

УДК 547.537.9

## СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ С НОРБОРНЕНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2019 г. И. М. Сахаутдинов, А. Ф. Мухаметьянова\*

ФГБУН «Уфимский Институт химии УФИЦ РАН»,  
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 69  
\*e-mail: afmhim@bk.ru

Поступила в редакцию 8 февраля 2019 г.  
После доработки 28 марта 2019 г.  
Принята к публикации 12 апреля 2019 г.

Синтезированы имида эндикового ангидрида путем прямого сплавления с различными аминокислотами. Дальнейшие трансформации полученных кислот дали новые алленоаты с норборненовым фрагментом. В результате фосфин-катализируемого [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу синтезированы новые моноаддукты фуллерена C<sub>60</sub>.

**Ключевые слова:** эндиковый ангидрид, норборнен, аминокислоты, имида, фуллерен, циклопентенофуллерены.

**DOI:** 10.1134/S0514749219090039

Известно, что фуллерен C<sub>60</sub> и многие его производные обладают необычно высокой способностью улавливать свободные радикалы. Эксперименты на животных показывают повышение их устойчивости к окислительным стрессам и препятствуют протеканию нейродегеративных процессов, что может снизить риск возникновения болезни Паркинсона и синдром Альцгеймера [1, 2].

Интерес к химии соединений, включающих норборненовый (бицикло[2.2.1]гепт-2-еновый) фрагмент обусловлен разнообразным биологическим действием производных промышленно доступного ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2,3-дикарбоновой (эндиковой) кислоты **1**. В частности многочисленные имида на основе ангидрида **1** обладают психотропным, антидепрессантным действием, используются как противоритмические, жаропонижающие, седативные и противовоспалительные средства [3, 4].

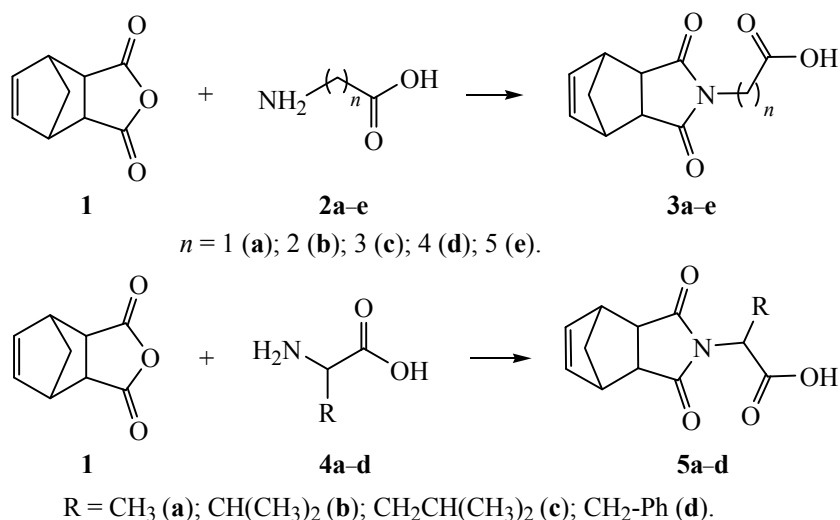
Цель настоящей работы – синтез новых конъюгатов фуллерена путем фосфин-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения алленоатов из эндикового ангидрида. Для получения новых алленоатов с норборненовым фрагментом нами синтезированы имида эндикового ангидрида путем прямого сплавления с различными аминокислотами (схема 1).

Дальнейшие трансформации полученных кислот **3a–e** и **5a–d** приводят к образованию кетенов, олефинирование которых реакцией с метил 2-(трифенилфосфоранилиден)ацетатом в присутствии триэтиламина по Виттигу дает новые алленоаты с норборненовым фрагментом (схема 2).

Строение соединения **6a–e** и **7a–d** доказано спектральными методами анализа. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H характерные сигналы двух протонов алленового фрагмента наблюдаются в области от δ 5.56 м.д до δ 5.92 м.д., однако для алленоата полученного из глицина данные сигналы проявляются в виде двух синглетов при δ 6.05 м.д и δ 6.91 м.д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C характерные сигналы терминальных алленовых углеродов наблюдаются в области от δ 88.17 до 96.06 м.д. В случае α-аминокислот (аланин, валин, лейцин, β-фенилаланин) четвертичный атом углерода 4' проявляется в более слабом поле в области выше 105 м.д. Также наблюдается сигнал центрального алленового углеродного атома всех алленоатов в области от 208.69 м.д. до δ 212.54 м.д. [5–8].

Известно, что алленоаты активированные нуклеофильной атакой фосфина по центральному *sp*-гибризованному атому успешно применяются как трехатомные строительные блоки [9] в реакциях циклоприсоединения к электронодефицитным

Схема 1.



алкенам с образованием ненасыщенных пятичленных циклов [10–12]. В результате фосфин-катализируемого [3+2]-присоединения алленоатов к фуллереновому каркасу, как диполярофилу, синтезированы с хорошим выходом новые, хорошо растворимые в органических растворителях моноаддукты фуллерена C<sub>60</sub> **8b–e**. Вещества выделяли в индивидуальном виде колоночной хроматографией на силикагеле на силикагеле (схема 3).

Циклопентенофуллерены на основе алленимидов синтезированных из  $\alpha$ -аминокислот **6a**, **7a–d** получить не удалось, что, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями.

Однореакторное получение алленоатов и хорошие выходы конъюгатов фуллерена C<sub>60</sub> фосфин-

катализируемой реакцией [3+2] циклоприсоединения к фуллереновой сфере делают данный подход конкурентноспособным для получения монозамещенных производных фуллерена. Структуры выделенных соединений доказаны комплексом физико-химических методов, включающим ЯМР 2D эксперименты HSQC и HMBC (см. рисунок).

Таким образом, путем фосфин-катализируемой функционализации ядра C<sub>60</sub> алленоатами, мы показали возможность синтеза новых конъюгатов фуллерена C<sub>60</sub> с норборненовым фрагментом. Соединения отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях, что расширяет перспективы последующих трансформаций и рассмотрения их в качестве перспективных мономеров.

Схема 2.

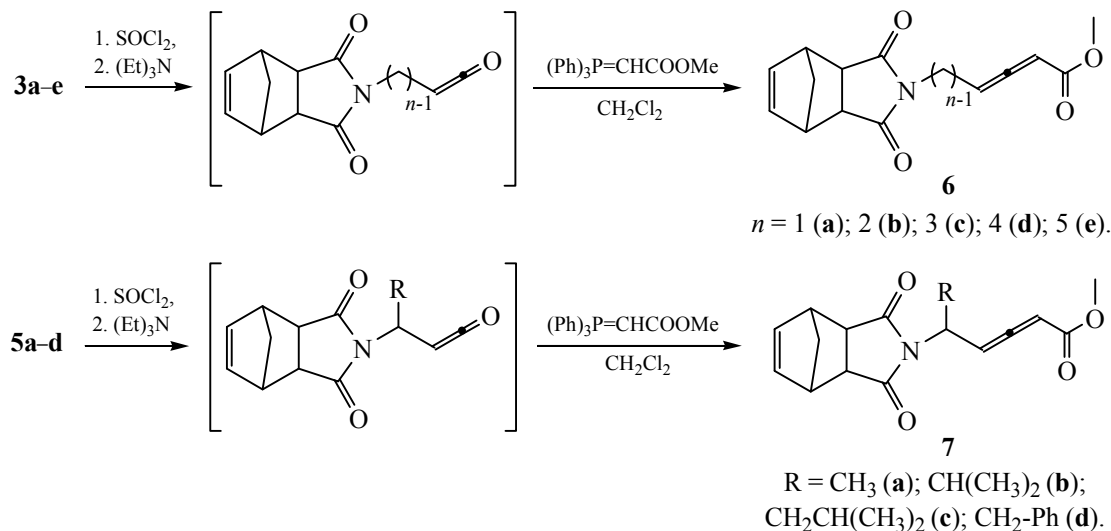
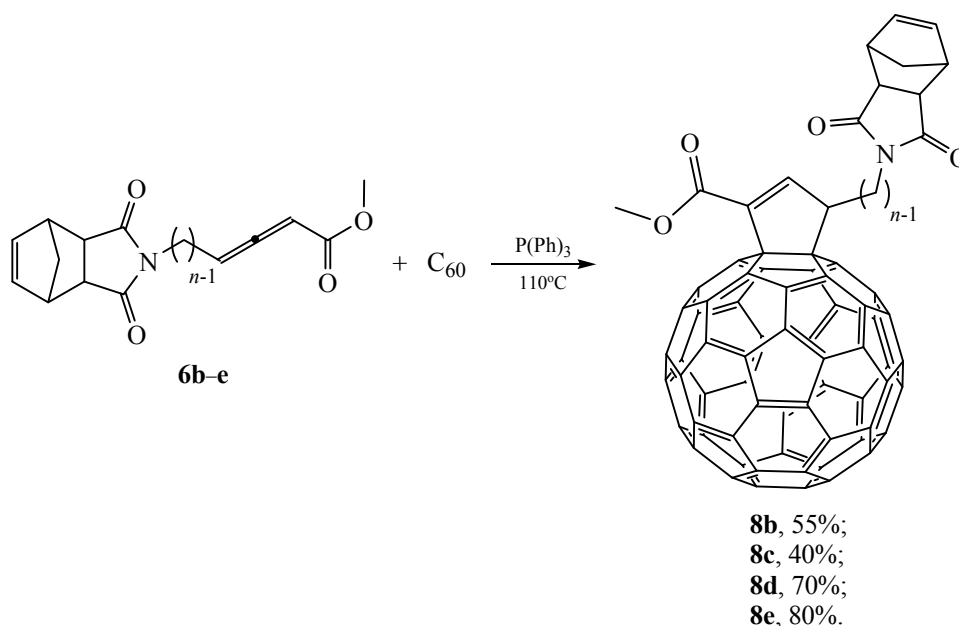


Схема 3.

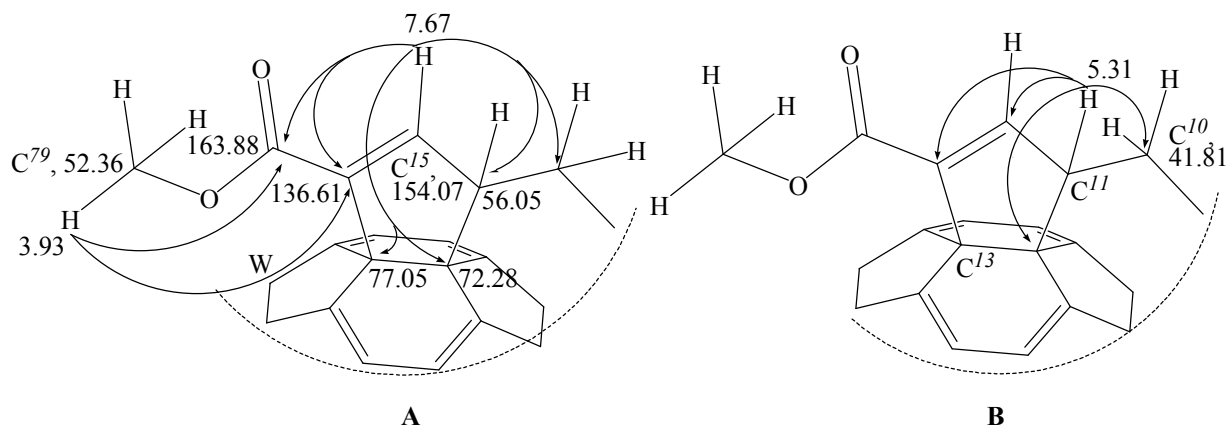


## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer – Shimadzu) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 ( $^1\text{H}$ ), 125.76 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). За ходом реакции следили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью УФ-облучения, паров йода, опрыскивания пластинок раствором нингидринового проявителя или раствором анисового альдегида с последующим нагреванием при 100–120°C. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV фирмы Shimadzu в

режиме химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД). Температуру плавления определяли на нагревательном столике Vuetius. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле «Chemarol» с размером частиц 40/100 мкм. Элементный анализ выполнен с помощью автоматического CHNS-анализатора EURO EA – 3000.

**Общая методика получения N-замещенных аминокислот эндиковым ангидридом.** 10 ммоль эндикового ангидрида и 10 ммоль аминокислоты тщательно растерли в фарфоровой ступке, затем проводим реакцию прямого сплавления на масляной бане при температуре 150°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры, растворяли в чистом ацетоне



Данные корреляции НМВС циклопентенового фрагмента молекулы **8b**. А – при  $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{79}$ ; В – при  $\text{C}^{11}$ .

и выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – сухой ацетон).

**(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)уксусная кислота (3а).** Выход 1.39 г (63%). Белые кристаллы, т.пл. 139–141°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1233, 1377, 1461, 1709, 1746, 3180. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.57 д (1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.6), 1.74 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.6), 3.39 с (4H, 2C<sup>7,4</sup>H, 2C<sup>7a,3a</sup>H), 4.12 с (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 6.08 с (2H, 2C<sup>5,6</sup>H), 8.73 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 38.98 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 44.99 (C<sup>3a,7a</sup>H), 46.11 (C<sup>4,7</sup>H), 52.25 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.67 (C<sup>5,6</sup>H), 170.15 (C<sup>1,3</sup>=O), 177.94 (C<sup>1,3</sup>=O). Найдено, %: С 59.72; Н 5.00; N 6.35. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 59.73; Н 5.01; O 28.93; N 6.33. *M* 221.21.

**3-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пропановая кислота (3б).** Выход 1.84 г (79%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1229, 1462, 1680, 1738, 3163. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.56 д (1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 1.73 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 2.54 т (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 3.29 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.39 с (2H, 2C<sup>4,7</sup>H), 3.65 т (2H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, *J* 7.5), 6.09 с (2H, 2C<sup>5,6</sup>H), 10.08 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 31.76 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 33.63 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 44.91 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.65 (C<sup>4,7</sup>H), 52.15 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.38 (C<sup>5,6</sup>H), 175.92 (C<sup>1,3</sup>=O), 177.57 (C<sup>1,3</sup>=O). Найдено, %: С 61.28; Н 5.60; N 5.93. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 61.27; Н 5.57; O 27.21; N 5.95. *M* 235.08.

**4-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)бутановая кислота (3с).** Выход 0.057 г (75%). Густое желтое маслообразное вещество. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 725, 1229, 1571, 1681, 1736, 1762, 3294. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.47 д (1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 1.61 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 1.69 м (2H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 2.17 м (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 3.18 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.32 м (4H, 2C<sup>4,7</sup>H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 6.02 м (2H, C<sup>5,6</sup>H), 11.1 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 22.84 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 31.22 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 37.63 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 44.79 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.62 (C<sup>4,7</sup>H), 52.18 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.4 (C<sup>5,6</sup>H), 176.85 (C<sup>1,3</sup>=O), 177.83 (C<sup>1,3</sup>=O). Найдено, %: С 62.66; Н 6.09; N 5.63. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 62.64; Н 6.07; O 25.27; N 5.62. *M* 249.26.

**5-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пентановая кислота (3д).** Выход 1.78 г (68%). Белые кристаллы, т.пл. 117–119°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720, 1230, 1551, 1692, 1713, 3435. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.42–1.56 м (4H, C<sup>3,4</sup>H<sub>2</sub>,

1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 1.70 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.8), 2.31 т (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, *J* 7.3), 3.22 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.31 т (2H, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>, *J* 7.4), 3.35 с (2H, 2C<sup>4,7</sup>H), 6.06 с (2H, C<sup>5,6</sup>H), 10.64 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 21.80 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 27.03 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 33.31 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 37.78 (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 44.84 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.68 (C<sup>4,7</sup>H), 52.22 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.42 (C<sup>5,6</sup>H), 177.9 (C<sup>1,3</sup>=O), 178.93 (C<sup>1,3</sup>=O). Найдено, %: С 63.89; Н 6.54; N 5.33. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63.87; Н 6.51; O 24.31; N 5.32. *M* 263.29.

**6-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гексановая кислота (3е).** Выход 2.07 г (75%). Желтое масло. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 725, 1227, 1552, 1695, 1731, 3273. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.19–1.57 м (6H, C<sup>3,4,5</sup>H<sub>2</sub>, 1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 1.66 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.7), 2.23 т (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, *J* 7.3), 3.17 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.24 т (2H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>, *J* 7.4 Гц), 3.31 с (2H, 2C<sup>4,7</sup>H), 6.03 с (2H, C<sup>5,6</sup>H), 10.98 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 24.12 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 26.18 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 27.35 (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 33.77 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 37.99 (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 44.8 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.61 (C<sup>4,7</sup>H), 52.15 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.33 (C<sup>5,6</sup>H), 177.95 (C<sup>1,3</sup>=O), 178.51 (C<sup>1,3</sup>=O). Найдено, %: С 64.98; Н 6.93; N 5.03. C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 64.97; Н 6.91; O 23.08; N 5.05. *M* 277.32.

**2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пропановая кислота (5а).** Выход 1.72 г (73%). Белые кристаллы, т.пл. 144–146°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 736, 1223, 1463, 1674, 1743, 3286. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 1.56 д (1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.5 Гц), 1.67 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.5), 1.36 д (3H, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>, *J* 6.9), 3.28 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.36 с (2H, 2C<sup>4,7</sup>H), 4.62 м (1H, C<sup>2</sup>H), 6.06 с (2H, 2C<sup>5,6</sup>H), 10.53 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.21 (C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>), 44.96 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.77 (C<sup>4,7</sup>H), 47.04 (C<sup>2</sup>H), 52.11 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 134.46 (C<sup>5,6</sup>H), 174.14 (C<sup>1,3</sup>=O), 176.90 (C<sup>1,3</sup>=O). C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>, 235.24. Найдено, %: С 61.25; Н 6.00; N 5.93. Вычислено, %: С 61.27; Н 5.57; O 27.21; N 5.95.

**2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2Н-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-3'-метилбутановая кислота (5б).** Выход 1.89 г (72%). Белые кристаллы, т.пл. 107–109°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 721, 1193, 1213, 1404, 1512, 1676, 1708, 3225. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. (*J*, Гц): 0.74 д (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.9), 0.96 д (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.7), 1.54 д (1H<sup>a</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 8.5), 1.72 д (1H<sup>b</sup>, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>, *J* 9.0), 2.46 м (3H, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>), 3.29 с (2H, C<sup>3a,7a</sup>H), 3.35 с (2H, 2C<sup>4,7</sup>H), 4.22 д (1H, C<sup>2</sup>H, *J* 8.0), 6.09 с (2H, 2C<sup>5,6</sup>H), 10.8 с (1H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 19.36 (C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 20.76 (C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>), 27.75 (C<sup>3</sup>H), 44.88 (C<sup>3a,7a</sup>H), 45.91 (C<sup>4,7</sup>H),

52.67 ( $C^{\delta}H_2$ ), 57.64 ( $C^2H$ ), 134.93 ( $C^{5,6}H$ ), 173.01 ( $C^{1,3}O$ ), 177.39 ( $C^{1,3}O$ ). Найдено, %: С 63.89; Н 6.49; N 5.35.  $C_{14}H_{17}NO_4$ . Вычислено, %: С 63.87; Н 6.51; O 24.31; N 5.32.  $M$  263.29.

**2-(1,3-Диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-4-метилпентановая кислота (5с).** Выход 2.61 г (94%). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 109–111°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 720, 1228, 1462, 1562, 1680, 1747, 3280. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 0.84 м (6H,  $2CH_3$ ), 1.32 м (1H,  $C^4H$ ), 1.51 д (1H<sup>a</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.7), 1.69 д (1H<sup>b</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.8), 1.75 м (1H<sup>b</sup>,  $C^3H_2$ ), 1.94 м (1H<sup>a</sup>,  $C^3H_2$ ), 3.26 с (2H,  $C^{3a,7a}H$ ), 3.35 с (2H,  $2C^{4,7}H$ ), 4.57 м (1H,  $C^2H$ ), 6.04 с (2H,  $2C^{5,6}H$ ), 10.53 с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.82 ( $C^{1''}H_3$ ), 23.01 ( $C^{5''}H_3$ ), 24.62 ( $C^4H$ ), 36.43 ( $C^3H_2$ ), 44.87 ( $C^{3a,7a}H$ ), 45.90 ( $C^{4,7}H$ ), 46.01 ( $C^2H$ ), 52.67 ( $C^{\delta}H_2$ ), 134.76 ( $C^{5,6}H$ ), 174.12 ( $C^{1,3}O$ ), 177.28 ( $C^{1,3}O$ ). Найдено, %: С 65.00; Н 6.89; N 5.25.  $C_{15}H_{19}NO_4$ . Вычислено, %: С 64.97; Н 6.91; O 23.08; N 5.05.  $M$  263.29.

**2-[1,3-Диоксо-3а,4,7,7а-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил]-3-фенилпропановая кислота (5d).** Выход 2.49 г (80%). Белые кристаллы, т.пл. 152–154°C. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 721, 1224, 1456, 1684, 1752, 3251. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.4 д (1H<sup>a</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.6), 1.57 д (1H<sup>b</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.5), 3.10 с (2H,  $C^{3a,7a}H$ ), 3.22 с (2H,  $2C^{4,7}H$ ), 3.37 м (2H,  $C^3H_2$ ), 5.01 м (1H,  $C^2H$ ), 5.68 с (2H,  $2C^{5,6}H$ ), 7.1–7.26 м (5H,  $C_6H_5$ ), 10.36 с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 33.50 ( $C^3H_2$ ), 44.85 ( $C^{3a,7a}H$ ), 45.82 ( $C^{4,7}H$ ), 52.11 ( $C^{\delta}H_2$ ), 52.48 ( $C^2H$ ), 126.91 ( $C^4H$ ), 128.57 ( $C^{3''}H$ ), 129.01 ( $C^{2''}H$ ), 134.24 ( $C^{5,6}H$ ), 136.14 ( $C^1H$ ), 173.29 ( $C^{1,3}O$ ), 177.14 ( $C^{1,3}O$ ). Найдено, %: С 69.46; Н 5.52; N 4.48.  $C_{18}H_{17}NO_4$ . Вычислено, %: С 69.44; Н 5.50; O 20.56; N 4.50.  $M$  263.29.

**Общая методика получения алленоатов межмолекулярной реакцией Виттига.** К суспензии 1 г кислоты в 10 мл сухого хлористого метилена добавляли пятикратный избыток оксалилхлорида и оставили на ночь. Растворитель и избыток оксалилхлорида упаривали на роторном испарителе. Хлорангидрид далее использовали без дополнительной очистки. К раствору метил (трифенилфосфоранилиден)ацетата в  $CH_2Cl_2$  прикапывали эквимольное количество  $Et_3N$ , раствор охлаждали до  $-5^\circ C$ . К этому раствору медленно по каплям добавляли охлажденный раствор хлорангидрида  $N$ -замещенной аминокислоты. Реакционную массу пере-

мешивали в течение 2 ч. Растворитель отгоняли, продукты реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

**Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)бута-2,3-диеноат (6а).** Выход 0.53 г (45%). Желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 719, 1170, 1380, 1456, 1598, 1704. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.51 д (1H<sup>a</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.9), 1.69 д (1H<sup>b</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.8), 3.29 с (2H,  $C^{3a,7a}H$ ), 3.36 с (2H,  $2C^{4,7}H$ ), 3.68 с (3H,  $C^{1''}H_3$ ), 6.05 с (1H,  $C^5H$ ), 6.09 с (2H,  $2C^{5,6}H$ ), 6.91 с (1H,  $C^3H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 45.24 ( $C^{3a,7a}H$ ), 45.88 ( $C^{4,7}H$ ), 52.16 ( $OC^{1''}H_3$ ), 52.31 ( $C^{\delta}H_2$ ), 91.31 ( $=C^4H$ ), 96.06 ( $=C^2H$ ), 134.56 ( $C^{5,6}H$ ), 164.43 ( $C^{1,3}O$ ), 174.14 ( $C^{1,3}O$ ), 210.13 ( $=C=$ ). Найдено, %: С 64.84; Н 5.08, N 5.42.  $C_{14}H_{13}NO_4$ . Вычислено, %: С, 64.86; Н, 5.05; O 24.68; N 5.40.  $M$  259.26.

**Метил-5-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пента-2,3-диеноат (6б).** Прозрачное масло. Выход 1.12 г (96%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 728, 1172, 1336, 1389, 1413, 1704, 1722, 2104. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.46 д (1H<sup>a</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.9), 1.67 д (1H<sup>b</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.8), 3.18 с (2H,  $C^{3a,7a}H$ ), 3.34 с (2H,  $2C^{4,7}H$ ), 3.67 с (3H,  $C^{1''}H_3$ ), 4.01 м (2H,  $C^6H_2$ ), 5.52 м (1H,  $C^3H$ ), 5.62 м (1H,  $C^5H$ ), 6.06 с (2H,  $2C^{5,6}H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 35.35 ( $C^5H$ ), 45.03 ( $C^{3a,7a}H$ ), 45.74 ( $C^{4,7}H$ ), 52.08 ( $OC^{1''}H_3$ ), 52.12 ( $C^{\delta}H_2$ ), 89.96 ( $=C^4H$ ), 90.36 ( $=C^2H$ ), 134.46 ( $C^{5,6}H$ ), 165.38 ( $C^{1,3}O$ ), 176.79 ( $C^{1,3}O$ ), 212.54 ( $=C=$ ). Найдено, %: С 65.90; Н 5.53; N 5.15.  $C_{15}H_{15}NO_4$ . Вычислено, %: С 65.92; Н 5.53; O 23.42; N 5.13.  $M$  273.28.

**Метил-6-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гекса-2,3-диеноат (6с).** Густое желтое масло. Выход 0.91 г (87%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 726, 1164, 1262, 1397, 1436, 1498, 1767, 1962. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.12 м (2H,  $C^6H_2$ ), 1.44 д (1H<sup>a</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  8.7), 1.61 д (1H<sup>b</sup>,  $C^{\delta}H_2$ ,  $J$  7.3), 2.17 м (2H,  $C^5H_2$ ), 3.24 с (2H,  $C^{3a,7a}H$ ), 3.34 с (2H,  $2C^{4,7}H$ ), 3.58 с (3H,  $C^{1''}H_3$ ), 5.46 м (2H,  $C^{2,4}H$ ), 5.96 с (2H,  $2C^{5,6}H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 25.80 ( $C^5H$ ), 35.94 ( $C^6H$ ), 45.71 ( $C^{3a,7a}H$ ), 45.62 ( $C^{4,7}H$ ), 52.05 ( $OC^{1''}H_3$ ), 52.36 ( $C^{\delta}H_2$ ), 89.29 ( $=C^2H$ ), 91.87 ( $=C^4H$ ), 134.34 ( $C^{5,6}H$ ), 165.93 ( $C^{1,3}O$ ), 177.47 ( $C^{1,3}O$ ), 212.31 ( $=C=$ ). Найдено, %: С 66.87; Н 5.99; N 4.90.  $C_{16}H_{17}NO_4$ . Вычислено, %: С 66.89; Н 5.96; O 22.27; N 4.88.  $M$  287.31.

**Метил-7-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)гепта-2,3-диеноат**

**(6d).** Прозрачное масло. Выход 1.03 г (90%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 728, 1162, 1263, 1398, 1439, 1688, 1763, 1975. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.51–1.61 м (4H,  $2\text{C}^{6,7}\text{H}_2$ ), 1.62 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.7), 1.71 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  7.3), 2.08 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3.23 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.36 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.71 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 5.58 м (2H,  $\text{C}^{2,4}\text{H}$ ), 6.03 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 24.87 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 25.82 ( $\text{C}^7\text{H}$ ), 26.79 ( $\text{C}^5\text{H}$ ), 44.90 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.71 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 52.02 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.24 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 88.57 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 94.32 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 134.42 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 164.44 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.68 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 212.23 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 67.78; Н 6.38; N 4.67.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 67.76; Н 6.36; О 21.24; N 4.65.  $M$  301.34.

**Метил-8-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)окта-2,3-диеноат (6e).** Прозрачное масло. Выход 0.5 г (50%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 724, 1162, 1263, 1398, 1437, 1698, 1763, 1959. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.31–1.43 м (6H,  $3\text{C}^{6,7,8}\text{H}_2$ ), 1.48 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.6), 1.68 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.6), 2.08 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3.19 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.34 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.68 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 5.52 м (2H,  $2\text{C}^{2,4}\text{H}$ ), 6.03 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 25.75 ( $\text{C}^6\text{H}_2$ ), 26.85 ( $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 26.97 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 37.92 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 44.85 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.67 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 51.98 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.20 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 88.17 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 94.86 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 134.40 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 166.51 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.52 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 212.28 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 68.58; Н 6.73; N 4.46.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 68.55; Н 6.71; О 20.29; N 4.44.  $M$  315.36.

**Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)пента-2,3-диеноат (7a).** Прозрачное масло. Выход 0.47 г (40%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 721, 1157, 1417, 1568, 1722, 1742. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.26 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.0), 1.51 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.7), 1.74 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.8), 3.28 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.43 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.68 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 4.58 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 6.12 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.21 ( $\text{C}^3\text{H}_3$ ), 45.28 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.93 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 52.24 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.24 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 88.74 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 110.79 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 134.50 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 166.96 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 176.83 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 208.69 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 65.94; Н 5.55; N 5.15.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 65.92; Н 5.53; О 23.42; N 5.13.  $M$  273.28.

**Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-5-метилгекса-2,3-диеноат (7b).** Желтое масло. Выход 0.48 г (48%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 722, 1170, 1377, 1469, 1593, 1708. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 0.97 д

(3H,  $\text{C}^6\text{H}_3$ ,  $J$  6.8), 1.01 д (3H,  $\text{C}^7\text{H}_3$ ,  $J$  7.0), 1.53 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.9), 1.72 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.8), 2.73 м (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 3.29 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.41 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.72 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 5.92 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^4$ ), 6.13 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.95 ( $\text{C}^{6,7}\text{H}_2$ ), 28.70 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 45.30 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.97 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 52.21 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.23 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 94.17 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 113.55 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 134.72 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 164.59 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 175.73 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 209.80 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 67.78; Н 6.33; N 4.67.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 67.76; Н 6.36; О 21.24; N 4.65.  $M$  301.34.

**Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-6-метилгепта-2,3-диеноат (7c).** Желтое масло. Выход 0.42 г (35%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 727, 1163, 1386, 1437, 1684, 1710. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 0.71 м (6H,  $2\text{C}^{7,8}\text{H}_3$ ,  $J$  6.8), 1.41 м ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ , 1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.53 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  9.0), 1.95 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 2.02 м (2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3.14 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.21 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.54 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 5.69 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^4$ ), 5.93 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ); Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.79 ( $\text{C}^{7,8}\text{H}_3$ ), 24.30 ( $\text{C}^6\text{H}$ ), 36.18 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 45.40 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.92 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 52.02 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.30 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 92.40 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 106.34 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 134.50 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 164.23 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 176.26 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 210.86 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 69.26; Н 7.06; N 4.24.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 69.28; Н 7.04; O 19.43; N 4.25.  $M$  329.39.

**Метил-4-(1,3-диоксо-1,3,3а,4,7,7а-гексагидро-2H-4,7-метаноизоиндол-2-ил)-5-фенилпента-2,3-диеноат (7d).** Выход 0.54 г (51%). Белые кристаллы, т.пл. 89–91°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 717, 1162, 1269, 1349, 1456, 1710. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.41 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.7), 1.56 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.8), 3.16 с (2H,  $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.25 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.37 м (2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 3.76 с (3H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_3$ ), 5.51 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^4$ ), 5.93 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 7.1–7.26 (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 36.16 ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 45.09 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 45.82 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 51.88 ( $\text{OC}^{1''}\text{H}_3$ ), 52.37 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 93.00 ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 105.91 ( $=\text{C}^4\text{H}$ ), 126.09 ( $\text{C}^{4''}\text{H}$ ), 128.29 ( $\text{C}^{3',5''}\text{H}$ ), 129.27 ( $\text{C}^{2'',6''}\text{H}$ ), 134.11 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 135.61 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 164.41 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 175.34 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ), 211.13 ( $=\text{C}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 72.17; Н 5.51; N 4.03.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 72.19; Н 5.48; O 18.32; N 4.01.  $M$  349.38.

**Методика получения циклопентенофуллеренов  $\text{C}_{60}$  8b–e.** Фуллерен  $\text{C}_{60}$  0.14 ммоль (100 мг) предварительно (за 12 ч) растворяли в 35 мл толуола. Алленоаты 0.14 ммоль, растворенные при комнатной температуре в 5 мл толуола, добавляли к фуллерену  $\text{C}_{60}$ . Затем вводили эквимольное

количество  $\text{PPh}_3$  и кипятили с обратным холодильником на магнитной мешалке (300 об/мин) в течение 12 ч. Соединения **8b–e** выделяли в индивидуальном виде с помощью флэш хроматографии (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

**1'-Метилкарбонил-3'--[1,3-диоксо-3a,4,7,7a-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил]-метил-1'-циклопентено[4',5':1,2][60]фуллерен (8b).** Выход 0.071 г (55%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.71 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.5), 1.91 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  9.0), 3.49 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.58 с (2H,  $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.78 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.39 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ,  $J$  5.0), 4.41 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ,  $J$  5.0), 5.03 м (1H,  $\text{C}^{1'}\text{H}$ ), 6.38 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 7.56 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 42.26 ( $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 45.26 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 46.04 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 52.42 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.68 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 55.23 ( $\text{C}^1\text{H}_3$ ), 72.22 ( $\text{C}^4$ ), 72.27 ( $\text{C}^5$ ), 128.57, 128.68, 131.80, 131.88, 134.29, 134.46, 134.71, 135.05 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 135.58, 135.69, 136.55, 136.67, 139.35, 139.41, 139.81, 140.44, 141.61, 141.72, 141.83, 141.89, 141.94, 142.25, 142.46, 142.67, 142.72, 142.73, 142.79, 143.11, 143.13, 144.33, 144.46, 144.50, 144.57, 145.20, 145.29 ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 145.35, 145.44, 145.53, 145.63, 145.89, 145.90, 146.06, 146.16, 146.26, 146.29, 146.32, 146.39, 147.29, 147.41, 148.08 ( $\text{C}^3$ ), 150.46, 150.52, 150.77, 156.14, 163.90 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.53 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 90.58; Н 1.72; N 1.41.  $\text{C}_{75}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 90.56; Н 1.70; O 6.35; N 1.39.  $M$  1007.95.

**1'-Метилкарбонил-3'-[2'-[1,3-диоксо-3a,4,7,7a-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил]-этил]-1'-циклопентено[4,5:1f,2f][60]фуллерен (8c).** Выход 0.056 г (40%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.74 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  8.5), 1.91 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  9.0), 2.33 м (1H,  $\text{C}^{2''}\text{H}^a$ ), 2.68 м (1H,  $\text{C}^{2''}\text{H}^b$ ), 3.21 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.33 м (2H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 3.52 с (2H,  $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.55 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 3.72 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.09 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 7.26 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 25.78 ( $\text{C}^{2''}\text{H}_2$ ), 36.96 ( $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 45.03 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 45.93 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 52.16 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.52 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 54.69 ( $\text{C}^3\text{H}_3$ ), 76.22 ( $\text{C}^4$ ), 77.24 ( $\text{C}^5$ ), 128.46, 128.56, 131.20, 132.07, 132.15, 133.93, 134.41, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.41, 144.47, 144.51, 145.14, 145.27, 145.47, 145.59, 145.92, 145.99, 146.12, 146.21, 146.29, 146.32, 146.39, 146.71 ( $\text{C}^{4''}\text{H}$ ), 147.25, 147.38, 148.22 ( $\text{C}^3$ ), 150.54, 150.82, 152.03, 156.49, 164.08 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.68 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 90.54; Н 1.72; N 1.37.  $\text{C}_{76}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 90.56; Н 1.70; O 6.35; N 1.39.  $M$  1007.95.

**1'-Метилкарбонил-3'-[3'-[1,3-диоксо-3a,4,7,7a-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил]-н-пропил]-1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (8d).** Выход 0.1 г (70%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.51 м (2H,  $\text{C}^{2''}\text{H}_2$ ), 1.57 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  7.4), 1.72 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  9.0), 2.02 м (1H,  $\text{C}^{3''}\text{H}^a$ ), 2.48 м (1H,  $\text{C}^{3''}\text{H}^b$ ), 3.36 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.37 м (2H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 3.54 с (2H,  $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.71 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.62 м (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 6.07 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 7.65 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 24.89, 26.81, 32.63, 45.64 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 45.77 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 52.27 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.68 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 57.06, 76.22 ( $\text{C}^4$ ), 77.24 ( $\text{C}^5$ ), 128.46, 128.56, 131.20, 132.07, 132.15, 133.93, 134.41, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.37, 145.25 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 145.88, 146.07, 147.22, 147.29, 147.99, 148.11 ( $\text{C}^2$ ), 150.49, 150.86, 156.72, 163.98 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.57 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 90.51; Н 1.88; N 1.39.  $\text{C}_{77}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 90.49; Н 1.87; O 6.26; N 1.37.  $M$  1021.98.

**1'-Метилкарбонил-3'-[4'-[1,3-диоксо-3a,4,7,7a-тетрагидро-1H-4,7-метаноизоиндол-2(3H)-ил]-н-бутил]-1'-циклопентено[4',5':1f,2f][60]фуллерен (8e).** Выход 0.136 г (80%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.22 с (2H,  $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 1.50 м (2H,  $\text{C}^{3''}\text{H}_2$ ), 1.66 д ( $1\text{H}^a$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  7.4), 1.71 д ( $1\text{H}^b$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$ ,  $J$  9.0), 2.12 м (1H,  $\text{C}^{2''}\text{H}^a$ ), 2.58 м (1H,  $\text{C}^{2''}\text{H}^b$ ), 3.27 с (2H,  $2\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 3.39 м (2H,  $\text{C}^{4''}\text{H}_2$ ), 3.56 с (2H,  $2\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 3.70 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.24 м (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 6.02 с (2H,  $2\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 7.62 м (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.87 ( $\text{C}^{1''}\text{H}_2$ ), 20.02 ( $\text{C}^{2''}\text{H}_2$ ), 29.26 ( $\text{C}^{3''}\text{H}_2$ ), 32.47 ( $\text{C}^{4''}\text{H}_2$ ), 44.88 ( $\text{C}^{4,7}\text{H}$ ), 45.70 ( $\text{C}^{3a,7a}\text{H}$ ), 52.27 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.50 ( $\text{C}^8\text{H}_2$ ), 69.47 ( $\text{C}^1\text{H}_3$ ), 76.22 ( $\text{C}^4$ ), 77.24 ( $\text{C}^5$ ), 94.54, 120.71, 128.54, 128.64, 131.71, 132.07, 132.44, 133.47, 134.09, 134.42, 134.53, 134.62, 134.79, 134.95, 135.95 ( $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 135.56, 135.95, 136.14, 139.28, 139.40, 139.83, 140.15, 141.57, 141.65, 141.91, 142.02, 142.16, 142.24, 142.43, 142.63, 142.68, 142.73, 143.07, 143.10, 144.37, 145.25 ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 145.88, 146.07, 147.22, 147.29, 147.99, 148.11 ( $\text{C}^3$ ), 150.49, 150.86, 156.72, 166.30 ( $\text{C}^1=\text{O}$ ), 177.68 ( $\text{C}^{1,3}=\text{O}$ ). Найдено, %: С 90.45; Н 2.06; N 1.34.  $\text{C}_{78}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 90.43; Н 2.04; O 6.18; N 1.35.  $M$  1021.98.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Спектральная часть исследования проведена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГБУН Уфимского института химии РАН по теме «Синтез биологически активных гетероциклических и терпеноидных соединений» (№ Гос. Регистрации АААА-А17-117011910025-6).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wharton T., Wilson L. *J. Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3545.
- Трошина О.А. Дис. канд. хим. наук. Черноголовка. **2007**.
- Пальчиков В.А., Зленко Е.Т., Дульнев П.Г., Касьян А.О., Крищик О.В., Пришляк И.С., Тарабара И.Н., Касьян Л.И. *Ж. Орг. Фарм. Хим.* **2011**, *9*, 36.
- Тарабара И.Н., Зленко Е.Т., Бондаренко Я.С., Крищик О.В., Касьян Л.И. *Ж. Орг. Фарм. Хим.* **2006**, *4*, 14.
- Malikova R.N., Sakhautdinov I.M., Abdullin M.F., Mukhametyanova A.F., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd.*, **2017**, *53*, 341. doi 10.1007/s10600-017-1984-5
- Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Batyrshin I.R., Fatykhov A.A., Suponitsky K.Yu., Yunusov M.S. *Heterocycles*. **2014**, *89*, 641. doi 10.3987/COM-13-12910
- Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Gibadullina G.G., Zakiryanova O.V., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd.* **2015**, *2*, 332. doi 10.1007/s10600-015-1292-x
- Sakhautdinov I.M., Gumerov A.M., Malikova R.N., Fatykhov A.A., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd.* **2016**, *4*, 562. doi 10.1007/s10600-016-1731-3
- Krause N., Hashmi A.S., Weinheim K. *Modern Allene Chemistry*, **2004**.
- Ikuma N., Inaba S., Kokubo K., Oshima T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 581. doi 10.1039/C3CC45783D
- Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Akchurina O.V., Petrova S.F., Yunusov M.S. *Lett. Org. Chem.* **2017**, *14*, 575. doi 10.2174/1570178614666170614091621
- Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Nugumanov T.R., Biglova Yu.N., Atangulov A.B., Yunusov M.S. *Chem. Nat. Compd.* **2018**, *54*, 481. doi 10.1007/s10600-018-2384-1

## Synthesis of New Cyclopentenofullerenes with Norbornene Fragment

I. M. Sakhautdinov and A. F. Mukhametyanova\*

Ufa Institute of Chemistry UFIC RAS, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 69

\*e-mail: afmhim@bk.ru

Received February 8, 2019; revised March 28, 2019; accepted April 12, 2019

Endic anhydride imides were synthesized by direct fusion with different amino acids. Further transformations of the obtained acids yielded new allenates with the norbornene fragment. New mono-adducts of fullerene C<sub>60</sub> have been synthesized, by phosphine-catalyzed [3+2]-addition of allenates to the fullerene frame.

**Keywords:** endic anhydride, norbornene, amino acids, imides, fullerene, cyclopentenofullerenes