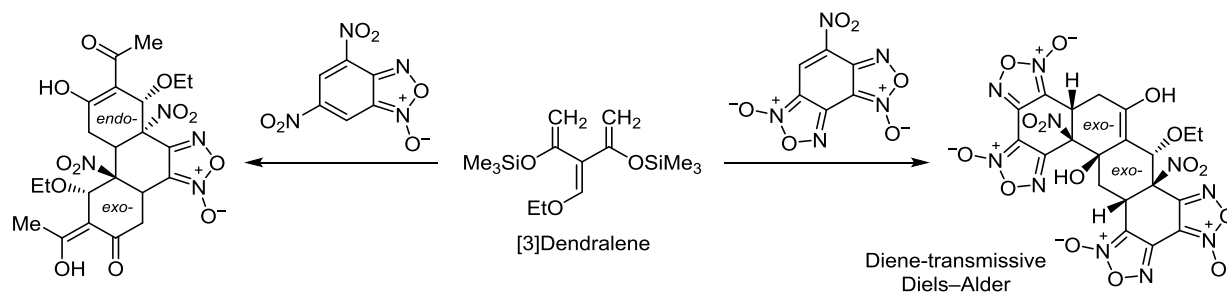


Циклоприсоединение производных [3]дендралена к динитробензофуроксану и нитробензодифуроксану

Павел Г. Морозов^{1*}, Сергей В. Курбатов¹, Юлия П. Семенюк¹, Олег Н. Буров¹,
Михаил Е. Клецкий¹, Никита С. Федик¹, Константин Ф. Суздаев¹

¹ Южный федеральный университет,
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: mpq@srfedu.ru

Поступило 19.10.2015
Принято 14.11.2015



Экспериментально (методами спектроскопии ЯМР и РСА) и квантово-химически (DFT расчетами в базе B3LYP/6-31G*) показано, что циклоприсоединение производных [3]дендралена к нитробензодифуроксану и динитробензофуроксану протекает по постадийному механизму с промежуточным образованием σ -комплекса. Установлено, что стадии процессов циклоприсоединения, идущие с нарушением *эндо*-правила Альдера, характеризуются значительными значениями разности глобальных индексов электрофильности реагентов ($\Delta\omega > 3.0$ эВ). Стадии, для которых $\Delta\omega \leq 3.0$ эВ, протекают в согласии с *эндо*-правилом Альдера как концертные. РСА и квантово-химические расчеты в рамках модели AIM выявили внутримолекулярные аттрактивные взаимодействия валентно-несвязанных атомов в циклоаддукте фенилдендралена и нитробензодифуроксана.

Ключевые слова: дендрален, динитробензофуроксан, нитробензодифуроксан, каскадное циклоприсоединение, реакция Дильса–Альдера.

Кросс-сопряженные полиены, называемые [*n*]дендраленами (где *n* – число сопряженных двойных связей), привлекают внимание специалистов в области органического синтеза не только потому, что они являются структурными фрагментами многих природных соединений (терпенов,¹ сесквитерпеноидов,² бутенолидов,³ билирубина⁴), но главным образом как уникальные строительные блоки, открывающие пути к получению необычных углеродных скелетов, например, олигоциклопропанов (ивианов)⁵ и радиаленов.⁶ Методы получения, свойства и перспективы применения дендраленов подробно обсуждаются в обзоре⁷ и цитированной там литературе.

Наибольший интерес вызывают производные [3]дендралена (**1**), благодаря своей способности вступать в каскадные реакции [4+2] циклоприсоединения (diene-transmissive Diels–Alder, DTDA), приводящие к карбо- и гетероциклическим структурам **2**, **3** (схема 1).⁷

Исходя из илиденовых производных ацетилацетона **4a,b**, могут быть синтезированы замещенные производные [3]дендралена **5a,b** (схема 2), благодаря нали-

Схема 1

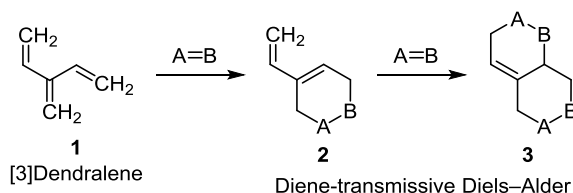
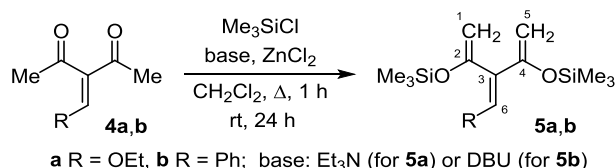


Схема 2



чию электронодонорных силилосигрупп, сочетающие высокую реакционную способность с достаточной для проведения синтетических экспериментов стабильностью.⁸ При их взаимодействии с диенофилами (про-

изводными малеинового ангидрида, ацетилен- и этилендикарбоновых кислот) образуются продукты моно- и бисциклоприсоединения типа **2**, **3**.⁸

Ранее нами было установлено, что нитробензодифуроксан **6** является диенофилом, способным реагировать не только со стандартными диенами,⁹ но даже со следовыми количествами короткоживущих диенов, генерируемых *in situ*.¹⁰ Эта уникальная реакционная способность связана отчасти с электрооакцепторными свойствами аннелированных циклов и нитрогруппы. Однако более важным фактором увеличения перипериферической активности является локализация двойных связей в фуроксановых фрагментах, приводящая к укорочению связи C(4)–C(5) по сравнению со стандартной ароматической связью.¹¹

4,6-Динитробензофуоксан (**7**) также является высоко-реакционноспособным алкеном, реагирующим как по связи C(4)–C(5), так и по связи C(6)–C(7).^{12,13} Меньшая, по сравнению с нитробензодифуроксаном **6**, кратность связей компенсируется его крайне высокой электрофильностью.^{14,15} Ранее было установлено, что циклоприсоединение суперэлектрофилов **6** и **7** к высоко π-избыточным диенам (например, к "диену Данишевского" или триметилсилилоксибутadiену) происходит не по концертному минимально-энергетическому пути (МЭП), а постадийно – через цвиттер-ионный интермедиат.^{16,17} Таким образом, механизм реакции (ее стадийность) является центральным вопросом при изучении перипериферической активности подобных систем.

В настоящей работе в качестве объектов экспериментального и теоретического исследования были выбраны реакции [4+2] циклоприсоединения π-избыточных производных дендралена: соединения **5a** к ароматическим суперэлектрофилам **6** и **7** и соединения **5b** к суперэлектрофилу **6**. Для решения задачи о механизме этих процессов нами были использованы экспериментальные методы (РСА и спектроскопия ЯМР) изучения стереохимических результатов реакций циклоприсоединения и квантово-химические расчеты (DFT и

AIM) электронного строения всех локальных минимумов на МЭП. В каждом случае рассчитывались также индексы реакционной способности реагентов.

Взаимодействие дендралена **5a** и динитробензофуоксана **7**

При взаимодействии динитробензофуоксана **7** с избытком этокси-дендралена **5a** в растворе безводного метилхлорида с последующей обработкой продукта реакции водным EtOH образуется бисциклоаддукт **10**. На схеме 3 представлена наиболее вероятная последовательность стадий, приводящая к его формированию. Известно, что связь C(6)–C(7) в динитробензофуоксане **7** более реакционноспособна и приближена по длине к двойной связи C=C, поэтому она первой вступает в реакции циклоприсоединения.^{11–13,15} Второе циклоприсоединение по связи C(4)–C(5) приводит к бисаддукту **9**, не выделяемому из реакционной среды и быстро деградирующему без проведения гидролиза. Легко протекающий гидролиз триметилсилилоксигрупп заканчивается формированием двух кето-енольных фрагментов с внутримолекулярной водородной связью в препаративно выделяемом стабильном бисциклоаддукте **10**, пригодном для дальнейших исследований.

На рис. 2 приведено строение молекулы **10** по данным РСА. Обращают на себя внимание три обстоятельства. Во-первых, это наличие внутримолекулярной водородной связи, приводящей к выравниванию расстояний между атомами водорода и атомами кислорода в обоих кето-енольных фрагментах.

Во-вторых, абсолютная диастереоселективность двух последовательных процессов циклоприсоединения: **7** + **5a** и **8** + **5a**. Плоскость динитробензофуоксана **7** является энантиофасной, и первое циклоприсоединение по связи C(6)–C(7) может произойти путем атаки как снизу, так и сверху плоскости диенофила, что приводит к образованию смеси энантиомеров соединения **8**. В результате первого циклоприсоединения энантиофасная плоскость нитробензофуоксанового цикла превращается в диастереофасную. Атака второй молекулой дендралена по связи C(4)–C(5), направленная сверху или снизу плоскости молекулы соединения **8**, может привести к образованию смеси диастереомеров. Однако нам не удалось выделить препаративно либо зафиксировать в реакционной среде методом спектроскопии ЯМР даже следовых количеств других, кроме выделяемых, стереоизомеров. Полученный единственный диастереомер соединения **10** является рацематом.

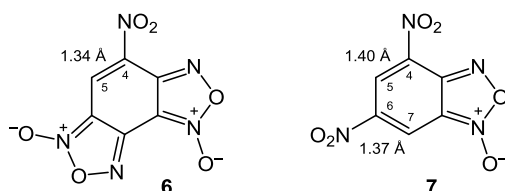
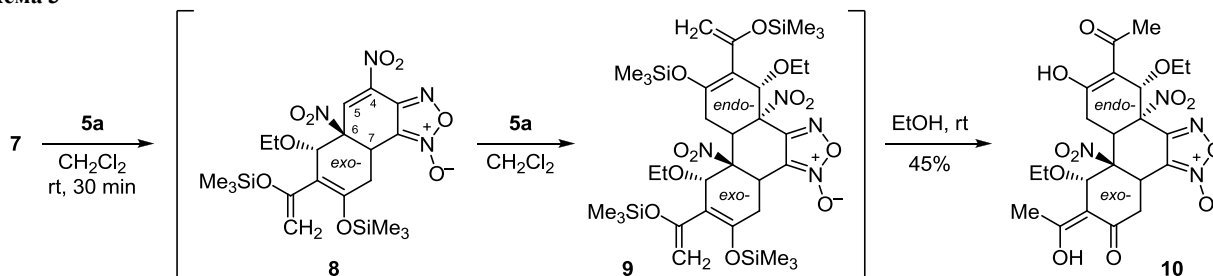


Рисунок 1. Локализации двойных связей в фуоксановых фрагментах суперэлектрофилов **6** и **7**.

Схема 3



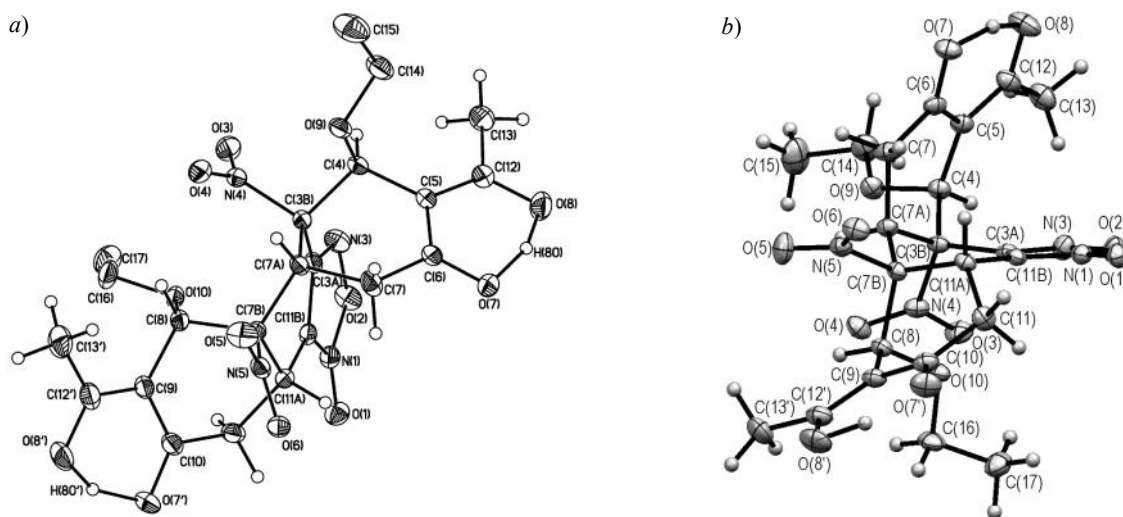


Рисунок 2. Молекулярная структура бисциклоаддукта **10** (изображена в двух проекциях *a* и *b*) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода этильных групп на проекции *a* не показаны.

Полученные с помощью РСА данные позволили однозначно определить конфигурацию оптических центров. В бисциклоаддукте **10**, который кристаллизуется в виде рацемата с одной независимой молекулой, центры C(3B), C(4), C(7A), C(7B), C(8) и C(11A) имеют конфигурацию *S**, *S**, *R**, *S**, *S** и *R** соответственно. В молекулах обоих кристаллизующихся совместно энантиомеров циклогексеновые фрагменты расположены по разные стороны от плоскости фуроксанового цикла, что хорошо видно на рис. 2 в проекции *b*. Это означает, что циклоприсоединение первой молекулы дендралена делает стерически невозможным подход второй молекулы дендралена с той же стороны плоскости бензофуоксана и индуцирует тем самым диастереоселективность второго циклоприсоединения.

В-третьих, стереохимические результаты циклоприсоединения по связи C(4)–C(5) и связи C(6)–C(7) различаются. Первое циклоприсоединение приводит к *экзо*-аддукту с трансoidalным расположением этокси- и нитрогрупп, а второе – к *эндо*-аддукту с цисoidalным расположением этих групп. Ранее исследованные реакции [4+2] циклоприсоединения к суперэлектрофилам **6** и **7** протекали в соответствии с известным *эндо*-правилом Альдера, согласно которому приближение диена происходит со стороны электроноакцепторной группы (в случае диенофилов **6** и **7** – со стороны нитрогруппы), что обусловлено вторичными орбитальными взаимодействиями между диеном и диенофилом.^{9–12}

Для объяснения причин образования на первой стадии *экзо*-аддукта мы провели квантово-химические расчеты в рамках DFT в базе B3LYP/6-31G* механизма циклоприсоединения. Оказалось, что присоединение этоксидендралена **5a** к динитробензофуоксану **7** протекает не по согласованному, а по цвиттер-ионному механизму. При этом образовавшийся на первой стадии σ -комплекс, представленный на рис. 3, находится в достаточно глубоком (относительно бесконеч-

но разделенных реагентов) локальном минимуме (9.3 ккал/моль) на МЭП.

Далее цвиттер-ионный интермедиат циклизуется с образованием *экзо*-циклоаддукта **8** с выигрышем в энергии в 6.5 ккал/моль. Образование же *эндо*-циклоаддукта из σ -комплекса термодинамически менее выгодно – выигрыш в энергии в данном случае составляет всего 3.0 ккал/моль (см. сопроводительные материалы). Таким образом, первая молекула этокситриена присоединяется к динитробензофуоксану **7** против *эндо*-правила Альдера по цвиттер-ионному механизму.*

Предсказать механизмы электрофильных/нуклеофильных взаимодействий (включая реакции полярного циклоприсоединения) можно, используя индексы глобальной электрофильности (ω), предложенные Парром.^{19,20} Для их расчета используют энергии высшей занятой (ϵ_H) и низшей свободной (ϵ_L) орбиталей молекулы в основном электронном состоянии:

$$\omega = \mu^2/2\eta, \quad \text{где } \mu = (\epsilon_H + \epsilon_L)/2, \quad \eta = \epsilon_L - \epsilon_H.$$

При этом степень полярности реакций Дильса–Альдера также может быть предсказана исходя из разницы глобальных электрофильностей $\Delta\omega$ диена и диено-

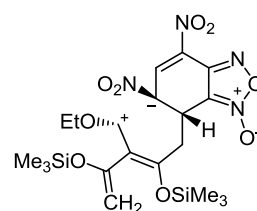


Рисунок 3. Структура σ -комплекса, промежуточно образующегося в реакции этоксидендралена **5a** с динитробензофуоксаном **7**.

* Нарушения *эндо*-правила Альдера в результате позадийности механизма циклоприсоединения рассмотрены в работе¹⁸.

Таблица 1. Индексы глобальной электрофильности (ω) диенов и диенофилов, рассчитанные в базе B3LYP/6-31G*

Диен	ω , eV	Диенофил	ω , eV
"Диен Данишевского" ¹¹	0.65	Нитроэтилен ¹¹	2.61
Триметилсилилокси- бутадиен ¹¹	0.73	Бензилиденмалонитрил ¹¹	2.99
Циклопентадиен ¹¹	0.83	Дицианодиметилфумарат ¹¹	3.98
Диметилбутадиен ¹¹	0.97	Тетрацианоэтилен ¹¹	5.95
Этоксидендрален 5a	0.78	Нитробензодифуроксан 6 ²²	4.80
Фенилдендрален 5b	1.36	Динитробензофуроксан 7 ¹¹	5.46

фила.^{16,19,20} В табл. 1 представлены значения ω некоторых распространенных диенов и диенофилов, в том числе систем, являющихся предметом настоящего исследования.

Очевидно, что взаимодействующие этоксидендрален **5a** и динитробензофуроксан **7** являются высокополярными системами с большой разницей в значениях глобальной электрофильности ($\Delta\omega = 4.68$ эВ). Ранее для аналогичных по полярности систем, динитробензофуроксана и "диена Данишевского", нами было показано, что [4+2] циклоприсоединение протекает через образование цвиттер-ионного интермедиата с последующим нарушением *эндо*-правила Альдера.¹⁶

Образовавшийся в результате первого циклоприсоединения *экзо*-циклоаддукт **8**, очевидно, значительно менее электрофилен вследствие вывода нитрогруппы из цепи сопряжения и потери молекулой **8** ароматичности, по сравнению с исходной молекулой динитробензофуроксана **7** ($\Delta\omega(\mathbf{5a}, \mathbf{8}) = 3.00$ эВ). В результате второе циклоприсоединение $\mathbf{5a} + \mathbf{8} \rightarrow \mathbf{9}$ развиваетсяconcertно, в соответствии с *эндо*-правилом Альдера. Образование *эндо*-аддукта термодинамически выгодно и, по данным расчетов в рамках DFT, протекает с выигрышем в 25.5 ккал/моль. Получившийся *экзо-эндо*-продукт является наиболее стабильным по энергии из всех четырех (*экзо-экзо*, *эндо-эндо*, *экзо-эндо* и *эндо-экзо*) возможных стереоизомеров и единственным продуктом, образование которого протекает с выигрышем в свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -1.9$ ккал/моль).

Взаимодействие дендралена **5a** и нитробензодифуроксана **6**

Нитробензодифуроксан **6** при взаимодействии с этоксидендраленом **5a** в безводном бензоле вступает в реакцию каскадного [4+2] циклоприсоединения с образованием многоядерного циклоаддукта **12** (схема 4).

Вероятно, вначале происходит циклоприсоединение первой молекулы дендралена с образованием невыделяемого из реакционной среды диена **11**, к которому далее присоединяется вторая молекула нитробензодифуроксана **6**.

Циклоаддукт **12** вполне стабилен и может быть исследован методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Продукт его гидролиза, в отличие от циклоаддукта **10**, не может быть получен обработкой водным этиловым спиртом, поскольку в этих условиях подвергается деструкции. Нам удалось осуществить гидролиз соединения **12** с образованием продукта **13** в хлороформе в условиях кислотного катализа *para*-толуолсульфокислотой.

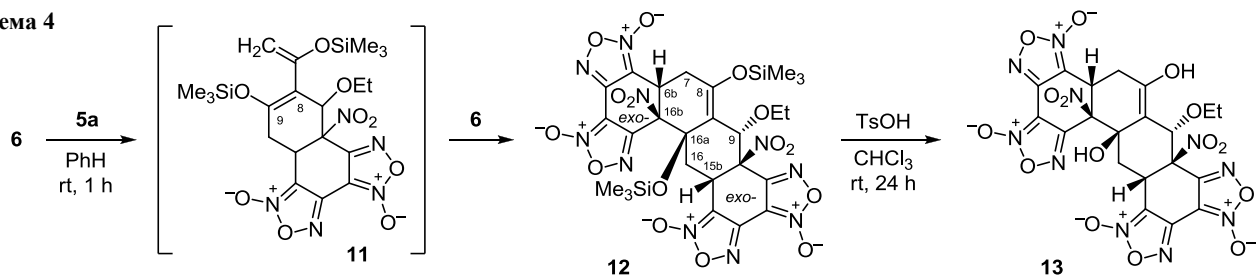
Структура продукта циклоприсоединения **12** полностью доказана методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. На рис. 4 показаны отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C, сделанные на основании данных гомоядерной ¹H–¹H (COSY, NOESY) и гетероядерной ¹H–¹³C (HMQC, HMBC) корреляционной спектроскопии.

Наиболее информативными в спектре ЯМР ¹H являются сигналы протонов 6b-CH и 15b-CH двух бензодифуроксановых фрагментов, проявляющиеся в виде дублета дублетов за счет спин-спинового взаимодействия с соседними диастереотопными метиленовыми протонами 7-CH₂ и 16-CH₂ соответственно. Конфигурация стереогенных центров определена по наличию в спектре NOESY соответствующих корреляций протонов триметилсилилоксильной группы в положении 16a с протонами 6b-CH, 15b-CH и 9-CH.

Оба процесса циклоприсоединения ($\mathbf{5a} + \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{11}$ и $\mathbf{11} + \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{12}$) идут по *экзо*-пути. Вицинальные нитро- и этоксигруппы в циклоаддукте **12** имеют *транс*-расположение. Поскольку в диене **11** 9-триметилсилилоксигруппа вынужденно находится в *цис*-конфигурации с триметилсилилоксивинильным заместителем, ее *цис*-расположение по отношению ко второй нитрогруппе в соединении **12** также свидетельствует об *экзо*-циклоприсоединении.

Стереохимические результаты обсуждаемой реакции целесообразно сравнить с результатами аналогичной реакции DTDA незамещенного дендралена **14** с малеимидом (**15**) (схема 5).²¹ Обращают на себя внимание два основных отличия. Во-первых, вторая молекула малеимида присоединяется *эндо*-путем. Во-вторых, образуется смесь диастереомеров **17** и **18**, являющихся результатом приближения второй молекулы малеимида с разных сторон к диастереофасной плоскости диена **16** в соотношении 87:13.

Схема 4



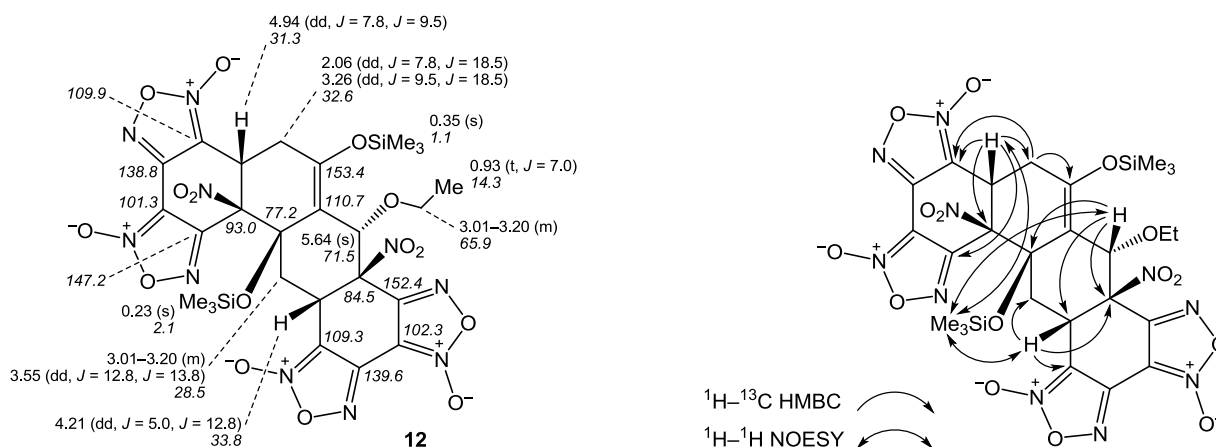
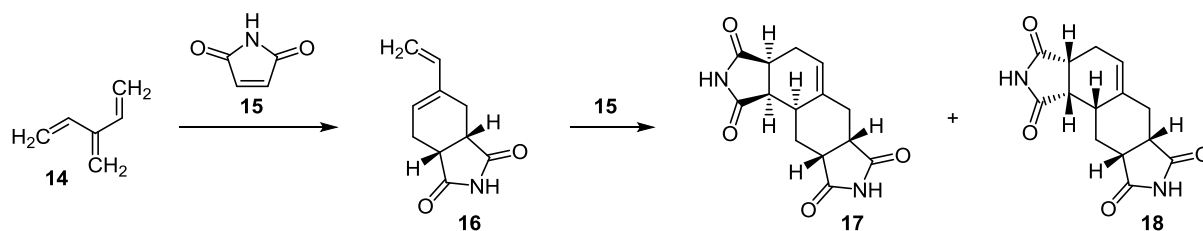


Рисунок 4. Отнесение сигналов (слева) в спектрах ЯМР ^1H (прямым шрифтом) и ^{13}C (курсивом) циклоаддукта **12**, сделанные на основании данных (справа) корреляционной спектроскопии ^1H - ^{13}C HMBC и ^1H - ^1H NOESY.

Схема 5



Соотношение подобных диастереомеров для *N*-метилмалеимида составляет 90:10, для *N*-фенилмалеимида – 91:9, а для *N*-трет-бутилмалеимида – 96:4.²¹

Следует еще раз отметить абсолютную диастереоселективность процессов циклоприсоединения **5a** + **6** и **11** + **6**, обусловленную, по-видимому, наличием объемных заместителей в молекуле дендралена **5a**. Вторая молекула нитробензодифуроксана **6** лишена возможности приблизиться к диену **11** с той диастереофасной стороны молекулы, которая защищена этоксилильной группой. Экзо-циклоприсоединение обеих молекул нитробензодифуроксана **6** может быть объяснено ионным постадийным механизмом, обусловленным, как и прежде, большой разницей значений глобальных электрофильностей соединений **5a** и **6** ($\Delta\omega = 4.02$ эВ), см. табл. 1.

Отметим также, что высокая реакционная способность этоксидендралена **5a** и суперэлектрофилов **6**, **7** в сочетании с наличием (или генерированием в ходе присоединения) двух реакционных центров не позволили нам детально экспериментально исследовать продукты первого циклоприсоединения в реакциях **7** + **5a** → **9** и **6** + **5a** → **12**.

Взаимодействие дендралена **5b** и нитробензодифуроксана **6**

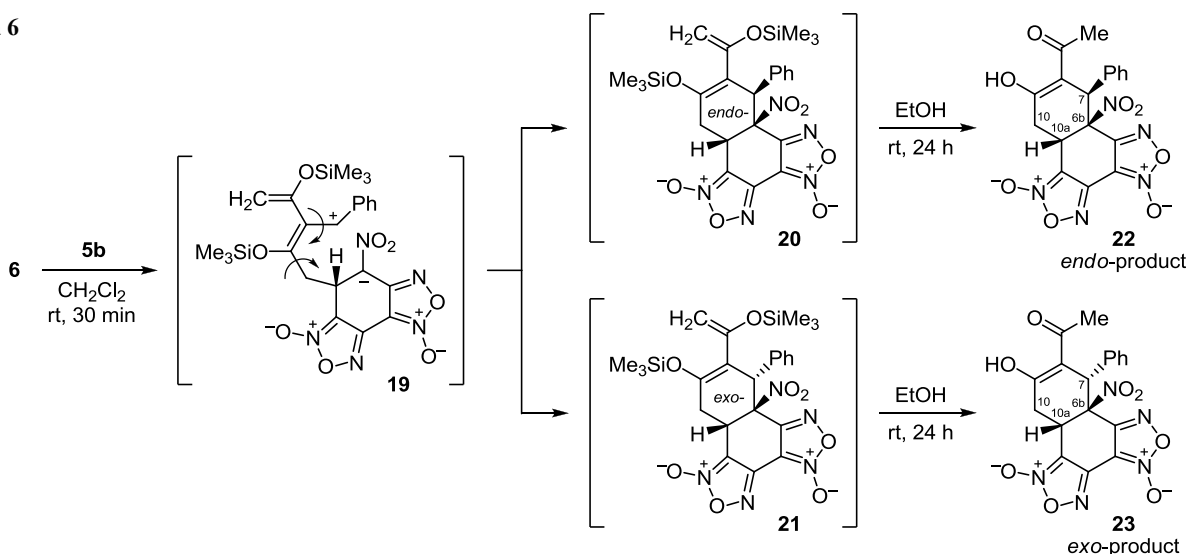
Мы исследовали взаимодействие менее реакционно-способного (вследствие замены электронодонорной этокси группы на фенильный заместитель) фенилдендралена **5b** с нитробензодифуроксаном **6**. Меньшая разница глобальных электрофильностей ($\Delta\omega = 3.44$ эВ)

коррелирует с меньшей перициклической реакционной способностью фенилдендралена **5b**. По данным расчетов в рамках DFT, в фенилдендралене **5b** диэдральный угол C(1)–C(2)–C(3)–C(6) составляет 168° , а угол C(4)–C(5)–C(3)–C(6) равен 78° .

При взаимодействии избытка фенилдендралена **5b** с нитробензодифуроксаном **6** в безводном хлористом метиле быстро образуется маслянистая, склонная к деградации смесь продуктов циклоприсоединения **20** и **21**, которая после обработки EtOH превращается в стабильные высокоплавкие кристаллы, представляющие собой смесь диастереомеров **22** и **23** (схема 6). Диастереомер **23** хорошо растворяется в хлороформе, в отличие от диастереомера **22**, что и позволило их препаративно разделить и исследовать.

Строение диастереомерных продуктов **22**, **23** было однозначно доказано методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также корреляционной спектроскопией ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMQC и ^1H - ^{13}C HMBC. Характеристичным для двух соединений является сигнал единственного протона 10a-CH бензодифуроксанового фрагмента, который за счет спин-спиновой взаимодействия с соседними диастереотопными метиленовыми протонами 10-CH₂ имеет характерную структуру – дублет дублетов в спектре изомера **22** и дублет в спектре изомера **23**. Тот факт, что протон 10a-CH в спектре соединения **23** проявляется в виде дублета, может быть объяснен малым значением вицинальной константы спин-спиновой взаимодействия, обусловленным, по-видимому, близким к 90° диэдральным углом между связью C(10a)–H и одной из связей C(10)–H.

Схема 6



Отнесение диастереомеров **22** и **23** к *эндо*- и *экзо*-изомерам было сделано по результатам экспериментов ^1H - ^1H NOESY на основании наличия (для изомера **22**) или отсутствия (для изомера **23**) корреляций *орто*-протонов фенильного заместителя с протоном 10a-CH бензодифуроксанового фрагмента.

По данным квантово-химических расчетов, взаимодействие фенилдендралена **5b** с нитробензодифуроксаном **6** также протекает через образование стереохимически (конформационно) нежесткого σ -комплекса,* из двух стабильных конформеров которого в результате внутримолекулярной циклизации образуются два разных диастереомера. Оба образуются с выигрышем 28.4 ккал/моль для продукта *эндо*-циклоприсоединения **22** и 25.1 ккал/моль для продукта *экзо*-циклоприсоединения **23**. Незначительная энергетическая разница между циклоаддуктами (3.3 ккал/моль в пользу *эндо*-аддукта при расчетах в газовой фазе и 1.2 ккал/моль при расчетах в растворителе) приводит к тому, что в ходе реакции оба изомера образуются с препаративно сопоставимыми выходами. На рис. 5 показано строение обоих диастереомеров по данным РСА.

Диастереоизомер **23** кристаллизуется в виде рацемического конгломерата (механической смеси гомохиральных кристаллов) с двумя независимыми молекулами. Конфигурация асимметрических центров C(6B), C(7) и C(10A) в обеих молекулах совпадает и отвечает S^* , R^* и S^* соответственно. Более того, для двух независимых молекул наблюдается лишь незначительное различие геометрических параметров в кето-енольном фрагменте, тогда как основные длины связей, валентные углы и торсионные углы фактически идентичны. Диэдральный угол между связями C–H вицинальных протонов 10-CH₂ и 10a-CH составляет 99° в одной из молекул и 109° в другой молекуле соединения **23**, что хорошо коррелирует с данными

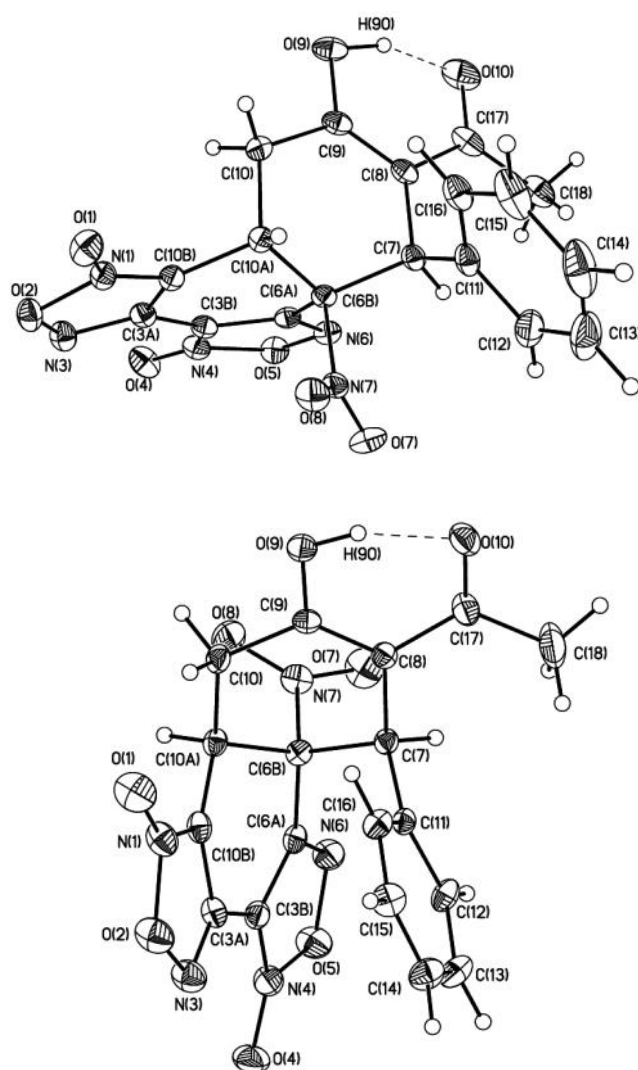


Рисунок 5. Молекулярная структура диастереомера **22** (сверху) и диастереомера **23** (снизу; показана одна из двух независимых молекул) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%.

* Два разных устойчивых конформера σ -комплекса образуются при вращениях вокруг формально одинарных связей C–C (показаны на структуре **19**, схема 6).

спектроскопии ЯМР ^1H и объясняет малую константу спин-спинового взаимодействия между этими протонами.

В рацемическом кристалле диастереомера **22** конфигурация асимметрических центров C(6B), C(7), C(10A) одинакова. Несмотря на различия в конфигурации центров в соединениях **22** и **23** и, следовательно, различия во взаимном расположении фенильного заместителя и нитрогруппы (торсионный угол N(7)–C(6B)–C(7)–C(11) равен 47.8 и 168.2° соответственно), конформации шестичленных циклов и взаимный разворот фуросановых циклов (на 10.5° в данных системах почти одинаковы). Так, конформация цикла C(6B)–C(10A)–C(10B)–C(3A)–C(3B)–C(6A) в молекуле соединения **23** – "конверт" с отклонением атома C(6B) на ~0.60 Å, а цикл C(6B)–C(10A)–C(10B)–C(3A)–C(3B)–C(6A) в молекуле соединения **22** характеризуется конформацией "софа" с отклонением атомов C(10A) и C(10B) на ~0.30 и 0.72 Å соответственно. Более того, диастереомеры **22** и **23** представлены одним и тем же таутомером, в котором атом водорода локализован при атоме O(9).

Следует отметить, что конфигурация асимметрических центров в *экзо*-изомере **23** ответственна за образование внутримолекулярного контакта между фенильным заместителем и бисфуросановым циклом с кратчайшими расстояниями C(16)···C(10B) и C(3A)···C(11), равными 3.040(2) и 3.250(3) Å. Хотя указанное расстояние существенно меньше суммы вандерваальсовых радиусов атома углерода, одно лишь относительное геометрическое расположение фрагментов не может служить убедительным критерием наличия взаимодействия между ними, что, в частности, было продемонстрировано ранее на примере [2.2]парациклофана.²² Именно поэтому нами были проведены квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G**) для структуры соединения **23** и последующий топологический анализ функции распределения электронной плотности в рамках модели AIM.²³ Согласно полученным данным, в изолированной молекуле соединения **23** расстояние между указанными циклами остается факти-

чески тем же, что и в кристалле. В частности, расстояние C(16)···C(10B) равно 2.998 Å, что указывает на хорошее воспроизведение расчетами структурных данных для кристалла и, соответственно, на надежность выводов расчетов об электронном строении. Для функции электронной плотности в области указанного контакта была обнаружена критическая точка (3,-1) и связевый путь между атомами C(16) и C(10B). Другими словами, в диастереомере **23** наблюдается связывающее взаимодействие между фенильным и фуросановым фрагментами, которое, в свою очередь, обуславливая появление дополнительного перехода и соответственный перенос заряда, может проявляться и в оптических свойствах соединения **23**. Энергия данного взаимодействия, оцененная на основе корреляции Эпинозы–Лекомта,^{24–26} составляет 2.3 ккал/моль. Проведенный нами AIM-анализ также показал, что в области слабых связывающих взаимодействий были обнаружены критические точки (3,-1), характерные для укороченного контакта C(16)···C(10B) ($\rho(r_c) = 1.09 \cdot 10^{-2}$, $\nabla^2\rho(r_c) = 3.22 \cdot 10^{-2}$ а. е.) в одной из независимых молекул соединения **23**, и близкие по значению слабые связывающие взаимодействия C(6)–C(14) C(16)···C(10B) ($\rho(r_c) = 1.12 \cdot 10^{-2}$, $\nabla^2\rho(r_c) = 3.33 \cdot 10^{-2}$ а. е.) для другой независимой молекулы соединения **23**. Образование стабильных π -комплексов с внутримолекулярным переносом через пространство было также зафиксировано нами ранее для производных динитробензофуросана.²⁷

Сравнение данных PCA показывает, что исследуемые системы отличает большая прочность внутримолекулярной водородной связи и/или выравненность связей в кето-енольных фрагментах (схема 7, табл. 2).

Схема 7

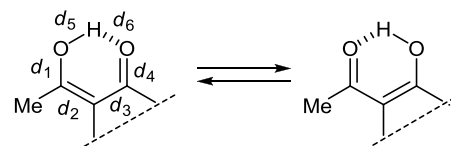


Таблица 2. Геометрические параметры кето-енольных фрагментов в циклоаддуктах **10**, **22** и **23**, полученные методом PCA. Нумерация связей представлена на схеме 7

Межатомные расстояния, Å	Соединение 10		Соединение 22		Соединение 23	
	O(8)–H(8O)···O(7)	O(8')–H(8'O)···O(7')	O(9)–H(9O)···O(10)	O(9)–H(9O)···O(10)	O(9A)–H(9AO)···O(10A)	O(9A)–H(9AO)···O(10A)
d_1	1.291(2)	1.316(2)	1.255(2)	1.242(3)	1.245(2)	1.245(2)
d_4	1.278(2)	1.257(2)	1.330(2)	1.330(3)	1.326(3)	1.326(3)
d_2	1.402(2)	1.383(2)	1.457(2)	1.453(3)	1.445(3)	1.445(3)
d_3	1.407(2)	1.428(2)	1.358(2)	1.365(3)	1.370(3)	1.370(3)
d_5	1.16	1.15	1.49	1.65	1.59	1.59
d_6	1.35	1.42	1.045	0.88	0.93	0.93
O···O	2.476(2)	2.508(2)	2.473(2)	2.487(3)	2.467(3)	2.467(3)
$q_1 = d_1 - d_4 $	0.013	0.104	0.075	0.088	0.081	0.081
$q_2 = d_2 - d_3 $	0.005	0.045	0.099	0.088	0.075	0.075
$Q = q_1 + q_2$	0.018	0.149	0.174	0.176	0.156	0.156

Различия в длинах формально двойных и одинарных связей C=O и C–OH ($q_1 = d_1 - d_4$) и C–C и C=C ($q_2 = d_2 - d_3$) минимальны для одного из кето-енольных циклов в циклоаддукте **10**. Согласно литературным данным, данные параметры, и в особенности их сумма ($Q = q_1 + q_2$), должны коррелировать с расстоянием O...O (т. е. с формальной прочностью водородной связи).^{28–30} Можно предположить, что выравнивание длин связей ($Q = 0.018 \text{ \AA}$) и близкое к центральному положение протона обусловлено наличием очень прочной водородной связи O(8)–H(8O)···O(7) в одном из кето-енольных циклов (O...O 2.476(2) Å), по сравнению со связью O(8')–H(8O')···O(7') (O...O 2.508(2) Å, $Q = 0.149 \text{ \AA}$). Однако в молекулах соединений **22** и **23** расстояния O...O такие же или короче (2.467(3)–2.487(3) Å), хотя значения Q существенно больше (0.156–0.176 Å). Изученные методами PCA и AIM сокращенные внутримолекулярные контакты наблюдаются только в аддукте **23**. В то же время во всех других вышеописанных системах такие контакты отсутствуют.

Таким образом циклоприсоединение донорно-замещенного этоксициклопропана к суперэлектрофилам – нитробензодифуроксану и динитробензофуроксану – протекает строго по постадийному механизму через промежуточное образование цвиттер-ионного σ -комплекса. Снижение донорной активности при переходе от этокси- к фенилдендралену общего вывода о постадийности циклоприсоединения не меняет. Во всех рассмотренных процессах разность глобальных индексов электрофильности ($\Delta\omega > 3.0 \text{ эВ}$) коррелирует с механизмом полярного циклоприсоединения, установленным при анализе стереохимии продуктов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-250 (250 и 63 МГц соответственно). Растворитель – CD_3CN (соединение **13**), ацетон- d_6 (соединения **22**, **23**) и CDCl_3 (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, ионизация электрораспылением. Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре 4500 В) или отрицательных (напряжение на капилляре 3200 В) ионах. Диапазон сканирования масс m/z 50–3000 Да. Элементный анализ проведен сжиганием по методам Прегля и Дюма.³¹ Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП. Для колоночной хроматографии использован силикагель Merck Silicagel 60 (70–230 мкм). Исходные 4-нитробензодифуроксан (**6**),³² 4,6-динитробензофуроксан (**7**)³³ и 3-(бензилиден)-2,4-бис(триметилсилилокси)пента-1,4-диен (**5b**)⁸ синтезированы согласно известным методикам.

Квантово-химические расчеты в рамках DFT выполнены в комплексе программ Gaussian 03³⁴ по ранее описанной методике.¹⁶ Анализ функции распределения электронной плотности в рамках модели AIM выполнен по известной методике.^{35,36}

3-(Этоксиметилен)-2,4-бис(триметилсилилокси)пента-1,4-диен (5a). К раствору 5.00 г (32 ммоль)

3-(этоксиметилен)пента-2,4-диона (**4a**), 23.8 мл (170 ммоль) Et_3N и 0.29 г (2.13 ммоль) ZnCl_2 в 30 мл абс. CH_2Cl_2 в течение 10 мин добавляют 20.4 мл (160 ммоль) Me_3SiCl . Раствор кипятят в течение 1 ч и оставляют при комнатной температуре на 1 сут. Выпавший осадок $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме, к остатку прибавляют 20 мл абс. гексана. Вновь выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат концентрируют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 4.00 г (41%), светло-желтое масло, т. кип. 97–98 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.19 (9H, с) и 0.23 (9H, с, $2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$); 1.28 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.92 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.17 (1H, д, д, $J = 0.5$, $J = 1.1$) и 4.44 (1H, д, д, $J = 0.5$, $J = 1.1$, CH_2); 4.33 (1H, д, $J = 0.5$) и 4.54 (1H, д, $J = 0.5$, CH_2); 6.52 (1H, д, д, $J = 0.5$, $J = 0.5$, CH). Найдено, %: C 55.98; H 9.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: C 55.95; H 9.39.

(3bS*,4S*,7aR*,7bS*,8S*,11aR*)-5,9-Диацетил-6,10-дигидрокси-3b,7b-динитро-4,8-дизтокси-3b,4,7,7a,7b,8,11,11a-октагидрофенантро[9,10-c][1,2,5]оксадиазол-1-оксид (10). К 1.56 г (5.2 ммоль) соединения **5a** добавляют суспензию 0.30 г (1.3 ммоль) 4,6-динитробензофуроксана (**7**) в 10 мл абс. CH_2Cl_2 . Через 30 мин реакционную смесь упаривают в токе воздуха, остаток при комнатной температуре обрабатывают 5 мл EtOH . Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают MeCN и сушат на воздухе. Выход 0.31 г (45%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 224–226 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.76 (3H, д, д, $J = 6.9$, $J = 6.9$, $8\text{-OCH}_2\text{CH}_3$); 1.20 (3H, д, д, $J = 6.9$, $J = 6.9$, $4\text{-OCH}_2\text{CH}_3$); 1.96 (1H, д, д, $J = 3.0$, $J = 18.7$, 11-CH_A); 2.13 (3H, с, 9-COCH_3); 2.24 (3H, с, 5-COCH_3); 2.96 (1H, д, к, $J = 6.9$, $J = 8.4$, $8\text{-OCH}_A\text{CH}_3$); 3.03–3.25 (4H, м, 7-CH_2 , 11-CH_B , $8\text{-OCH}_B\text{CH}_3$); 3.37 (1H, д, к, $J = 6.9$, $J = 9.0$) и 3.54 (1H, д, к, $J = 6.9$, $J = 9.0$, $4\text{-OCH}_2\text{CH}_3$); 4.11 (1H, д, д, $J = 4.6$, $J = 9.1$, $7a\text{-CH}$); 4.88 (1H, с, 8-CH); 5.09 (1H, д, д, $J = 3.0$, $J = 11.9$, $11a\text{-CH}$); 5.38 (1H, с, 4-CH); 15.75 (1H, с, 10-OH); 16.00 (1H, с, 6-OH). Найдено, m/z : 537.1471 $[\text{M}-\text{H}]^-$. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{12}$. Вычислено, m/z : 537.1474.

(6bR*,9S*,9aR*,15bR*,16aR*,16bR*)-9a,16b-динитро-8,16a-бис(триметилсилилокси)-9-этокси-6b,7,9,9a,15b,16,16a,16b-октагидротетрафено-[1,2-c:10,11-c':3,4-c'':8,9-c''']тетраakis[1,2,5]оксадиазол-3,6,12,15-тетраоксид (12). К 0.30 г (1 ммоль) соединения **5a** добавляют раствор 0.48 г (2 ммоль) нитробензодифуроксана **6** в 10 мл абс. PhH. Через 1 ч выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают абс. PhH и сушат в вакууме. Выход 0.34 г (44%), бесцветные кристаллы, т. пл. 192–194 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.23 (9H, с, $16a\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3$); 0.35 (9H, с, $8\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3$); 0.93 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 2.06 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 18.5$) и 3.26 (1H, д, д, $J = 9.5$, $J = 18.5$, 7-CH_2); 3.01–3.20 (3H, м, 16-CH_A , OCH_2CH_3); 3.55 (1H, д, д, $J = 12.8$, $J = 13.8$, 16-CH_B); 4.21 (1H, д, д, $J = 5.0$, $J = 12.8$, $15b\text{-CH}$); 4.94 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 9.5$, $6b\text{-CH}$); 5.64 (1H, с, 9-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 1.1 (8-OSi $(\text{CH}_3)_3$); 2.1 (16a-OSi $(\text{CH}_3)_3$); 14.3 (OCH_2CH_3); 28.5

(C-16); 31.3 (C-6b); 32.6 (C-7); 33.8 (C-15b); 65.9 (OCH₂CH₃); 71.5 (C-9); 77.2 (C-16a); 84.5 (C-9a); 93.0 (C-16b); 101.3 (C-3a); 102.3 (C-12a); 109.3 (C-15a); 109.9 (C-6a); 110.7 (C-8a); 138.8 (C-3b); 139.6 (C-12b); 147.2 (C-16c); 152.4 (C-9b); 153.4 (C-8). Найдено, *m/z*: 779.1495 [M+H]⁺. C₂₆H₃₁N₁₀O₁₅Si₂. Вычислено, *m/z*: 779.1503.

(6bR*,9S*,9aR*,15bR*,16aR*,16bR*)-8,16а-дигидрокси-9а,16b-динитро-9-этокси-6b,7,9а,15b,16,16а,16b-октагидротетрафено[1,2-с:10,11-с':3,4-с'':8,9-с''']-тетраоксид [1,2,5]оксадиазол-3,6,12,15-тетраоксид (13). К раствору 0.82 г (1.05 ммоль) циклоаддукта **12** в 10 мл CHCl₃, добавляют 1 мг TsOH и оставляют на 1 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают CHCl₃ и сушат на воздухе. Выход 0.15 г (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. 210–212 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, д. д., *J* = 7.0, *J* = 7.0, OCH₂CH₃); 2.78 (1H, д. д., *J* = 12.8, *J* = 17.2) и 2.97 (1H, д. д., *J* = 5.3, *J* = 17.2, 7-CH₂); 3.15 (1H, д. д., *J* = 7.2, *J* = 16.9) и 3.65 (1H, д. д., *J* = 8.1, *J* = 16.9, 16-CH₂); 3.26–3.41 (2H, м, OCH₂CH₃); 4.73 (1H, д. д. д., *J* = 0.6, *J* = 7.2, *J* = 8.1, 15b-CH); 4.93 (1H, д. д., *J* = 5.3, *J* = 12.8, 6b-CH); 5.83 (1H, д., *J* = 0.6, 9-CH). Найдено, *m/z*: 633.0550 [M–H][–]. C₂₀H₁₃N₁₀O₁₅. Вычислено, *m/z*: 633.0567.

Синтез циклоаддуктов 22 и 23. К 0.70 г (2 ммоль) 3-(бензилиден)-2,4-бис(триметилсилилокси)пента-1,4-диена (**5b**) добавляют суспензию 0.25 г (1 ммоль) 4-нитробензодифуроксана **6** в 10 мл абс. CH₂Cl₂. Полученный раствор выдерживают в течение 30 мин, затем упаривают в токе воздуха при комнатной температуре. Маслянистый остаток при комнатной температуре обрабатывают 5 мл EtOH для гидролиза продукта реакции. Через 1 сут выпавший осадок смеси диастереомеров **22** и **23** отфильтровывают, промывают EtOH и сушат на воздухе.

Для разделения диастереомеров **22** и **23** их смесь обрабатывают при комнатной температуре 5 мл CHCl₃, нерастворимый осадок соединения **22** отфильтровывают и промывают два раза таким же количеством растворителя. Фильтрат упаривают в токе воздуха, получая чистый циклоаддукт **23**.

(6bR*,7R*,10aR*)-8-Ацетил-9-гидрокси-6b-нитро-7-фенил-6b,7,10,10а-тетрагидронафто[1,2-с:3,4-с']бис-[1,2,5]оксадиазол-1,4-диоксид (22). Выход 0.12 г (28%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 220–222 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.09 (3H, с, COCH₃); 2.84 (1H, д. д., *J* = 10.0, *J* = 19.8) и 3.62 (1H, д. д., *J* = 8.8, *J* = 19.8, 10-CH₂); 4.66 (1H, д. д., *J* = 8.8, *J* = 10.0, 10a-CH); 5.46 (1H, с, 7-CH); 7.30–7.48 (5H, м, H Ph); 15.90 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 25.9 (COCH₃); 30.6 (C-10a); 32.1 (C-10); 44.8 (C-7); 91.0 (C-6b); 103.9 (C-3b); 107.1 (C-8); 111.0 (C-10b); 130.1 (C-4 Ph); 130.2 (C-2,6 Ph); 130.5 (C-3,5 Ph); 136.1 (C-1 Ph); 141.4 (C-3a); 150.1 (C-6a); 176.3 (C-9); 201.6 (COCH₃). Найдено, *m/z*: 450.0654 [M+Na]⁺. C₁₈H₁₃N₅NaO₈. Вычислено, *m/z*: 450.0656.

(6bR*,7S*,10aR*)-8-Ацетил-9-гидрокси-6b-нитро-7-фенил-6b,7,10,10а-тетрагидронафто[1,2-с:3,4-с']бис-[1,2,5]оксадиазол-1,4-диоксид (23). Выход 0.30 г (70%), кристаллы бежевого цвета, т. пл. 190–192 °С.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.06 (3H, с, COCH₃); 3.19 (1H, д. д., *J* = 10.1, *J* = 20.7) и 4.04 (1H, д., *J* = 20.7, 10-CH₂); 5.26 (1H, д., *J* = 10.1, 10a-CH); 5.56 (1H, с, 7-CH); 7.06–7.16 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.25–7.39 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 16.06 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 23.2 (C-10); 25.6 (COCH₃); 32.6 (C-10a); 49.4 (C-7); 89.0 (C-6b); 104.4 (C-3b); 106.3 (C-8); 108.8 (C-10b); 129.8 (C-3,5 Ph); 130.2 (C-2,6 Ph); 130.6 (C-4 Ph); 135.2 (C-1 Ph); 141.1 (C-3a); 152.8 (C-6a); 176.2 (C-9); 201.8 (COCH₃). Найдено, *m/z*: 426.0693 [M–H][–]. C₁₈H₁₂N₅O₈. Вычислено, *m/z*: 426.0691.

Рентгенодифракционные исследования соединений 10, 22 и 23 выполнены на автоматическом дифрактометре Apex II (графитовый монохроматор, λ(MoKα) 0.71073 Å (для соединений **22** и **23**) и λ(CuKα) 1.54178 Å (для соединения **10**), ω-сканирование). Эмпирический учет поглощения и коррекция систематических ошибок выполнены по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полно-матричным МНК по F²_{hkl} с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода (за исключением атомов групп OH) рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник". Расшифровка и уточнение проведены с использованием пакета программ SHELX версии 2009-9.13.³⁷ Полные кристаллографические параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1429656 (соединение **10**), CCDC 1429657 (соединение **23**) и CCDC 1429658 (соединение **22**).

Файл сопроводительных материалов, содержащий данные квантово-химических расчетов, а также основные кристаллографические параметры структур **10, 22 и 23**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-13-00103).

Список литературы

1. Tattje, D. H. E.; Bos, R.; Bruins, A. P. *Planta Med.* **1980**, *38*, 79.
2. Arnone, A.; Cardillo, R.; Di Modugno, V.; Nasini, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1995.
3. Nagase, R.; Katayama, M.; Mura, H.; Matsuo, N.; Tanabe, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4509.
4. Bonnett, R.; Davies, J. E.; Hursthouse, M. B. *Nature* **1976**, *262*, 326.
5. Bojase, G.; Nguyen, T. V.; Payne, A. D.; Willis, A. C.; Sherburn, M. S. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 229.
6. Iyoda, M.; Nakamura, N.; Todaka, M.; Ohtsu, S.; Hara, K.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Sugita, M.; Tachibana, H.; Inoue, H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7059.
7. Hopf, H.; Sherburn, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2298.
8. Tsuge, O.; Wada, E.; Kanemasa, S.; Sakon, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3221.
9. Kurbatov, S.; Goumont, R.; Marrot, J.; Terrier, F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1037.
10. Kurbatov, S.; Goumont, R.; Lakhdar, S.; Marrot, J.; Terrier, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *61*, 8167.

11. Kurbatov, S.; Lakhdar, S.; Goumont, R.; Terrier, F. *Org. Prep. Proced. Int.* **2012**, 44, 289.
12. Sepulcri, P.; Halle, J.-C.; Goumont, R.; Riou, D.; Terrier, F. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9254.
13. (a) Buncel, E.; Terrier, F. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 2285.
(b) Terrier, F.; Dust, J. M.; Buncel, E. *Tetrahedron* **2012**, 68, 1829.
14. Terrier, F.; Kizilian, E.; Halle, J.-C.; Buncel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1740.
15. Goumont, R.; Sebban, M.; Sepulcri, P.; Marrot, J.; Terrier, F. *Tetrahedron* **2002**, 58, 3249.
16. Steglenko, D. V.; Kletsky, M. E.; Kurbatov, S. V.; Tatarov, A. V.; Minkin, V. I.; Goumont, R.; Terrier, F. *Chem.–Eur. J.* **2011**, 17, 7592.
17. Lakhdar, S.; Terrier, F.; Vichard, D.; Berionni, G.; El Guesmi, N.; Boubaker, T.; Goumont, R. *Chem.–Eur. J.* **2010**, 16, 5681.
18. García, J. I.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 658.
19. Parr, R. G.; von Szentpaly, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922.
20. Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
21. Bradford, T. A.; Payne, A. D.; Willis, A. C.; Paddon-Row, M. N.; Sherburn, M. S. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 491.
22. Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Yu.; Antonov, D. Yu. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 817.
23. Бейдер, Р. *Атомы в Молекулах. Квантовая теория*; Мир: Москва, 2001.
24. Lyssenko, K. A. *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 1.
25. Munoz, E.; Benito, A. M.; Estepa, L. C.; Fernandez, J.; Maniette, Y.; Martinez, M. T.; de la Fuente, G. F.; Liu, H.; Silva, C. M.; Macedo, E. A.; Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 170.
26. Espinosa, E.; Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; Molins, E. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 336, 457.
27. Minkin, V. I.; Tkachuk, A. V.; Kletskii, M. E.; Steglenko, D. V.; Voronina, V. A.; Kurbatov, S. V. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, 62, 464. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2013**, 2, 464.]
28. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1023.
29. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 909.
30. Gilli, P.; Gilli, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1.
31. Губен-Вейль. *Методы органической химии, т. II, Методы анализа*; Госхимиздат: Москва, 1963, с. 109.
32. Bailey, A. S.; Case, J. R. *Tetrahedron* **1958**, 3, 113.
33. Drost, P. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 307, 49.
34. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T., Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, J. D.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc.: Wallingford, **2004**.
35. Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Yu. *Russ. Chem. Bull.* **2006**, 55, 1. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2006**, 1.]
36. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
37. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.