

# ПОЛУЧЕНИЕ ГЕПТАЛЕНОВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ К АЗУЛЕНАМ

© 2020 г. К. Р. Брилинг, Д. Н. Лайков\*

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

\*e-mail: dimitri\_laikov@mail.ru

Поступила в редакцию 30 декабря 2019 г.

После доработки 11 февраля 2020 г.

Принята к публикации 12 февраля 2020 г.

Найдены арилацетилены с электрооакцепторными заместителями, которые могут присоединяться к азуленам с образованием 1,2-замещённых гепталенов. Теоретические исследования механизма реакции помогли выбрать подходящие молекулы, которые затем были испытаны на опыте. Получены новые гепталены из реакций метил (4-нитрофенил)пропиолата с 4,6,8-триметилазуленом и с гвайазуленом, а также 3-(4-нитрофенил)-2-пропин-1-ола с гвайазуленом. Это открывает новый путь к синтезу 1-арил-замещённых гепталенов.

**Ключевые слова:** гепталены; химия азуленов; реакции расширения цикла; механизм реакции; нитрофенилацетилены.

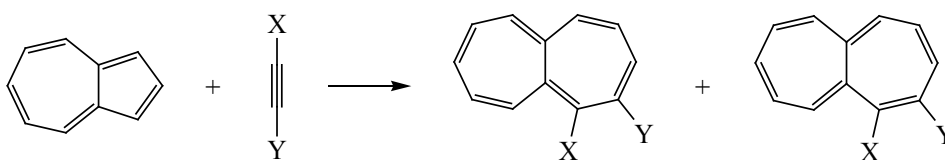
**DOI:** 10.31857/S0514749220040023

Не так много примеров вычислительных исследований механизмов в органической химии, предсказания которых были бы подтверждены в синтетической работе теми же авторами – для этого надо развивать оба умения и, в учебных целях, полезно составить подходящий набор довольно простых органических реакций (не отягощённых сильным влиянием растворителя и ионностью), в которых понимание механизма из расчёта помогло бы получить новые ценные соединения.

Здесь мы берём присоединение ацетиленовых производных к азуленам с образованием гепталенов, открытое [1] около 40 лет назад, как хороший пример такой органической реакции (схема 1). Оно протекает в неполярном растворителе и, вероятно,

по простому бимолекулярному механизму, имеются однако и другие (побочные) продукты и, значит, соревнующиеся пути превращений. Реакция с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) стала почти единственным практичным синтезом гепталенов (другие подходы [2] многоступенчаты и дают низкие выходы), и тогда многообразие гепталенов ограничено выбором исходного азулена и немногими возможностями дальнейших превращений [3–7] двух сложноэфирных групп. Примечательно, что с тех пор в этой реакции не были испытаны никакие другие ацетиленовые производные кроме 1-(диметиламино)пропина [8, 9], ведущего к совершенно другим соединениям, что указывает на важность акцепторных заместителей для по-

Схема 1.



лучения желаемого гепталенового продукта. Что до механизма реакции, то о нём были [1, 10] лишь домыслы. С другой стороны, это редкий и красивый пример расширения пятичленного кольца до семичленного, превращающего систему из ароматической в антиароматическую.

Мы изучили реакции такого рода вычислительно и нашли, что так же могли бы работать и многие ацетилены с хотя бы одной акцепторной группой, среди которых особо ценны арилацетилены благодаря своей устойчивости и доступности. Мы проверили некоторые из этих предсказаний на опыте – большинство из них подтвердилось, и мы рады сообщить здесь о наших находках.

Расчёты проведены функционалом плотности РВЕ [11] с использованием приближённых [12] интегралов, а для конформаций продуктов также и МР2 [13], во всех случаях в базисе L2 [14]. Для всех устойчивых и переходных состояний, после предварительного расчёта быстрым подходом [15, 16], проведена полная оптимизация геометрии, вид полученных точек подтверждён расчётом вторых производных, а их связность – спуском [17] по координате реакции.

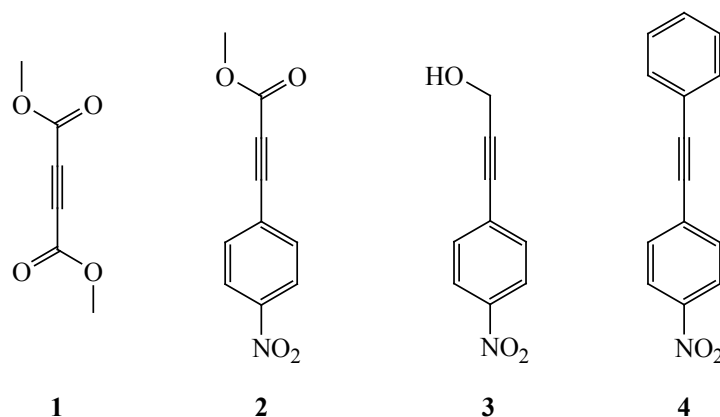
Мы начали изучение механизма с известного присоединения ДМАД (1) к азулену, которое оказалось многоступенчатым, и тщательно разобрали его переходные и промежуточные состояния. Затем мы испытали другие замещённые ацетилены (схема 2), принимая во внимание лёгкость их получения, и остановились на метил(4-нитрофенил)-пропиолате (2), 3-(4-нитрофенил)-2-пропин-1-оле (3) и (4-нитрофенил)фенилацетилене (4). Во всех

изученных случаях механизм реакции качественно одинаков, и на примере 2 на рис. 1 показаны важнейшие структуры из расчёта функционалом РВЕ. Следует иметь в виду, что почти каждая такая структура – это одна (с наименьшей энергией) из многих конформаций, которые нужно тщательно перебирать.

В начале присоединение проходит через необычную структуру, часто представляющую собой лишь плоский участок поверхности потенциальной энергии, но иногда на нём находятся переходное состояние TS-0-1 и неглубокий минимум М-1. Из М-1 через TS-1-2 может замкнуться четырёхчленное кольцо, давая трициклическое М-2, и последующее раскрытие через TS-2-3 ведёт к 1,2-замещённому гепталену М-3. Сдвиг двойных связей через TS-3-4 даёт другой изомер М-4. Подобно этому, замыкание и раскрытие другого четырёхчленного кольца по пути М-1, TS-1-5, М-5, TS-5-6 даёт 2,3-замещённый гептален М-6. Третий путь из М-1 через TS-1-7 ведёт к трициклическому М-7, дальнейшие превращения которого здесь не изучаются. Дильс-Альдер [18] – подобное присоединение идёт также из М-1 через TS-1-8, давая М-8, за чем может последовать выброс ацетилена через TS-8-9. Разные пути могут соединяться переходными состояниями TS-2-7 и TS-2-8 (не показаны).

В таблице сравниваются рассчитанные энергии для реакций азуленов с четырьмя производными ацетилена, из них 2, 3 и 4 могут присоединяться к азулену в положение C<sup>1</sup> двумя разными атомами углерода: несущими либо (а) сложноэфирную,

Схема 2.





Рассчитанные (РВЕ) энергии реакций<sup>a</sup> (ккал/моль).

	Азулен, незамещённый							Триметилазулен	
	1	2, (a)	2, (b)	3, (a)	3, (b)	4, (a)	4, (b)	4,6,8-	1,4,7- <sup>c</sup>
								2, (a)	2, (b)
TS-0-1	15.2	15.9		18.9				14.4	13.7
M-1	14.4	14.9		18.5				13.2	12.0
TS-1-2	21.2	21.3	28.1	24.9		29.9	35.1	20.5	17.3
M-2	-10.4	-10.5	-10.0	-5.9	-8.3	-3.3	-3.1	-8.8	-12.6
TS-2-3	6.0	6.9	7.3	9.2	9.5	12.2	12.8	7.0	5.8
M-3	-23.9	-17.5	-17.5	-16.5	-17.1	-11.1	-10.5	-19.2	-17.6
M-4	-24.1	-17.5	-17.2	-15.3	-15.5	-10.0	-9.8	-18.4	-20.1
TS-1-5	18.3	17.9	28.8	22.7	38.3	28.5	33.7	22.4	19.0
M-5	-16.3	-16.3	-14.9	-11.7	-10.9	-8.0	-7.9	-15.6	-15.3
TS-5-6	12.0	14.5	14.2	16.7	17.1	20.6	20.9	14.0	15.2
M-6	-26.0	-18.4	-19.6	-17.8	-16.9	-12.0	-11.5	-19.1	-20.6
TS-1-7	21.2	20.6	30.2	24.5	29.7	31.2	36.2	22.3	19.7
M-7	-18.8	-14.1	-13.8	-12.7	-12.7	-7.4	-7.3	-13.3	-15.3
TS-2-7	21.1	21.4	28.6	26.7		30.1	34.5	20.4	18.9
TS-1-8	17.0	17.4	24.6	20.6	27.5	26.1	30.2	15.9	14.3
M-8	-1.9	2.8	2.8	5.0	3.2	9.0	8.7	3.7	0.1
TS-8-9	28.1	32.9	33.5	36.7	34.5	40.5	39.2	35.8	27.1
M-9 <sup>b</sup>	-1.4	5.2	2.7	6.1	5.3	10.3	10.8	9.4	-0.9
TS-2-8	23.2		28.9		37.9				

<sup>a</sup> Относительно разделённых реагентов.

<sup>b</sup> Продукты ретро-реакции Дильса-Альдера: замещённые азулен и ацетилен (разделённые).

<sup>c</sup> Присоединение в положение C<sup>3</sup>.

чение нескольких часов, увеличивая температуру со 150°C до ~220°C с шагом в 10°C, чтобы найти условия, в которых (1) жёлтый гептален появляется на ТСХ реакционной смеси и (2) он перестаёт образовываться и идёт только полимеризация исходного ацетилена. Мы получили предсказанные гепталены в реакции с **2** при ~150°C и с **3** при ~200°C, но в случае с **4** смогли выделить только ряд продуктов полимеризации ацетилена (которые образуются и без азулена), чьё строение определить не удалось. Таким же образом мы испытали 4,6,8-триметилазулен [26] и получили гептален только с **2** при ~160°C, в то время как незамещённый азулен даже с **2** дал лишь следы жёлтого вещества, которое нельзя достоверно опознать как гептален.

Отнесение строения продуктов основано на их спектрах ЯМР и химических сдвигах, рассчитанных функционалом плотности (РВЕ/L22) методом Лондона [27] (GIAO). Каждый гептален имеет два изомера по сдвигу двойных связей (рис. 2), которые могут принимать множество конформаций,

поэтому мы их тщательно перебрали, сравнили рассчитанные химические сдвиги <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C с экспериментом и определили наиболее вероятные структуры, учитывая лучшие (MP2/L2a) оценки их относительных энергий. Так, в продуктах реакции гвайдазулена с **2** есть только изомер **5a**, но не **5b**, в то время как в случае 4,6,8-триметилазулена с **2** мы видим **6a** и **6b** в сравнимых количествах, а в спектре ЯМР продуктов реакции гвайдазулена с **3** есть сигналы и **7a**, и двух конформаций **7b**. Спектры изомеров **5a**, **6a** и **7a** (M-4) замечательны тем, что в них видны два разных (уширенных) пика протонов в положениях C<sup>2</sup> и C<sup>6</sup> нитрофенильной группы, которая медленно вращается при комнатной температуре.

Взаимное превращение изомеров **7a** и **7b** протекает за нескольких минут, и его можно легко наблюдать, если провести ТСХ на квадратной пластинке (получится два жёлтых пятна), высушить, подождать около 20 мин, а потом перевернуть пластинку на 90 градусов и провести ТСХ ещё раз – будет уже четыре пятна. Также примечательна зе-

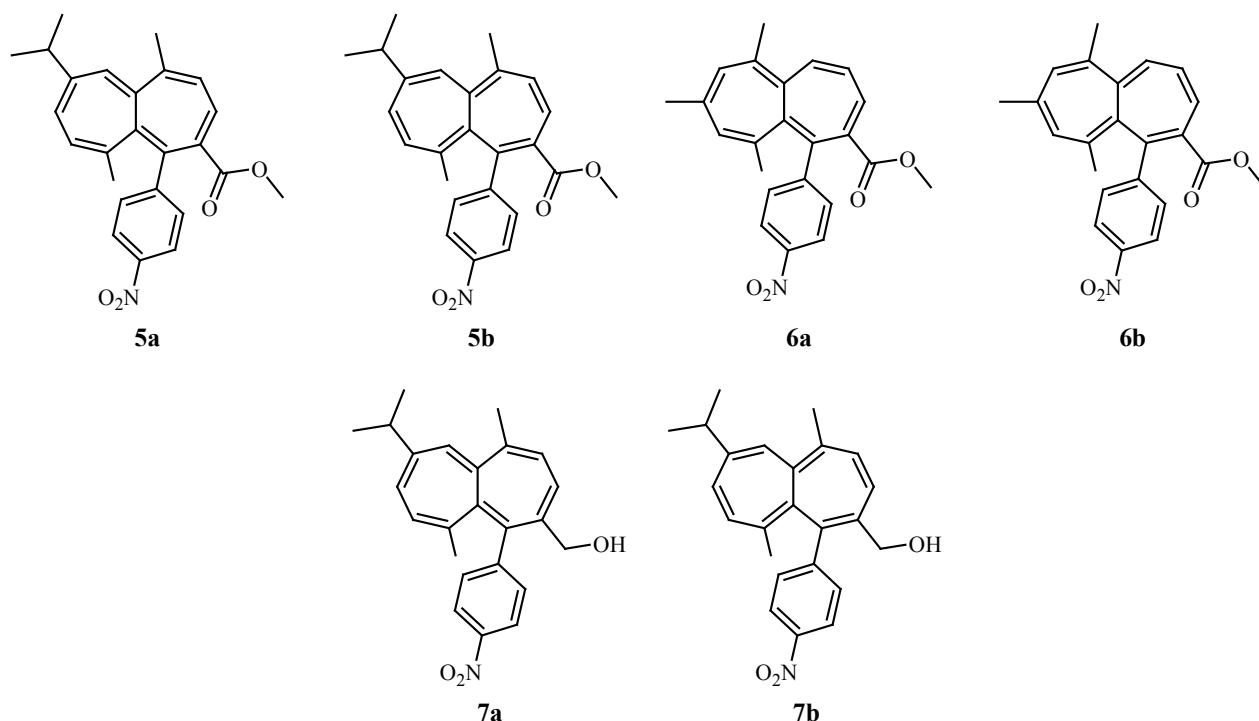


Рис. 2. Изомеры по сдвигу двойных связей выделенных продуктов реакции.

лёная флуоресценция гепталенов **5** и **7**, но не **6**, под действием ближнего УФ-света.

Теоретические предсказания реакционной способности нитрофенилацетиленов **2** и **3** по отношению к азуленам подтверждены на опыте, и это открывает путь к синтезу новых 1-арилзамещённых гепталенов, которые затруднительно получить иначе. Побочная реакция полимеризации ацетилена может ограничивать выходы (для **4** она преобладает и целевой продукт нельзя выделить) и устанавливает верхний предел энергии активации для реакции присоединения. Замечательно, что спирт **3** работает почти так же хорошо, как сложный эфир **2** – в целом, здесь не видно простых закономерностей во влиянии заместителей, и вычислительные исследования незаменимы при подборе таких превращений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Agilent 400 MR при комнатной температуре в растворе  $\text{CDCl}_3$  со следами  $\text{CHCl}_3$  в качестве внутреннего стандарта для  $^1\text{H}$  ( $\delta$  7.26 м.д.) и (развязанных от протонов)  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  77.2 м.д.), данные спада сво-

бодной индукции обработаны программой GSim [28].

Высокотемпературные реакции при постоянном объёме проводились в 9 мл стеклянном реакторе (Ace Glass pressure tube № 8648–17), погружённом на 4 см в масляную баню заданной температуры.

4,6,8-Триметилазулен получен по известной [26] методике из тетрафторбората 2,4,6-триметилпирилия [29]. Гвайазулен (99%) брался производства Acros Organics.

**Метил(4-нитрофенил)пропионат (2).** Смесь 996 мг (4 ммоль) 1-иодо-4-нитробензола, 505 мг (6 ммоль) метилпропионата, 6.5 г (20 ммоль) карбоната цезия, 14 мг (0.02 ммоль) дихлоробис(трифенилфосфин)палладия и 21 мл ацетонитрила перемешивают в течение двух недель при комнатной температуре в атмосфере аргона. Потом добавляют 10 мл воды, экстрагируют этилацетатом ( $2 \times 10$  мл), упаривают растворитель и проводят колоночную хроматографию на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:9). Выход 313 мг (38%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.83 с (3H), 7.71 д (2H,  $J$  8.5 Гц), 8.21 д (2H,  $J$



8.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 53.2, 83.2, 83.9, 123.8, 126.2, 133.8, 148.6, 153.7.

**3-(4-Нитрофенил)-2-пропин-1-ол (3).** Смесь 5 г (20 ммоль) 1-иодо-4-нитробензола, 1.4 г (25 ммоль) пропаргилового спирта, 6.1 г (60 ммоль) триэтиламина, 35 мг (0.05 ммоль) дихлоробис(трифенилфосфин)палладия и 40 мл ацетонитрила перемешивают в течение месяца при комнатной температуре в атмосфере аргона. Потом удаляют растворитель, добавляют 10 мл этилацетата и 50 мл воды, упаривают органический слой и хроматографируют на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:4). Выход 3.4 г (96%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.37 т (1H,  $J$  5.7 Гц), 4.53 д (2H,  $J$  5.4 Гц), 7.53 д.т (2H,  $J$  8.9, 2.1 Гц), 8.14 д.т (2H,  $J$  8.9, 2.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 51.5, 83.8, 92.8, 123.7, 129.6, 132.5, 147.2.

**Метилвый эфир 5,10-диметил-7-изопропил-1-(4-нитрофенил)- $\Delta^{1(10a)}$ -гептален-2-карбоновой кислоты (5).** Смесь 99 мг (0.5 ммоль) гвайазулена, 72 мг (0.35 ммоль) метил(4-нитрофенил)пропиолата и 0.35 мл ацетонитрила помещают в реактор, закрываемый после продува аргоном, и нагревают на масляной бане при 150°C в течение 17 ч. Растворитель удаляют и проводят хроматографию на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:9). Упаривание жёлтой фракции даёт 68 мг (54%) продукта. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.10 д (3H,  $J$  6.8 Гц), 1.13 д (3H,  $J$  6.8 Гц), 1.44 с (3H), 2.11 с (3H), 2.52 септет (1H,  $J$  6.8 Гц), 3.38 с (3H), 5.86 с (1H), 6.05 д (1H,  $J$  6.0 Гц), 6.22 д.д (1H,  $J$  6.4, 1.2 Гц), 6.31 д (1H,  $J$  6.0 Гц), 7.03 уш.с (1H), 7.45 уш.с (1H), 7.49 д (1H,  $J$  6.6 Гц), 8.08 д (2H,  $J$  9.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 22.0, 22.8, 23.3, 25.4, 35.9, 51.8, 123.3 уш.с, 125.1, 125.4, 125.5, 128.5 уш.с, 129.62, 129.65, 129.8, 130.9 уш.с, 134.4, 135.0, 138.4, 140.1, 144.7, 146.7, 147.9, 149.9, 168.0. Масс-спектр HRMS (ESI<sup>+</sup>),  $m/z$ : 404.1848 [C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>.  $M$  404.1856.

**Метилвый эфир 6,8,10-триметил-1-(4-нитрофенил)-гептален-2-карбоновой кислоты (6).** Смесь 170 мг (1 ммоль) 4,6,8-триметилазулена, 205 мг (1 ммоль) метил(4-нитрофенил)пропиолата и 1 мл ацетонитрила нагревают в реакторе под аргоном при 160°C в течение 20 ч. После удаления растворителя проводят хроматографию на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:9). Выход 65 мг (17%). Вместо ацетонитрила можно проводить реакцию в

*N*-метил-2-пирролидоне при 160°C в течение 12 ч или в ортоксилале при 170°C в течение 10 ч с приблизительно тем же выходом. Изомер **6a** (80%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.42 с (3H), 1.75 с (3H), 2.07 с (3H), 3.60 с (3H), 5.88 уш.с (1H), 6.13 д (1H,  $J$  10.2 Гц, 1H), 6.22 с (1H), 6.36 д.д (1H,  $J$  10.1 Гц), 7.04 д (1H,  $J$  8.1 Гц), 7.41 уш.д (1H,  $J$  7.4 Гц), 7.57 д (1H,  $J$  6.1 Гц), 8.08 уш.м (2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.6, 22.8, 25.0, 51.8, 128.5 уш.с, 130.9 уш.с, 123.4 уш.с, 123.2 уш.с, 123.5, 125.0, 128.7, 129.5, 129.8, 131.1, 132.2, 132.8, 135.1, 136.9, 140.4, 141.6, 146.6, 147.9, 167.9. Изомер **6b** (20%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.39 с (3H), 1.95 с (3H), 2.21 с (3H), 3.39 с (3H), 5.88 уш.с (1H), 6.00 с (1H), 6.08 с (1H), 6.58 д.д (1H,  $J$  11.6, 5.9 Гц), 6.65 д (1H,  $J$  11.5 Гц), 7.38 д (2H,  $J$  9.0 Гц), 8.11 д (2H,  $J$  8.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.1, 24.9, 25.7, 52.3, 123.8, 123.9, 127.8, 129.3, 130.7, 131.9, 132.7, 133.2, 135.0, 135.3, 135.6, 136.8, 140.0, 140.1, 144.1, 146.4, 148.4, 169.0. Масс-спектр HRMS (ESI<sup>+</sup>),  $m/z$ : 376.1522 [C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>.  $M$  376.1543.

**5,10-Диметил-2-гидроксиметил-7-изопропил-1-(4-нитрофенил)-гептален (7).** Смесь 595 мг (3 ммоль) гвайазулена, 532 мг (3 ммоль) 3-(4-нитрофенил)-2-пропин-1-ола и 3 мл *N*-метил-2-пирролидона нагревают в реакторе под аргоном при 200°C в течение 3 ч. После удаления растворителя проводят хроматографию на силикагеле (этилацетат–гексан, 1:4). Выход 170 мг (15%). В качестве растворителя также можно брать ортоксилал и нагревать 6 ч, что даёт приблизительно такой же выход. Основной изомер **7a** (70%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.09 д (3H,  $J$  6.9 Гц), 1.12 д (3H,  $J$  6.9 Гц), 1.40 с (3H), 2.08 с (3H), 2.50 септет (1H,  $J$  6.9 Гц), 3.84 д (1H,  $J$  13.1 Гц), 3.96 д (1H,  $J$  13.0 Гц), 5.82 с (1H), 5.99 д.д (1H,  $J$  6.3, 1.1 Гц), 6.09 д (1H,  $J$  6.0 Гц), 6.25 д (1H,  $J$  6.1 Гц), 6.51 д (1H,  $J$  6.1 Гц), 7.21 д.д (1H,  $J$  8.4, 1.5 Гц), 7.30 д.д (1H,  $J$  8.4, 1.6 Гц), 8.10 д.д (1H,  $J$  8.4, 2.3 Гц), 8.15 д.д (1H,  $J$  8.4, 2.3 Гц). Другой изомер **7b**, конформация 1 (17%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.77 с (3H), 1.38 с (3H), 4.25 д (1H,  $J$  11.8 Гц), 4.32 д (1H,  $J$  11.8 Гц), 7.53 д (2H,  $J$  8.9 Гц), 8.11 д (2H,  $J$  8.9 Гц). Конформация 2 (13%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.85 с (3H), 1.51 с (3H), 4.04 д (1H,  $J$  12.1 Гц), 4.12 д (1H,  $J$  12.2 Гц). Все изомеры. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 22.2, 22.9, 23.2, 24.6, 33.3, 34.8, 36.0, 61.7, 62.3, 66.3, 123.1, 123.3, 123.5, 124.3, 124.4, 125.6,

129.3, 129.8, 130.4, 130.6, 131.2, 131.8, 135.9, 137.7, 138.8, 141.9, 146.3, 146.9, 149.7. Масс-спектр HRMS (ESI<sup>+</sup>), *m/z*: 376.1840 [C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>. *M* 376.1907; 374.1741 [C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> – H]<sup>+</sup>, *M* 374.1751.

#### ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы внесли равный вклад как в теоретическую, так и в экспериментальную работу.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Ю.К. Гришин, Ю.Ф. Опруненко, В.А. Чертков, В.А. Рознятовский и В.Н. Торочешников записали спектры ЯМР полученных веществ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hafner K., Diehl H., Süß H.U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 104–106. doi 10.1002/anie.197601041
- Paquette L.A. *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 233–239. doi 10.1002/ijch.198000077
- Bernhard W., Brügger P., Daly J.J., Schönholzer P., Weber R.H., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **1985**, *68*, 415–428. doi 10.1002/hlca.19850680215
- Abou-Hadeed K., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **1997**, *80*, 2535–2564. doi 10.1002/hlca.19970800821
- Houar S.E., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **1997**, *80*, 253–266. doi 10.1002/hlca.19970800123
- Ochertyanova E., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 1128–1139. doi 10.1002/1522-2675(200204)85:4<1128::AID-HLCA1128>3.0.CO;2-Q
- Landmesser T., Linden A., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **2013**, *96*, 1851–1893. doi 10.1002/hlca.201300138
- Hafner K., Lindner H.J., Ude W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, *18*, 161–162. doi 10.1002/anie.197901611
- Hafner K., Lindner H.J., Ude W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, *18*, 162–163. doi 10.1002/anie.197901621
- Chen Y., Kunz R.W., Uebelhart P., Weber R.H., Hansen H.-J. *Helv. Chim. Acta.* **1992**, *75*, 2447–2492. doi 10.1002/hlca.19920750803
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151–156. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
- Møller C., Plesset M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622. doi 10.1103/PhysRev.46.618
- Laikov D.N. *Theor. Chem. Acc.* **2019**, *138*, 40. doi 10.1007/s00214-019-2432-3
- Laikov D.N. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134120. doi 10.1063/1.3646498
- Briling K.R. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 157101. doi 10.1063/1.5000525
- Gonzalez C., Schlegel H.B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154–2161. doi 10.1063/1.456010
- Diels O., Alder K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122. doi 10.1002/jlac.19284600106
- Hafner K., Knaup G.L., Lindner H.J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 155–163. doi 10.1246/bcsj.61.155
- Schuchmann P., Hafner K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2603–2606. doi 10.1016/0040-4039(95)00350-L
- Klärner F.-G., Dogan B., Roth W.R., Hafner K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 708–709. doi 10.1002/anie.198207081
- Fallahpour R.A., Hansen H.-J. *High Press. Res.* **1993**, *11*, 125–138. doi 10.1080/08957959208201698
- Sonogashira K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49. doi 10.1016/S0022-328X(02)01158-0
- Bumagin N.A., Ponomaryov A.B., Beletskaya I.P. *Synthesis.* **1984**, *1984*, 728–729. doi 10.1055/s-1984-30947
- Eckert T., Ipaktschi J. *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 327–335. doi 10.1080/00397919808005726
- Hafner K., Kaiser H. *Org. Synth.* **1964**, *44*, 94. doi 10.15227/orgsyn.044.0094
- London F. *J. Phys. Radium.* **1937**, *8*, 397–409. doi 10.1051/jphysrad:01937008010039700
- Zorin V.E. *GSim – Visualisation and Processing Tool for NMR Experiments and Simulations.* <http://gsim.sourceforge.net>
- Balaban A.T., Boulton A.J. *Org. Synth.* **1969**, *49*, 121. doi 10.15227/orgsyn.049.0121

# Heptalene Synthesis by Addition of Aryl Acetylenes to Azulenes

K. R. Briling and D. N. Laikov\*

*Moscow State University, Chemistry Department, 119991, Russia, Moscow, Leninskie gory 1, str.3*

*\*e-mail: dimitri\_laikov@mail.ru*

Received September 13, 2019; revised January 17, 2020; accepted January 17, 2020

Aryl acetylenes bearing electron-withdrawing groups have been found that can add to azulenes and yield 1,2-substituted heptalenes. Theoretical studies of the reaction mechanism helped to design the candidate molecules that have then been tested in the synthetic work. New heptalenes are obtained by reacting methyl (4-nitrophenyl)propiolate with either 4,6,8-trimethylazulene or guaiazulene, as well as 3-(4-nitrophenyl)-2-propyn-1-ol with guaiazulene. This opens a new synthetic route to 1-aryl-substituted heptalenes.

**Keywords:** heptalenes, azulene reactivity, ring-expansion reactions, reaction mechanism, nitrophenylacetylenes