmech.2019.02.005

16. Thomas, J. Degradation products from elastin: partial structure of two major degradation products from the cross-linkages in elastin / J. Thomas, D. F. Elsden, S. M. Partridge // Nature. – 1963. – V. 200. – N 4907. – P. 651–652. Doi 10.1038/200651a0

17. Pitten, F. A. Efficacy of cetylpyridinium chloride used as oropharyngeal antiseptic / F. A. Pitten, A. Kramer // Arzneim. Forsch. – 2001. – V. 51. – N 07. – P. 588–595. Doi 10.1055/s-0031-1300084

18. Alptüzün, V. Synthesis and antimicrobial activity of some pyridinium salts / V. Alptüzün, S. Parlar, H. Taşlı, E. Erciyas // Molecules – 2009. – V. 14. – N 12. – P. 5203–5215. Doi 10.3390/molecules14125203

19. Kratky, M. Antimycobacterial activity of quaternary pyridinium salts and pyridinium N-oxides-review / M. Kratky, J. Vinsova // Curr. Pharm. Des. – 2013. – V. 19. – N 7. – P. 1343–1355. Doi 10.2174/138161213804805711

20. Demberelnyamba, D. Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinonium salts / D. Demberelnyamba, K. S. Kim, S. Choi, S. Y. Park, H. Lee, C. J. Kim, I. D. Yoo // Bioorg. Med. Chem. – 2004. – V. 12. – N 5. – P. 853–857. Doi 10.1016/j.bmc.2004.01.003

21. Chanawanno, K. Synthesis, structure and in vitro antibacterial activities of new hybrid disinfectants quaternary ammonium compounds: Pyridinium and quinolinium stilbene benzenesulfonates / K. Chanawanno, S. Chantrapromma, T. Anantapong, A. Kanjana-Opas, H. K. Fun // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – V. 45. – N 9. – P. 4199–4208. Doi 10.1016/j.ejmech.2010.06.014

22. Salama, P. The Use of Catalytic Amounts of Selected Cationic Surfactants in the Design of New Synergistic Preservative Solutions / P. Salama, A. Gliksberg // Cosmetics. – 2021. – V. 8. – N 2. – 54. Doi 10.3390/cosmetics8020054

23. Mishra, S. Ester quats: the novel class of cationic fabric softeners / S. Mishra, V. K. Tyagi // J. Oleo Sci. – 2007. – V. 56. – N 6. – P. 269–276. Doi 10.5650/jos.56.269
24. Quagliotto, P. Gemini pyridinium surfactants: synthesis and conductometric study of a novel class of amphiphiles / P. Quagliotto, G. Viscardi, C. Barolo, E. Barni, S. Bellinvia, E. Fisicaro, C. Compar // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – N 20. – P. 7651–7660. Doi 10.1021/jo034602n
25. Viscardi, G. Synthesis and surface and antimicrobial properties of novel cationic surfactants / G. Viscardi, P. Quagliotto, C. Barolo, P. Savarino, E. Barni, E. Fisicaro // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – N 24. – P. 8197–8203. Doi 10.1021/jo0006425
26. Kharel, H. The efficacy of pralidoxime in the treatment of organophosphate poisoning in humans: a systematic review and meta-analysis of randomized trials / H. Kharel, N. B. Pokhrel, R. Ghimire, Z. Kharel, N. B. Pokhrel // Cureus. – 2020. – V. 12. – N 3 – e7174. Doi 10.7759/cureus.7174
27. Van Helden, H. P. Comparison of the therapeutic effects and pharmacokinetics of HI-6, HLö-7, HGG-12, HGG-42 and obidoxime following non-reactivatable acetylcholinesterase inhibition in rats / H. P. Van Helden, H. J. van der Wiel, J. J. Zijlstra, B. P. Melchers, R. W. Busker // Arch. Toxicol. – 1994. – V. 68. – P. 224–230. Doi 10.1007/s002040050061
28. Zandona, A. Activation of (un)regulated cell death as a new perspective for bispyridinium and imidazolium oximes / A. Zandona, N. Maraković, P. Mišetić, J. Madunić, K. Miš, J. Padovan, S. Pirkmajer, M. Katalinić // Arch. Toxicol. – 2021. – V. 95. – N 8. – P. 2737–2754. Doi 10.1007/s00204-021-03098-w
29. Kupetis, G. K. 1-Alkyl-4-dialkylaminopyridinium halides as phase-transfer catalysts in dichlorocarbene reactions / G. K. Kupetis, G. Šaduikis, O. Nivinskienė, O. Eicher-Lorka // Monatsh. Chem. – 2002. – V. 133. – N 3. – P. 313–321. Doi 10.1007/s007060200009
30. Popova, A. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and

voltammetric results / A. Popova, M. Christov, A. Vasilev // Corros. Sci. – 2007. – V. 49. – N 8. – P. 3276–3289. Doi 10.1016/j.corsci.2007.03.011

31. Xue, H. Review of ionic liquids with fluorine-containing anions / H. Xue, R. Verma, M. S. Jean’ne // J. Fluorine Chem. – 2006. – V. 127. – N 2. – P. 159–176. Doi 10.1016/j.jfluchem.2005.11.007

32. Chuang, C. P. Pyridinium ylides in the synthesis of 2, 3-dihydrofurans / C. P. Chuang, A. I. Tsai // Synthesis. – 2006. – V. 2006. – N 04. – P. 675–679. Doi 10.1055/s-2006-926300

33. Бабаев, Е. В. Циклизации солей Крёнке–Мукаямы / Е. В. Бабаев // Химия гетероцикл. соединений. – 2016. – Т. 52. – N 9. – С. 666–674. <https://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/download/3312/2642/22040>

34. Rössler, S. L. Pyridinium salts as redox-active functional group transfer reagents / S. L. Rössler, B. J. Jelier, E. Magnier, G. E. Dagousset, E. M. Carreira, A. Togni // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – V. 59. – N 24. – P. 9264–9280. Doi 10.1002/anie.201911660

35. Селлер, Р. В. Каталитическое восстановление солей пиридиния, пирилия и тиопирилия / Р. В. Селлер, П. В. Решетов, А. Р. Кривенько // Химия гетероцикл. соединений. – 2001. – N 7. – С. 797–821.

36. Damiano, T. Photochemical transformations of pyridinium salts: mechanistic studies and applications in synthesis / T. Damiano, D. Morton, A. Nelson // Org. Biomol. Chem. – 2007. – V. 5. – N 17. – P. 2735–2752. DOI 10.1039/B706244N

37. Funt, L. D. New applications of pyridinium ylides toward heterocyclic synthesis / L. D. Funt, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov // Tetrahedron – 2020. – V. 76. – N 35. – 131415. Doi 10.1016/j.tet.2020.131415

38. Литвинов, В. П. Илиды пиридиния в органическом синтезе. Часть 2. Илиды пиридиния как нуклеофильные реагенты / В. П. Литвинов // Журн. орг. химии. – 1994. – Т. 30. – N 10. – С. 1572–1598.

39. Sowmiah, S. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications / S. Sowmiah, J. M. Esperança, L. P. Rebelo, C. A. Afonso // Org. Chem. Front. – 2018. – V. 5. – N 3. – P. 453–493. Doi 10.1039/C7QO00836H
40. Davies, W. L. Antiviral activity of 1-adamantanamine (amantadine) / W. L. Davies, R. R. Grunert, R. F. Haff, J. W. McGahen, E. M. Neumayer, M. Paulshock, J. C. Watts, T. R. Wood, E. C. Hermann, and C. E. Hoffmann // Science. – 1964. – V. 144. – N 3620. – P. 862–863. Doi 10.1126/science.144.3620.8
41. Maassab, H. F. *Rubella virus*: inhibition *in vitro* by amantadine hydrochloride / H. F. Maassab, K. W. Cochran // Science. – 1964. – V. 145. – N 3639. – P. 1443–1444. Doi 10.1126/science.145.3639.1443
42. Tsunoda, A. Antiviral activity of alpha-methyl-1-adamantanemethylamine hydrochloride / A. Tsunoda, H. F. Maassab, K. W. Cochran, W. C. Eveland // Antimicrob. Agents Chemother. – 1965. – V. 5. – P. 553–560. Doi 10.1128/AAC.5.6.553
43. Ickes, D. E. Tromantadine inhibits a late step in herpes simplex virus type 1 replication and syncytium formation / D. E. Ickes, T. M. Venetta, Y. Phonphok, K. S. Rosenthal // Antiviral Res. – 1990. – V. 14. – N 2. – P. 75–85. Doi 10.1016/0166-3542(90)90045-9
44. El-Emam, A. A. Synthesis, antimicrobial, and anti-HIV-1 activity of certain 5-(1-adamantyl)-2-substituted thio-1,3,4-oxadiazoles and 5-(1-adamantyl)-3-substituted aminomethyl-1,3,4-oxadiazoline-2-thiones / A. A. El-Emam, O. A. Al-Deeb, M. Al-Omar, J. Lehmann // Bioorg. Med. Chem. – 2004. – V. 12. – N 19. – P. 5107–5113. Doi 10.1016/j.bmc.2004.07.033
45. Fieser, L. F. Naphthoquinone Antimalarials. XXX. 2-Hydroxy-3-[ω -(1-adamantyl)alkyl]-1,4-naphthoquinones / L. F. Fieser, M. Z. Nazer // J. Med. Chem. – 1967. – V. 10. – N 4. – P. 517–521. Doi 10.1021/jm00316a002
46. Wanka, L. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives / L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner // Chem. Rev. – 2013. – V. 113. – N 5. – P. 3516–3604. Doi 10.1021/cr100264t.

47. Lamoureux, G. Use of the adamantane structure in medicinal chemistry // Current medicinal chemistry / G. Lamoureux, G. Artavia // Curr. Med. Chem. – 2010. – V. 17. – N 26. – P. 2967–2978. Doi 10.2174/092986710792065027
48. Stockdale, T. P. Pharmaceuticals that contain polycyclic hydrocarbon scaffolds / T. P. Stockdale, C. M. Williams // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – N 21. – P. 7737–7763. Doi 10.1039/C4CS00477A
49. Spilovska K. Adamantane – a lead structure for drugs in clinical practice / K. Spilovska, F. Zemek, J. Korabecny, E. Nepovimova, O. Soukup, M. Windisch, K. Kuca // Curr. Med. Chem. – 2016. – V. 23. – N 29. – P. 3245–3266. Doi 10.2174/0929867323666160525114026
50. Taylor, R. D. Rings in drugs: Miniperspective / R. D. Taylor, M. MacCoss, A. D. G. Lawson // J. Med. Chem. – 2014. – V. 57. – N 14. – P. 5845–5859. Doi 10.1021/jm4017625
51. Климочкин, Ю. Н. Антивирусные свойства каркасных соединений. Новые перспективы / Ю. Н. Климочкин, В. А. Ширяев, М. В. Леонова // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – N. 7. – C. 1473-1473.
52. Liu J. The many faces of the adamantyl group in drug design / J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Codd // Eur. J. Med. Chem. – 2011. – V. 46. – N 6. – P. 1949–1963. Doi 10.1016/j.ejmech.2011.01.047
53. Dréno, B. Long-term effectiveness and safety of up to 48 weeks' treatment with topical adapalene 0.3%/benzoyl peroxide 2.5% gel in the prevention and reduction of atrophic acne scars in moderate and severe facial acne / B. Dréno, R. Bissonnette, A. Gagné-Henley, B. Barankin, C. Lynde, R. Chavda, N. Kerrouche, J. Tan, // Am. J. Clin. Dermatol. – 2019. – V. 20. – P. 725–732. Doi 10.1007/s40257-019-00454-6
54. Charpentier, B. Synthesis, structure-affinity relationships, and biological activities of ligands binding to retinoic acid receptor subtypes / B. Charpentier, J.-M. Bernardon, J. Eustache, C. Millois, B. Martin, S. Michel, B. Shroot // J. Med. Chem. – 1995. – V. 38. – N 26. – P. 4993–5006. Doi 10.1021/jm00026a006

55. Oxford, J. S. Antiviral activity of amantadine: a review of laboratory and clinical data / J. S. Oxford, A. Galbraith // Pharmacol. Ther. – 1980. – V. 11. – N 1. – P. 181–262. Doi 10.1016/0163-7258(80)90072-8
56. Lundahl, K. Synthesis and antiviral activities of adamantane spiro compounds. 1. Adamantane and analogous spiro-3'-pyrrolidines / K. Lundahl, J. Schut, J. L. M. A. Schlatmann, G. B. Paerels, A. N. V. J. Peters // J. Med. Chem. – 1972. – V. 15. – N 2. – P. 129–132. Doi 10.1021/jm00272a003
57. Van Hes, R. Synthesis and antiviral activities of adamantane spiro compounds. 2 / R. Van Hes, A. Smit, T. Kralt, A. Peters // J. Med. Chem. – 1972. – V. 15. – N 2. – P. 132–136. Doi 10.1021/jm00272a004
58. Singh, Y. P. Recent advances in medicinal chemistry of memantine against Alzheimer's disease / Y. P. Singh, H. Kumar // Chem. Biol. Drug Des. – 2024. – V. 104. – N 4. – e14638. Doi 10.1111/cbdd.14638
59. Beljanski, V. A novel sphingosine kinase inhibitor induces autophagy in tumor cells / V. Beljanski, C. Knaak, C. D. Smith // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 2010. – V. 333. – N 2. – P. 454–464. Doi 10.1124/jpet.109.163337
60. Zhao, H. A desaturative approach for aromatic aldehyde synthesis via synergistic enamine, photoredox and cobalt triple catalysis / H. Zhao, H. P. Caldora, O. Turner, J. J. Douglas, D. Leonori // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – V. 61. – N 18. – e202201870. Doi 10.1002/anie.202201870
61. Balaraman, K. Palladium and nickel catalyzed Suzuki cross-coupling with alkyl fluorides / K. Balaraman, C. Wolf // Org. Lett. – 2021. – V. 23. – N 22. – P. 8994–8999. Doi 10.1021/acs.orglett.1c03515
62. Akram, M. O. Tris(*ortho*-carboranyl)borane: An Isolable, Halogen-Free, Lewis Superacid / M. O. Akram, J. R. Tidwell, J. L. Dutton, C. D. Martin // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – V. 134. – N 46. – e202212073. Doi 10.1002/ange.202212073
63. Hrdina, R. Triflic Acid Promoted Decarboxylation of Adamantane-oxazolidine-2-one: Access to Chiral Amines and Heterocycles / R. Hrdina, M.

Larrosa, C. Logemann // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82. – N 9. – P. 4891–4899. Doi 10.1021/acs.joc.7b00711

64. Daisymol, K. B. Thousand-Fold Enhancement of Charge-Separated State Lifetimes Caused by an Adamantane Bridge in Dimethylaniline–Anthracene and Dimethylaniline–Pyrene Dyads / K. B. Daisymol, K. R. Gopidas // J. Phys. Chem. Lett. – 2023. – V. 14. – N 4. – P. 977–982. Doi 10.1021/acs.jpclett.2c03453

65. Choi, J. Practical and regioselective synthesis of C-4-alkylated pyridines / J. Choi, G. Laudadio, E. Godineau, P. S. Baran // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 143. – N 31. – P. 11927–11933. Doi 10.1021/jacs.1c05278

66. Mondal, M. Recent developments in vinylsulfonium and vinylsulfoxonium salt chemistry / M. Mondal, S. Chen, N. J. Kerrigan // Molecules. – 2018. – V. 23. – N 4. – 738. Doi 10.3390/molecules23040738

67. Xie, C. Synthesis of pyrrolidin-2-ones via tandem reactions of vinyl sulfonium salts under mild conditions / C. Xie, D. Han, Y. Hu, J. Liu, T. Xie // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51. – N 40. – P. 5238–5241. Doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.108

68. Zhang, M. Construction of C2-Spirocyclopropyl-Indolin-3-Ones through Base-Promoted [2+1] Annulation Reaction of Indolin-3-ones with Bromosulfonium Salts / M. Zhang, F. Yang, X. Guan, M. Shuai, Q. Zhang, X. Fu, Y. Yang, M. Zhou, B. He, Y. Zhao // Eur. J. Org. Chem. – 2023. – V. 26. – N 15. – e202300159. Doi 10.1002/ejoc.202300159

69. Zhou, M. Zinc triflate-mediated cyclopropanation of oxindoles with vinyl diphenyl sulfonium triflate: A mild reaction with broad functional group compatibility / M. Zhou, K. En, Y. Hu, Y. Xu, H. C. Shenb, X. Qian // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – N 7. – P. 3741–3745. Doi 10.1039/C6RA24985J

70. Gopinath, P. Synthesis of functionalized dihydrothiophenes from doubly activated cyclopropanes using tetrathiomolybdate as the sulfur transfer reagent / P. Gopinath, S. Chandrasekaran // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76. – N 2. – P. 700–703. Doi 10.1021/jo102059p

71. Mao, Z. A general access to 1,1-cyclopropane aminoketones and their conversion into 2-benzoyl quinolines / Z. Mao, H. Qu, Y. Zhao, X. Lin // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – N 79. – P. 9927–9929. Doi 10.1039/C2CC35235D
72. Takaki, K. Synthesis of acylcyclopropanes and oxiranes from vinylsulfonium salts and lithium enolates / K. Takaki, T. Agawa // J. Org. Chem. – 1977. – V. 42. – N 20. – P. 3303–3304. Doi 10.1021/jo00440a024
73. Gosselck, J. Reactions of Substituted Vinylsulfonium Salts with CH-Acidic Compounds. – A new Route to Polysubstituted Cyclopropanes / J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk // Angew. Chem. Int. Ed. – 1966. – V. 5. – N 6. – P. 596–597. Doi 10.1002/anie.196605962
74. Becker, G. 1,1-Disubstituierte cyclopropylsulfone aus vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid und methylen-*bis*-bzw. *Mono*-sulfonen / G. Becker, J. Gosselck // Tetrahedron Lett. – 1971. – Bd. 12. – N 43. – S. 4081–4083. Doi 10.1016/S0040-4039(01)97367-8
75. Schmidt, G. Cyclopropyl-sulfoniumsalze durch umsetzung von sulfonium-yliden mit dimethyl-vinyl-sulfonium-bromid / G. Schmidt, J. Gosselck // Tetrahedron Lett. – 1969. – V. 10. – N 39. – P. 3445–3448. Doi 10.1016/S0040-4039(00)99785-5
76. Braun, H. Reaktionen von butadienylsulfoniumsaltzen mit carbonionen / H. Braun, G. Huber // Tetrahedron Lett. – 1976. – V. 17. – N 25. – P. 2121–2124. Doi 10.1016/S0040-4039(00)93135-6
77. Kokotos, C. G. Sulfur ylide mediated three-component aziridination and epoxidation reactions using vinyl sulfonium salts / C. G. Kokotos, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Synlett – 2008. – V. 2008. – N 14. – P. 2191–2195. Doi 10.1055/s-2008-1078252
78. Maeda, R. Preparation and reactions of (β -trifluoromethyl)vinyl sulfonium salt / R. Maeda, K. Ooyama, R. Anno, M. Shiosaki, T. Azema, T. Hanamoto // Org. Lett. – 2010. – V. 12. – N 11. – P. 2548–2550. Doi 10.1021/o1100768s

79. Matsuo, J. A convenient method for the synthesis of 2-arylaziridines from styrene derivatives via 2-arylethenyl(diphenyl)sulfonium salts / J. I. Matsuo, H. Yamanaka, A. Kawana, T. Mukaiyama // Chem. Lett. – 2003. – V. 32. – N 4. – P. 392–393. Doi 10.1246/cl.2003.392
80. Rowbottom, M. W. Synthesis of vinyl epoxides via a three-component coupling / M. W. Rowbottom, N. Mathews, T. Gallagher // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 – 1998. – N 23. – P. 3927–3930. Doi 10.1039/A807805J
81. Fritz, S. P. An efficient synthesis of azetidines with (2-bromoethyl)sulfonium triflate / S. P. Fritz, J. F. Moya, M. G. Unthank, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Synthesis – 2012. – V. 44. – N 10. – P. 1584–1590. Doi 10.1055/s-0031-1290951
82. Paul, S. Oxetane synthesis via alcohol C–H functionalization / S. Paul, D. Filippini, F. Ficarra, H. Melnychenko, C. Janot, M. Silvi // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – V. 145. – N 29. – P. 15688–15694. Doi 10.1021/jacs.3c04891
83. Yamanaka, H. A New Method for the Preparation of Nitrogen-containing Heterocycles Using Diphenylsulfonium Triflates / H. Yamanaka, Y. Yamane, T. Mukaiyama // Heterocycles – 2004. – V. 63. – N 12. – P. 2813–2826. Doi 10.3987/COM-04-10232
84. Xie, C. Synthesis of pyrrolidin-2-ones via tandem reactions of vinyl sulfonium salts under mild conditions / C. Xie, D. Han, Y. Hu, J. Liu, T. Xie // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51. – N 40. – P. 5238–5241. Doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.108
85. McGarrigle, E. M. An efficient synthesis of imidazolinium salts using vinyl sulfonium salts / E. M. McGarrigle, S. P. Fritz, L. Favereau, M. Yar, V. K. Aggarwal // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – N 12. – P. 3060–3063. Doi 10.1021/ol2009472
86. Yar, M. Synthesis of N-Vinyloxazolidinones and Morpholines from Amino Alcohols and Vinylsulfonium Salts: Analysis of the Outcome's Dependence on the N-Protecting Group by Nanospray Mass Spectrometry / M. Yar, S. P. Fritz,

P. J. Gates, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – V. 2012. – N 1. – P. 160–166. Doi 10.1002/ejoc.201101272

87. Luo, W. J. [3+2] cycloaddition reaction of vinylsulfonium salts with hydrazoneoyl halides: synthesis of pyrazoles / W.-J. Luo, X. Liang, M. Chen, K.-H. Wang, D. Huang, J. Wang, D.-P. Chen, Y. Hu // J. Org. Chem. – 2024. – V. 89. – N 14. – P. 10066–10076. Doi 10.1021/acs.joc.4c00910

88. An, J. Direct synthesis of pyrrolo[2,1-*a*]isoquinolines by 1,3-dipolar cycloaddition of stabilized isoquinolinium *N*-ylides with vinyl sulfonium salts / J. An, Q. Q. Yang, Q. Wang, W. J. Xiao // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54. – N 29. – P. 3834–3837. Doi 10.1016/j.tetlet.2013.05.053

89. Cheng, J. P. Effects of adjacent onium cations and remote substituents on the H–A⁺ bond equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. An extensive ylide thermodynamic stability scale and implication for the importance of resonance effect on ylide stabilities / J. P. Cheng, B. Liu, Y. Zhao, Y. Sun, X. M. Zhang, Y. Lu // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – N 2. – P. 604–610. Doi 10.1021/jo981954z

90. Yar, M. An Annulation Reaction for the Synthesis of Morpholines, Thiomorpholines, and Piperazines from β-Heteroatom Amino Compounds and Vinyl Sulfonium Salts / M. Yar, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2008. – V. 47. – N 20. – P. 3784–3786. Doi 10.1002/anie.200800373

91. Yar, M. Bromoethylsulfonium Salt – A More Effective Annulation Agent for the Synthesis of 6-and 7-Membered 1,4-Heterocyclic Compounds / M. Yar, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – N 2. – P. 257–260. Doi 10.1021/o18023727

92. Bornholdt, J. Synthesis of enantiopure 3-substituted morpholines / J. Bornholdt, J. Felding, J. L. Kristensen Synthesis // J. Org. Chem. – 2010. – V. 75. – N 21. – P. 7454–7457. Doi 10.1021/jo101339g

93. Matlock, J. V. Synthesis of 6-and 7-membered N-heterocycles using α-phenylvinylsulfonium salts / J. V. Matlock, T. D. Svejstrup, P. Songara, S. Overington, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Org. Lett. – 2015. – V. 17. – N 20. – P. 5044–5047. Doi 10.1021/acs.orglett.5b02516

94. An, J. Efficient and general synthesis of oxazino[4,3-*a*]indoles by cascade addition-cyclization reactions of (*1H*-indol-2-yl)methanols and vinyl sulfonium salts / J. An, N. J. Chang, L. D. Song, Y. Q. Jin, Y. Ma, J. R. Chen, W. J. Xiao // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – N 6. – P. 1869–1871. [Doi 10.1039/C0CC03823G](https://doi.org/10.1039/C0CC03823G)
95. Karahan, S. Organocatalytic enantioselective construction of isatin-derived *N*-alkoxycarbonyl 1,3-aminonaphthols via sterically encumbered hydrocarbon-substituted quinine-based squaramide / S. Karahan, C. Tanyeli // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – N 17. – P. 9192–9202. [Doi 10.1039/C7NJ01395G](https://doi.org/10.1039/C7NJ01395G)
96. Kim, K. A camphor-derived vinylsulfonium salt as a reagent for a cycloannulation / K. Kim, L. S. Jimenez // Tetrahedron: Asymmetry. – 2001. – V. 12. – N 7. – P. 999–1005. [Doi 10.1016/S0957-4166\(01\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(01)00170-7)
97. Wang, Y. Reactivity and rearrangements of dialkyl- and diarylvinylsulfonium salts with indole-2-and pyrrole-2-carboxaldehydes / Y. Wang, W. Zhang, V. J. Colandrea, L. S. Jimenez // Tetrahedron – 1999. – V. 55. – N 35. – P. 10659–10672. [Doi 10.1016/S0040-4020\(99\)00605-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00605-5)
98. Wang, Z. Synthesis of the Tetracyclic Mitomycin Skeleton via a Dialkylvinylsulfonium Salt / Z. Wang, L. S. Jimenez // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – N 11. – P. 4977–4978. [Doi 10.1021/ja00090a049](https://doi.org/10.1021/ja00090a049)
99. Wang, Z. A total synthesis of (\pm)-Mitomycin K. Oxidation of the mitosene C⁹-9a double bond by (hexamethylphosphoramido)oxodiperoxomolybdenum (VI) (MoO₅·HMPA) / Z. Wang, L. S. Jimenez // Tetrahedron Lett. – 1996. – V. 37. – N 34. – P. 6049–6052. [Doi 10.1016/0040-4039\(96\)01312-3](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01312-3)
100. Dong, W. Synthesis of a fully functionalized 7-methoxyaziridinomitosene / W. Dong, L. S. Jimenez // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – N 7. – P. 2520–2523. [Doi 10.1021/jo981143v](https://doi.org/10.1021/jo981143v)
101. Fritz, S. P. Diastereoselective synthesis of CF₃-substituted, epoxide-fused heterocycles with β -(trifluoromethyl)vinylsulfonium salts / S. P. Fritz, T. H.

West, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – N 24. – P. 6370–6373. Doi 10.1021/ol303200n

102. Matlock, J. V. Synthesis of α -substituted vinylsulfonium salts and their application as annulation reagents in the formation of epoxide- and cyclopropane-fused heterocycles / J. V. Matlock, S. P. Fritz, S. A. Harrison, D. M. Coe, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // J. Org. Chem. – 2014. – V. 79. – N 21. – P. 10226–10239. Doi 10.1021/jo501885z

103. Frazier, C. P. Electrophilic α -oxygenation reaction of β -ketoesters using *N*-hydroxycarbamates: Control of the ambident reactivity of nitrosoformate intermediates / C. P. Frazier, D. Sandoval, L. I. Palmer, J. R. de Alaniz // Chem. Sci. – 2013. – V. 4. – N 10. – P. 3857–3862. Doi 10.1039/C3SC51658J

104. Yar, M. Remote Chiral Induction in Vinyl Sulfonium Salt-Mediated Ring Expansion of Hemiaminals into Epoxide-Fused Azepines / M. Yar, M. G. Unthank, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Chem. – Asian J. – 2011. – V. 6. – N 2. – P. 372–375. Doi 10.1002/asia.201000817

105. Fritz, S. P. Efficient synthesis of cyclopropane-fused heterocycles with bromoethylsulfonium salt / S. P. Fritz, J. V. Matlock, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – P. 10827–10831. Doi 10.1002/chem.201302081

106. Catalán-Muñoz, S. An Asymmetric Tandem Conjugative Addition-Intramolecular Cyclisation Process to Provide Functionalised 3,6-Dihydropyrans and 4,5-Epoxytetrahydropyrans / S. Catalán-Muñoz, C. A. Mueller, S. V. Ley // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – V. 2010. – P. 183–190. Doi 10.1002/ejoc.200901145

107. Schweizer, E. E. Reactions of phosphorus compounds. VI. A general synthesis of cycloalkenes / E. E. Schweizer, G. J. O'Neill // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30. – N 6. – P. 2082–2083. Doi 10.1021/jo01017a526

108. Schweizer, E. E. Reactions of phosphorus compounds. XIV. General synthesis of 2, 5-dihydrofurans / E. Schweizer, J. G. Liehr // J. Org. Chem. – 1968. – V. 33. – N 2. – P. 583–584. Doi 10.1021/jo01266a024

109. Kinder Jr, F. R. Synthesis of 3-pyrrolines by an intramolecular Wittig reaction / F. R. Kinder Jr, M. A. Jarosinski, W. K. Anderson // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – N 22. – P. 6475–6477. Doi 10.1021/jo00022a047
110. Kumar, P. Facile synthesis of unsaturated lactones via intramolecular Wittig reaction / P. Kumar, K. Saravanan // *Tetrahedron*. – 1998. – V. 54. – N 10. – P. 2161–2168. Doi 10.1016/S0040-4020(97)10428-8
111. Ramazani, A. Synthesis and reactions of stabilized phosphorus ylides / A. Ramazani, A. R. Kazemizadeh, E. Ahmadi, N. Noshiranzadeh, A. Souldzi // *Curr. Org. Chem.* – 2008. – V. 12. – N 1. – P. 59–82.
112. He, Y. Transition-Metal-Free Olefinic C–H Azidoalkylthiolation via C(sp³)–S Bond Cleavage of Vinylsulfonium Salts / Y. He, Z. Huang, J. Ma, J. Lin, Y. G. Zhou, Z. Yu // *Adv. Synth. Catal.* – 2022. – V. 364. – N 17. – P. 3023–3034. Doi 10.1002/adsc.202200529
113. He, Y. Palladium-Catalyzed Fluoroalkylation via C(sp³)–S Bond Cleavage of Vinylsulfonium Salts / Y. He, Z. Huang, J. Ma, F. Huang, J. Lin, H. Wang, B.-H. Xu, Y.-G. Zhou, Z. Yu // *Org. Lett.* – 2021. – V. 23. – N 15. – P. 6110–6114. Doi 10.1021/acs.orglett.1c02172
114. Peng, S. Ball-Milling Promoted Ring-Opening Selenocyanation of Cyclic Sulfonium Salts with KSeCN / S. Peng, L. Tang, N.-D. Meng, H.-Y. Peng, W.-S. Yao, S.-S. Tang, L.-H. Yang, L.-Y. Xie // *Tetrahedron* – 2025. – V. 185. – 134816. Doi 10.1016/j.tet.2025.134816
115. Paul, S. Polarity transduction enables the formal electronically mismatched radical addition to alkenes / S. Paul, D. Filippini, M. Silvi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2023. – V. 145. – N 5. – P. 2773–2778. Doi 10.1021/jacs.2c12699
116. Wang, S. Regioselective Synthesis of N-vinyl Pyrazoles from Vinyl Sulfonium Salts with Diazo Compounds / S. Wang, H. Xu, R. Zhang, S. Zhang, Y. Chai, B. Yang, J. Zhao, Y. Xu, P. Li // *Org. Lett.* – 2023. – V. 25. – N 36. – P. 6746–6750. Doi 10.1021/acs.orglett.3c02653
117. Ma, R. Diastereoselective Synthesis of Pyrroloquinolines via N–H Functionalization of Indoles with Vinyl Sulfonium Salts / R. Ma, Z. Zhou, P. Yang,

L. Ye, Z. Shi, Z. Zhao, X. Li // J. Org. Chem. – 2023. – V. 89. – N 1. – P. 452–462.
Doi 10.1021/acs.joc.3c02211

118. Wang, Z. H. Synthesis of 6/5/3-Fused Tricyclic Scaffolds via Multistep Cascade Cyclization of α -Aryl Vinylsulfoniums with *para*-Quinamines and *para*-Quinols / Z. H. Wang, D. Q. Huang, P. Wang, L. Yang, Y. You, J. Q. Zhao, Y. P. Zhang, W. C. Yuan // Org. Lett. – 2024. – V. 26. – N 28. – P. 5905–5910. Doi 10.1021/acs.orglett.4c01740

119. Zhu, Y. Desymmetrization of Cyclohexadienones via [3+2]/[2+1] Domino Annulation: Access to Cyclopropane Fused Tricyclic Enones / Y. Zhu, S. Wang, B. Fang, Q. Li, G. Qi, Z. Han // Adv. Synth. Catal. – 2024. – V. 366. – N 13. – P. 2939–2944. Doi 10.1002/adsc.202400261

120. Schweizer, E. E. The synthetic utility of adducts of 1,3-dipolarophiles with vinyl phosphonium salts / E. E. Schweizer, C. S. Kim, R. A. Jones // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1970. – N 1. – P. 39–40. Doi 10.1039/C29700000039

121. Ruden, R. A. Cycloaddition of vinyl triphenylphosphonium bromide a new synthesis of cyclic phosphonium salts / R. A. Ruden, R. Bonjouklian // Tetrahedron Lett. – 1974. – V. 15. – N 24. – P. 2095–2098. Doi 10.1016/S0040-4039(01)82641-1

122. Golubev, A. S. Synthesis of 4-trifluoromethyl-2*H*-chromenes via the reaction of 2-(trifluoroacetyl)phenols with vinyltriphenylphosphonium chloride / A. S. Golubev, P. N. Ostapchuk, T. V. Strelkova, N. D. Kagramanov, K. Y. Suponitsky, R. U. Takazova, N. D. Chkanikov // Org. Biomol. Chem. – 2022. – V. 20. – N 34. – P. 6809–6820. Doi 10.1039/D2OB01177H

123. Scheweizer, E. E. Reactions of phosphorus compounds. III. A new general ring synthesis from vinyltriphenylphosphonium bromide / E. E. Scheweizer // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – N 13. – P. 2744–2744. Doi 10.1021/ja01067a061

124. Madroñero, D. Consecutive reactions to construct tricarbonyl compounds and synthetic applications thereof / D. Madroñero, C. A. Mujica-

Martinez, A. Vázquez // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – N 53. – P. 33235–33244. Doi 10.1039/d1ra05187c

125. Filippini, D. Visible light-driven conjunctive olefination / D. Filippini, M. Silvi // Nat. Chem. – 2022. – V. 14. – N 1. – P. 66–70. Doi 10.1038/s41557-021-00807-x

126. Brophy, J. J. Some phenyl migrations in organophosphorus compounds / J. J. Brophy, K. L. Freeman, M. J. Gallagher // J. Chem. Soc. C. – 1968. – P. 2760–2765. Doi 10.1039/J39680002760

127. Овакимян, М.Ж. Некоторые особенности щелочного гидролиза 4-функционально замещенных бута-1,3-диентрифенилfosфониевых солей / М.Ж. Овакимян, Г.Ц. Гаспарян, А.С. Бичахчян // Журн. общ. химии – 2015. – Т. – 85. – N 5. – С. 791–795.

128. White, J. D. Synthesis of 1,3-dienes of (*E,Z*)-configuration by a three-component coupling strategy / J. D. White, M. S. Jensen // Tetrahedron – 1995. – V. 51. – N 20. – P. 5743–5756. Doi 10.1016/0040-4020(95)00249-8

129. Aguilar, E. Stereoselective Syntheses of Allylic Amines Through Reduction of 1-Azadiene Intermediates / E. Aguilar, J. Joglar, I. Merino, B. Olano, F. Palacios, S. Fustero // Tetrahedron – 2000. – V. 56. – N 41. – P. 8179–8187. Doi 10.1016/S0040-4020(00)00736-5

130. Cristau, H. J. 2,3-Bis[triphenylphosphoniomethyl]piperazine; precursor of a new heterocyclic *bis*-Wittig reagent / H. J. Cristau, L. Chiche, F. Plénat // Synthesis. – 1986. – V. 1986. – N 01. – P. 56–58. Doi 10.1055/s-1986-31476

131. Nunez, A. Ring-Closing Methathesis Reactions on Azinium Salts: Straightforward Access to Quinolizinium Cations and Their Dihydro Derivatives / A. Nunez, B. Abarca, A. M. Cuadro, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – N 11. – P. 4166–4176. Doi 10.1021/jo900292b

132. Nunez, A. A New Approach to Polycyclic Azonia Cations by Ring-Closing Metathesis / A. Nunez, A. M. Cuadro, J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero // Org. Lett. – 2007. – V. 9. – N 16. – P. 2977–2980. Doi 10.1021/o1070773t

133. Jung, M. E. Alkenylimmonium salts as dienophiles in Diels–Alder cycloadditions with high reactivity and stereoselectivity / M. E. Jung, K. R. Buszek // Tetrahedron Lett. – V. 27. – N 51. – P. 6165–6168. Doi 10.1016/S0040-4039(00)85423-4

134. Jung, M. E. Alkenyltrialkylammonium salts as dienophiles in Diels–Alder reactions: preparation, cycloadditions, and further reactions. β -(Dimethylamino)acrylonitrile equivalent in cycloadditions / M. E. Jung, K. R. Buszek // J. Org. Chem. – 1985. – V. 50. – N 25. – P. 5440–5441. Doi 10.1021/jo00225a106

135. Duling, I. N. Polymerization and Copolymerization of *N*-Vinylpyridinium Salts / I. N. Duling, C. C. Price // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – V. 84. – N 4. – P. 578–583. Doi 10.1021/ja00863a015

136. Belyy, A. Yu. A New Simple Procedure for the Synthesis of Heptamethyl Cyclohepta-1,3,5-triene-1,2,3,4,5,6,7-heptacarboxylate / A. Yu. Belyy, D. N. Platonov, R. F. Salikov, A. A. Levina, Yu. V. Tomilov // Synlett – 2018. – V. 29. – N 9. – P. 1157–1160. Doi 10.1055/s-0036-1591962

137. Salikov, R. F. Synthesis of 1,2,3,4,5-Penta(methoxycarbonyl)cyclopentadienes through Electrocyclic Ring Closure and Ring Contraction Reactions / R. F. Salikov, K. P. Trainov, D. N. Platonov, A. Yu. Belyy, Yu. V. Tomilov // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – V. 2018. – N 36. – P. 5065–5068. Doi 10.1002/ejoc.201800732

138. Lee, S. J. Synthesis and Diels–Alder Reactions of Butadienylpyridinium Bromides / S-J. Lee, C-B. Tzeng, Y-I. Liu, C-J. Chien, T-S. Chou // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62. – N 22. – P. 7812–7819. Doi 10.1021/jo971181z

139. Lee, S. J. Novel Crossed Diels–Alder Reactions of 1-(2-Butadienyl)pyridinium Bromide / S. J. Lee, C. B. Tzeng, S. C. Lin, I. Chao, H. F. Lu, T. S. Chou // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. – N 26. – P. 9293–9296. Doi 10.1021/jo9614809

140. Lee, S. J. 1-(2-Butadienyl)pyridinium bromide, a novel diene in Diels-Alder reactions / S. J. Lee, C. J. Chien, C. J. Peng, I. Chao, T. S. Chou // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59. – N 16. – P. 4367–4369. Doi 10.1021/jo00095a006
141. Саакян, Т. А. Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СС. Бромирование моно- и 1,4-*бис*-аммониевых солей, содержащих 1,3-алкадиенильную группу / Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, Н. Г. Хачатрян, Ф. С. Киноян, А. Т. Бабаян // Арм. хим. журн. – 1988. – Т. 41. – N 7. – С. 403–407. <https://arar.sci.am/dlibra/publication/200396>
142. Arai, S. Syntheses of condensed polycyclic azonia aromatic compounds by photocyclization / S. Arai, T. Takeuchi, M. Ishikawa, T. Takeuchi, M. Yamazaki, M. Hida // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1987. – P. 481–487. Doi 10.1039/P19870000481
143. Lange, M. Ring-enlargement of *in situ* generated cyclopropanones by the reaction with sulfonium ylides: *one-pot* synthesis of cyclobutanones / M. Lange, D. B. Werz // Org. Lett. – 2024. – V. 26. – N 46. – P. 9871–9876. Doi 10.1021/acs.orglett.4c03661
144. Satham, L. (3+3) Annulation of nitroallylic acetates with stabilized sulfur ylides for the synthesis of 2-aryl terephthalates / L. Satham, I. N. N. Namboothiri // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83. – N 16. – P. 9471–9477. Doi 10.1021/acs.joc.8b00917
145. Yin, W. Synthesis of bicyclo[4.1.0]tetrahydropyridazines by a sequential [4+2] and [1+2] annulation reaction of azoalkenes and crotonate-derived sulfur ylides / W. Yin, L. Fang, Z. Wang, F. Gao, Z. Li, Z. Wang // Org. Lett. – 2019. – V. 21. – N 18. – P. 7361–7364. Doi 10.1021/acs.orglett.9b02661
146. Meng, Z. Domino Annulation Reaction of Sulfur Ylides and Morita–Baylis–Hillman Carbonates of Isatins: Synthesis of Oxospiro[bicyclo [3.1.0]hexane-6,3'-indolin] Scaffolds / Z. Meng, Q. Wang, D. Lu, T. Yue, P. Ai, H. Liu, W. Yang, J. Zheng // J. Org. Chem. – 2020. – V. 85. – N 23. – P. 15026–15037. Doi 10.1021/acs.joc.0c01919

147. Jin, H. S. Synthesis of Benzofuran-Fused Oxepines through Cs_2CO_3 -Promoted [4+3] Annulation of Aurones with Crotonate-Derived Sulfonium Salts / H. S. Jin, T. Zhu // J. Org. Chem. – 2024. – V. 89. – N 5. – P. 3271–3278. Doi 10.1021/acs.joc.3c02715
148. Chen, J. Divergent Domino Reactions of Sulfur Ylides: Access to Functionalized Six- and Seven-Membered Nitrogen-Heterocycles / J. Chen, P. Jia, Y. Huang // Org. Lett. – 2018. – V. 20. – N 21. – P. 6715–6718. Doi 10.1021/acs.orglett.8b02810
149. Li, J. L. Construction of azepino[2,3-*b*]indole core via sulfur ylide mediated annulations / J. L. Li, Q. S. Dai, K. C. Yang, Y. Liu, X. Zhang, H. J. Leng, C. Peng, W. Huang, Q. Z. Li // Org. Lett. – 2018. – V. 20. – N 23. – P. 7628–7632. Doi 10.1021/acs.orglett.8b03363
150. Ding, W. Substrate-controlled domino reactions of crotonate-derived sulfur ylides: synthesis of benzothiophene derivatives / W. Ding, Y. Zhang, A. Yu, L. Zhang, X. Meng // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83. – N 22. – P. 13821–13833. Doi 10.1021/acs.joc.8b02152
151. Jia, P. Sequential annulation domino reaction of sulfur ylides and α,β -unsaturated cyclic ketimines: synthesis of cyclic 2-alkenyl aziridines / P. Jia, Y. Huang // Org. Lett. – 2016. – V. 18. – N 10. – P. 2475–2478. Doi 10.1021/acs.orglett.6b01045
152. Wang, Y. J. Sequential Dearomatization/Rearrangement of Quinazoline-Derived Azomethine Imines for the Synthesis of Nitrogen-Rich Three-Dimensional Cage-Like Molecules / Y. J. Wang, C. G. Yang, S. Wang, H. Wu, L. M. Zhao // Org. Lett. – 2024. – V. 26. – N 17. – P. 3557–3562. Doi 10.1021/acs.orglett.4c00952
153. Braun, H. 1,3-Butadienyl-sulfoniumsalze, I. Darstellung von 1-Dialkylsulfonio-1,3-butadien-halogeniden aus 1,4-Bis-[dialkylsulfonio]-2-butendihalogeniden / H. Braun, N. Mayer, G. Kresze // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1972. – Bd. 762. – H 1. – S. 111–120. Doi 10.1002/jlac.19727620113

154. Vishwakarma, R. K. Regioselective Synthesis of N-Aryl Pyrazoles from Alkenyl Sulfoxonium Ylides and Aryl Diazonium Salts / R. K. Vishwakarma, R. Sen, S. Deshwal, J. Vaitla // J. Org. Chem. – 2024. – V. 89. – N 24. – P. 18535–18549. Doi 10.1021/acs.joc.4c02484
155. Deshwal, S. Diastereoselective cyclopropanation of α,β -unsaturated carbonyl compounds with vinyl sulfoxonium ylides / S. Deshwal, D. K. Gopalakrishnan, A. Purohit, T. J. Karmakar, Vaitla // Org. Biomol. Chem. – 2024. – V. 22. – N 31. – P. 6294–6307. Doi 10.1039/d4ob00677a
156. Vaitla, J. Iron-Catalyzed Carbenoid-Transfer Reactions of Vinyl Sulfoxonium Ylides: An Experimental and Computational Study / J. Vaitla, A. Bayer, K. H. Hopmann // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – V. 57. – N 49. – P. 16180–16184. Doi 10.1002/anie.201810451
157. Feng, S. Carbene-Catalyzed [3+3] Annulation of Enals and Vinyl Sulfoxonium Ylides / S. Feng, H. Zhang, J. Liu, D. Shi, W. Yang, H. Zhu, X. Zhang, Z. Fu // J. Org. Chem. – 2024. – V. 89. – N 19. – P. 14537–14542. Doi 10.1021/acs.joc.4c01587
158. Bhardwaj, S. Nucleophilic Dearomatization of Activated Pyridines Using Vinyl Sulfoxonium Ylides: Application to the Synthesis of Bis-Heterocycles / S. Bhardwaj, D. K. Gopalakrishnan, T. Karmakar, J. Vaitla // Org. Lett. – 2024. – V. 26. – N 50. – P. 10886–10890. Doi 10.1021/acs.orglett.4c04059
159. Ford Jr, J. A. Cleavage Reactions of Phosphinemethylenes / J. A. Ford Jr, C. V. Wilson // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – N 5. – P. 1433–1437. Doi 10.1021/jo01064a027.
160. Овакимян, М. Ж. Особенности взаимодействия 4-бромбут-2-енилfosфониевых солей с монозамещенными гидразинами / М. Ж. Овакимян, Г. Ц. Гаспарян, М. Р. Григорян, А. С. Бичахчян // Журн. общ. химии – 2014. – Т. 84. – Н 3. – С. 438–442.
161. Manikandan. P. A Formal (4+2) Cycloaddition of Phosphorus Ylides: Synthesis of Aromatic and Heteroaromatic 1,2-Diesters and Diones / P.

Manikandan, R. Agneswaran, V. Pavunkumar, A. K. Mohanakrishnan // Org. Lett. – 2022. – V. 24. – N 25. – P. 4502–4506. Doi 10.1021/acs.orglett.2c01234

162. Kröhnke, F. Kondensationen von Allyl-und Cinnamyl-pyridinium-Salzen mit Aldehyden // F. Kröhnke, G. Jentzsch // Chem. Ber. – 1951. – Bd. 84. – H 10. – S. 948–955. Doi 10.1002/cber.19510841009

163. Kröhnke, F. Notiz über eine verbesserte Darstellung β -substituierter N-Styryl-pyridiniumsalze / F. Kröhnke, H. Ablbrecht // Chem. Ber. – 1967. – Bd. 100. – H 5. – S. 1756–1760. Doi 10.1002/cber.19671000547

164. Westphal, O. Synthesen Mit Bis-Pyridiniumsalzen-Ein Neuer Weg In Die Phenazinreihe / O. Westphal, K. Jann // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1957. – Bd. 605. – H 1. – S. 8–15. Doi 10.1002/jlac.19576050103

165. Jemison, R. W. Base catalysed rearrangements involving ylide intermediates. Part 2. The Stevens [1,2] and [3,2] sigmatropic rearrangements of allylic ammonium ylides / R. W. Jemison, T. Laird, W. D. Ollis, I. O. Sutherland // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1980. – P. 1450–1457. Doi 10.1039/P19800001450

166. Laird, T. Base catalysed rearrangements involving ylide intermediates. Part 6. The rearrangements of diallyl-and allylpropynyl-ammonium cations in protic media / T. Laird, W. D. Ollis, I. O. Sutherland // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1980. – P. 1477–1486. Doi 10.1039/P19800001477

167. Stara, I. G. Stereochemical dichotomy in the Stevens rearrangement of axially twisted dihydroazepinium and dihydrothiepinium salts. A novel enantioselective synthesis of pentahelicene / I. G. Stara, I. Stary, M. Tichy, J. Zavada, V. Hanus // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – N 12. – P. 5084–5088. Doi 10.1021/ja00091a009

168. Hartley, W. The Enantioselective Organocatalytic [1,2]-Rearrangement of Allylic Ammonium Ylides / W. Hartley, M. Greenhalgh, K. Kasten, T. Feoktistova, H. Wise, J. Laddusaw, A. Frost, S. Ng, A. Slawin, B. Bode, P. H.-Y. Cheong, A. Smith // ChemRxiv – 2024. Doi 10.26434/chemrxiv-2024-v787g-v2

169. Hartley, W. C. In-cage recombination facilitates the enantioselective organocatalytic [1,2]-rearrangement of allylic ammonium ylides / W. C. Hartley, K. Kasten, M. D. Greenhalgh, T. Feoktistova, H. R. Wise, J. M. Laddusaw, A. B. Frost, S. Ng, A. M. Z. Slawin, B. E. Bode, P. H.-Y. Cheong, A. D. Smith // *J. Am. Chem. Soc.* – 2024. – V. 147. – N 1. – P. 1101–1111. Doi 10.1021/jacs.4c14516
170. Hong, C. M. Deconvoluting the role of charge in a supramolecular catalyst / C. M. Hong, M. Morimoto, E. A. Kapustin, N. Alzakhem, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N 21. – P. 6591–6595. Doi 10.1021/jacs.8b01701
171. Dalton, D. M. Supramolecular $\text{Ga}_4\text{L}_6^{12-}$ cage photosensitizes 1,3-rearrangement of encapsulated guest via photoinduced electron transfer / D. M. Dalton, S. R. Ellis, E. M. Nichols, R. A. Mathies, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N 32. – P. 10128–10131. Doi 10.1021/jacs.5b06317
172. Чухаджян, Э. О. Синтез бромидов 1-аллил-*N,N*-диалкил-, 1-аллилпентаметилен- и 1-аллил-спиро-4-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния на основе катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации / Э. О. Чухаджян, Л. В. Айрапетян, А. С. Мкртчян, А. К. Алоян, Г. А. Паносян // Журн. орг. химии. – 2023. – Т. 59. – Н 5. – С. 665–671. Doi 10.31857/S0514749223050142
173. Colgan, A. C. Benzylation Reactions in DMF Lead to an Impurity Which Acts as an Organocatalyst Poison in Thiourea-Catalyzed Glycosylations / A. C. Colgan, H. Muller-Bunz, E. M. McGarrigle // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – N 22. – P. 11394–11396. Doi 10.1021/acs.joc.6b01914
174. Murre, A. Diastereoselective [2,3]-sigmatropic rearrangement of *N*-allyl ammonium ylides / A. Murre, K. Erkman, S. Kaabel, I. Järving, T. Kanger // *Synthesis.* – 2019. – V. 51. – N 22. – P. 4183–4197. Doi 10.1055/s-0039-1690185
175. Yoon, U. C. Exploratory and mechanistic aspects of the electron-transfer photochemistry of olefin-*N*-heteroaromatic cation systems / U. C. Yoon, S.

L. Quillen, P. S. Mariano, R. Swanson, J. L. Stavinoha, E. Bay // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – N 5. – P. 1204–1218. Doi 10.1021/ja00343a022

176. Marx, K. The first 1,7-electrocyclizations of butadienyl pyridinium ylides: Stereoselective formation of 1,2-annulated 2,3-dihydroazepines / K. Marx, W. Eberbach // Tetrahedron – 1997. – V. 53. – N 43. – P. 14687–14700. Doi 10.1016/S0040-4020(97)01045-4

177. Marx, K. 8-Phenyl-10,10a-dihydropyrido[1,2-*a*]azepines by 1,7-Electrocyclization of Conjugated Pyridinium Ylides – Rationalization of the Periselectivity / K. Marx, W. Eberbach // Chem. - Eur. J. – 2000. – V. 6. – N 11. – P. 2063–2068. Doi 10.1002/1521-3765(20000602)6:11<2063::AID-CHEM2063>3.0.CO;2-%23

178. Zheng, W. H. Relay Annulation of Ammonium Ylides with Oxindole-Derived α,β -Unsaturated Ketimines: Catalytic Construction of Spiro-polycyclic Oxindoles / W.-H. Zheng, J.-F. Lv, S.-M. He, N. Yu, Y.-Q. Zhou, Y.-B. Yang, L.-Y. Liu, K.-C. He, Y. Wei, K. Jiang // Org. Lett. – 2024. – V. 26. – N 24. – P. 5115–5119. Doi 10.1021/acs.orglett.4c01442

179. Tsuge, O. Stereochemical study on 1,3-dipolar cycloaddition reactions of heteroaromatic *N*-ylides with symmetrically substituted *cis* and *trans* olefins / O. Tsuge, S. Kanemasa, S. Takenaka // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1985. – V. 58. – N 11. – P. 3137–3157. Doi 10.1246/bcsj.58.3137

180. Li, L. Quantification of the electrophilicities of diazoalkanes: kinetics and mechanism of Azo couplings with enamines and sulfonium ylides / L. Li, R. J. Mayer, D. S. Stephenson, P. Mayer, A. R. Ofial, H. Mayr // Chem. - Eur. J. – 2022. – V. 28. – N 55. – e202201376. Doi 10.1002/chem.202201376

181. Mehedi, M. S. A. Diastereoselective *one-pot* synthesis of oxazolines using sulfur ylides and acyl imines / M. S. A. Mehedi, J. J. Tepe // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84. – N 11. – P. 7219–7226. Doi 10.1021/acs.joc.9b00883

182. Liu, Y. Application of primary halogenated hydrocarbons for the synthesis of 3-aryl and 3-alkyl indolizines / Y. Liu, H. Hu, J. Zhou, W. Wang, Y.

He, C. Wang // Org. Biomol. Chem. – 2017. – V. 15. – N 23. – P. 5016–5024. Doi 10.1039/c7ob00980a

183. Dohmen, C. Synthesis of a crystallochromic indolizine dye by a base- and catalyst-free photochemical route / C. Dohmen, H. Ihmels, R. Kreienmeier, B. O. Patrick // Chem. Commun. – 2019. – V. 55. – N 74. – P. 11071–11074. Doi 10.1039/c9cc04730a

184. Zhang, Y. Copper-catalyzed oxidative [3+2] cycloaddition of *N*-alkyl pyridinium salts to imidazo[1,2-*a*]pyridines / Y. Zhang, W. Fan, Y. Li, D. Huang // J. Org. Chem. – 2023. – V. 88. – N 17. – P. 12244–12250. Doi 10.1021/acs.joc.3c00728

185. Roiser, L. Benzylic ammonium ylide mediated epoxidations / L. Roiser, R. Robiette, M. Waser // Synlett – 2016. – V. 27. – N 13. – P. 1963–1968. Doi 10.1055/s-0035-1562344

186. Liu, R. A [3+2]–[4+2]–[3+2] cycloaddition sequence of isoquinolinium ylide / R. Liu, R. G. Shi, J. Sun, C. G. Yan // Org. Chem. Front. – 2017. – V. 4. – N 3. – P. 354–357. Doi 10.1039/c6qo00615a

187. Baldwin, J. E. *N*-Benzylisoquinolinium 4-dithiocarboxylate adducts from *N*-benzylisoquinolinium halides and carbon disulphide / J. E. Baldwin, J. A. Duncan // J. Org. Chem. – 1971. – V. 36. – N 5. – P. 627–631. Doi 10.1021/jo00804a003

188. Duncan, J. A. Comparative study of reactions of 2-benzylisoquinolinium and 3,4-dihydro-2-benzylisoquinolinium salts with carbon disulfide in two base-solvent environments / J. A. Duncan, M. L. Bosse, J. M. Masnovi // J. Org. Chem. – 1980. – V. 45. – N 16. – P. 3176–3181. Doi 10.1021/jo01304a007

189. Rani, S. Phosphite mediated asymmetric N to C migration for the synthesis of chiral heterocycles from primary amines / S. Rani, S. R. Dash, A. Bera, M. N. Alam, K. Vanka, P. Maity // Chem. Sci. – 2021. – V. 12. – N 26. – P. 8996–9003. Doi 10.1039/d1sc01217g

190. Yavari, I. FeCl₃-catalyzed formation of indolizine derivatives via the 1,3-dipolar cycloaddition reaction between azomethine ylides and chalcones or dibenzylideneacetones / I. Yavari, M. Naeimabadi, M. R. Halvagar // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – N 33. – P. 3718–3721. Doi 10.1016/j.tetlet.2016.07.004
191. Krapcho, A. P. Diazoniapentaphenes. Synthesis from pyridine-2-carboxaldehyde and structural verifications / A. P. Krapcho, S. A. Cadamuro // J. Heterocyclic Chem. – 2004. – V. 41. – N 2. – P. 291–294. Doi 10.1002/jhet.5570410224
192. (Dobrokvashina) Bogdanova, A.N. Diene Salts of the Adamantane Series: Synthesis, Structure, and Chemical Transformations / A.N. Bogdanova (Dobrokvashina), M.R. Baimuratov, Polyakova, P.A. V.A. Shiryaev, Y.N. Klimochkin // Asian J. Org. Chem. – 2024. – V. 13. – N 4. – e202300585. Doi 10.1002/ajoc.202300585
193. (Dobrokvashina) Bogdanova, A.N. Synthesis of Pyridylcyclopropanes and Indolizines Based on Quaternized Substituted Styrylpyridines / A.N. Bogdanova (Dobrokvashina), E.A. Sokova, M.R. Baimuratov, O.A. Lodochnikova, Y.N. Klimochkin // Russ. J. Gen. Chem. – 2025. – V. 95. – N 10. – P. 2760–2780. Doi 10.1134/S1070363225605356
194. Baimuratov, M. R. A new approach to the synthesis of quinolyzinium salts based on *N*-(4,4-dibromobut-2-en-1-yl)-substituted pyridines / M. R. Baimuratov, I. A. Anuriev, A. N. Bogdanova (Dobrokvashina), M. V. Leonova, O. A. Lodochnikova, Y. N. Klimochkin // Russ. J. Gen. Chem. – 2025. – V. 95. – N 12. (принята к печати)
195. Баймуратов М. Р. Синтез и химические свойства аллилпроизводных адамантанового ряда. Дис. ...канд. хим. наук / Баймуратов Марат Рамильевич – Самара, 2015. – 111 С.
196. Леонова, М. В. Взаимодействие олефинов адамантанового ряда с N-бромсукцинимидом / М. В. Леонова, М. Р. Баймуратов, Е. В. Головин, Ю. Н. Климочкин // Журн. орг. химии. – 2014. – Т. 50. – N 2. – С. 194–197. Doi 10.1134/S1070428014020079

197. Fan, F. L. Microwave - Assisted Solvent-Free Synthesis of 2-Substituted Pyridinium Hemicyanine Dyes with Theoretical Study of Spectrum Property / F. L. Fan, Z. B. Qiao, Q. W. Chen, L. Y. Wand, Z. Y. Wen, Z. X. Zhang // Chin. J. Org. Chem. – 2006. – V. 26. – N 10. – P. 1389–1393. https://sioc-journal.cn/Jwk_yjhx/EN/abstract/abstract335107.shtml
198. Svensson, M. ONIOM: a multilayered integrated MO+ MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels–Alder reactions and Pt(*P*(*t*-Bu)₃)₂ + H₂ oxidative addition / M. Svensson, S. Humbel, R. D. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N 50. – P. 19357–19363. Doi 10.1021/jp962071j
199. Yüksek, H. Preparation, GIAO NMR calculations and acidic properties of some novel 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives with their antioxidant activities / H. Yüksek, M. Alkan, I. Cakmak, Z. Ocak, Ş. Bahçeci, M. Calapoğlu, M. Elmastaş, A. Kolomuç, H. Aksu // Int. J. Mol. Sci. – 2008. – V. 9. – N 1. – P. 12–32. Doi 10.3390/ijms9010012
200. Li, J. GIAO ¹³C NMR calculation with sorted training sets improves accuracy and reliability for structural assignation / J. Li, J. K. Liu, W. X. Wang // J. Org. Chem. – 2020. – V. 85. – N 17. – P. 11350–11358. Doi 10.1021/acs.joc.0c01451
201. Zhao, H. A desaturative approach for aromatic aldehyde synthesis via synergistic enamine, photoredox and cobalt triple catalysis / H. Zhao, H. P. Caldora, O. Turner, J. J. Douglas, D. Leonori // Angew. Chem., Int. Ed. – 2022. – V. 61. – N 18. – e202201870. Doi 10.1002/anie.202201870
202. Balaraman, K. Palladium and nickel catalyzed Suzuki cross-coupling with alkyl fluorides / K. Balaraman, C. Wolf // Org. Lett. – 2021. – V. 23. – N 22. – P. 8994–8999. Doi 10.1021/acs.orglett.1c03515
203. Hrdina, R. Triflic Acid Promoted Decarboxylation of Adamantane-Oxazolidine-2-One: Access to Chiral Amines and Heterocycles / R. Hrdina, M. Larrosa, C. Logemann // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82. – N 9. – P. 4891–4899. Doi 10.1021/acs.joc.7b00711

204. Yoshihara, T. Adamantane annulation to arenes: a strategy for property modulation of aromatic π -systems / T. Yoshihara, H. Shudo, A. Yagi, K. Itami // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – V. 145. – N 21. – P. 11754–11763. Doi 10.1021/jacs.3c02788
205. Xu, K. Synthesis of 2-formylpyrroles from pyridinium iodide salts / K. Xu, W. Li, R. Sun, L. Luo, X. Chen, C. Zhang, X. Zheng, M. Yuan, H. Fu, R. Li, H. Chen // Org. Lett. – 2020. – V. 22. – N 15. – P. 6107–6111. Doi 10.1021/acs.orglett.0c02178
206. Tang, J. Tandem ring-contraction/regioselective C–H iodination reaction of pyridinium salts // J. Tang, C. Zhao, S. Li, J. Zhang, X. Zheng, M. Yuan, H. Fu, R. Li, H. Chen // J. Org. Chem. – 2023. – V. 88. – N 5. – P. 2809–2821. Doi 10.1021/acs.joc.2c02472
207. (Dobrokvashina) Bogdanova, A. N. Diels-Alder reaction of 1-butadienyl pyridinium salts. a new approach to adamantane-based carbocyclic compounds / A. N. Bogdanova (Dobrokvashina), V. A. Shiryaev, M. R. Baimuratov, Y. N. Klimochkin // Tetrahedron. – 2025. – V. 188. – 134979. Doi 10.1016/j.tet.2025.134979
208. Lohre, C. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Bromides with Tertiary Grignard Reagents Utilizing Donor-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) / Lohre C., Dröge T., Wang C., Glorius F. // Chem. - Eur. J. – 2011. – V. 22. – N 17. – P. 6052–6055. Doi 10.1002/chem.201100909
209. Sauer, J. Mechanistic aspects of Diels-Alder reactions: a critical survey / J. Sauer, R. Sustmann // Angew. Chem. Int. Ed. – 1980. – V. 19. – N 10. – P. 779–807. Doi 10.1002/anie.198007791
210. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.

N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

211. (Dobrovashina) Bogdanova A. N., Klimochkin Y. N. CCDC 2346797: Experimental Crystal Structure Determination, 2024, Doi 10.5517/ccdc.csd.cc2js14j

212. Баймуратов, М. Р. Гетероциклы на основе 1-((Z)-1, 4-дибромбут-2-ен-2-ил) адамантана / М. Р. Баймуратов, М. В. Леонова, Ю. Н. Климочкин // Химия гетероцикл. соединений. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 298–304. Doi 10.1007/5982

213. Delgado, F. Westphal reaction in solid-phase / F. Delgado, M. L. Linares, R. Alajarín, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla // Org. Lett. – 2003. – V. 5. – № 22. – P. 4057–4060. Doi 10.1021/o1035417z

214. Diaz, A. Regioselectivity in the Westphal Condensation / A. Diaz, M. P. Matia, J. L. Garcia-Navio, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59. – № 26. – P. 8294–8296. Doi 10.1021/jo00105a062

215. Rao, T. S. C. Microwave assisted Westphal condensation and its application to synthesis of sempervirine and related compounds / T. S. C. Rao, S. Saha, G. B. Raolji, B. Patro, P. Risbood, M. J. Difilippantonio, J. E. Tomaszewski, S. V. Malhotra // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54. – № 6. – P. 487–490. Doi 10.1016/j.tetlet.2012.11.059

216. Alvarez-Builla, J. 2-Methylpyridinium salts as 1,4-dinucleophiles. Quinolizinium salts from the westphal condensation / J. Alvarez-Builla, G. G. Trigo, J. Ezquerra, M. E. Fombella // J. Heterocycl. Chem.. – 1985. – V. 22. – № 3. – P. 681–685. Doi 10.1002/jhet.5570220313

217. Chen, Z. Fluorescent quinolizinium ionic liquids (salts) with unexpectedly high quantum yields up to > 99% / Z. Chen, S. Zhang, X. Qi, S. Liu,

Q. Zhang, Y. Deng // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – N 25. – P. 8979–8982. Doi 10.1039/C1JM11556A

218. Boekelheide, V. A study of some simple quinolizinium derivatives / V. Boekelheide, H. Fritz, J. M. Ross, H. X. Kaempfen // Tetrahedron. – 1964. – V. 20. – N 1. – P. 33–41. Doi 10.1016/S0040-4020(01)98393-0

219. Gebert, A. Novel Synthesis of 2-Alkylquinolizinium-1-olates and Their 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions with Acetylenes / A. Gebert, M. Barth, A. Linden, U. Widmer, H. Heimgartner // Helv. Chim. Acta. – 2012. – V. 95. – N 5. – P. 737–760. Doi 10.1002/hlca.201200038

220. Yamamoto, Y. Update for oxidopyridinium cycloadditions and their synthetic applications. Advances after the Katritzky's pioneering studies / Y. Yamamoto // Org. Chem. Front. – 2025. – V. 12. – P. 3493–3520. Doi 10.1039/D5QO00115C

221. Michaelis, A. Ueber die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen / A. Michaelis, R. Herz // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1890. – Bd. 23. – H. 2. – S. 3480–3482.
https://ia800805.us.archive.org/view_archive.php?archive=13/items/crossref-pre-1909-scholarly-works/10.1002%252Fcber.189002302277.zip&file=10.1002%252Fcber.189002302321.pdf

222. Bestari, K. Skeletal scrambling of sulphur diimide radical anions / K. Bestari, R. T. Oakley, A. W. Cordes // Can. J. Chem. – 1991. – V. 69. – N 1. – P. 94–99. Doi 10.1002/anie.198007791

223. Синтезы органических препаратов. Сборник 4. – Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1953. – 364 с.

224. Sanchez, A. Esterification of Maleamic Acids without Double Bond Isomerization / A. Sanchez, E. Pedroso, A. Grandas // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – V. 2010. – N 13. – P. 2600–2606. Doi 10.1002/ejoc.200901365

225. Machida, M. Hydrolysis of *N*-substituted maleimides: Stability of fluorescence thiol reagents in aqueous media / M. Machida, M. I. Machida, Y.

Kanaoka // Chem. Pharm. Bull. – 1977. – V. 25. – N. 10. – P. 2739–2743. Doi 10.1248/cpb.25.2739

226. Bausch, M. J. Proton, electron, and hydrogen atom transfers from ions, radicals, and radical ions derived from substituted urazoles and triazolinediones / M. J. Bausch, B. David // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57. – N 4. – P. 1118–1124. Doi 10.1021/jo00030a017

227. Nguyen, T. B. [2+2] Photodimerization of Stilbazoles Promoted by Oxalic Acid in Suspension / T. B. Nguyen, T. M. Nguyen, P. Retailleau // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – N 21. – P. 4682-4689. Doi 10.1002/chem.201905597

228. Климочкин, Ю.Н. Алкенилирование 1-адамантанола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты / Ю. Н. Климочкин, Е. И. Багрий, И. Р. Коржев, М. Ф. Вологин // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – N 1. – С. 34–35.

229. Юрченко, А. Г. Взаимодействие магнийорганических соединений ряда адамантана с карбонильными соединениями / А. Г. Юрченко, Т. В. Федоренко // Журн. орг. химии. – 1987. – Т. 23. – N 5. – С. 970–976.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю – д.х.н., профессору Ю.Н. Климочкину за помощь на всех этапах выполнения работы, за всестороннюю поддержку, помощь и возможность заниматься научной деятельностью, к.х.н., доц. Е.А. Ивлевой за помощь в оформлении диссертации, к.х.н., доц. М.Р. Баймуратову, асп. А.В. Мерзлякову и к.х.н., доц. И.М. Ткаченко за съемку и помощь с расшифровкой ЯМР спектров, к.х.н., доц. В.А. Ширяеву за проведение квантово-химических расчетов, зав. лабораторией дифракционных методов исследований, к.х.н. О.А. Подочниковой и проф. И.А. Литвинову (ИОФХ им. А.Е. Арбузова) за выполнение рентгеноструктурного анализа, а также студентам, внесшим вклад в работу, Е.А. Соковой, И.А. Анурьеву. И всему профессорско-преподавательскому составу кафедры «Органическая химия» за поддержку и передачу знаний. Отдельная благодарность родителям и родной сестре за всестороннюю поддержку при выполнении работы.