

И. П. Лаишевцев, И. А. Кашулин, И. В. Тайдаков, В. В. Багров,  
И. Э. Нифантьев

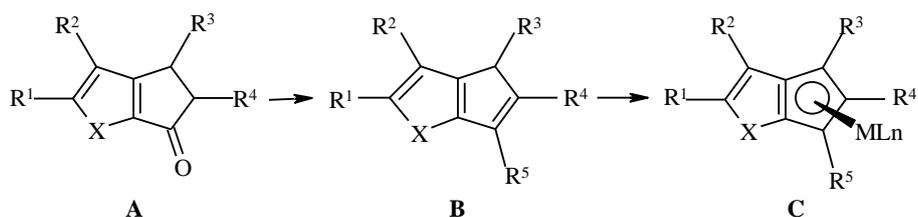
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ  
ГЕТЕРОЦИКЛАМИ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА,  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ

(ОБЗОР)

Обзор посвящен циклопентадиенам, аннелированным с пятичленными гетероциклами (фураном, пирролом, тиофеном и их бензаналогами) –гетареноциклопентадиенам, их элементоорганическим производным и синтетическим предшественникам – гетареноциклопентанонам.

**Ключевые слова:** гетареноциклопентадиены, гетареноциклопентаноны, дитиофеноциклопентадиены, элементоорганические производные, внутримолекулярная циклизация, восстановление.

Замещенные циклопентадиены и их бензконденсированные производные (индены и флуорены) [1, 2] широко применяются в элементоорганической химии как лиганды в синтезе металлоорганических соединений. С недавнего времени пристальное внимание химиков стали привлекать такие производные циклопентадиенов, в которых циклопентадиенильное кольцо аннелировано с пятичленным гетероциклом ряда тиофена – дигидрогетаренопенталены, которые мы будем для краткости именовать гетаренопенталены **В** (X = O, S, NR).



Интерес к соединениям **В** и комплексам на их основе **С** объясняется тем, что  $\pi$ -избыточные тиофен, пиррол и фуран способны проявлять электронодонорные свойства, сильно превосходящие электронодонорные свойства обычных углеводородных заместителей. Как следствие, металлоорганические производные гетероциклических циклопентадиенов демонстрируют химические и каталитические свойства, существенно отличающиеся от свойств обычных циклопентадиенильных производных.

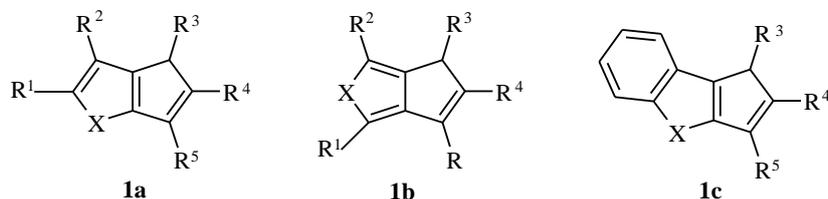
Важным применением соединений **B** может стать их использование для получения металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов. Недавно было показано, что одним из основных факторов, влияющих на активность металлоценовых катализаторов, является электрон-донорность циклопентадиенильного лиганда. Именно поэтому и ожидается, что титановые и циркониевые комплексы на основе соединений **B** могут иметь чрезвычайно высокую активность в полимеризации олефинов. Результаты по применению гетероциклических металлоценов в данных процессах являются весьма обнадеживающими.

Дальнейший прогресс в изучении и применении комплексов **C** ограничивается малой изученностью циклопентадиенов **B**. К настоящему времени информация, посвященная таким соединениям, а также их элементоорганическим производным, является разрозненной. Учитывая важность соединений **B** и **C** для металлоорганической химии в настоящем и будущем, а также полное отсутствие каких-либо обобщающих публикаций на эту тему, мы собрали и проанализировали всю информацию по циклопентадиенам **B**, имеющуюся к настоящему времени. В настоящем обзоре нами будут рассмотрены основные синтетические подходы к получению как циклопентадиенов, конденсированных с фураном, пирролом и тиофеном, а также известные к настоящему моменту металлоорганические производные.

Большинство циклопентадиенов **B** было получено из соответствующих циклических кетонов **A**. В отличие от циклопентадиенов **B**, кетоны **A** исследованы относительно подробно, благодаря тому, что многие из них демонстрируют ярко выраженную биологическую активность.

### 1. Синтез циклопентадиенов, конденсированных с пятичленными гетероциклами и их бензаннелированными производными

Соединения **1a-c** ( $X = O, S, NR$ ) могут рассматриваться как гетероаналоги индена и в этой связи представляют интерес в синтезе элементоорганических соединений. Основные работы в этой области посвящены получению тиапенталенов и азапенталенов, в то время как синтез и свойства оксапенталенов исследованы крайне мало ввиду их малой синтетической доступности.

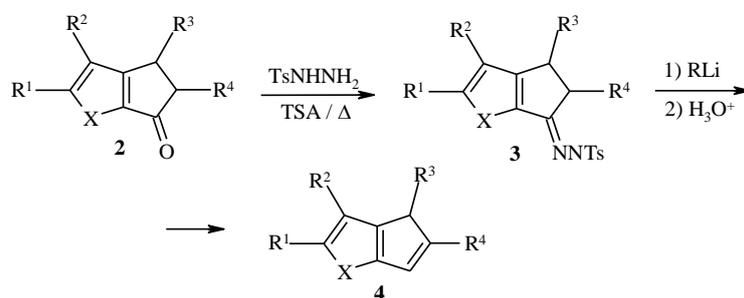


В подавляющем большинстве случаев гетаренопенталены были получены из циклических кетонов типа **A**. Известен лишь ограниченный ряд методов, позволяющих получить гетаренопенталены, минуя соответствующие кетоны, причем речь в данном случае идет о фотохимических или термических перегруппировках [3].

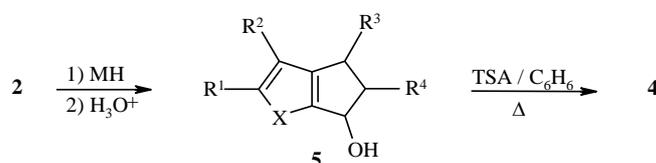
### 1.1. Синтез гетаренопенталенов

Описано два основных способа превращения гетареноциклопентанонов в искомые пенталены. Метод 1 заключается в превращении гетареноциклопентанонов в тозилгидразоны и их обработке алкиллитием с последующим гидролизом литиевой соли, что приводит к образованию смеси гетаренопенталенов, изомерных по положению двойной связи [4–7]. Метод 2 заключается в превращении гетареноциклопентанонов в соответствующие спирты либо действием гидридов щелочных металлов (метод 2а), либо взаимодействием с реактивами Гриньяра (метод 2б), и последующей их дегидратации [8–10]. Выходы во всех случаях варьируются от средних до очень хороших.

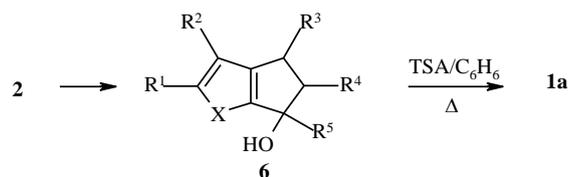
#### Метод 1:



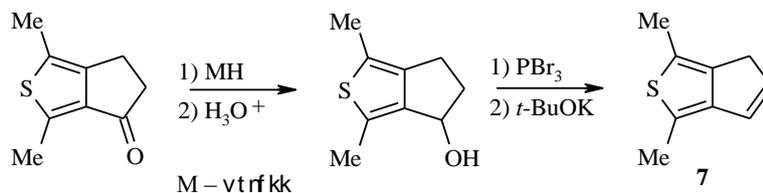
#### Метод 2а:



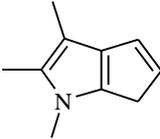
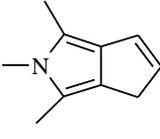
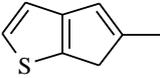
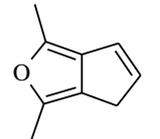
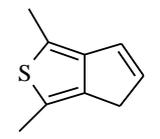
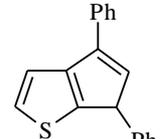
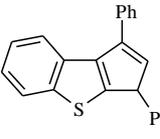
#### Метод 2б:



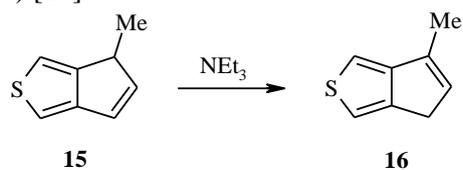
Несколько отличным способом с выходом 65% был получен 1,3-диметил-4H-циклопента[с]тиофен (7) [7].



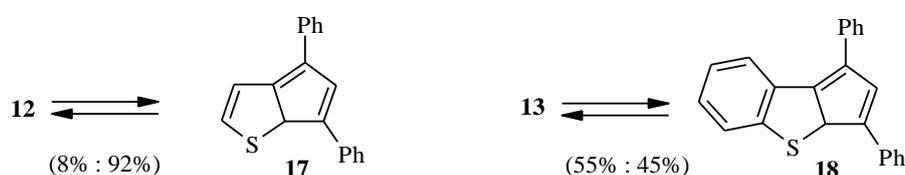
## Полученные гетаренопенталены

Соединение	Выход, %	Метод	Ссылка
 (8)	53	1	[5]
 (9)	87	1	[11]
 (10)	41 50–80	1 2a	[12]
 (11)	70	1	[6]
 (12)	80	2a	[10]
 (13)	78	2b	[13]
 (14)	80	2b	[14]

Ряд статей посвящен таутомерным свойствам циклопента[с]тиофенов [15,16]. Показано, что при обработке 4-метил-4Н-циклопента[с]тиофена (**15**) триэтиламинем наблюдается 1,3-сигматропный сдвиг, сопровождающийся миграцией двойной связи и образованием 6-метил-4Н-циклопента[с]тиофена (**16**) [16].

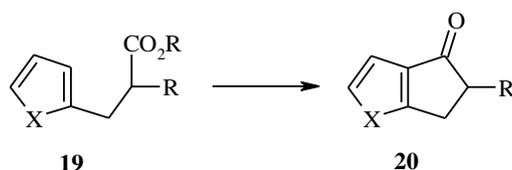


Интересное поведение демонстрируют 4,6-дифенил-4Н-циклопента[*b*]-тиофен (**12**) и 1,3-дифенил-1Н-циклопента[*b*][1]бензотиофен (**13**). Было установлено, что эти соединения находятся в равновесии с изомерными им 4,6-дифенил-5Н-циклопента[*b*]тиофенами (**17**) и (**18**) соответственно, которые способны вступать в реакцию Дильса–Альдера. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  было установлено, что доля 1,3-дифенил-1Н-циклопента[*b*][1]бензотиофена в смеси составляет 55% [14], а 4,6-дифенил-4Н-циклопента[*b*]тиофена – всего 8%. Большое содержание изоструктуры в случае производного бензотиапенталена обусловлено тем, что потеря ароматичности в тиофеновом цикле компенсируется образованием сопряженной циклопентадиенильной системы, содержащей два фенильных заместителя. В случае тиапенталена нарушение ароматичности тиофена крайне невыгодно и поэтому доля изоструктуры крайне мала.



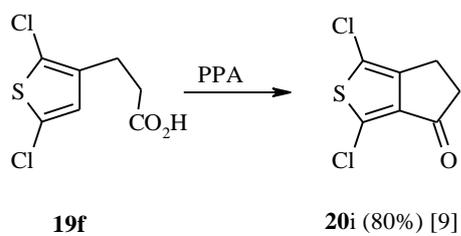
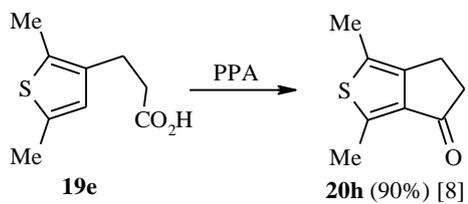
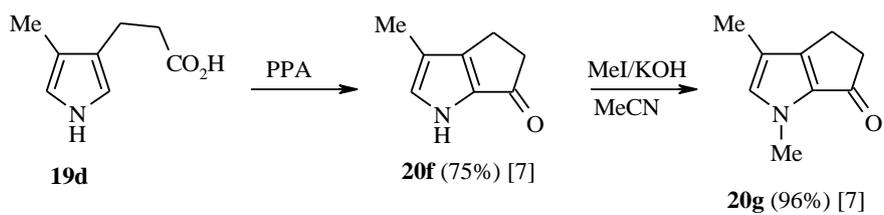
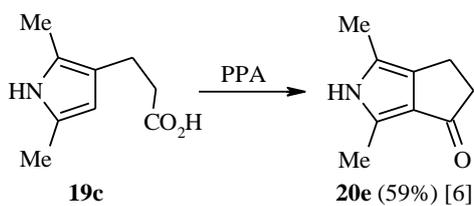
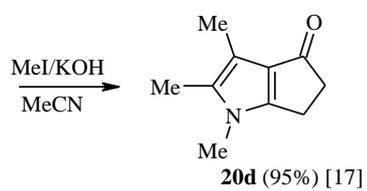
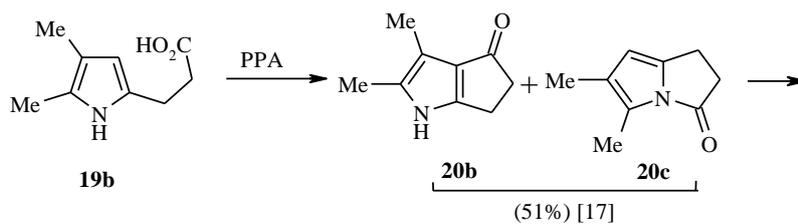
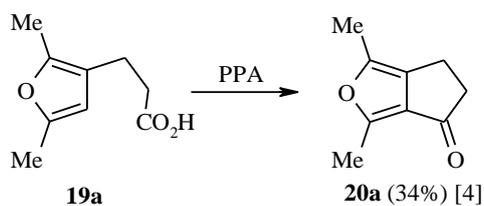
## 1.2. Методы синтеза гетареноциклопентанонов

Методы синтеза циклических кетонов могут быть разделены на общие, например циклизация производных 3-(гетарил)пропионовых кислот, циклизация гетарилвинилкетонов, одностадийное присоединение акриловых кислот, применимые для всех пятичленных  $\pi$ -донорных гетероциклов (фуран, тиофен, пиррол) и их бензаннелированных аналогов, и частные методы синтеза, применимые лишь к ограниченному кругу соединений.

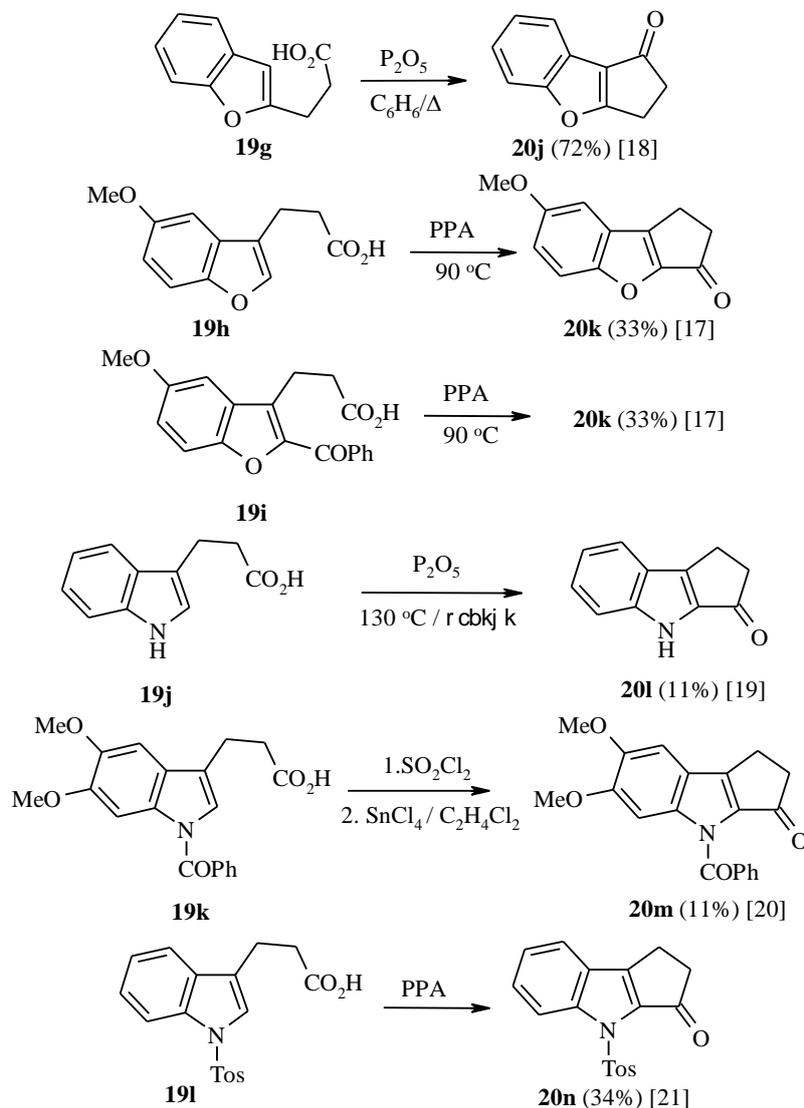


Положительными сторонами использования циклизации производных 3-(гетарил)пропионовых кислот ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ ) являются относительная доступность подходящих производных 3-(гетарено)пропионовой кислоты и предсказуемость продукта реакции, а отрицательной – не всегда высокие выходы, что обусловлено разложением исходных веществ в условиях циклизации. Данный подход применим к синтезу циклических кетонов **20a–i** как на основе фурана, тиофена, пиррола, так и их бензаннелированных аналогов **20j–n** (см. схемы 1, 2).

## Синтез гетареноциклопентанонов

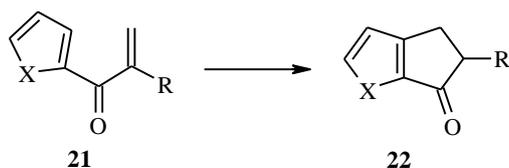


## Синтез бензгетареноциклопентанонов

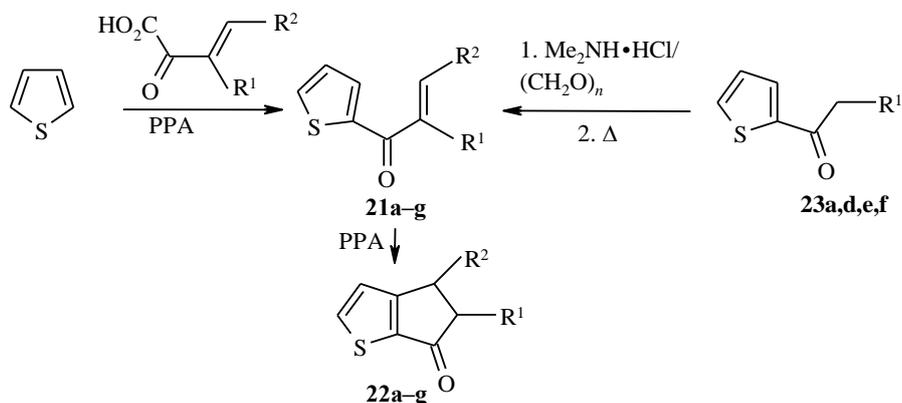


Выходы целевых кетонов зависят от природы гетероцикла: максимальные выходы были получены в случае тиафена и пиррола, в случае бенз-аннелированных гетероциклов выходы средние, а в случае фуранов выходы крайне низкие.

Циклизация гетарилвинилкетонов **21** в гетареноциклопентаноны **22**, являющаяся частным случаем реакции Назарова, также широко применяется в синтезе гетареноциклопентанонов.



Этот метод позволяет получать целевые соединения с достаточно высокими выходами, однако исходные гетарилвинилкетоны мало описаны. Они могут быть синтезированы как непосредственным ацилированием гетероцикла замещенными непредельными кислотами, так и разложением оснований Манниха, полученных из гетарилалкилкетонов [8]. Циклизация тиенилвинилкетона в ПФК [8, 12] в большинстве случаев приводит к образованию циклопентадиофенонов с очень хорошими выходами.



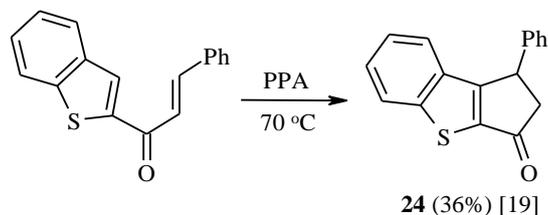
Т а б л и ц а 2

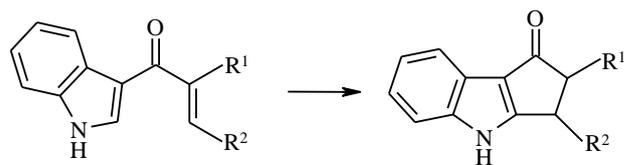
Синтез непредельных кетонов и их циклизация

	Кетон			Выход, % (*)		Кетон			Выход, %
	Het	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			Het	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>21a</b>	2-Th	Me	H	79 (23a-95)	<b>22a</b>	2-Th	Me	H	84
<b>21b</b>	2-Th	H	Me	44	<b>22b</b>	2-Th	H	Me	68
<b>21c</b>	2-Th	H	Ph	81	<b>22c</b>	2-Th	H	Ph	3
<b>21d</b>	2-Th	Ph	H	79 (23d-87)	<b>22d</b>	2-Th	Ph	H	75
<b>21e</b>	2-Th	H	H	51 (23e-89)	<b>22e</b>	2-Th	H	H	0
<b>21f</b>	3-Th	Me	H	65 (23f-88)	<b>22f</b>	3-Th	Me	H	77
<b>21g</b>	3-Th	H	(Me) <sub>2</sub>	61	<b>22g</b>	3-Th	H	(Me) <sub>2</sub>	69

\* В скобках приведен выход кетонов **21** из 2-ацилтиофенов **23**.

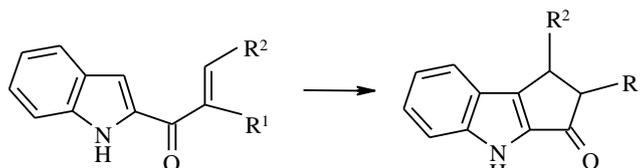
Циклизация винильных кетонов бензтиофенового и индольного ряда также приводит к образованию циклических кетонов, причем выходы соединений варьировались от средних до высоких.





**25a,b**

**25 a**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ , (68%) {20/80-*wbc/rhfyc*}, l b j r c f y / d j l f,  $\Delta$ ; (15%) {45/55-*wbc/rhfyc*},  $\text{AlCl}_3 / \text{NaCl} / \Delta$ ; **b**  $R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ , (80%), l b j r c f y / d j l f,  $\Delta$ ; [22]

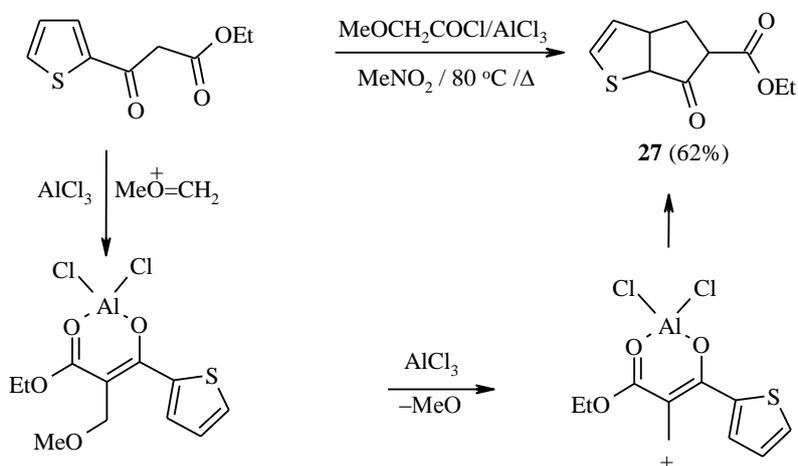


**26a,b**

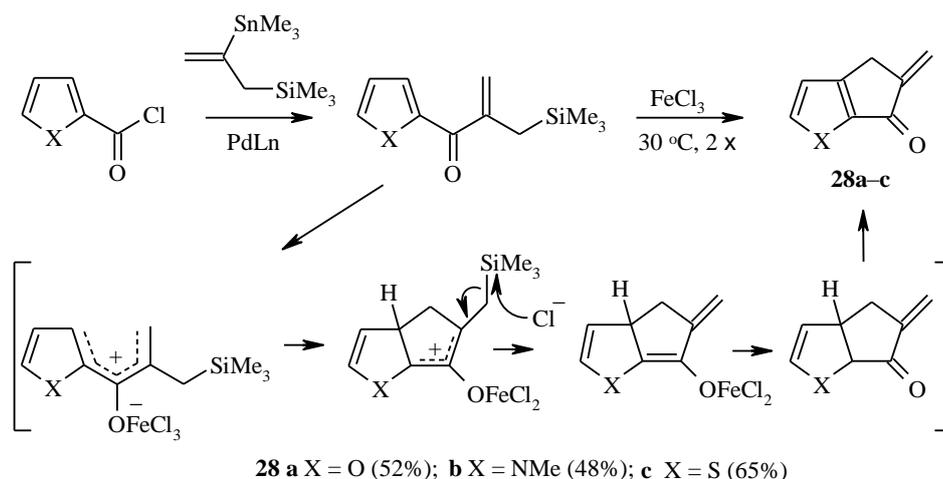
**26 a**  $R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ , (73%), l b j r c f y /  $\Delta$ ;

**b**  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ , (73%), PPA /  $\Delta$  [22]

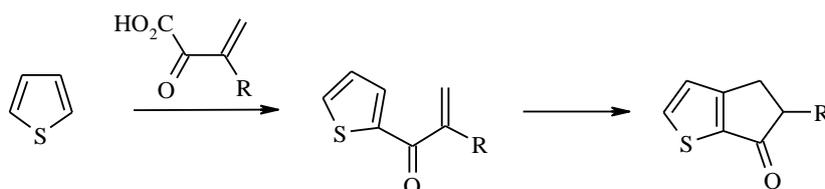
Был разработан удобный метод синтеза разнообразных 2-карбэтоксиинданонов-1 из легко доступных  $\beta$ -дикарбонильных соединений в результате обработки их метоксиацетилхлоридом в присутствии избытка  $\text{AlCl}_3$  [23]. Данный метод позволил получить недоступный ранее другими методами этиловый эфир 6-оксо-5,6-дигидро-4H-циклопента[b]тиофен-5-карбоновой кислоты (**27**). Предполагается, что в присутствии избытка  $\text{AlCl}_3$  происходит алкилирование  $\beta$ -дикарбонильного соединения метоксиацетилхлоридом, а затем отщепление метокси-группы и циклизация.



Модификация реакции Назарова с использованием  $\alpha$ -триметилсилилзамещенных винилкетонов представлена с работе [24]. Циклизация 2-тиенил-, 2-фурилвинилкетонов и 2-(N-метилпирролил)винилкетона в присутствии кислоты Льюиса приводит к соответствующим  $\alpha$ -метиленциклопентенонам **28a-c**, причем присутствие триметилсилильных групп является обязательным условием протекания реакции.

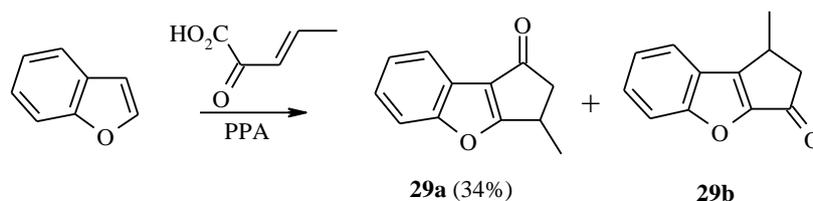


Еще одним общим методом синтеза гетареноциклопентанонов является одностадийное присоединение акриловых кислот. Предполагается что, в результате взаимодействия акриловых кислот с гетаренами сначала образуется непредельный кетон, который затем превращается в гетареноциклопентанон.



Несмотря на простоту процесса, данный метод позволяет получать целевые соединения с приемлемыми выходами в ограниченном числе случаев. Низкие выходы целевых кетонов могут быть объяснены полимеризацией промежуточно образующихся гетареновинилкетонов и разложением гетаренов в условиях проведения реакции.

Взаимодействием метакриловой кислоты с тиофеном в ПФК был получен 5-метил-4,5-дигидро-6H-циклопента[b]тиофен-6-он (**22a**) с выходом 40% [8, 12]. Обработка бензофурана кротоновой кислотой в ПФК при 130 °C приводит к образованию 1-метил-1,2-дигидро-3H-циклопента-[b]-[1]фуран-3-она (**29a**) наряду с минорным количеством изомерного 3-метил-2,3-дигидро-1H-циклопента[b][1]фуран-1-она (**29b**) [25].



Логическим продолжением работ по внутримолекулярной циклизации винильных кетонов тиофенового ряда является исследование взаимодействия 2-замещенных тиофенов с метакриловой кислотой в ПФК [26]. Выходы и соотношение продуктов взаимодействия 2-замещенных тиофенов с метакриловой кислотой в ПФК приведены в табл. 3.

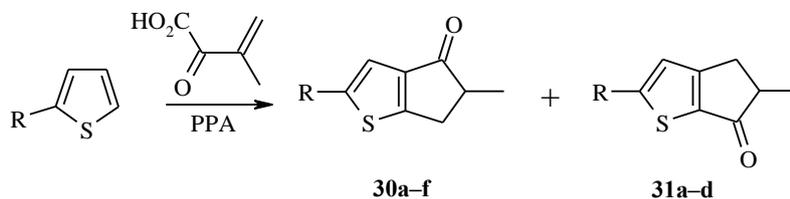
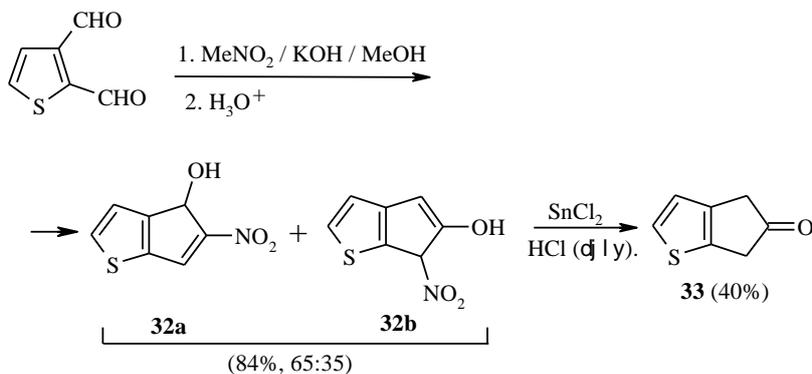


Таблица 3

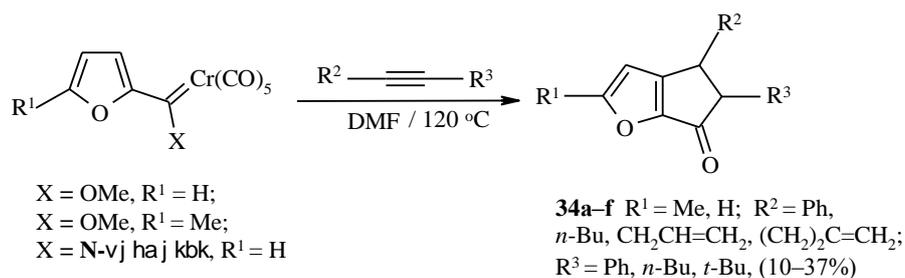
Выходы продуктов реакции и соотношение изомеров

Соединение	R	% изомеров		Выход, %
<b>30a, 31a</b>	H	99	1	7
<b>30b, 31b</b>	Me	70	30	15
<b>30c, 31c</b>	<i>t</i> -Bu	90	10	40
<b>30d, 31d</b>	Ph	60	40	15
<b>30e, 31e</b>	Cl	100	0	17
<b>30f</b>	Me	100	0	6

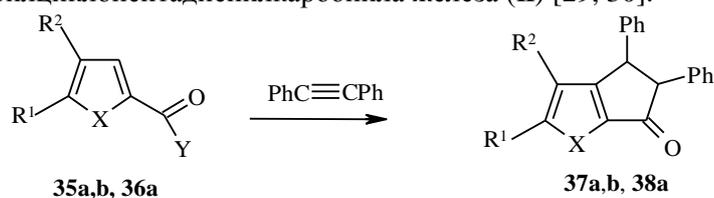
Существует ряд частных методов синтеза гетареноциклопентанов. Так, например, в литературе описан удобный метод синтеза циклопента-тиофен-5-она, являющегося гетероаналогом инданона-2, взаимодействием 2,3-диформилтиофена с нитрометаном в метанольном растворе KOH [27]. Этот метод позволяет синтезировать 4,6-дигидро-5H-циклопента[*b*]тиофен-5-он (**33**), который другими методами получить трудно.



Для синтеза циклопентанов, конденсированных с фураном, было предложено использовать реакцию циклоприсоединения ацетиленов к фуранхромовым карбеновым комплексам [28]. Выход оксациклопентанов достаточно высок, однако, широкому распространению данного метода мешает малая доступность исходных карбонильных комплексов хрома.



Описан любопытный метод синтеза аннелированных с фураном, бензфураном и тиофеном дифенилциклопентанов на основе толана и  $\sigma$ -гетероилциклопентадиенилкарбонила железа (II) [29, 30].

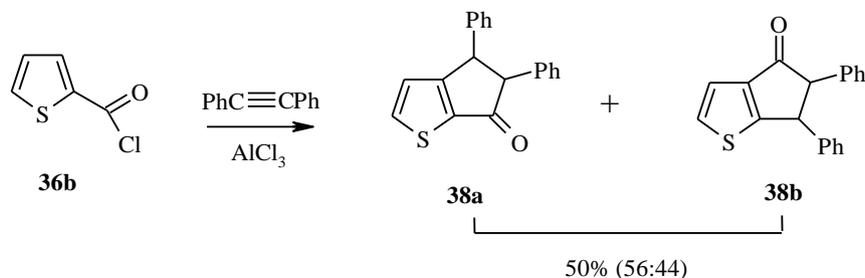


$Y = \sigma\text{-CpFe}(\text{CO})_2;$

**35 a**  $X = \text{O}, R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H};$  **b**  $X = \text{O}, R^1\text{--}R^2 = (-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-);$  **36 a**  $X = \text{S}, R^1 = R^2 = \text{H}$

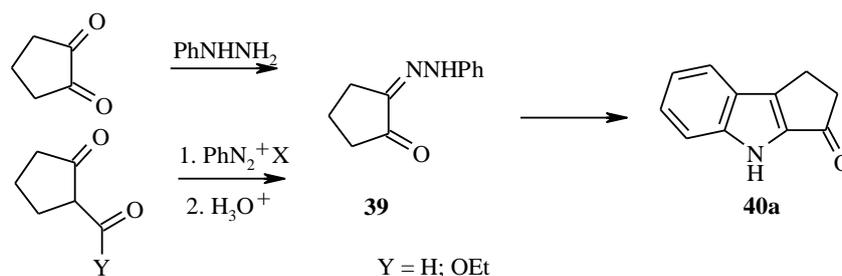
**37 a**  $X = \text{O}$  (30%); **b**  $X = \text{O}$  (48%); **38 a**  $X = \text{S}$  (52%)

Установлено, что взаимодействие хлорангирида тиофенкарбоновой кислоты в присутствии хлорида алюминия с толаном приводит к образованию дифенилциклопента[*b*]тиофенонов [30], причем образуется смесь 5,6-дифенил-4Н-циклопента[*b*]тиофен-4-она и 4,5-дифенил-6Н-циклопента[*b*]тиофен-6-она.

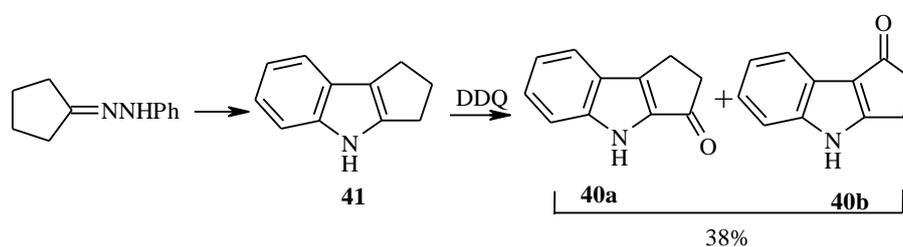


Механизм реакции, по мнению авторов, включает присоединение толана по активированной карбонильной группе и последующую атаку гетероцикла образовавшимся винильным карбокатионом. Образование смеси соединений **38a** и **38b** объясняется возможностью перегруппировки катиона.

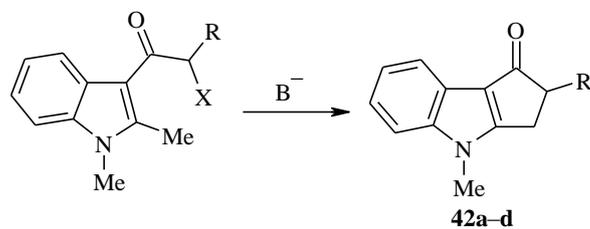
Частным, но очень эффективным методом синтеза индолоциклопентанона (**40a**) является индолизация по Фишеру арилгидраза циклопентандиона-1,2 (**39**), который может быть получен как напрямую из циклопентандиона-1,2 и арилгидраза, так и в результате перегруппировки продукта присоединения диазониевой соли к 2-формилциклопентанону-1 [31] или 2-карбэтоксициклопентанону-1 [32].



Альтернативный подход к синтезу кетонов заключается в окислении 2,3-дихлоро-5,6-дицианохиноном (DDQ) 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]-индола (**41**), образующегося по реакции Фишера из фенилгидразона цикlopentanона [33]. В результате реакции образуется смесь изомерных кетонов (6.5:1), причем преимущественно образуется **40a**.



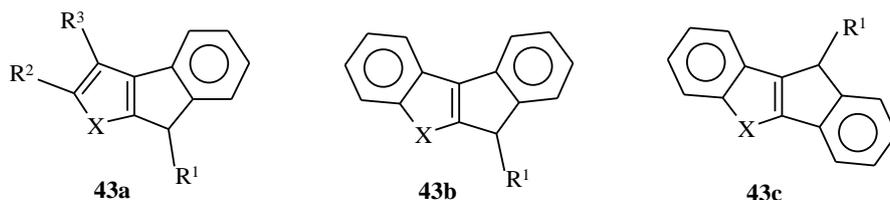
При изучении катализируемой основаниями (гидроксидами, гидридами, реактивами Гриньяра) перегруппировок 3-( $\alpha$ -галогенацил)индолов было найдено [34], что в случае *N*-метил-2-метил-3-( $\alpha$ -галогенацил)индолов в результате перегруппировки образуются 2-замещенные-3,4-дигидроциклопента[*b*]индол-1(2H)-оны **42a-d**.



**42 a** R = H, X = Br (4%); **b** R = Me, X = Br (54%);  
**c** R = Et, X = Br (91%); **d** R = Ph, X = Br (80%)

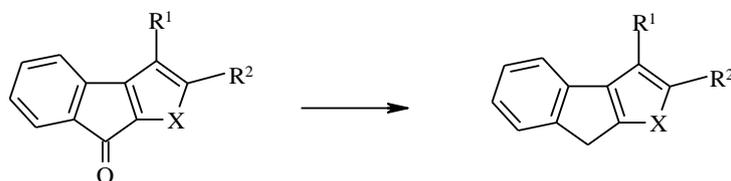
## 2. Синтез инденогетероциклов и их бензANNELИРОВАННЫХ аналогов

Соединения структурных типов **43a-c** (X = S, O, NR), которые могут быть представлены как гетероаналоги флуорена, обычно получают из соответствующих циклических кетонов. Широко исследован синтез тиа- и азапроизводных, в то время как для оксапроизводных он разработан крайне слабо.



Можно выделить несколько путей получения целевых соединений **43a–c**: восстановление циклических кетонов (необходимые циклические кетоны обычно получают внутримолекулярной циклизацией соответствующих карбоновых кислот и их производных, хотя существует ряд других методов); перегруппировка дигетариларилкарбинолов в кислой среде; специфические методы синтеза гетареноинденов; специфические методы синтеза инденопирролов и инденоиндолов.

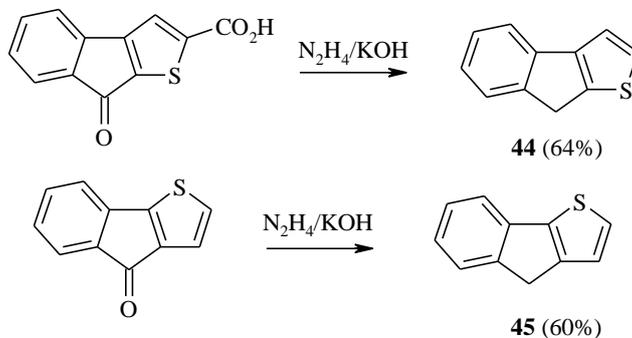
### 2.1. Синтез гетареноинденов восстановлением циклических кетонов

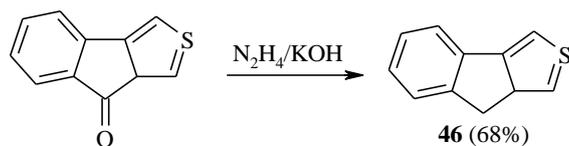


Основные методы превращения гетареноинденонов в гетареноиндены заключаются либо в восстановлении циклических кетонов методом Кижнера–Вольфа гидразином в присутствии KOH, либо  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  в эфире.

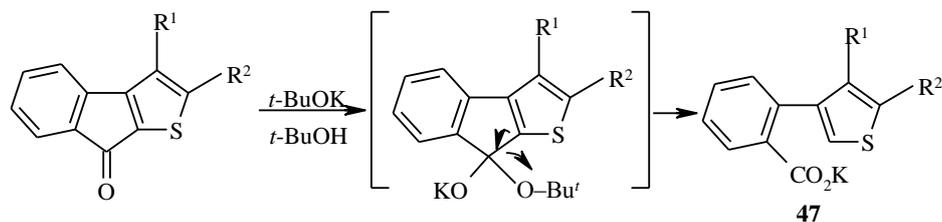
Восстановление по Кижнеру–Вольфу протекает в большинстве случаев достаточно хорошо. Небольшие выходы в отдельных случаях можно объяснить раскрытием кетонового цикла в условиях реакции.

Инденотиофеноны были восстановлены гидразином по Кижнеру–Вольфу с хорошими выходами [35]. В случае 8-оксо-8H-индено[2,1-*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты восстановление с одновременным декарбоксилированием позволило получить 8H-индено[2,1-*b*]тиофен (**44**) выходом 64%. Однако, когда сначала проводили декарбоксилирование, а затем восстановление выход соединения **44** составил всего 37%, причем в случае использования избытка гидразина выход снизился до 10%.



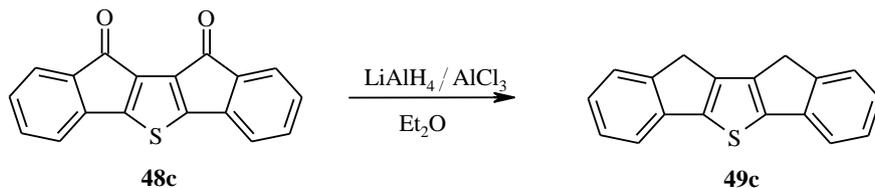
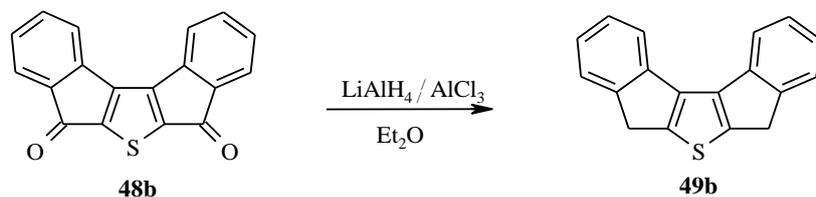
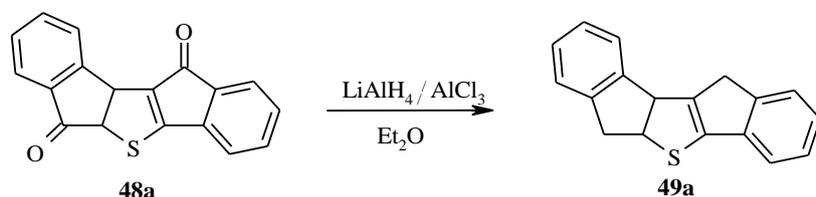


Действие сильного основания (*трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле, эфире или диоксане) приводит к разрыву связи C–(C=O) в тиааналогах флуоренона при комнатной температуре за короткое время [36]. Предложенный механизм включает атаку *трет*-бутилат-аниона по карбонильной группе кетона, разрыв связи с кольцом тиофена и последующим отщеплением *трет*-бутилат-аниона.



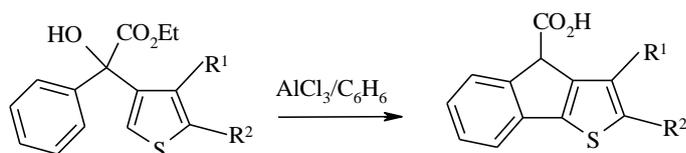
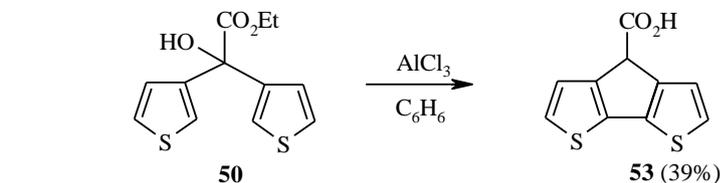
Весьма вероятно, что при восстановлении по Кижнеру–Вольфу может протекать подобный процесс, что снижает выход продукта восстановления.

Восстановление диинденотиофендионов **48a–c** смесью  $LiAlH_4/AlCl_3$  в эфире приводит к соответствующим диинденотиофенам **49a–c** с выходом 70% [37].



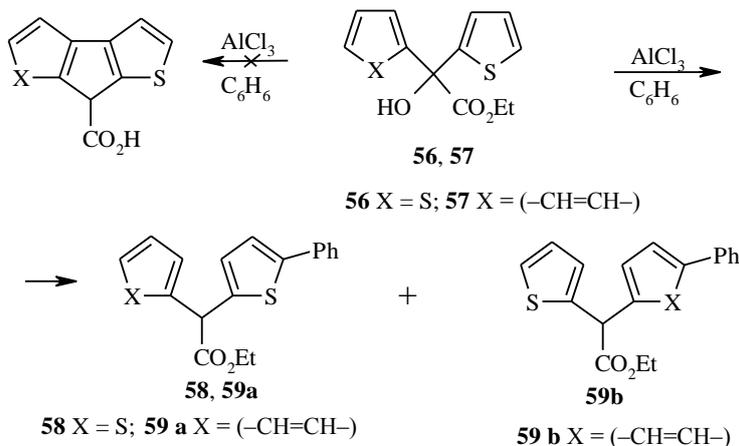
## 2.2. Перегруппировка дигетареноарилкарбинолов в кислой среде

При действии избытка  $\text{AlCl}_3$  в бензоле на 2,2-ди(тиенил-3)гликолевую (**50**), 2-фенил-2-(тиенил-3)гликолевую (**51**) и 2-фенил-2-(бензтиенил-3)-гликолевую (**52**) кислоты происходит внутримолекулярная циклизация с образованием полициклических соединений **53–55** [38].

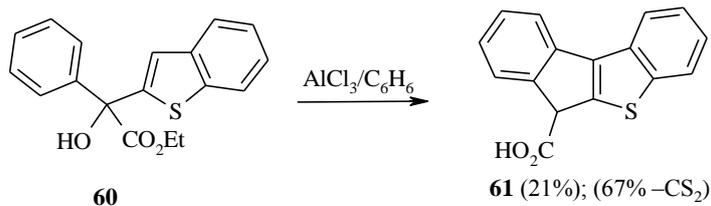


**51**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; **52**  $\text{R}^1\text{-R}^2 = (-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-)$  **54**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  (75%); **55**  $\text{R}^1\text{-R}^2 = (-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-)$  (43%)

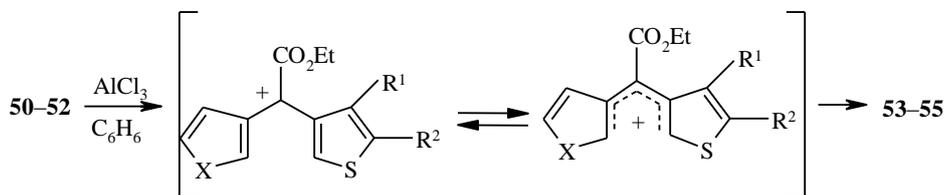
В то же время производные 2-арил-2-(тиенил-2)гликолевых кислот **56**, **57** в тех же условиях не образуют полициклических соединений, а лишь продукты фенилирования **58** и **59a,b** соответственно.



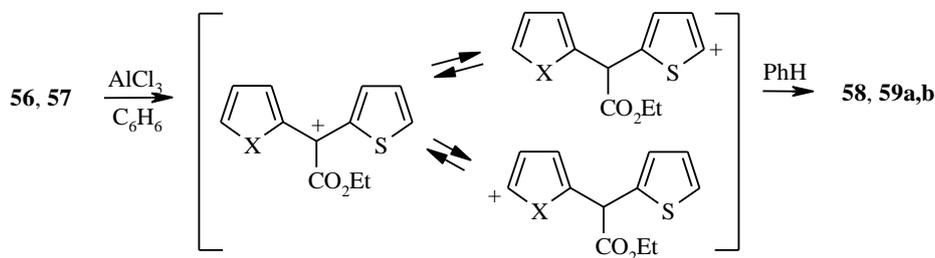
Исключением является 2-фенил-2-(бензотиенил-2)гликолевая кислота (**60**), которая образует 6H-индено[2,1-*b*][1]бензотиофен-6-карбоновую кислоту (**61**) с достаточно высоким выходом, причем не было найдено следов фенилированных соединений, а замена растворителя (с бензола на сероуглерод) привела к 3-х кратному увеличению выхода.



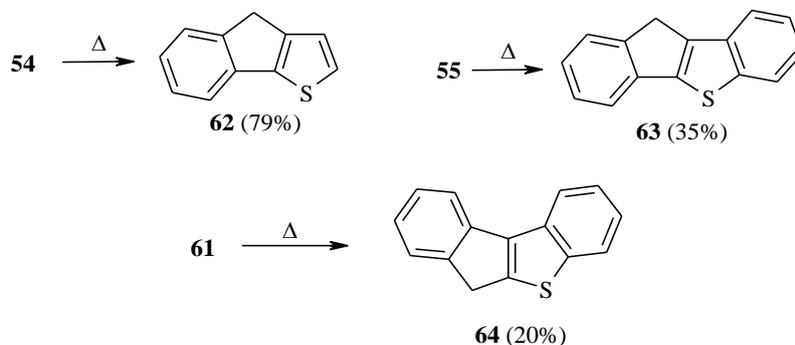
Авторы предлагают механизм образования цикла сходный с реакцией Назарова, заключающийся в циклизации карбокатиона, образованного при взаимодействии гликолевой кислоты с избытком  $\text{AlCl}_3$ .



Образование соединений, содержащих фенильные группы, при использовании избытка  $\text{AlCl}_3$  в бензоле для кислот **56** и **57** может быть обусловлено электрофильной атакой промежуточно образующегося катиона по бензолу, являющемуся растворителем.

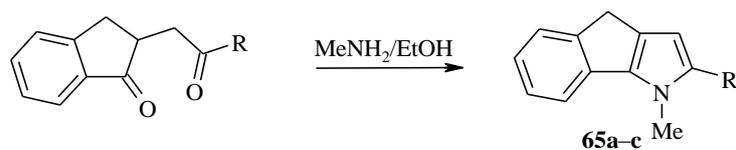


Карбоновые кислоты ряда инденотиофена и инденобензтиофена декарбосилируются с выходами как низкими (в случае бензтиофеноинденов), так и высокими (в случае инденотиофена).

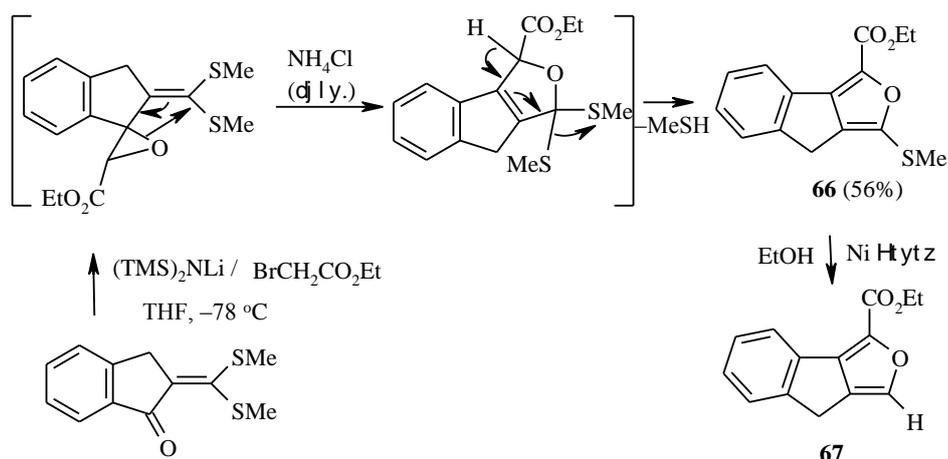


### 2.3. Специфические методы синтеза гетареноинденов

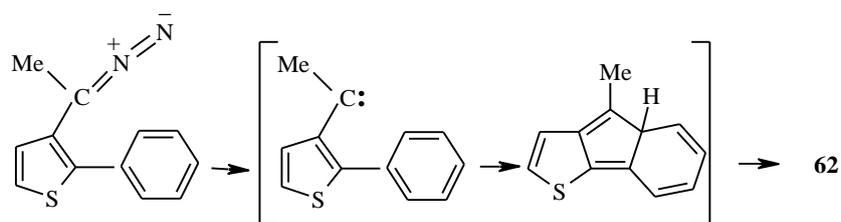
Широко применяются 1,4-дикарбонильные производные инданона-1 и инданона-2, которые легко могут быть превращены по реакции Паалы–Кнорра в соответствующие дигидроинденопирролы, дигидроинденотиофены и дигидроинденофураны. Основными недостатками данного метода являются малая доступность исходных 1,4-дикарбонильных соединений и не очень высокие выходы.



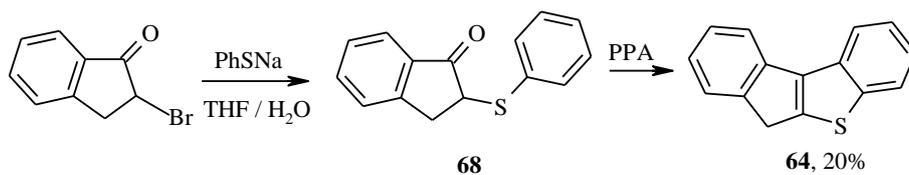
В качестве удобного метода синтеза индено[с]фуранов используется реакция Дарзана для производных  $\alpha$ -оксокетонов [40].



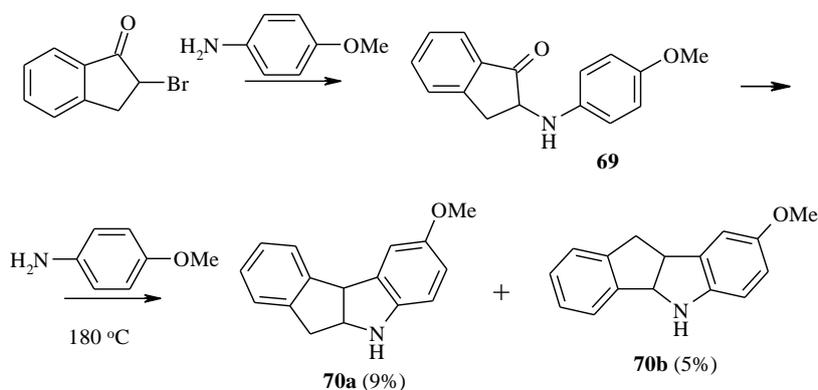
Фенилдиазоалкилтиофены, генерируемые из натриевых солей тозилгидразона, претерпевают электроциклическую перегруппировку, которая только в случае 3-диазоалкил-2-фенилтиофена приводит к образованию трицикла **62** с выходом 92%, в остальных случаях получают либо тиофеновые димеры, либо происходит раскрытие тиофенового цикла [41].



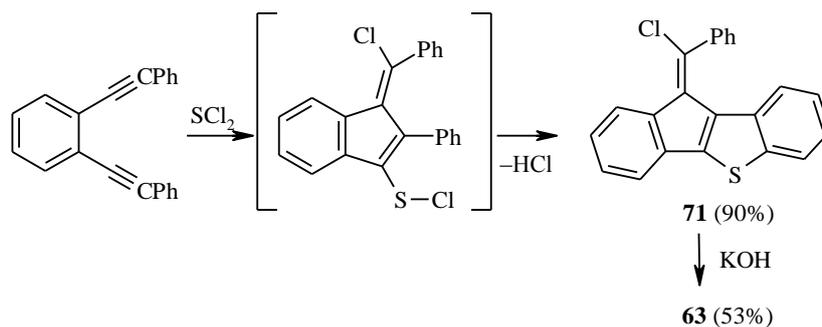
Внутримолекулярной циклизацией 2-тиофенилданона-1 (**68**) в ПФК [38] был получен 6H-индено[2,1-*b*]бензтиофен (**64**), что является методом синтеза, альтернативным внутримолекулярной циклизации этилового эфира фенил(бензтиенил)гликолевой кислоты в бензоле и сероуглероде в присутствии избытка хлорида алюминия с последующим декарбоксилированием [38].



Похожая процедура циклизации  $\alpha$ -аминокетонов с образованием индолов (реакция Бишлера) была использована для синтеза инденоиндолов [42], например, взаимодействие *n*-анизидина с 2-броминданом-1 привело к образованию смеси изомерных инденоиндолов **70a,b** с суммарным выходом 14%.

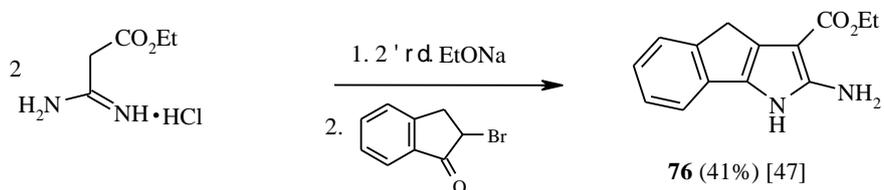
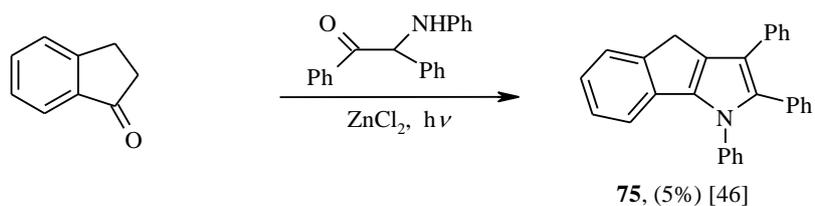
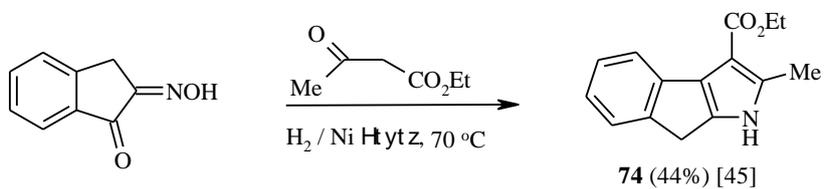
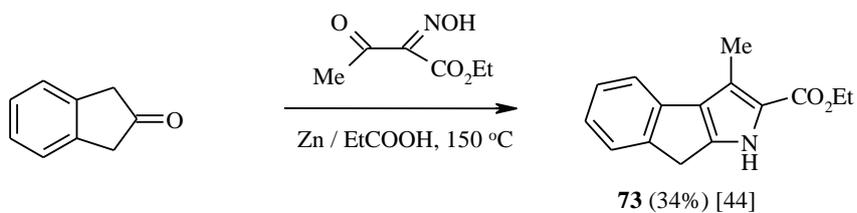
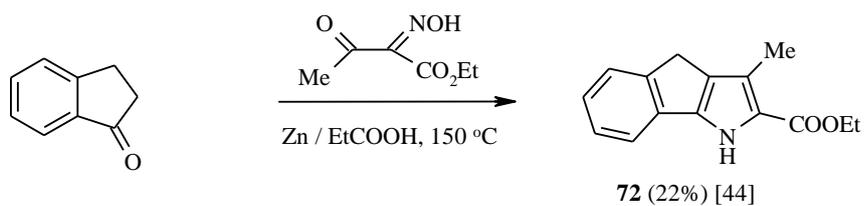


Изомерный 10H-индено[1,2-*b*]бензтиофен (**63**) был получен в результате щелочного гидролиза фенилхлорфульвена 10H-индено[1,2-*b*]бензтиофена (**71**) [43], образовавшегося при электрофильном присоединении  $\text{SCl}_2$  к 1,2-бис(фенилацетиленил)бензолу.

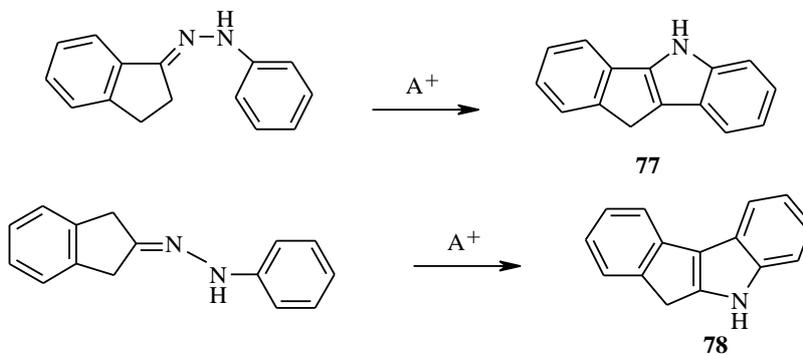


Синтез инденопирролов и инденоиндолов обладает своей спецификой, поскольку основными методами получения данных соединений являются реакции хорошо известные для синтеза пирролов и индолов.

Взаимодействие производных инданона-1 и инданона-2 с  $\alpha$ -аминокарбонильными соединениями широко применяется в синтезе инденопирролов.

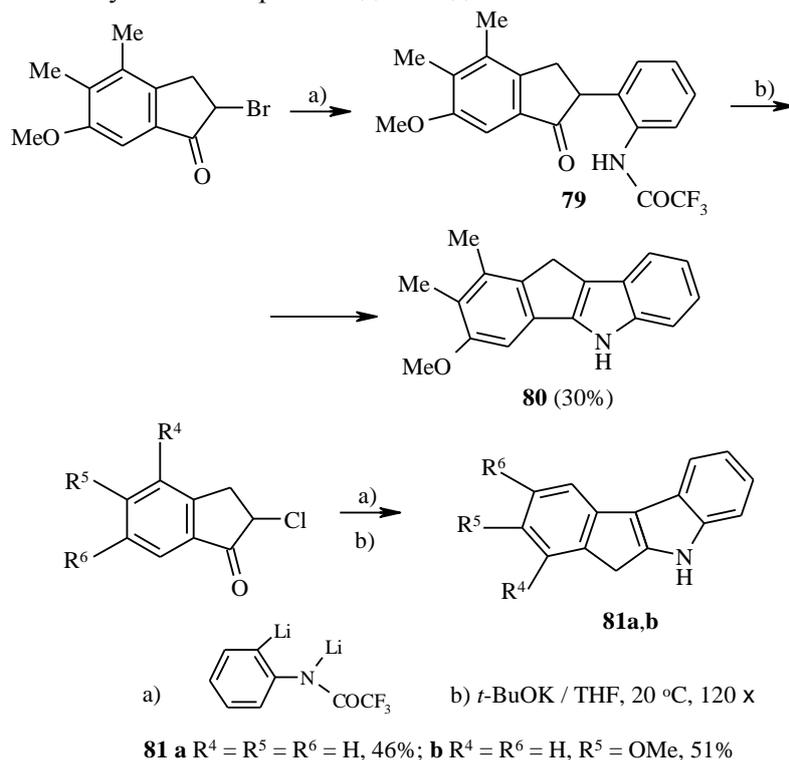


Наиболее общим и удобным методом получения инденоиндолов является катализируемая кислотами перегруппировка арилгидразонов инданонов, известная как реакция Фишера.



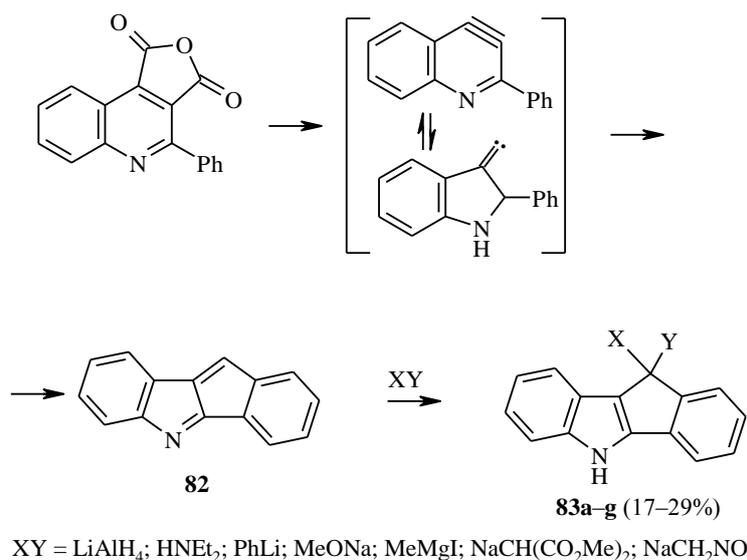
Данным методом был получен ряд инденоиндолов, содержащих различные заместители как в индольном, так и в инденовом фрагменте [48–62]. Выходы соединений составили 9–95%. Ограничением метода является только синтетическая доступность инданонов или гидразинов.

Реакция Вендера была использована для синтеза некоторых инденоиндолов, содержащих Me- и MeO-группы в инденовом фрагменте [42, 63], причем реакцию проводят как в одну стадию [63], так и с выделением промежуточного продукта – трифтор-N-[2-1-оксоиндан-2-ил]фенилацетамида [50]. Направление процесса зависит от природы галогена, что позволяет получать изомерные инденоиндолы.

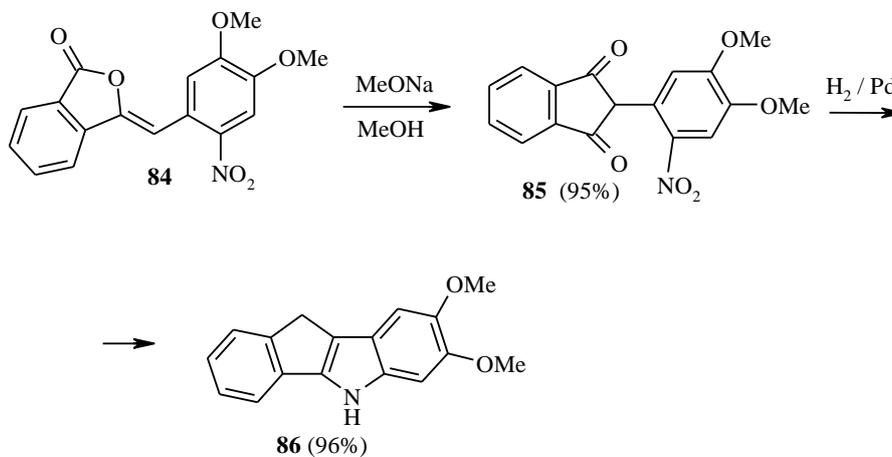


Следует отметить, что для соединения **79** побочным продуктом является индановый интермедиат (16%), а в случае 2-хлоринданона-1 было найдено, что спиртовые промежуточные продукты не образуются, причем незамещенный 2-хлоринданон-1 под действием основания енолизуется и целевое соединение может быть получено только в результате добавления в реакционную смесь CeCl<sub>3</sub>. Интересно, что при использовании хлорида церия (III) для метоксизамещенного хлоринданона выход соответствующего инденоиндола **81** снизился с 51 до 30% [42].

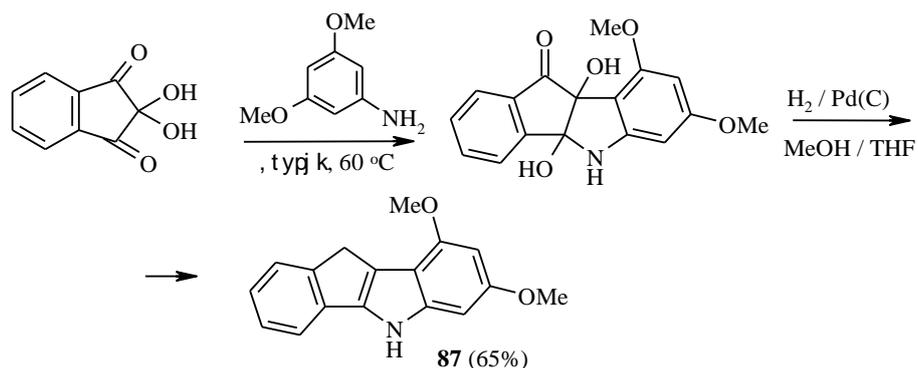
Довольно необычный метод синтеза ряда производных дигидроиндено[1,2-*b*]индола заключается в действии различных нуклеофильных реагентов на индено[1,2-*b*]индол, образующийся из ангидрида 2-фенилхинолин-3,4-дикарбоновой кислоты при вакуумном пиролизе 800 °C (0.06 мм рт. ст.) [64]. Этот метод представляет определенную ценность для изучения химии индено[1,2-*b*]индола, получить который другими методами пока не удалось.



Весьма эффективный метод синтеза 7,8-диметокси-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индола (**86**) предполагает действие метилатом натрия в метаноле на нитролактон **84**, образующийся при нагревании смеси фталевого ангидрида, 2-нитро-3,4-диметоксифенилуксусной кислоты и ацетата натрия до 240 °С, а затем каталитическое гидрирование получающегося индандиона **85** [65].



При синтезе 7,9-диметокси-5,10-дигидроиндено[1,2-*b*]индола (**87**) действием нингидрина на 3,5-диметоксианилин с последующим гидрированием промежуточно образующегося соединения происходит электрофильное замещение в *орто*-положение к аминогруппе 3,6-диметоксианилина, а не нуклеофильная атака аминогруппы по нингидрину [66].

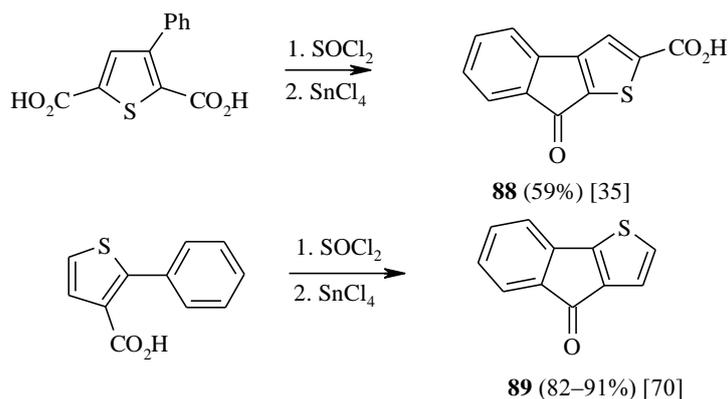


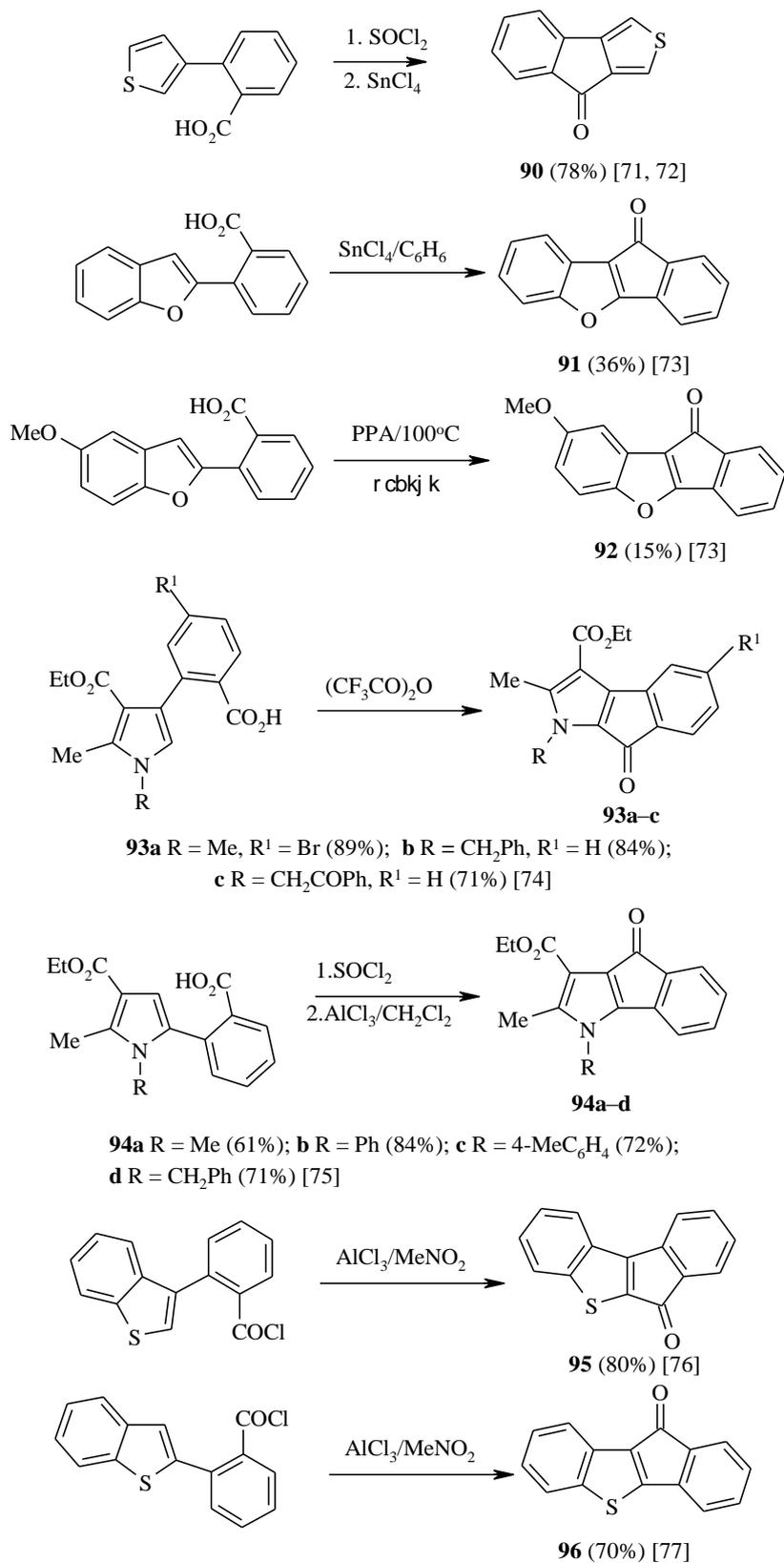
Существует два основных метода получения N-замещенных дигидроинденоиндолов. Первый – основан на использовании N-замещенных арилгидразинов в реакции Фишера. Однако ввиду малой доступности исходных, реальным применением этого подхода является получение N-фенилдигидроинденоиндолов. Второй подход – непосредственное введение заместителя в N-незамещенный дигидроинденоиндол. Этот метод удобен для N-алкилирования [59] и N-ацилирования [59, 67–69].

#### 2.4. Синтез инденобензгетаренокетонов

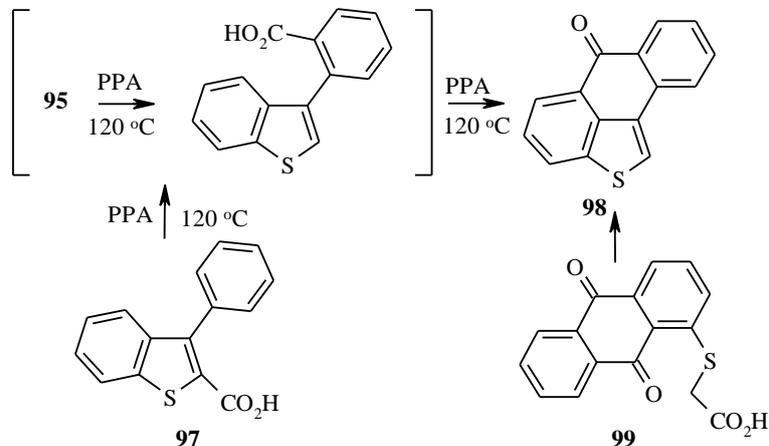
Основными синтетическими предшественниками гетареноинденов и бензгетареноинденов, как и в случае с гетаренопенталенами, являются циклические кетоны. Интерес к структурам данного типа обусловлен тем, что многие из них, особенно окса- и азапроизводные обладают биологической активностью.

Основным методом синтеза циклических кетонов является внутримолекулярная циклизация карбоновых кислот и их производных в различных условиях.

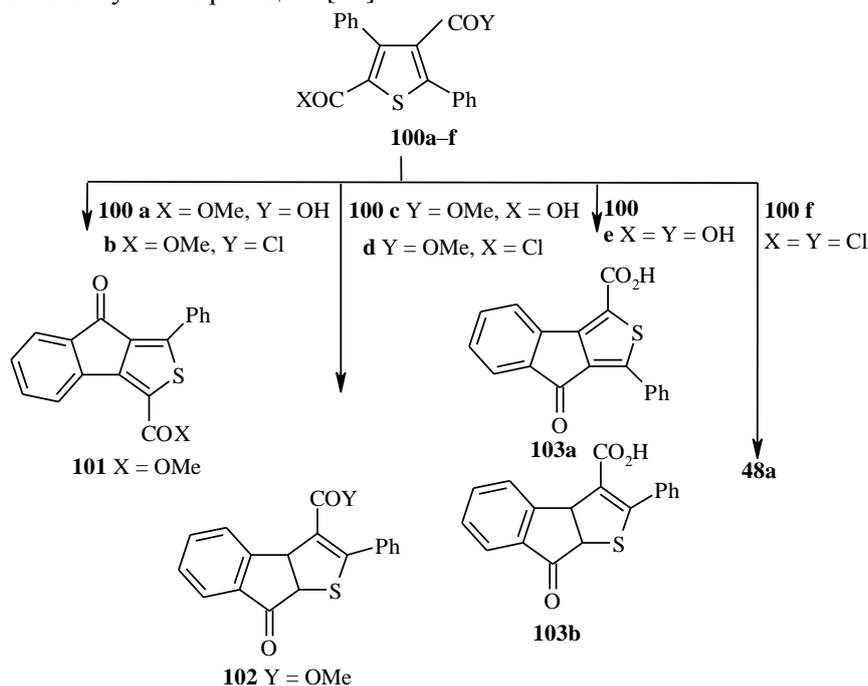




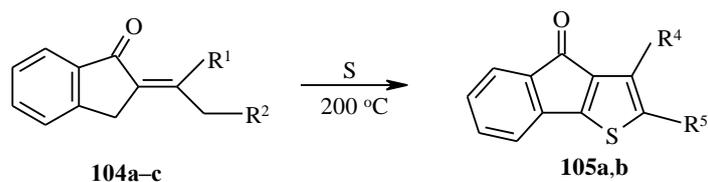
Было показано, что при попытке непосредственной циклизации 3-фенилбензо[*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты в ПФК образовывалось соединение **98**, отличное от ожидаемого **95**. Строение образующегося соединения было подтверждено встречным синтезом из хинона **99** [78]. Возможный механизм образования представлен ниже.



Циклизация 3,5-дифенил-2,4-тиофендикарбоновой кислоты и ее производных в ПФК идет с достаточно высокими выходами (~70%), причем строение продукта циклизации зависит от того, какое производное кислоты вступает в реакцию [79].

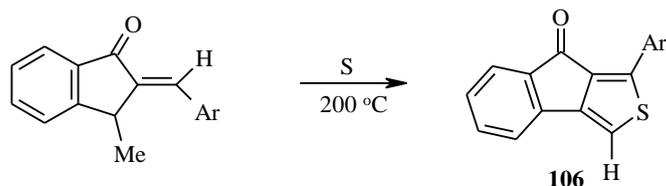


Помимо внутримолекулярной циклизации карбоновых кислот или их производных существует ряд других частных методов синтеза циклических кетонов. Так, например, сера присоединяется к алкил- и арил-метиленовым производным инданона-1 при повышенной температуре (~200°C) с образованием замещенных инденотифенов [80].



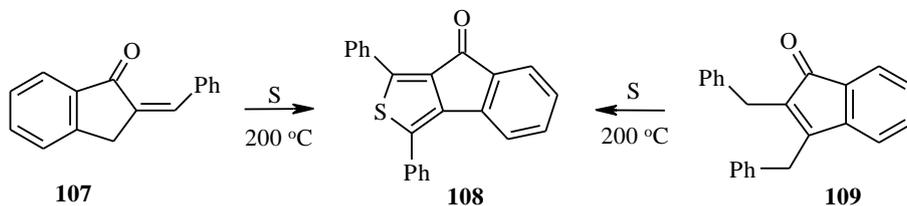
**104 a** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H; **b** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me; **c** R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = H.

**105 a** R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = H, 35%; **b** R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = Me, 17%

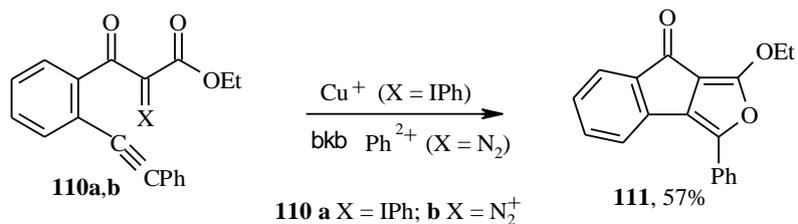


**106** (Ar – pvtotyyst Ph, Th), 20–36 %

При действии серы на 2-бензилиденинданон-1 (**107**) происходит образование 1,3-дифенилиндено[1,2-с]тиофен-4-она (**108**) с крайне малым выходом (<5%), что, как полагают авторы, связано с вероятным межмолекулярным переносом бензилиденового фрагмента в процессе реакции и последующим образованием тиофенового цикла. Строение образующегося соединения было подтверждено встречным синтезом из 2,3-дифенилинданон-1-она (**109**).

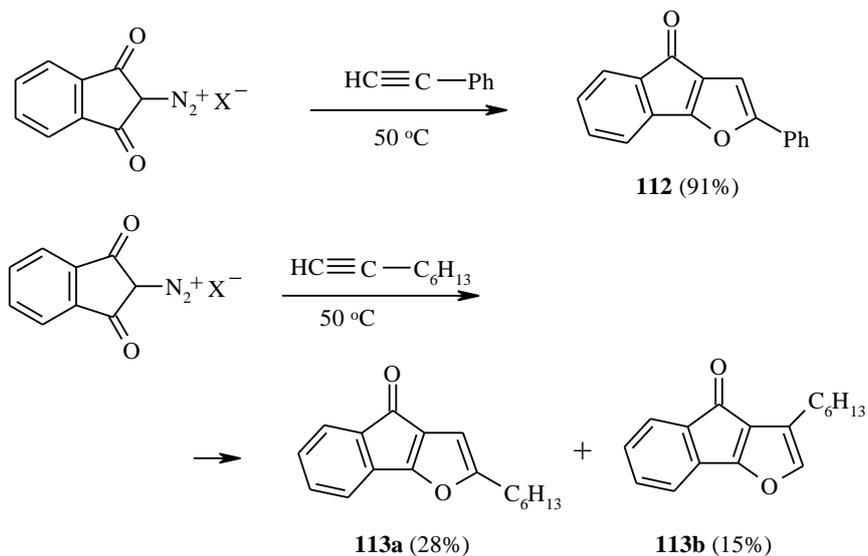


В ходе исследования некоторых диазо- и иодониевых производных [(2-фенилацетиленил)бензоил]уксусного эфира **110a,b** неожиданно было обнаружено, что катализ солями меди(II) разложения иодониевого илида **110a** привел к образованию 1-этоксидифенилиндено[1,2-с]фуран-8-она (**111**), причем то же самое соединение было получено в результате катализируемого солями родия(II) разложения α-диазокетона **110b** [81].

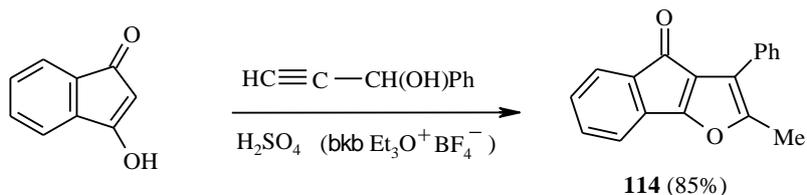


Авторы полагают, что в случае катализа солями меди(II) движущей силой реакции является образование карбена с последующим его присоединением по ацетиленовой связи. В случае катализируемого солями родия(II) разложения  $\alpha$ -дiazокетона, происходит первичное образование родиевого карбеноида с сопутствующей потерей азота. Результатом присоединения этого карбеноида к ацетиленовой  $\pi$ -системе является образование винильного карбеноида, последующее образование карбонильного илида и ароматизация образовавшегося цикла приводит к 3-фенил-1-этоксииндено[1,2-*c*]фуран-8-ону.

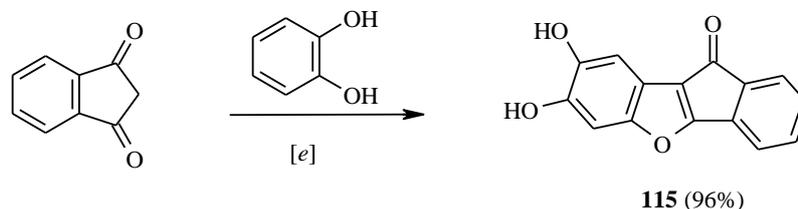
Разложение 2-дiazоиндандиона-1,3 в фенилацетилене при 50 °C приводит к образованию 2-фенил-4Н-индено[1,2-*b*]фурана (**112**) [82]. 1,3-Дипольное присоединение к фенилацетилену карбена, образующегося в результате распада 2-дiazоиндандиона-1,3, происходит региоспецифично, в результате чего образуется соединение, содержащее водород в положении 3 фуранового кольца. Однако в случае других ацетиленов наблюдается смесь двух возможных региоизомеров (например, в случае октина-1 была получена смесь 2-гексил-4Н-индено[1,2-*b*]фурана (**113a**) и 3-гексил-4Н-индено[1,2-*b*]фурана (**113b**).



В условиях кислого катализа ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  либо эфират трифторида бора) присоединение 3-фенилпропаргилового спирта к индандиону-1,3 приводит к синтезу 2-метил-3-фенил-4Н-индено[1,2-*b*]фуран-4-она (**114**) [83]. Образующийся под действием кислоты пропаргильный катион присоединяется в положение 2 индандиона-1,3, последующая атака карбонильной группы которого по кратной связи приводит к образованию инденофуранона.

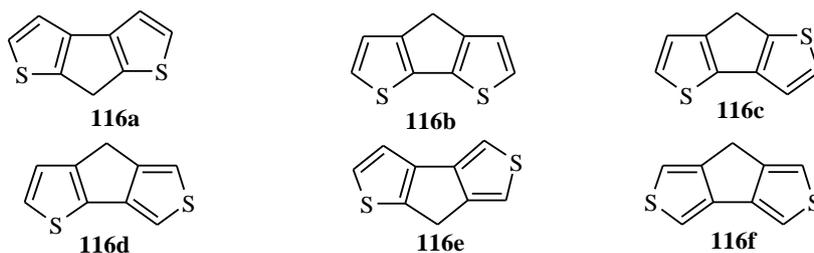


Изясный метод синтеза 7,8-дигидроксииндено[1,2-*b*]бенз[*b*]фуран-10-она (**115**) из пирокатехина и индандиона-1,3 в электрохимической ячейке описан в работе [84].



### 3. Синтез дитиеноциклопентадиенов

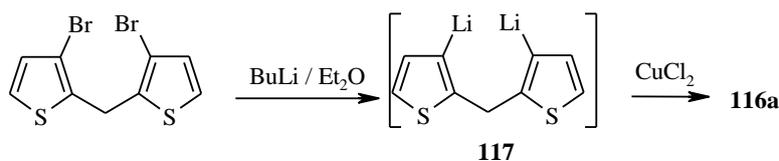
Из дигетареноциклопентадиенов в литературе описаны только дитиофеноциклопентадиены (далее мы будем обозначать их как Th<sub>2</sub>Cp). Эти соединения являются дигетероаналогами флуорена и могут существовать в виде шести изомеров, различающихся положением гетероатома относительно аллильного положения циклопентадиена. Описан синтез всех шести изомерных незамещенных Th<sub>2</sub>Cp **116a–f** [85–87].



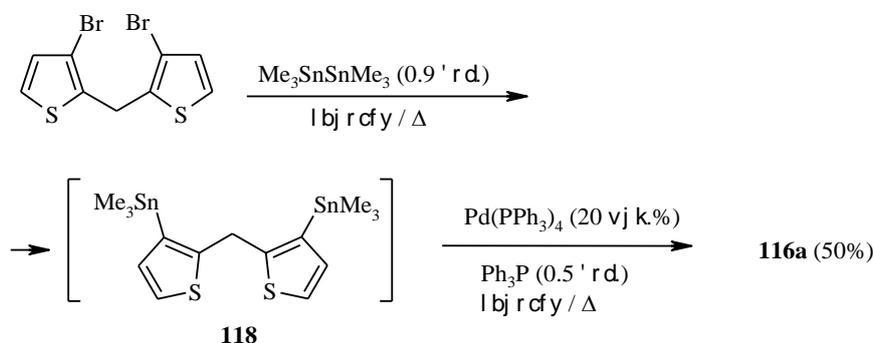
Данные соединения стабильны и удобны в работе. Однако недостаточная изученность Th<sub>2</sub>Cp может быть объяснена тем, что их синтез весьма трудоемок, состоит из нескольких стадий протекающих с крайне невысокими выходами.

На сегодняшний день известно лишь два метода синтеза соединений данного структурного класса (поскольку методы были применены ко всем изомерным дитиенилметанам в схемах приведены реакции только для одного изомера). Первый метод заключается в превращении соответствующих бис(бромтиенил)метанов в соответствующие диметаллоорганические производные с их последующей окислительной циклизацией.

Так, действием бутиллития при  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  на соответствующие ди(бромтиенил)метаны были получены стабильные при этой температуре дилитиевые производные, обработка которых безводным хлоридом меди приводила к образованию продуктов циклизации с выходами, не превышающими 40% [85, 86].

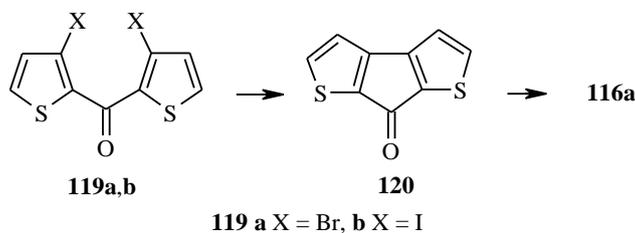


В другой работе [87] 7Н-тиено[3',2':3,4]циклопента[1,2-*b*]тиофен (**116a**) был получен из бис(3-бром-2-тиенил)метана и гексаметилдиолова в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Авторы предлагают следующий механизм: окислительное присоединение комплекса  $\text{Pd}(0)$  по связи С–Br с последующим трансметаллированием, приводящее к образованию дистаннированного производного **118**, дальнейшее восстановительное элиминирование олова приводит к замыканию цикла.

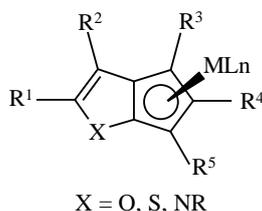


Основным и очень важным недостатком данного метода является необходимость использования дорогих и экзотических реагентов, таких как  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ .

Второй метод заключается в синтезе циклических кетонов из ди(галогентиенил)кетонов по реакции Ульмана в присутствии активированного порошка меди в ДМФА с последующим восстановлением их до тиеноциклопентадиенов [88]. Выход циклических кетонов напрямую зависят от природы галогена и составляют ~50% – в случае бромпроизводных и ~100% – в случае иодпроизводных. Восстановление всех полученных дитиеноциклопентенонов по Кижнеру–Вольфу гидразином в присутствии  $\text{KOH}$  приводит к соответствующим тиеноциклопентадиенам с выходом ~40%.



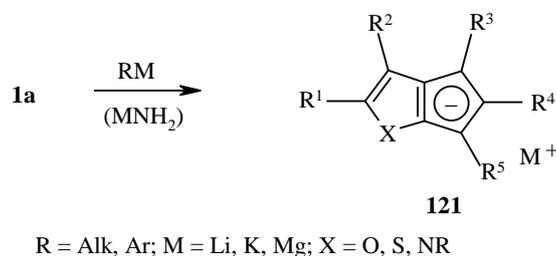
#### 4. Металлорганические производные гетареноциклопентадиенов



Металлоорганические производные гетареноциклопентадиенов описаны в литературе крайне мало, что, видимо, связано с малой синтетической доступностью данных соединений. Однако в последнее время наблюдается повышенный интерес к этому типу соединений, поскольку они, как это было показано в ряде работ, обладают хорошими каталитическими свойствами в разнообразных реакциях, например в полимеризации олефинов ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) [89, 90].

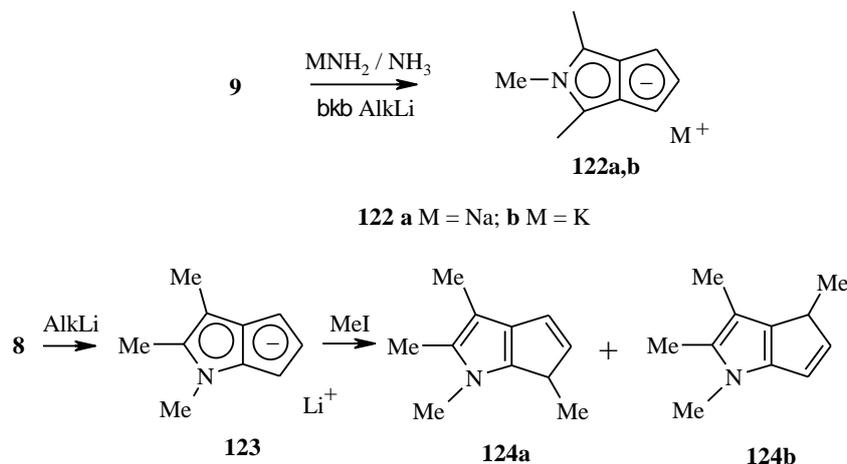
Металлоорганические производные гетареноциклопентадиенов можно разделить на две группы: металлоорганические производные гетареноциклопентадиенов с непереходными и переходными металлами.

Сначала рассмотрим металлорганические производные гетареноциклопентадиенов с непереходными металлами. Гетареноциклопентадиены реагируют с амидами щелочных металлов или металлоорганическими производными с образованием гетареноциклопентадиенильного аниона, таким образом, они демонстрируют свойства циклопентадиена [5–7].

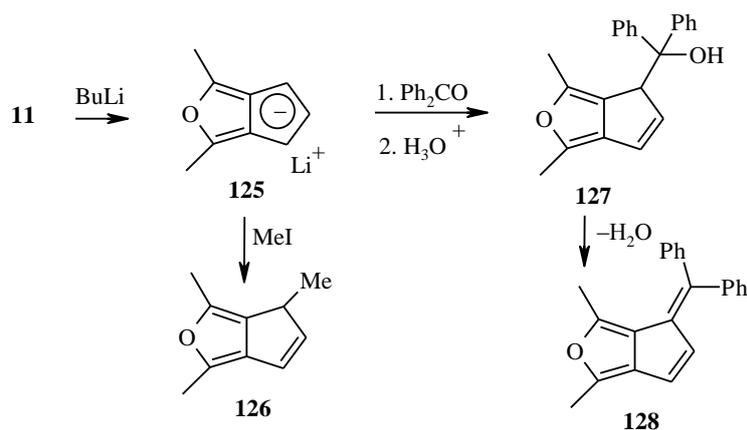


Образованный циклопентадиенильный анион может взаимодействовать с целым рядом электрофильных реагентов. Направление атаки электрофильными реагентами в большинстве случаев определяется пространственными факторами, в тех случаях когда пространственные факторы не оказывают решающего влияния обычно образуется смесь соединений.

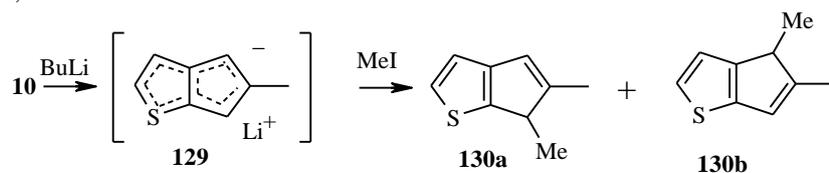
Дигидроазапенталены легко подвергаются металлизации как амидами натрия и калия в жидком амиаке, так и литийорганическими соединениями с образованием азапенталенил-аниона [5, 17], атака электрофильными реагентами (например, MeI) которого всегда приводит к образованию смеси соединений **124a,b**.



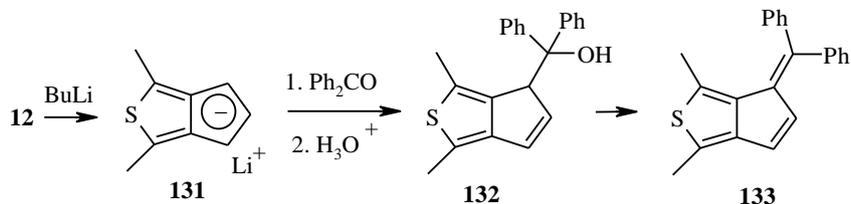
Циклопенталенил-анион, полученный обработкой 1,3-диметил-4Н-циклопента[с]фурана (**11**) BuLi в эфире, взаимодействует с целым рядом электрофильных реагентов, таких как MeI, D<sub>2</sub>O и бензофенон [6], образуя соединения **126** и **127** с высокими выходами, причем направление присоединения во всех случаях одинаковое. В случае бензофенона, первоначально образующийся третичный спирт **127** легко теряет воду, превращаясь в дифенилфульвен **128**.



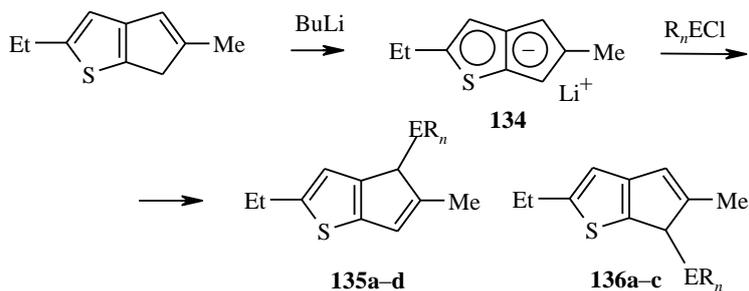
В результате металлирования циклопентадиофенов BuLi в эфире, так и амидами щелочных металлов в жидком аммиаке, образуется 10π-электронный анион [7, 91], который, как было отмечено авторами, стабилен при -78 °С в течение недели. На примере соединения **10**, было показано, что в образовавшемся анионе **129** происходит делокализация электронов тиофенового и циклопентадиенильного колец. Взаимодействие полученного аниона с MeI и D<sub>2</sub>O приводит к образованию двух региоизомеров **130a,b**.



Циклопенталенил-анион **131**, полученный из 1,3-диметил-4Н-циклопента[с]тиофена (**12**), подобно описанному выше 2-оксапенталенил аниону взаимодействует с бензофеноном [91], образуя первоначально третичный спирт **132**, который превращается в соответствующий дифенилфульвен **133**, легко теряя воду при обработке *n*-толуолсульфокислотой в бензоле.



Тиопенталениллитий **134**, полученный обработкой бутиллитием 5-метил-2-этилциклопента[*b*]тиофена в эфире, при обработке такими электрофильными реагентами, как  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  и  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , образует соответствующие элементоорганические соединения [92]. Выходы этих соединений в зависимости от электрофильного агента приведены в табл. 4.



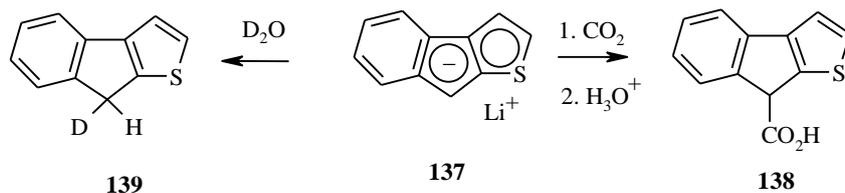
Т а б л и ц а 4

Выходы соединений и соотношение изомеров

$R_n\text{ECl}$	Соединение		Соотношение	Общий выход, %
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	<b>135a</b>	<b>136a</b>	1:2	74
$\text{Me}_3\text{SnCl}$	<b>135b</b>	<b>136b</b>	1:2	—*
$\text{Ph}_2\text{PCl}$	<b>135c</b>	<b>136c</b>	1:1	77
$\text{Ph}_3\text{SnCl}$	<b>135d</b>	—	—	74

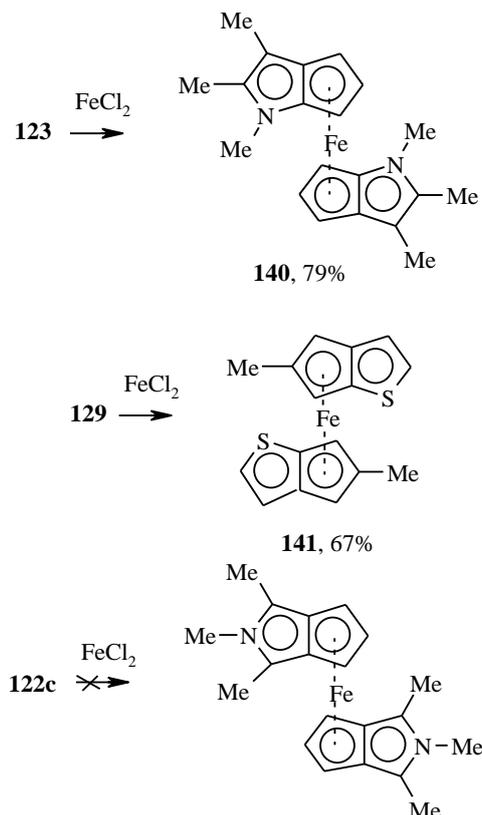
\* По данным ЯМР  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ ; соединения не были выделены авторами в индивидуальном состоянии.

В случае инденотиофенов, металлизирование всех данных соединений протекает исключительно по метиленовому мостику, с образованием аниона **137**, что было установлено по результатам взаимодействия литиевых производных с  $\text{CO}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}$  (образовывались исключительно соединения **138** и **139** [70–72]).

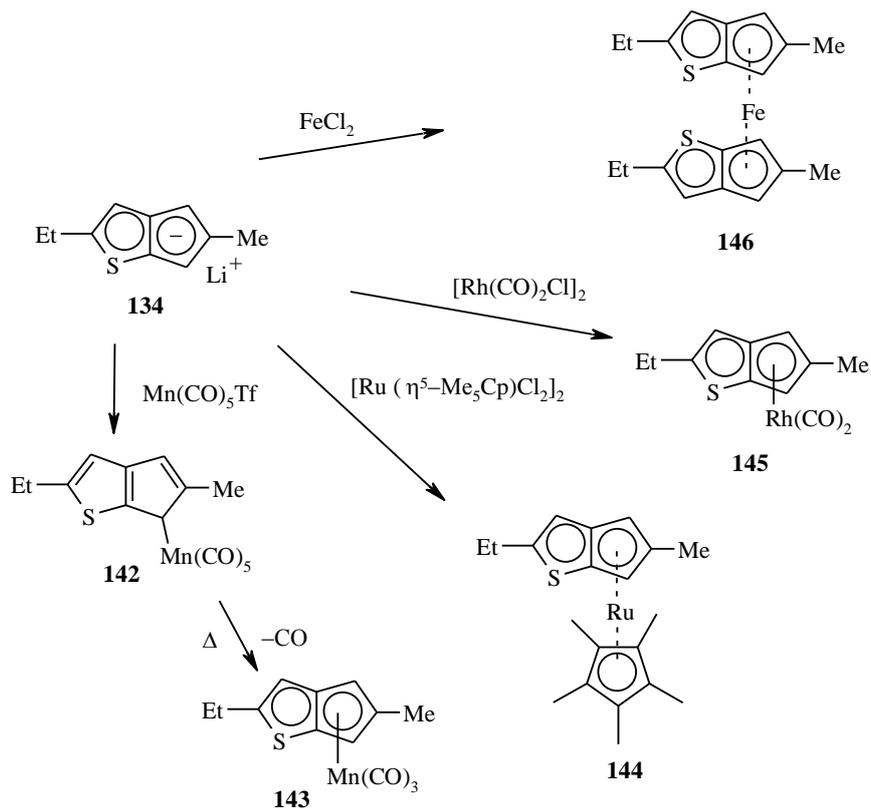


Синтезу уделяется значительное внимание металлорганических производных гетареноциклопентадиенов с переходными металлами в последнее время, поскольку изменения структуры аннелированного гетероцикла могут в значительной степени сказываться на электронной структуре циклопентадиена, и, как следствие, на свойствах комплекса.

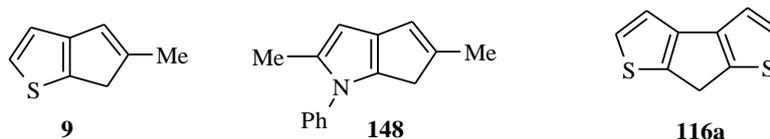
Ферроцены **140** и **141**, из литиевых производных **123** и **129**, стабильны только в растворе и при попытке выделения в индивидуальном состоянии разлагаются [93, 94]. В то же время было показано, что изомерный триметилазапенталенил-анион **142** в тех же условиях не взаимодействует с  $\text{FeCl}_2$  и соответствующий ферроцен не образуется.



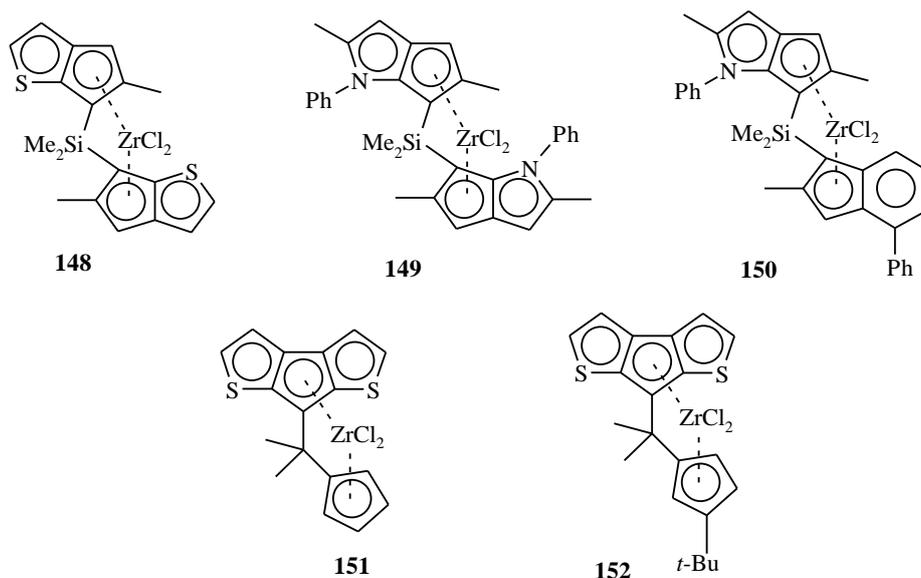
Описан синтез серии  $\pi$ -комплексов, содержащих 2-этил-5-метилциклопента[*b*]тиенильные лиганды, с такими металлами, как Mn, Rh, Fe, Ru [95]. Соединения **142–146** были получены из аниона **134** и соответствующих производных вышеупомянутых металлов.



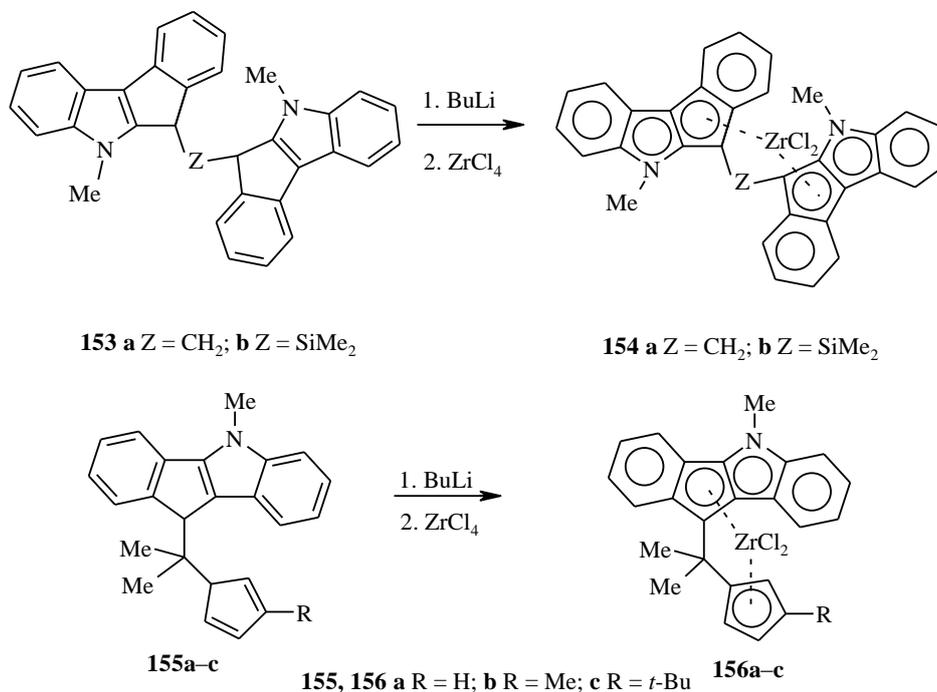
Чрезвычайно важной является работа, посвященная синтезу цирконоценов на основе гетероциклических пентадиенов [94]. В качестве модельных соединений авторами были взяты следующие лиганды:



Металлоцены на основе переходных металлов 4 группы стабильны даже в присутствии значительного количества метилалюмоксана (MAO). Такие комплексы проявляют высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации пропилена. Помимо немостиковых металлоценов были синтезированы металлоцены *анса*-типа из вышеупомянутых лигандов **11**, **147**, **116a** по обычным для индена и флуорена методикам. Симметричные лиганды с кремниевым мостиком были получены взаимодействием литиевых производных с  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , лиганды с углеродным мостиком получали взаимодействием литиевых производных с соответствующим фульвеном.



Представлен синтез металлоорганических производных **154a,b** на основе инденоиндольных лигандов, содержащих разнообразные заместители как в инденовом, так и в индольном кольцах [90]. Методы получения мостиковых соединений **153a,b** и **155a–c** аналогичны описанным выше [89], причем помимо симметричных лигандов, содержащих в мостике атом кремния, были получены симметричные лиганды с углеродным мостиком.



Показано, что металлоценовые катализаторы **154a,b** являются чрезвычайно активными в полимеризации этилена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. В. Ивченко, И. Э. Нифантьев, *ЖОрХ*, **34**, 9 (1998).
2. Н. Б. Ивченко, П. В. Ивченко, И. Э. Нифантьев, *ЖОрХ*, **35**, 641 (1999).
3. U. Chiacchio, A. Compagnini, R. Grimaldi, G. Purrello, A. Padwa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 915 (1983).
4. H. Volz, B. Messner, *Tetrahedron Lett.*, 4111 (1970).
5. H. Volz, R. Draese, *Tetrahedron Lett.*, 4917 (1970).
6. T. S. Cantrell, B. L. Harrison, *Tetrahedron Lett.*, 1299 (1969).
7. H. Volz, H. Kowarsch, *Tetrahedron Lett.*, 4375 (1976).
8. O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1733 (1966).
9. D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, B. K. Frame, D. L. Ellison, *J. Org. Chem.*, **32**, 1226 (1967).
10. J. Skramstad, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 703 (1969).
11. T. Horaguchi, T. Shimizu, T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 737 (1976). 11a. Y. Xie, *Organomet.*, **17**, 3988 (1998).
12. O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1577 (1966).
13. J. Skramstad, T. Midthaug, *Acta Chem. Scand.*, *B.*, **32**, 413 (1978).
14. J. Skramstad, T. Sletter, *Acta Chem. Scand.*, *B.*, **38**, 319 (1984).
15. J. Skramstad, *Chem. Scr.*, **7**, 42 (1975).
16. S. Gronowitz, V. Vilks, *Arkiv Kemi*, **21**, 191 (1963).
17. H. Volz, U. Zirngibl, B. Messner, *Tetrahedron Lett.*, 3593 (1970).
18. J. N. Chatterjea, R. P. Sahai, *J. Ind. Chem. Soc.*, **75**, 633 (1980).
19. K. F. Jennings, *J. Chem. Soc.*, 497 (1957).
20. L. K. Stamos, *Tetrahedron*, **37**, 1813 (1981).
21. A. G. M. Barret, D. Dauzonne, I. A. O'Neil, A. J. Reaud, *J. Org. Chem.*, **49**, 4409 (1984).
22. J. Bergman, L. Venemalm, *Tetrahedron*, **46**, 6067 (1990).
23. G. Satori, X. Bigi, X. Tao, G. Casnati, G. Canali, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4771 (1992).
24. K.-T. Kang, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3495 (1992).
25. H. G. Grant, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1235 (1978).
26. T. Frejd, O. Karlsson, *Tetrahedron*, **35**, 2155 (1979).
27. J. Skramstad, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1287 (1971).
28. A. Yamashita, A. Toy, W. Watt, C. R. Muchmore, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3403 (1988).
29. Н. Е. Колобова, Л. В. Гончаренко, *ХГС*, 1461 (1979).
30. Л. В. Гончаренко, Н. Е. Колобова, П. В. Петровский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 422 (1981).
31. R. H. F. Manske, *Canad. J. Res.*, **4**, 591 (1931).
32. J. Elks, D. F. Elliott, *J. Org. Chem.*, **9**, 624 (1944).
33. J. G. Rodriguez, F. Temprano, C. Esteban-Calderon, M. Martinez-Ripoll, *Tetrahedron*, **41**, 3813 (1985).
34. J. Bergman, J. Bäckvall, *Tetrahedron*, **31**, 2063 (1975).
35. H. Wynberg, H. J. Kooreman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1739 (1965).
36. G. Rawson, H. Wynberg, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas.*, **90**, 46 (1970).
37. F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges, G. J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, 1598 (1983).
38. T. Jeffries, K. C. Moore, D. M. Ondeyka, A. W. Springteen, D. W. H. MacDowell, *J. Org. Chem.*, **46**, 2885 (1981).
39. H. Stetter, W. Haese, *Chem. Ber.*, **117**, 689 (1984).
40. A. Datta, D. Pooranchand, H. Ila, H. Junjappa, *Tetrahedron*, **45**, 7631 (1989).
41. D. P. Munro, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 571 (1984).
42. J. Graham, A. Ninan, K. Reza, M. Sainsbury, H. Shertzer, *Tetrahedron*, **48**, 168 (1992).
43. T. J. Barton, A. J. Nelson, J. Clardy, *J. Org. Chem.*, **36**, 3995 (1971).
44. D. M. Quizon-Coquitt, T. D. Lash, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 477 (1993).
45. C. F. Winans, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4167 (1933).
46. D. Roth, F. Assadi, *Arch. Pharm.*, **303**, 732 (1970).
47. E. Toja, A. DePaoli, G. Tuan, J. Kettenring, *Synthesis*, 272 (1987).
48. J. Eish, T. Abraham, *Tetrahedron Lett.*, 1647 (1970).
49. D. Brown, M. Mahon, A. Ninan, M. Sainsbury, H. Shertzer, *Tetrahedron*, **49**, 8919 (1993).
50. D. Brown, P. Graupner, M. Sainsbury, H. Shertzer, *Tetrahedron*, **47**, 4383 (1991).
51. T. Abraham, D. Curran, *Tetrahedron*, **38**, 1019 (1982).

52. R. Huisgen, I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.*, **610**, 57 (1959).
53. S. F. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **65**, 480 (1894).
54. F. Hausman, *Ber.*, **22**, 2021 (1889).
55. G. Kempter, M. Schwalba, W. Stoss, K. Walter, *J. Prakt. Chem.*, **4**, 39 (1962).
56. P. Buu-Hoi, R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 812 (1947).
57. J. W. Armit, R. J. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **121**, 827 (1922).
58. P. Buu-Hoi, N. Xuong, *J. Chem. Soc.*, **279**, 2225 (1952).
59. S. Gleen, P. Plant, M. Tomlinson, *J. Chem. Soc.*, 3324 (1931).
60. P. Buu-Hoi, Ng. Hoan, Ng.-H. Khoi, *J. Org. Chem.*, **15**, 131 (1950).
61. L. Dolby, P. Lord, *J. Org. Chem.*, **34**, 2988 (1969).
62. D. Kinsley, S. Plant, *J. Chem. Soc.*, 4814 (1956).
63. P. Wender, A. White, *Tetrahedron*, **39**, 3767 (1983).
64. R. Brown, K. Coulston, F. Eastwood, M. Moffat, *Tetrahedron*, **48**, 7764 (1992).
65. J. Estevez, R. Estevez, L. Castedo, *Tetrahedron Lett.*, 6479 (1993).
66. D. Black, M. Bowyer, G. Condie, D. Craid, N. Kumar, *Tetrahedron*, **50**, 10983 (1994).
67. S. Bryant, S. Plant, *J. Chem. Soc.*, 93 (1931).
68. N. M. Beyts, S. Plant, *J. Chem. Soc.*, 1534 (1939).
69. S. Plant, W. D. Whitaker, *J. Chem. Soc.*, 283 (1940).
70. D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, *J. Org. Chem.*, **32**, 2441 (1967).
71. D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, *J. Org. Chem.*, **35**, 871 (1970).
72. D. W. H. MacDowell, T. B. Patrick, *J. Org. Chem.*, **36**, 1053 (1971).
73. J. Guillaumel, N. Voccara, P. Demerseman, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 1047 (1990).
74. А. Н. Гринев, И. Н. Михайлова, И. С. Николаева, Е. А. Голованова, Л. М. Полухина, Г. Н. Паршин, *Хим.-фарм. журн.*, **16**, 433 (1982).
75. А. Н. Гринев, И. К. Сорокина, *XTC*, 611 (1989).
76. F. Sauter, A. Dzerovicz, *Monatsh. Chem.*, **100**, 913 (1969).
77. F. Sauter, W. Dienhammer, *Monatsh. Chem.*, **101**, 544 (1970).
78. L. Gattermann, *Liebigs Ann. Chem.*, **393**, 113 (1912).
79. F. Boberg, C.-D. Czogalla, J. Scheuder, *Liebigs Ann. Chem.*, 1588 (1983).
80. Y. Poirier, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1062 (1966).
81. D. J. Fairfax, D. J. Austin, S. L. Xu, A. Padwa, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I*, 2837 (1992).
82. M. J. Rosenfeld, B. K. Ravi Shankar, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **53**, 2699 (1988).
83. J. Reisch, *Angew. Chem.*, **74**, 783 (1962).
84. I. Tabacovič, J. Grujič, Z. Betjovič, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 635 (1983).
85. H. Wynberg, A. Kraak, *J. Org. Chem.*, **29**, 2445 (1964).
86. A. Kraak, A. K. Wiersema, P. Jordens, H. Wynberg, *Tetrahedron*, **24**, 3381 (1968).
87. M. Iyoda, M. Miura, Sh. Sasaki, S. M. Humayun Kabir, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4581 (1997).
88. P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. (C)*, 273 (1970).
89. J. A. Ewen, R. L. Jones, M. J. Elder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10786 (1998).
90. E. Nifant'ev, V. V. Bagrov, PCT WO 99/24446, *Chem. Abstr.* **130**, 35277 (1999).
91. T. S. Cantrell, B. L. Harrison, *Tetrahedron Lett.*, 4477 (1967).
92. Д. А. Кисунько, М. В. Забалов, Ю. Ф. Опруненко, Д. А. Леменовский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1285 (2000).
93. H. Voltz, R. Draese, *Tetrahedron Lett.*, 3209 (1975).
94. H. Voltz, H. Kowarsch, *J. Organomet. Chem.*, **136(2)**, C27 (1977).
95. Д. А. Кисунько, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 2000.

Московский Государственный  
 Университет им. М. В. Ломоносова,  
 Москва 119992, Россия  
 \*-inif@org.chem.msu.ru  
 ilai@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 10.09.2001