

Направленный синтез новых спиросочлененных фотохромов диарилэтенового ряда

Михаил Ю. Беликов^{1*}, Михаил Ю. Иевлев¹, Ирина В. Беликова¹,
Олег В. Ершов¹, Виктор А. Тафеенко², Марина Д. Суражская³

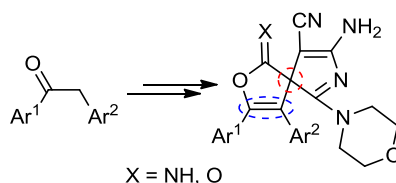
¹ Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия; e-mail: belikovmil@mail.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 119991, Россия; e-mail: tafeenko-victor@yandex.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова,
Ленинский пр., 31, Москва 119991, Россия; e-mail: mars1741@yandex.ru

Поступило 13.05.2015

Принято 4.06.2015



На основе взаимодействия тетрацианоэтилированных 1,2-диарилэтенов с морфолином направленно синтезированы спиросочлененные диарилэтены – 8-амино-1-имино(оксо)-6-морфолино-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилы. Промежуточными соединениями при их образовании являются соли тетрацианоалканонов. Обнаружена чувствительность процесса формирования спиранов к природе ароматического заместителя при карбонильной группе 3,4-диарил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов. Показано проявление фотохромизма у спиросочлененных диарилэтенов.

Ключевые слова: 1,2-диарилэтеноны, диарилэтены, тетрацианоэтилен, несвязевое напряжение, спиросоединения, спиросочленение, тетрацианоэтилирование, фотохромы, этеновый мостик.

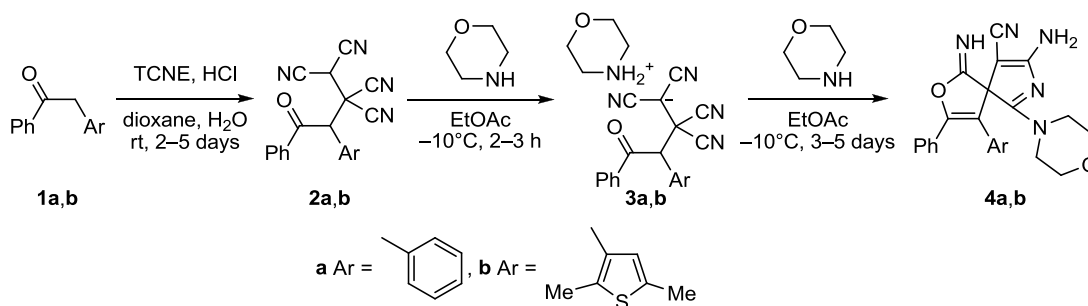
Диарилэтены (ДАЭ, дигетарилэтены) являются интенсивно исследуемыми объектами из-за возможности их использования в качестве фоточувствительных компонентов систем различного назначения, в частности средств обработки информации,^{1–4} фотопереключателей для органической электроники,^{5–7} систем мониторинга биологических процессов.⁸

Для практического использования ДАЭ в указанных областях проводятся исследования по синтезу фотохромов с заданными значениями фотофизических параметров, таких как термическая стабильность фотоиндуцированной формы,^{9–15} квантовый выход прямой и обратной фотореакции,^{16–20} цикличность фотопревращений.^{21–24} Важным направлением исследований, цель которых улучшить эксплуатационные характеристики ДАЭ, является разработка способов синтеза ДАЭ с внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями и стерическими затруднениями.^{25–31} Одним из способов создания нековалентного взаимодействия в ДАЭ является введение спиросочленения в этеновый мостик. Отметим, что известны лишь единичные примеры спиросочлененных ДАЭ.^{31–33} Однако, исходя

из имеющихся данных, следует, что создание спиросочленения при этеновом мостике может быть использовано для придания ДАЭ определенных полезных характеристик. Так, для спиросочлененных ДАЭ показан один из самых высоких квантовых выходов прямой фотореакции именно за счет нековалентного взаимодействия, вызванного наличием спиросочленения.³¹ Путем направленного введения или удаления спиросочленения можно контролировать способность ДАЭ к фотохромным превращениям.³² Также создание спиросочленения может быть использовано для получения ДАЭ с несколькими фотопереключаемыми фрагментами.³³ Представленные данные демонстрируют актуальность разработки новых подходов к синтезу диарилэтенов, имеющих в составе редкое сочетание структурных элементов, в частности спиросочленение. В связи с этим нами была поставлена цель расширить арсенал известных методов синтеза ДАЭ со спиросочленением при этеновом мостике.

Недавно нами продемонстрирован новый подход к синтезу фотохромных ДАЭ, основанный на превращениях продуктов взаимодействия тетрацианоэтилена

Схема 1



(ТЦЭ, TCNE) с 1,2-диарилэтанонами – 3,4-диарил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов.³⁴ В то же время известно, что 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы на основе некоторых алифатических и жирно-ароматических кетонов при их взаимодействии с аминами образуют спиросоединения, содержащие алкиларилэтановый или диалкилэтановый фрагмент.^{35,36} Введение в данные процессы тетрацианоэтилированных 1,2-диарилкетонов позволит выйти к ДАЭ со спиросочленением при этеновом мостике.

Начальной задачей нашей работы являлось получение тетрацианоэтилированных 1,2-диарилэтанонов **2a,b**. Для этого в реакцию с тетрацианоэтиленом был введен родоначальник ряда 1,2-диарилкетонов – дезоксибензоин (**1a**), а также его аналог – 2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-фенилэтанон (**1b**) (схема 1).

Результатом данного взаимодействия явилось образование 3-арил-4-оксо-4-фенилбутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **2a,b** с выходами 83–87%. Выбор кетонов **1a,b** в качестве исходных объектов для тетрацианоэтилирования обусловлен наличием в их структуре фенильного заместителя при карбонильной группе. Известно, что аддукты ТЦНЭ с другими 1-фенилкетонами могут быть превращены в спиросоединения действием аминов.³⁵ Далее для получения ДАЭ со спиросочленением в структуре этенового мостика было проведено взаимодействие соединений **2a,b** с морфолином. Выяснено, что конечными продуктами данной реакции являются 8-амино-4-арил-1-имино-6-(морфолин-4-ил)-3-фенил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилы **4a,b** (схема 1). В ходе данного процесса показано также образование солей тетрацианоалканонов – 3-арил-4-оксо-4-фенил-1,1,2,2-тетрацианоэтан-1-идов морфолиния **3a,b**, являющихся продуктами начального взаимодействия СН-кислот **2a,b** с морфолином. Эти соли могут быть выделены в индивидуальном виде и превращены как в исходные кетоны **2a,b** действием HCl, так и в спираны **4a,b** действием морфолина.

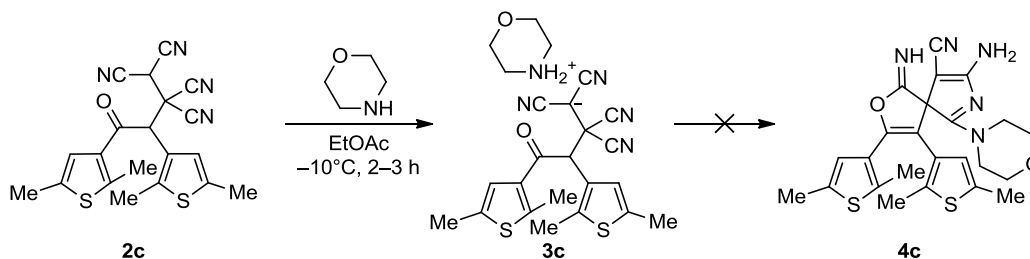
Известно, что одними из наиболее перспективных для практического использования являются ДАЭ с 1,2-дитиенильными фрагментами.³ В связи с этим следующей задачей было осуществление превращения 3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **2c**, метод синтеза которого описан нами ранее,³⁴ в спиросоединение **4c**. Найдено, что в данном случае процесс останавливается на стадии формирования 3,4-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1,1,2,2-тетрациано-4-оксобутан-1-ида морфолиния **3c** (схема 2).

Отметим, что соли типа **3** удается выделить и охарактеризовать достаточно редко. Так, они известны для катионов меди и серебра, аммония.³⁷ Подобные соли с органическими катионами выделены и охарактеризованы впервые, хотя во многих превращениях 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в основных средах процесс их образования на начальной стадии подразумевается.^{35,38–41}

Оказалось, что соединения **3a–c** неустойчивы в растворе, из-за чего для них не удалось записать качественные спектры ЯМР. В записанных спектрах наблюдалась множественность пиков, соотносить которые не удалось. Строение солей удалось подтвердить при помощи ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА. В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп при 1689–1694 см⁻¹, интенсивные полосы цианогрупп фрагмента C⁻(CN)₂ в области 2149–2155 см⁻¹, полосы несопряженных групп CN при 2243–2247 см⁻¹. В масс-спектрах проявляются фрагменты, соответствующие отщеплению цианида и гидроксида со структуры аниона ([M–O(CH₂)₂NH–HCN]⁻), с интенсивностью 19–41%.

Однозначно строение солей **3a–c** доказано с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла на примере соли **3c** (рис. 1). В кристаллической структуре следует отметить ассоциацию катиона морфолиния с двумя нейтральными молекулами морфолина, как это показано на рис. 2. Триада молекул связана

Схема 2



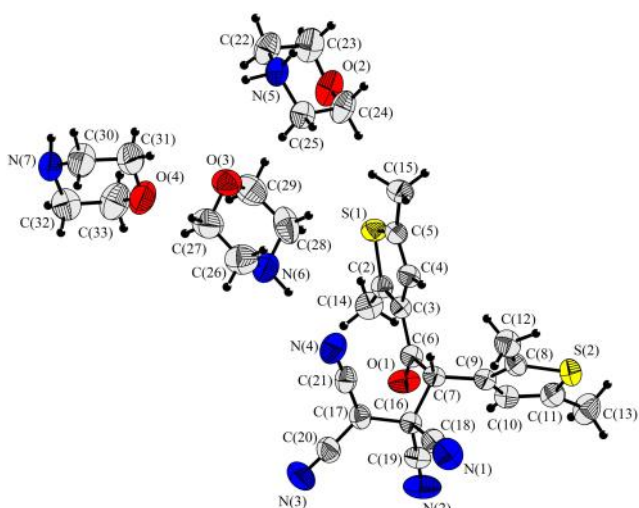


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

прочными водородными связями: $N(5)–H(51) \cdots N(6^i)$ ($1+x, y, z$) и $N(5)–H(5) \cdots N(7^{ii})$ ($1-x, 1-y, -z$). Учитывая возможность перехода протона в кристалле от одной молекулы морфолина к другой, катиону в данном соединении можно приписать строение $[O(CH_2)_2NH]_3H^+$ (рис. 2).

Возможной причиной отсутствия формирования спира **4c** является дезактивация карбонильной группы электронно-избыточным 2,5-диметилтиенильным фрагментом, соседствующим с карбонильной группой кетона **2c**. Для аналогичной структуры **2b**, содержащей в положении 4 вместо 2,5-диметилтиенильного фрагмента фенильный заместитель, образование спира **4b** наблюдается. Данный факт демонстрирует чувствительность процесса формирования спиранов **4** к природе ароматического заместителя при карбонильной группе соединений **2**.

Было выдвинуто предположение, что присутствие заместителей с электроноакцепторными свойствами в

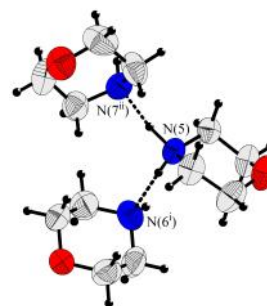
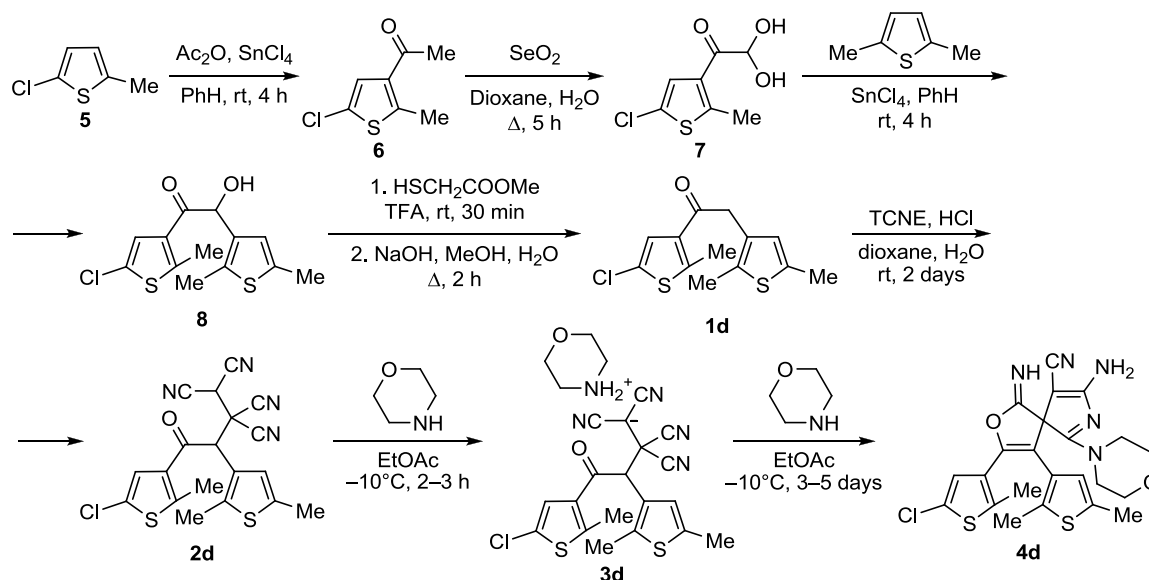


Рисунок 2. Строение катиона $[O(CH_2)_2NH]_3H^+$ в кристалле соединения **3c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

тиофеновом кольце, соседствующем с группой CO соединений **2**, будет способствовать образованию спиранов строения **4**. Для этого в реакцию с морфолином был введен направленно синтезированный 3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрил **2d**, содержащий атом хлора в положении 5 тиофенового цикла при группе CO (схема 3). Как и предполагалось, из кетона **2d** удалось получить аналог спиранов **4a,b** – 8-амино-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-имино-3-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-6-(морфолин-4-ил)-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил **4d**, но с меньшим выходом (44%).

Кетон **1d** был впервые синтезирован нами согласно схеме 3 из 2-метил-5-хлортиофена (**5**). Соединение **5** подвергалось ацилированию в абсолютном бензоле в присутствии $SnCl_4$ с образованием известного⁴² 1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанона (**6**). Далее был синтезирован 2,2-дигидрокси-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанон (**7**) действием оксида селена в 1,4-диоксане на ацетилтиофен **6**. Последующее взаимодействие гликоксила **7** с 2,5-диметилтиофеном в абсолютном бензоле в присутствии $SnCl_4$ привело к 2-гидрокси-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанону (**8**). Затем ацилоин **8** превращали в 2-(2,5-диметилтиофен-

Схема 3



3-ил)-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанон (**1d**) действием метилтиогликолята в трифторуксусной кислоте с последующей обработкой реакционной смеси водно-метанольным раствором NaOH. Взаимодействие кетона **1d** с ТЦЭ с образованием аддукта **2d** осуществляли в 1,4-диоксане, аналогично получению соединений **2a–c**.

Строение спиранов **4a,b,d** подтверждено с помощью ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии. Для масс-спектров характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 2–100%. По данным ИК спектроскопии, в структурах присутствуют амино- и иминогруппы (полосы при 3130–3343 cm^{-1}), сопряженные цианогруппы (интенсивные полосы при 2165–2171 cm^{-1}). Согласно полученным данным, сигналы протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C дублируются. Так, в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются синглетные сигналы протонов аминогрупп при 7.05–7.21 м. д., пики иминных протонов – при 9.09–9.41 м. д. Особенностью спектров ЯМР ^1H является наличие уширенных пиков протонов морфолинового цикла в области 3.30–3.90 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **4b** присутствуют сигналы углерода группы CN при 119.0 и 119.2 м. д., сигналы углеродных атомов группы C=NH и атомов C в положениях 2 и 5 3*H*-пиррольного цикла в области 163.8–172.2 м. д. Дублирование сигналов в спектрах ЯМР обусловлено *E*- и *Z*-конфигурацией связи C=NH, в которой протон при атоме азота может принимать различные положения. Схожая ситуация описана нами ранее для аналогов соединений **4**.^{35,36}

Синтезированные спираны **4b,d**, содержащие потенциально fotocувствительный 1,2-диарилэтановый фрагмент, являются фотохромными соединениями (схема 4). При облучении бесцветных растворов в MeCN УФ светом 312 нм наблюдается образование окрашенной фотоиндуцированной формы **9b,d**. Обрат-

ный переход – обесцвечивание раствора, происходит при воздействии на раствор видимым светом.

Соединения **4b,d**, в сравнении с известными фотохромами,¹ обладают малой цикличностью: после 2-3 циклов обратимых фотопревращений в спектрах поглощения наблюдается появление полос побочных продуктов. Возможной причиной плохих фотохромных свойств может являться пространственный контакт между фрагментом морфолина и ароматическим заместителем в положении 4 спиросистемы **4**.

Данное предположение подтверждается уширением сигналов протонов морфолинового цикла в спектре ЯМР ^1H , которые проявляются в виде одного сильно уширенного сигнала в области 3.30–3.90 м. д. Обычно же сигналы протонов морфолина присутствуют в виде двух триплетов или двух уширенных синглетов.⁴³ Возможность реализации пространственного контакта между протоном NCH₂ морфолинового цикла и соседними заместителями подтверждается также данными РСА для аналога соединений **4**.³⁹

Также, исходя из строения спиранов **4**, можно предположить существование для них равновесия с енольной **4'** и кетонной **4''** формами в растворе (схема 5). В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что соединения типа **4''** для аналогичных спиранам **4** структур описаны нами ранее.^{39,40} Возможно, данное равновесие может являться причиной слабовыраженных фотохромных свойств у спиранов **4**.

Для исключения представленных на схеме 5 процессов нами проведен гидролиз иминогруппы соединений **4a,b,d** действием разбавленной HCl (схема 6). В результате данного процесса были синтезированы 8-амино-3,4-диарил-(6-морфолин-4-ил)-1-оксо-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилы **10a,b,d**.

Строение спиранов **10a,b,d** подтверждено с помощью ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии. В масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 8–76%. Наиболее информативными в ИК спектрах являются полосы при 1785–1791 cm^{-1} , соответствующие колебаниям групп C=O γ -лактонного фрагмента, полосы аминогрупп – при 3154–3345 cm^{-1} , интенсивные полосы сопряженных цианогрупп – при 2165–2173 cm^{-1} . В отличие от спектров ЯМР ^1H и ^{13}C иминов **4a,b,d**,

Схема 4

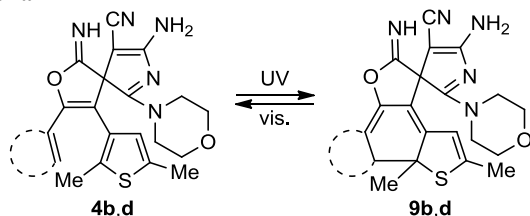


Схема 5

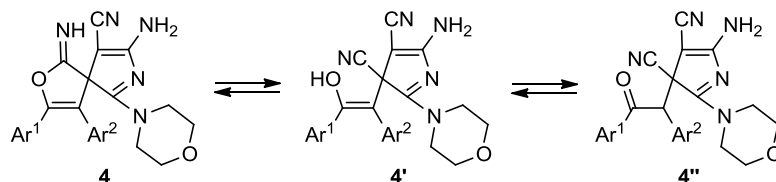
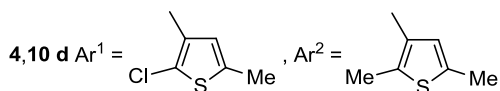
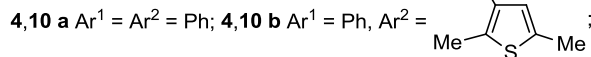
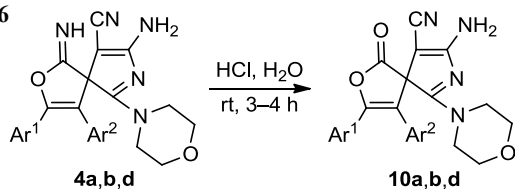


Схема 6



сигналы протонов и ядер углерода в спектрах спиранов **10a,b,d** не дублируются, что связано с отсутствием *E/Z*-изомерии в результате превращения $C=NH \rightarrow C=O$. В спектрах ЯМР 1H наблюдаются сигналы протонов аминогрупп и ароматических протонов при 7.23–7.46 м. д. Важно, что сигналы протонов морфолинового цикла, как и в случае спиранов **4a,b,d**, проявляются в виде уширенных пиков при 3.20–3.80 м. д. Данный факт свидетельствует о присутствии пространственного контакта между морфолиновым фрагментом и ароматическим заместителем и для гидролизованных производных **10a,b,d**. Сигналы ^{13}C спиранов **10a,b,d** схожи по химическим сдвигам с соответствующими сигналами в спектре ЯМР ^{13}C соединения **4b**, что свидетельствует о сохранении углеродного скелета в ходе воздействия соляной кислоты на имины **4**.

Однозначно строение спиранов **10a,b,d** подтверждено результатами РСА на примере соединения **10a** (рис. 3). Данные РСА для соединения **10a** показывают наличие несвязевого напряжения в молекуле, вызванного взаиморасположением протона при атоме C(9) фрагмента морфолина и *o*-протона при атоме C(20) углерода фенильного заместителя, расстояние между которыми составляет 2.23 Å. Это значение меньше суммы вандерваальсовых радиусов атомов. Также отметим, что фрагмент морфолина в кристалле спирана **10a** разупорядочен.

Для соединений **10** описанные на схеме 5 таутомерные процессы исключены. Выяснено, что структуры **10**, также как и их аналоги **4**, обладают невыраженными фотохромными свойствами: после 2–3 циклов фотопревращений наблюдается существенная фотодеградация. Данный факт свидетельствует о ключевом влиянии пространственного контакта морфолина с арильным заместителем, что вероятно затрудняет осуществление фотопревращений согласно схеме 4. Предположение о способности спиросочленения при этеновом мостике затруднять проявление фотохромизма для 1,2-дифенилзамещенных ДАЭ подтверждается литературными данными.³² Также имеются другие примеры стерических контактов между заместителями в арильной составляющей и заместителями при этеновом мостике, вызывающих отсутствие фотохромизма.⁴⁴

Таким образом, разработан новый способ синтеза диарилэтенов со спиросочленением при этеновом

мостике. Для полученных соединений обнаружено несвязево напряжение в молекуле, вызванное пространственным контактом атомов вследствие присутствия спиросочленения. Наличие данного контакта может являться одной из причин проявления плохо выраженных фотохромных свойств полученных диарилэтенов.

Экспериментальная часть

УФ спектры записаны на спектрофотометре СФ-2000 в растворе MeCN. ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ацетоне- d_6 (соединения **2b,d**) и ДМСО- d_6 (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе varioMICROcube. Температуры плавления определены на приборе М-560. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (элюент EtOAc-гексан, 9:1), проявление в УФ свете, парами иода или термическим разложением. Тетракарбонитрилы **2a,c** синтезированы по известной методике.³⁴

Получение 4-арил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов 2b,d (общая методика). К раствору 5 ммоль соответствующего 1,2-диарилэтанола **1b,d** в 20 мл 1,4-диоксана добавляют 0.64 г (5 ммоль) ТЦНЭ и две капли концентрированной соляной кислоты. Полученный окрашенный раствор перемешивают при 35–40 °С в течение 2–3 мин до полного растворения ТЦНЭ. Реакционную смесь оставляют закрытой при комнатной температуре в течение 2–5 сут, проверяя наличие ТЦНЭ (образование синего комплекса с гидрохиноном). После исчезновения ТЦНЭ раствор охлаждают до 0–5 °С, добавляют 100 мл ледяной воды и перемешивают до образования однородной суспензии. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и холодной смесью вода–изопропанол, 5:1.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-оксо-4-фенилбутан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2b). Выход 1.49 г (83%), светло-бежевый порошок, т. пл. 68–69 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2252 ($C \equiv N$), 1692 ($C=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.32 (3H, с, CH_3); 2.76 (3H, с, CH_3); 5.79 (1H, с, CH); 5.94 (1H, с, CH); 6.63 (1H, с, CH); 7.62–7.71 (3H, м, H Ph); 7.50–7.57 (2H, м, H Ph). Найдено, %: C 67.09; H 3.90; N 15.67. $C_{20}H_{14}N_4OS$. Вычислено, %: C 67.02; H 3.94; N 15.63.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2d). Выход 1.79 г (87%), светло-бежевый порошок, т. пл. 86–87 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250 ($C \equiv N$), 1696 ($C=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.37 (3H, с, CH_3); 2.72 (3H, с, CH_3); 2.73 (3H, с, CH_3); 5.61 (1H, с, CH); 5.73 (1H, с, CH); 6.67 (1H, с, CH); 7.11 (1H, с, CH). Найдено, %: C 55.30; H 3.13; N 13.59. $C_{19}H_{13}N_4ClOS_2$. Вычислено, %: C 55.27; H 3.17; N 13.57.

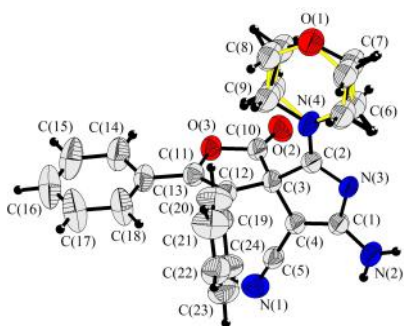


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **10a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Получение солей 3a–d (общая методика). К раствору 0.5 ммоль соответствующего 3,4-диарил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **1** в 2 мл EtOAc при охлаждении до $-10\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании добавляют 0.13 г (1.5 ммоль) морфолина. Перемешивание продолжают в течение 30–60 мин. Осадок начинает образовываться в ходе перемешивания, полное осаждение солей наблюдается в течение 2–3 ч. Твердый продукт отфильтровывают, промывают охлажденным Et₂O. Сушат в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

4-Оксо-3,4-дифенил-1,1,2,2-тетрацианобутан-1-ид морфолина (3a). Выход 0.174 г (86%), светло-коричневый порошок, т. пл. 89–90 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2246 (C≡N), 2151 (C≡N), 1694 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 297 [M–O(CH₂)₂NH–HCN]⁺ (23), 105 (100). Найдено, %: C 70.13; H 5.17; N 16.90. C₂₄H₂₁N₅O₂. Вычислено, %: C 70.06; H 5.14; N 17.02.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-оксо-4-фенил-1,1,2,2-тетрацианобутан-1-ид морфолина (3b). Выход 0.160 г (72%), светло-коричневый порошок, т. пл. 86–87 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2243 (C≡N), 2149 (C≡N), 1691 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 331 [M–O(CH₂)₂NH–HCN]⁺ (19), 105 (100). Найдено, %: C 64.76; H 5.23; N 15.63. C₂₄H₂₃N₅O₂S. Вычислено, %: C 64.70; H 5.20; N 15.72.

3,4-бис(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-оксо-1,1,2,2-тетрацианобутан-1-ид морфолина (3c). Выход 0.160 г (67%), светло-коричневый порошок, т. пл. 92–93 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2247 (C≡N), 2155 (C≡N), 1689 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 365 [M–O(CH₂)₂NH–HCN]⁺ (41), 139 (100). Найдено, %: C 60.17; H 5.28; N 14.49. C₂₄H₂₅N₅O₂S₂. Вычислено, %: C 60.10; H 5.25; N 14.60.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-4-оксо-1,1,2,2-тетрацианобутан-1-ид морфолина (3d). Выход 0.167 г (63%), светло-коричневый порошок, т. пл. 81–82 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2249 (C≡N), 2153 (C≡N), 1686 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 387 [M(³⁷Cl)–O(CH₂)₂NH–HCN]⁺ (9), 385 [M(³⁵Cl)–O(CH₂)₂NH–HCN]⁺ (28), 161 (35), 159 (100). Найдено, %: C 55.33; H 4.48; N 13.92. C₂₄H₂₅N₅O₂S₂. Вычислено, %: C 55.25; H 4.43; N 14.01.

Получение спиранов 4a,b,d (общая методика). К раствору 0.5 ммоль соответствующего 3,4-диарил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **1** в 4 мл этилацетата при охлаждении до $-10\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании добавляют 0.13 г (1.5 ммоль) морфолина. Процесс сопровождается образованием желто-оранжевого раствора. Реакционную смесь оставляют закрытой при $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Выделившийся через 3–5 сут твердый продукт отфильтровывают, промывают охлажденным EtOAc.

8-Амино-1-имино-6-(морфолин-4-ил)-3,4-дифенил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (4a). Выход 0.156 г (76%), светло-бежевый порошок, т. пл. 155–156 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3146–3343 (NH, NH₂), 2169 (C≡N). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 339 (3.80). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.35–3.80 (8H, м, H морфолин); 7.10 (1.1H, с) и 7.17 (0.9H, с, NH₂); 7.18–7.22 (10H, м, H Ph); 9.18 (0.55H, с) и 9.41 (0.45H, с, NH); соотношение изомеров 55:45. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 411 [M]⁺ (4), 105 (45), 77 (100). Найдено, %: C 70.11; H 5.11; N 17.09. C₂₄H₂₁N₅O₂. Вычислено, %: C 70.06; H 5.14; N 17.02.

8-Амино-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-имино-6-(морфолин-4-ил)-3-фенил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (4b). Выход 0.154 г (69%), светло-бежевый порошок, т. пл. 131–132 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3130–3339 (NH, NH₂), 2165 (C≡N). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 316 (3.96). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.92 (1.62H, с) и 1.94 (1.38H, с, CH₃); 2.37 (1.38H, с, CH₃); 2.39 (1.62H, с) и 3.30–3.90 (8H, м, H морфолин); 6.44 (0.46H, с) и 6.48 (0.54H, с, H тиофен); 7.05 (1.08H, с) и 7.15 (0.92H, с, NH₂); 7.30–7.40 (5H, м, H Ph); 9.16 (0.54H, с) и 9.38 (0.46H, с, NH); соотношение изомеров 54:46. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.8; 13.9; 15.1; 45.4; 46.5; 60.5; 65.5; 65.6; 66.5; 68.5; 110.1; 110.4; 119.0; 119.2; 124.9; 125.1; 126.2; 126.7; 126.8; 128.7; 128.8; 129.8; 135.3; 136.2; 136.3; 148.6; 149.0; 163.8; 168.4; 169.9; 170.3; 171.3; 172.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 445 [M]⁺ (100), 340 (20), 105 (15), 77 (19). Найдено, %: C 64.74; H 5.17; N 15.74. C₂₄H₂₃N₅O₂S. Вычислено, %: C 64.70; H 5.20; N 15.72.

8-Амино-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-имино-3-(2-метил-5-хлорметилтиофен-3-ил)-6-(морфолин-4-ил)-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (4d). Выход 0.101 г (44%), светло-бежевый порошок, т. пл. 125–127 °C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3151–3322 (NH, NH₂), 2171 (C≡N). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ε): 303 (3.85). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.81 (1.71H, с) и 1.82 (1.29H, с, CH₃); 2.02 (1.71H, с) и 2.03 (1.29H, с, CH₃); 2.33 (1.29H, с) и 2.35 (1.71H, с, CH₃); 3.30–3.85 (8H, м, H морфолин); 6.39 (0.43H, с) и 6.43 (0.57H, с, H тиофен); 6.87 (0.57H, с) и 6.89 (0.43H, с, H тиофен); 7.11 (1.14H, с) и 7.21 (0.86H, с, NH₂); 9.09 (0.57H) и 9.36 (0.43H, с, NH); соотношение изомеров 57:43. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 499 [M(Cl³⁵)]⁺ (2), 161 (33), 159 (100). Найдено, %: C 55.29; H 4.41; N 14.09. C₂₃H₂₂N₅ClO₂S₂. Вычислено, %: C 55.25; H 4.43; N 14.01.

1-(2-Метил-5-хлортиофен-3-ил)этанон (6). Раствор 31.8 г (0.122 моль) SnCl₄ в 30 мл абсолютного PhH добавляют по каплям к раствору 13.2 г (0.1 моль) 5-метил-2-хлортиофена (**5**) и 10.2 г (0.1 моль) Ac₂O в 100 мл абсолютного PhH, следя за тем, что бы температура не поднималась выше 15–20 °C. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, затем выливают в смесь 220 мл ледяной воды и 55 мл концентрированной HCl. Органический слой отделяют, промывают 100 мл воды, 100 мл насыщенного раствора NaHCO₃, 100 мл воды. Растворитель упаривают и остаток перегоняют при пониженном давлении собирая фракцию с т. кип. 140–150 °C (25 мм рт. ст.). Необходимо следить, чтобы продукт не кристаллизовался в холодильнике. Выход 13.6 г (78%), прозрачные кристаллы, т. пл. 30–31 °C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.45 (3H, с, CH₃); 2.60 (3H, с, COCH₃); 7.51 (1H, с, H тиофен). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 176 [M(Cl³⁷)]⁺ (18), 174 [M(Cl³⁵)]⁺ (51), 161 [M(Cl³⁷)–CH₃]⁺ (42), 159 [M(Cl³⁵)–CH₃]⁺ (98), 133 [M(Cl³⁷)–Ac]⁺ (6), 131 [M(Cl³⁵)–Ac]⁺ (18), 43 [CH₃CO]⁺ (100), 15 [CH₃]⁺ (59). Найдено, %: C 48.09; H 4.11. C₇H₇ClOS. Вычислено, %: C 48.14; H 4.04.

2,2-Дигидрокси-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-этанон (7). К нагретому до 50–55 °C раствору 7.7 г

(0.070 моль) SeO_2 в смеси 50 мл 1,4-диоксана и 3 мл воды добавляют при перемешивании 10.2 г (0.059 моль) ацетилтиофена **6**. Полученную смесь кипятят при перемешивании в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, выпавший селен отфильтровывают. Фильтрат упаривают в вакууме (25 мм рт. ст.), остаток перекристаллизовывают из дистиллированной воды. Выход 7.65 г (63%), прозрачные кристаллы, т. пл. 117–118 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3453 (ОН), 1695 (СО). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.63 (3H, с, CH_3); 5.36 (1H, т, *J* = 6.5, СН); 5.71 (2H, д, *J* = 6.5, 2ОН); 7.58 (1H, с, Н тиофен). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 [$\text{M}(\text{Cl}^{37})$] $^+$ (1), 206 [$\text{M}(\text{Cl}^{35})$] $^+$ (3), 161 [$\text{M}(\text{Cl}^{37})\text{-CH}(\text{OH})_2$] $^+$ (41), 159 [$\text{M}(\text{Cl}^{35})\text{-CH}(\text{OH})_2$] $^+$ (100). Найдено, %: С 40.58; Н 3.44. $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 40.69; Н 3.41.

2-Гидрокси-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанон (8). К раствору 3.10 г (0.015 моль) гидрата глиоксала **7** в 75 мл безводного PhH добавляют 1.85 г (0.016 моль) 2,5-диметилтиофена и затем медленно по каплям 3.92 г (0.015 моль) SnCl_4 . Полученный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Затем смесь выливают в 150 мл ледяной воды, фазы разделяют, водный слой экстрагируют Et_2O (3 × 30 мл). Объединенные органические фазы промывают 100 мл воды, 100 мл насыщенного раствора NaHCO_3 , 100 мл воды и сушат над прокаленным MgSO_4 . Растворители упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из *n*- C_6H_{14} . ИК спектр, ν , см^{-1} : 1691 (C=O). Выход 3.36 г (75%), бежевый порошок, т. пл. 83–84 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.28 (3H, с, CH_3); 2.35 (3H, с, CH_3); 2.57 (3H, с, CH_3); 5.65 (1H, с, СН); 6.48 (1H, с, Н тиофен); 7.40 (1H, с, Н тиофен); ОН в обмене. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 [$\text{M}(\text{Cl}^{37})$] $^+$ (1), 300 [$\text{M}(\text{Cl}^{35})$] $^+$ (3), 161 (6), 159 (18), 141 (100), 113 (53). Найдено, %: С 51.84; Н 4.39. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 51.91; Н 4.36.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-1-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)этанон (1d). К смеси 6 мл трифторуксусной кислоты и 2.4 г (0.023 моль) метилового эфира тиогликолевой кислоты при перемешивании добавляют 1.38 г (0.0046 моль) ацилоина **8**. Образовавшийся темно-зеленый раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, затем осторожно при перемешивании разбавляют охлажденным до 5 °С раствором NaOH (9.0 г) в смеси MeOH (25 мл) и воды (25 мл). Полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 200 мл ледяной воды. Выделившийся осадок отфильтровывают в вакууме, промывают ледяной водой до нейтральной реакции промывных вод. Выход 1.08 г (83%), бежевый порошок, т. пл. 38–39 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2247 (C≡N), 1697 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.22 (3H, с, CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3); 2.59 (3H, с, CH_3); 4.02 (2H, с, CH_2); 6.48 (1H, с, Н тиофен); 7.62 (1H, с, Н тиофен). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 [$\text{M}(\text{Cl}^{37})$] $^+$ (19), 284 [$\text{M}(\text{Cl}^{35})$] $^+$ (45), 161 (35), 159 (100). Найдено, %: С 54.89; Н 4.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClOS}_2$. Вычислено, %: С 54.82; Н 4.60.

Получение спиранов 10a,b,d (общая методика). К суспензии 0.2 ммоль соответствующего спирана **4a,b,d** в

2 мл смеси вода–изопропанол, 5:1, добавляют 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Полученную суспензию перемешивают в течение 3–4 ч при комнатной температуре до окончания реакции (контроль ТСХ), образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и изопропанолом.

8-Амино-6-(морфолин-4-ил)-1-оксо-3,4-дифенил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (10a). Выход 75 мг (91%), белый порошок, т. пл. 294–295 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3154–3320 (NH_2), 2165 (C≡N), 1788 (C=O). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 332 (3.62). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.40–3.75 (8H, м, Н морфолин); 7.23–7.45 (12H, м, Н Ph, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.3; 57.2; 65.7; 66.8; 110.8; 118.2; 126.1; 126.6; 127.0; 127.5; 128.8; 129.4; 129.6; 130.4; 148.7; 170.5; 171.1; 173.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412 [M] $^+$ (17), 105 (92), 77 (100). Найдено, %: С 69.81; Н 4.83; N 13.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.89; Н 4.89; N 13.58.

8-Амино-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-6-(морфолин-4-ил)-1-оксо-3-фенил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (10b). Выход 77 мг (86%), белый порошок, т. пл. 275–276 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3161–3339 (NH_2), 2170 (C≡N), 1791 (C=O). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 318 (3.82). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.94 (3H, с, CH_3); 2.39 (3H, с, CH_3); 3.40–3.80 (8H, м, Н морфолин); 6.50 (1H, с, Н тиофен); 7.34–7.44 (7H, м, Н Ph, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0; 15.7; 46.6; 57.4; 65.7; 66.9; 111.0; 118.7; 124.9; 125.2; 126.8; 128.9; 129.8; 135.1; 135.7; 136.4; 149.3; 170.3; 170.9; 173.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 446 [M] $^+$ (79), 105 (100), 77 (98). Найдено, %: С 64.65; Н 4.90; N 12.64. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 64.56; Н 4.97; N 12.55.

8-Амино-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-(2-метил-5-хлортиофен-3-ил)-6-(морфолин-4-ил)-1-оксо-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрил (10d). Выход 89 мг (89%), белый порошок, т. пл. 266–267 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3151–3345 (NH_2), 2173 (C≡N), 1785 (C=O). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 307 (3.83). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.83 (3H, с, CH_3); 2.00 (3H, с, CH_3); 2.36 (3H, с, CH_3); 3.20–3.80 (8H, м, Н морфолин); 6.44 (1H, с, Н тиофен); 7.02 (1H, с, Н тиофен); 7.46 (2H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7; 14.9; 15.2; 46.5; 57.5; 65.7; 66.8; 111.4; 118.2; 125.3; 125.4; 129.1; 131.2; 134.3; 135.5; 135.8; 139.8; 149.7; 170.2; 171.0; 173.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 502 [$\text{M}(\text{Cl}^{37})$] $^+$ (3), 500 [$\text{M}(\text{Cl}^{35})$] $^+$ (8), 161 (35), 159 (100). Найдено, %: С 55.23; Н 4.16; N 11.28. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 55.14; Н 4.22; N 11.18.

Рентгеноструктурное исследование соли 3c. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием реакционной смеси без перемешивания. Рентгеноструктурное исследование монокристалла соли **3c** проведено на дифрактометре StadiVari Pilatus 100K фирмы STOE, используя $\text{MoK}\alpha$ -излучение. Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, обработка дифракционных данных проведены посредством пакета программ STOE X-Area. Структура расшифрована прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97.⁴⁵ Графические изображения молекулы в кристалле выполнены с

использованием программы DIAMOND.⁴⁶ Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения **3c** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1059042).

Рентгеноструктурное исследование спирана 10a. Кристаллы, пригодные для PCA, получены медленным упариванием раствора соединения **10a** в смеси изопропанол – концентрированная соляная кислота, 5:1. Рентгеноструктурные исследование монокристалла спирана **10a** проведены на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения **10a** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1058585).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-97.2014.3).

Рентгеноструктурные исследования соли **3c** выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета и в рамках Договора о сотрудничестве между химическим факультетом МГУ им. М. В. Ломоносова и химико-фармацевтическим факультетом ЧГУ им. И. Н. Ульянова.

Список литературы

- Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 511. [*Успехи химии* **2013**, *82*, 511.]
- Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- Myles, A. J.; Branda, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 167.
- Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010.
- Orgiu, E.; Samori, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1827.
- Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 687. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 673.]
- Szymański, W.; Beierle, J. M.; Kistemaker, H. A. V.; Velema, W. A.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114.
- Lonshakov, D. V.; Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 1769. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2012**, 1753.]
- Yang, Y.; Xie, Y.; Zhang, Q.; Nakatani, K.; Tian, H.; Zhu, W. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 11685.
- Liu, G.; Pu, S.; Wang, R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 980.
- Kitagawa, D.; Sasaki, K.; Kobatake, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 141.
- Takami, S.; Kobatake, S.; Kawai, T.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 892.
- Kobatake, S.; Shibata, K.; Uchida, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12135.
- Nakamura, S.; Yokojima, S.; Uchida, K.; Tsujioka, T.; Goldberg, A.; Murakami, A.; Shinoda, K.; Mikami, M.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *200*, 10.
- Yamaguchi, T.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *178*, 162.
- Kitai, J.; Kobayashi, T.; Uchida, W.; Hatakeyama, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3270.
- Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M.; Lubuzh, E. D.; Nabatov, B. V. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3440.
- Göstl, R.; Kobin, B.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Hecht, S. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 14282.
- Takeshita, M.; Mizukami, E.; Murakami, K.; Wada, Y.; Matsuda, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3784.
- Jean-Ruel, H.; Gao, M.; Kochman, M. A.; Lu, C.; Liu, L. C.; Cooney, R. R.; Morrison, C. A.; Miller, R. J. D. *J. Phys. Chem., B* **2013**, *117*, 15894.
- Hanazawa, M.; Sumiya, R.; Horikawa, Y.; Irie, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206.
- Celani, P.; Ottani, S.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10141.
- Jeong, Y.-C.; Park, D. G.; Lee, I. S.; Yang, S. I.; Ahn, K.-H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 97.
- Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2000**, 1340.
- Morimitsu, K.; Shibata, K.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4574.
- Kitagawa, D.; Sasaki, K.; Kobatake, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 141.
- Kawai, S.; Nakashima, T.; Atsumi, K.; Sakai, T.; Harigai, M.; Imamoto, Y.; Kamikubo, H.; Kataoka, M.; Kawai, T. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3479.
- Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Yanina, A. M.; Kachala, V. V.; Krayushkin, M. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 234. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, *51*, 234.]
- Fukumoto, S.; Nakagawa, T.; Kawai, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. *Dyes Pigm.* **2011**, *89*, 297.
- Morinaka, K.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3890.
- Kühni, J.; Belser, P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1915.
- Kobatake, S.; Kuma, S.; Irie, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 960.
- Belikov, M. Yu.; Ievlev, M. Yu.; Ershov, O. V.; Lipin, K. V.; Legotin, S. A.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1372. [*Журн. орган. химии* **2014**, *50*, 1387.]
- Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Lipovskaya, I. V.; Fedoseev, S. V.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 864. [*Журн. орган. химии* **2013**, *49*, 880.]
- Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Lipovskaya, I. V.; Fedoseev, S. V.; Lipin, K. V.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1195. [*Журн. орган. химии* **2013**, *49*, 1211.]
- Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1088.
- Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Eremkin, A. V.; Kayukov, Ya. S.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 597. [*Журн. орган. химии* **2010**, *46*, 604.]
- Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Eremkin, A. V.; Nasakin, O. E.; Tafeenko, V. A.; Nurieva, E. V. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6407.
- Belikov, M. Yu.; Ershov, O. V.; Lipovskaya, I. V.; Eremkin, A. V.; Nasakin, O. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1426. [*Журн. орган. химии* **2011**, *47*, 1401.]
- (a) Fedoseev, S. V.; Ershov, O. V.; Belikov, M. Yu.; Lipin, K. V.; Bardasov, I. N.; Nasakin, O. E.; Tafeenko, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2143. (b) Chen, Yi; Zeng, D. X.; Fan, M. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1435.
- Chen, Y.; Zeng, D. X.; Fan, M. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1435.
- Correia, C.; Carvalho, M. A.; Proença, M. F. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6903.
- Li, X.; Ma, Y.; Wang, B.; Li, G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3639.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization*; Release 2.1d; Crystal Impact – Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR: Bonn, 2000. <http://www.crystalimpact.com/diamond>.