

М. Рубин\*, П. Г. Рябчук

**ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЦИКЛОПРОПЕНОВ  
В ПЯТИЧЛЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ:  
МЕХАНИСТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ**

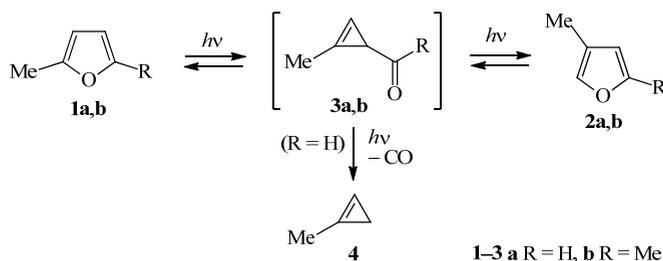
В обзоре рассмотрены сопровождающиеся раскрытием малого цикла перегруппировки циклопропенов в ароматические пятичленные гетероциклические соединения – фураны и пирролы, протекающие в присутствии каталитических количеств переходных металлов, кислот Льюиса, а также под действием ультрафиолетового излучения.

**Ключевые слова:** индолизины, пирролы, фураны, циклопропены, катализ, кислоты Льюиса, комплексы переходных металлов, фотохимия.

Благодаря значительному напряжению малого цикла, циклопропены обладают повышенной энергией, что наряду с наличием конформационно-жесткого углеводородного скелета во многом определяет их необыкновенно высокую реакционную способность и селективность в реакциях, совершенно не типичную для других непредельных соединений. Повышенная электронная плотность  $\pi$ -системы напряжённой двойной связи делает циклопропен весьма привлекательным субстратом для переходных металлов, склонных к координации с  $\pi$ -орбиталями [1]. Это, в свою очередь, открывает пути для очень богатой координационной химии, разного рода каталитическим перегруппировкам, а также реакциям присоединения и циклоприсоединения.

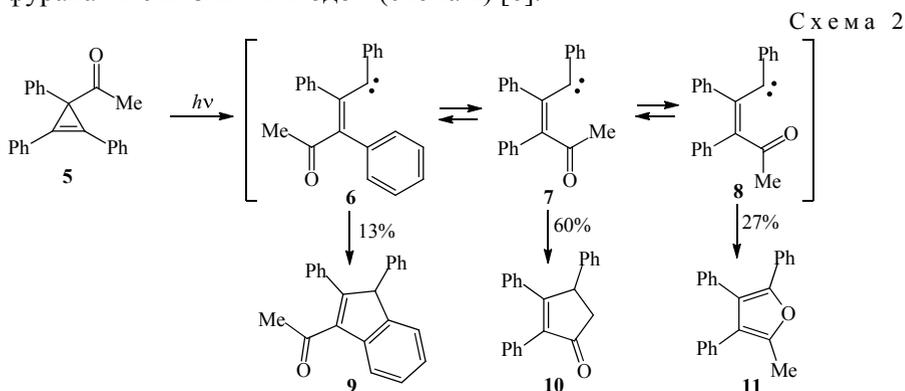
Важная роль малых циклов в фотохимии фуранов впервые была показана в работах Сринивасана [2, 3] и ван Тамелена [4, 5], установивших, что фотоперегруппировка 2-метилфуранов **1a,b** в 3-метилфураны **2a,b** протекает через валентную перегруппировку с образованием промежуточных 3-ацилциклопропенов **3a,b**. Кроме того, в реакции фурана **1a** был отмечен побочный процесс, подтверждающий образование 3-формилциклопропена **3a**, – фотодекарбонилирование ведущее к продукту **4** (схема 1).

Схема 1

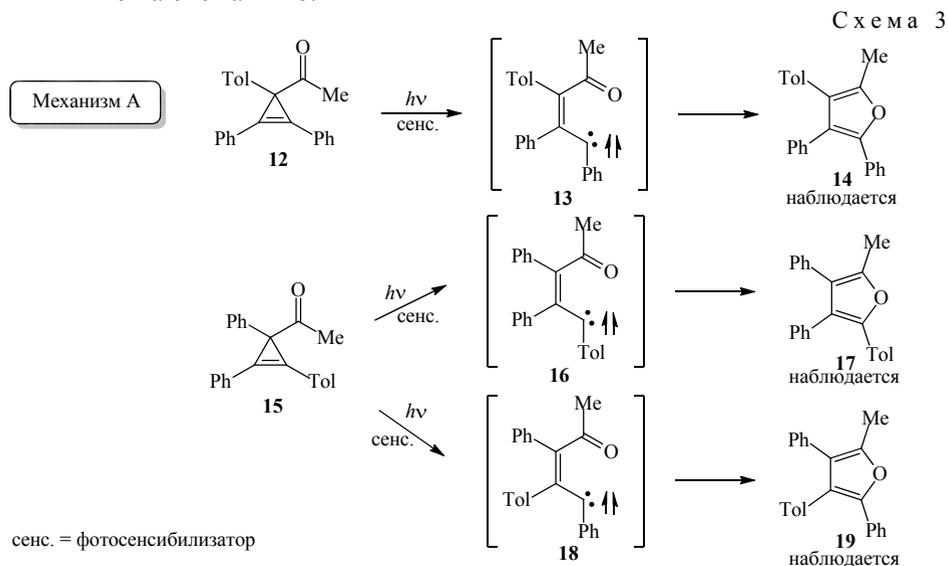


С появлением новых методов синтеза более стабильных циклопропенов эта тематика получила новое развитие в работах Падвы [6] и Зиммермана [7–9]. Так, Падва показал, что прямой фотолиз триарилциклопропена **5** ведёт к раскрытию малого цикла с образованием винилкарбена, существующего в одной из трёх возможных конфигураций (схема 2). Изомеры **6** и **7** претерпевают внедрение карбена в C–H связь ароматического кольца или ацильной группы, давая производные индена **9** или циклопентанона **10**, в то время как

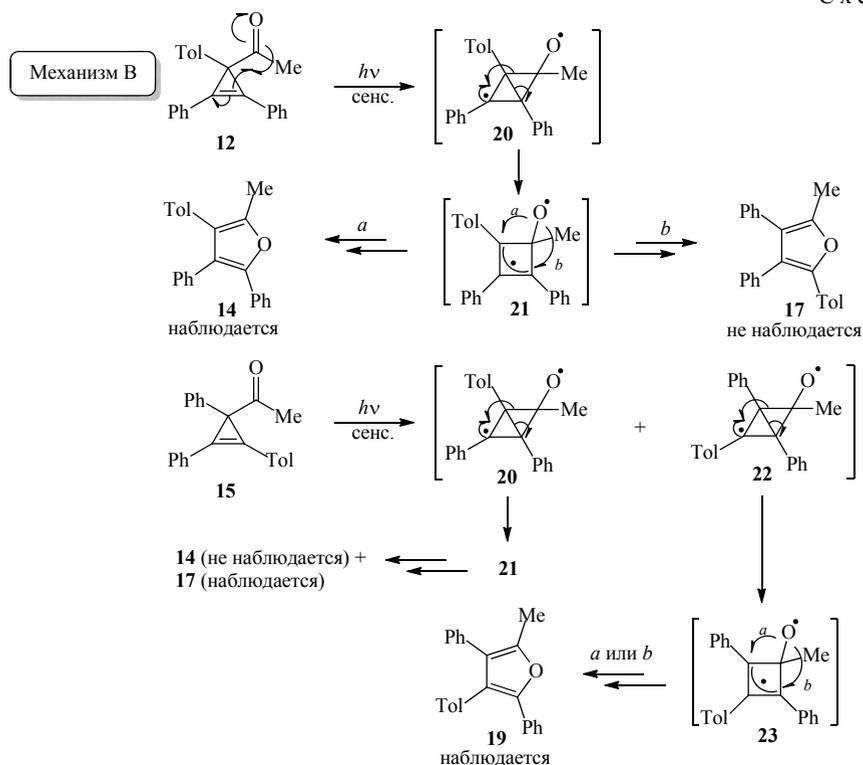
шестиэлектронная циклическая перегруппировка ротамера **8** ведёт к образованию фурана **11** с низким выходом (схема 2) [6].



С другой стороны, Зиммерман отмечает крайне низкую тенденцию к раскрытию цикла [8, 9] при непрямом фотолизе ацилциклопропенов с фотосенсибилизаторами, протекающем через триплетное возбуждённое состояние. В связи с этим механизм А, включающий образование триплетных винилкарбенов **13**, **16**, **18**, был оценён как маловероятный, хотя он правильно предсказывает образование всех продуктов – фуранов **14**, **17** и **19** (схема 3) [7]. Для объяснения селективного получения фуранов из триплетно-возбуждённого циклопропена обсуждалось несколько альтернативных механизмов, приведённых ниже на схемах 4–6.

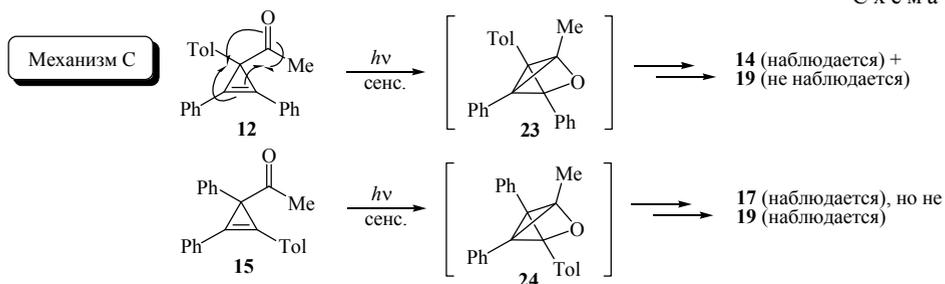


Так например, обсуждался механизм В, аналогичный тому, который реализуется в фотохимической перегруппировке 3-винилциклопропенов [10] в циклопентадиены, и включающий образование промежуточных [1.1.0]-бициклобутилоксибирадикалов **20** и **22** с их последующей перегруппировкой в соответствующие циклобутенилоксибирадикалы **21** и **23** (схема 4) [7]. Этот механизм, однако, неправильно предсказывает региохимию образующихся продуктов. Согласно данному механизму, при перегруппировке несимметричного интермедиата **21**, производного циклопропена **12**, ожидается образование фуранов **14** и **17**, хотя в ходе эксперимента происходит формирование исключительно продукта **14**.



Обсуждался также вариант протекания этой реакции по механизму реакции Патерно–Бюхи [11, 12] – [2+2]-циклоприсоединение карбонильной группы к двойной связи циклопропена с образованием трициклических оксетанов **23** и **24** в качестве интермедиатов (схема 5) [7]. Данная гипотеза, однако, также оказалась неспособной правильно объяснить региохимию продуктов фотоперегруппировки. Так, циклопропен **12**, согласно обсуждаемому механизму, должен был бы дать несимметричный интермедиат **23**, образующий после раскрытия цикла смесь продуктов **14** и **19**. Тем не менее экспериментально последний не наблюдался. Кроме того,  $C_2$ -симметричный интермедиат **24**, полученный из циклопропена **15**, объясняет образование только одного из двух продуктов реакции – фурана **17**, в то время как процесс образования продукта **19** остаётся неизвестным (схема 5) [7].

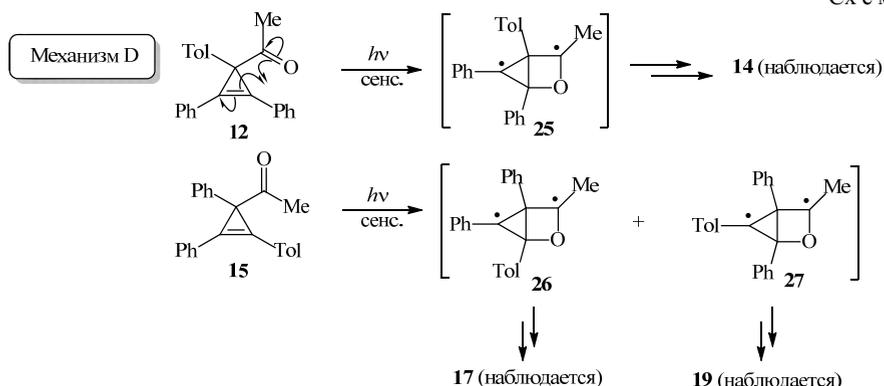
Схема 5



Наконец, последний обсуждавшийся механизм Д подразумевает образование оксабициклопентановых бирадикалов **25–27**, сопровождающееся разрывом мостиковой С–С связи (схема 6) [7] с теми же представленными ключевыми стадиями, что были описаны выше для механизма А, но протекающими в обратном порядке. Механизм Д правильно предсказывает образование всех

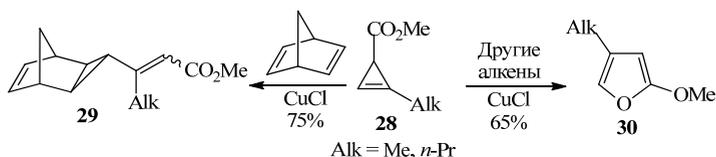
продуктов, но при этом не включает в себя кинетически невыгодное раскрытие малого цикла, сопровождающееся образованием триплетного винилкарбена [13, 14]. Поскольку разница между механизмами А и D чисто хронологическая, возможно, что в реальном процессе задействован промежуточный механизм, в котором ключевые стадии протекают более или менее синхронно [7].

Схема 6

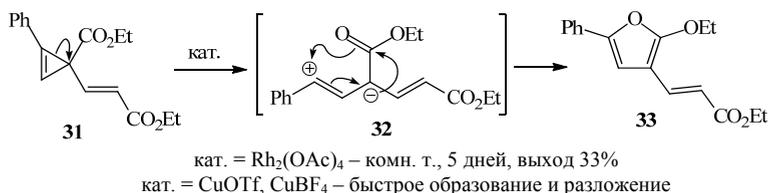


Первый пример циклоизомеризации циклопропенов в фураны в присутствии каталитических количеств переходных металлов был показан Нефедовым [15]. Изучая возможность генерирования винилкарбена посредством раскрытия малого цикла сложного эфира **28** в присутствии солей меди(I), он показал возможность эффективного перехвата карбеноидных частиц двойной связью норборнадиена с образованием винилциклопропанового аддукта **29** (схема 7). Попытки подобного перехвата с помощью других олефинов не удалось; в этом случае единственными продуктами реакции были 2-алкоксифураны **30**. На основании этих результатов было выдвинуто предположение, что циклоизомеризация циклопропена в фуран протекает с участием винилкарбеноидных частиц [15].

Схема 7

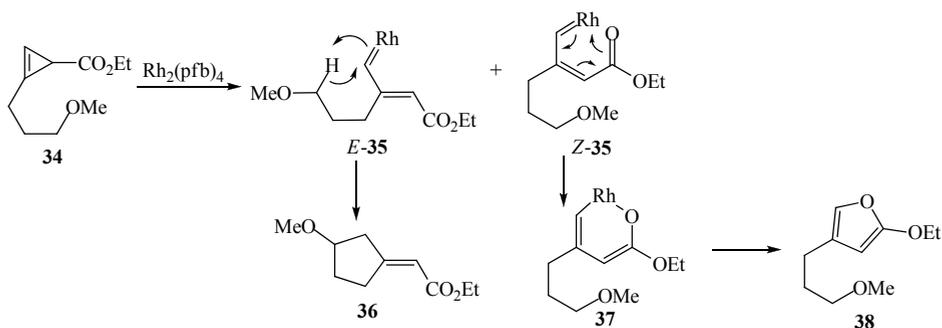


Позже Дэвис наблюдал частичную или полную перегруппировку в фураны циклопропенов, образующихся в процессе каталитического циклопропенирования терминальных ацетиленов карбеноидами, генерируемыми из диазоацетатов и диазокетонов (схема 8) [16]. Было показано, что длительное воздействие солей родия(II) вызывает медленную циклоизомеризацию продукта циклопропенирования **31** в 2,3,5-тризамещённый фуран **33**. Интересно отметить, что при этом происходит разрыв наиболее замещённой ординарной C–C связи циклопропена, в отличие от реакции Нефедова, в которой рвётся наименее замещённая связь (схема 7). Механизм, предложенный Дэвисом, включает гетеролитическое раскрытие малого цикла с образованием цвиттер-ионного интермедиата **32**, в котором винильный катион стабилизирован соседней фенильной группой. Хотя данная реакция протекает гораздо медленнее в отсутствие родия, роль металла не вполне ясна. Интересно, что использование трифлата или тетрафторбората меди вызывает очень быструю перегруппировку циклопропена **31** в тот же фуран **33**, который, однако, быстро разлагается в этих условиях (схема 8) [16].

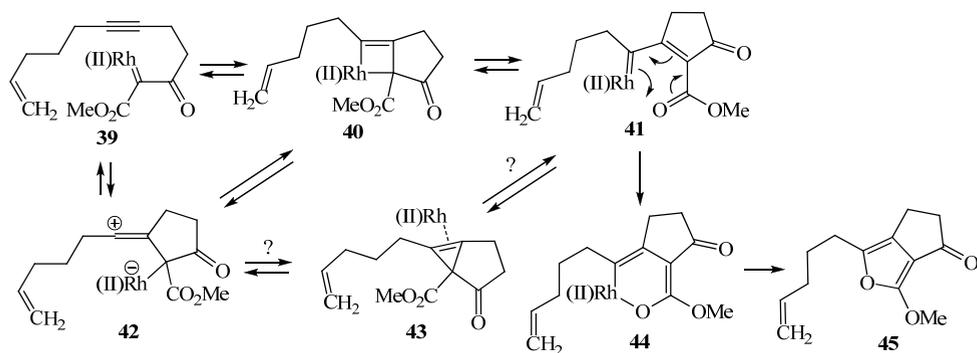


Группы Мюллера и Дойла [17–19], Падвы [20] и Геворгяна [21] сообщали об образовании фуранов в качестве побочных продуктов в процессе каталитического циклопропенирования ацетиленов в присутствии карбоксилатов родия(II). Свидетельства того, что в механизме этой перегруппировки задействованы карбеноидные частицы были получены Дойлом и Мюллером, которые обнаружили, что циклоизомеризация карбоксилата **34** в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$  даёт главным образом циклопентилиденацетат **36**, наряду с небольшим количеством фурана **38** (схема 9) [17–19]. Было предложено объяснение, согласно которому эти два продукта получают из двух изомерных винилкарбеновых комплексов *E*-**35** и *Z*-**35**, образующихся при раскрытии малого цикла. В *E*-изомере *E*-**35** сложноэфирная группа расположена с противоположной стороны  $\text{C}=\text{C}$  связи по отношению к карбеноидному центру, поэтому он не способен циклизироваться в фуран и вместо этого претерпевает внедрение в  $\text{C}-\text{H}$  связь, активированную метоксигруппой, с образованием продукта **36**. Несмотря на то, что минорный *Z*-изомер *Z*-**35** имеет такую же возможность внедрения в  $\text{C}-\text{H}$  связь, в этом случае протекает быстрая бп-циклизация в комплекс **37**, который после восстановительного элиминирования даёт фуран **38**.

Схема 9

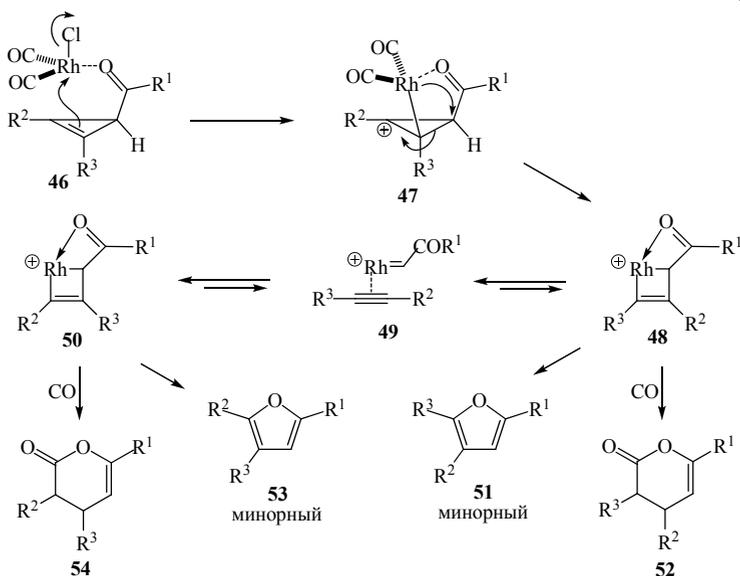


Впоследствии было обнаружено, что реакция между ацетиленом и диазокарбонильным соединением в присутствии каталитических количеств родия или меди, проводимая при повышенных температурах, позволяет получить фураны напрямую, без выделения (и часто даже без наблюдения) промежуточного циклопропена. Направленный синтез фуранов этим методом описан в работах Ма [22], Басака [23], Ли [24], Дэвиса [25], Падвы [26–28] и Мааса [29]. Вместе с тем данный процесс иногда рассматривается как каталитическая версия диполярного [2+3]-циклопроединения, и некоторые авторы даже предлагают альтернативные механизмы, вообще не включающие стадию циклопропенирования. Так, например, Хой предположил, что образование фурана может протекать через родациклобутен **40**, образующийся напрямую из цвиттер-ионного интермедиата **42**, а не посредством окислительного присоединения металла к  $\text{C}-\text{C}$  связи высоконапряжённого бициклического циклопропена **43** (схема 10) [30].



Похожий механизм изомеризации циклопропенов обсуждался Либескиндом [31]. Согласно этому механизму, первичная электрофильная атака родиевого комплекса по двойной связи циклопропена **46** приводит к образованию наиболее стабильного третичного циклопропильного катиона **47** [32], который далее претерпевает расширение цикла, давая металлоциклобутен **48**, существующий в равновесии с региоизомером **50**. Равновесие между структурами **48** и **50** осуществляется через обратимые процессы цикловерсии-циклоприсоединения с общим интермедиатом – карбеноидным комплексом родия **49** с  $\eta^2$ -ацетиленовым лигандом (схема 11). Это равновесие сильно смещено влево в случае  $R^3 = H$ , поскольку 1,3-дизамещённые металлоциклобутены значительно стабильнее своих 1,2-дизамещённых аналогов. В дальнейшем региоизомерные комплексы **48** и **50** либо изомеризуются в соответствующие фураны **51** и **53**, либо претерпевают внедрение C=O группы с последующим образованием 2*H*-пиранонов **52** и **54** [31]. Подобный механизм привлекался Падвой для объяснения преимущественного образования 2,5-дизамещённых фуранов **53** ( $R^3 = H$ ) при обработке 3-ацилциклопропенов каталитическим количеством комплекса родия(I) – в отличие от 2,4-дизамещённых продуктов **51** ( $R^3 = H$ ), обычно получаемых в присутствии комплексов родия(II) [20].

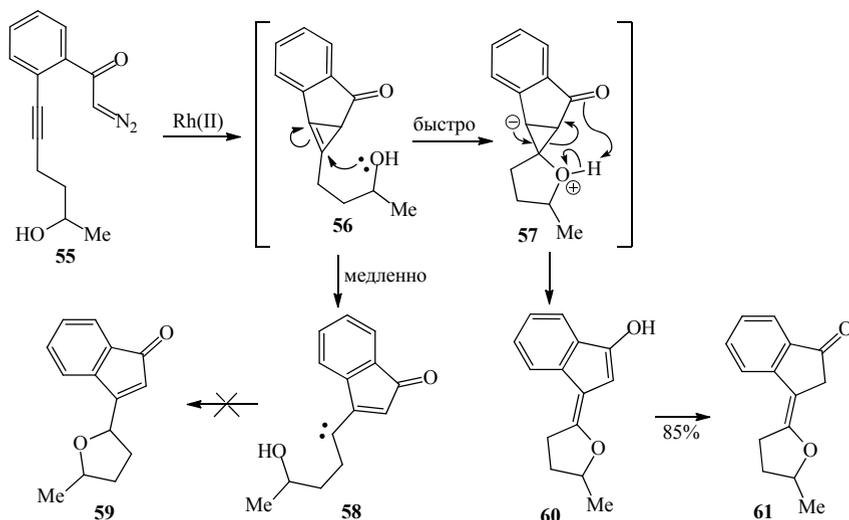
Схема 11



Вместе с тем данные, полученные Падвой в рамках другого исследования [33], свидетельствуют о возможности образования напряжённых бицикли-

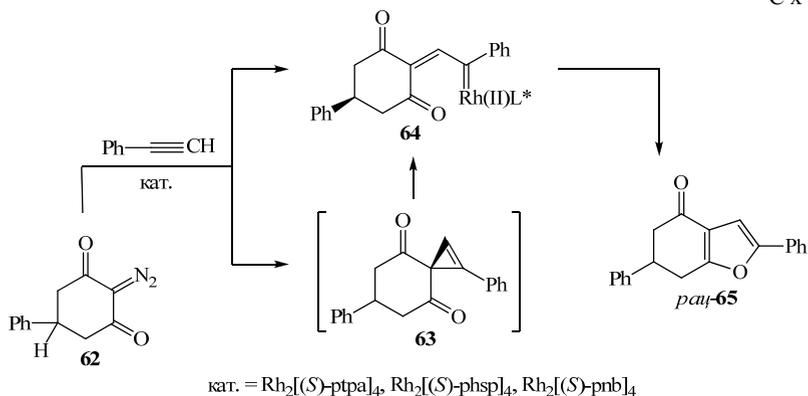
ческих циклопропенов типа **43**, что позволило предположить их участие в образовании винилкарбеноидов типа **41** вследствие прямого раскрытия малого цикла. Используя исключительную легкость нуклеофильного присоединения спиртов к C=C связи [34–36], Падва успешно осуществил перехват напряжённого цикла **56**, образующегося в типичных условиях внутримолекулярной циклизации диазочарбонильных соединений в фураны. При этом единственный выделенный с высоким выходом продукт соответствовал структуре **60**. Продукт **59**, который неизбежно должен был образоваться за счёт внедрения винилкарбена в O–H связь в ходе прямой трансформации диазосоединения **55** в карбеноидный интермедиат **58**, не наблюдался вообще.

Схема 12



С другой стороны, участие циклопропенового интермедиата в циклоприсоединении диазодиона **62** к фенилацетилену в присутствии различных хиральных комплексов родия(II) подтверждается работами Мюллера [37], который предположил, что отсутствие наблюдаемой энантиоиндукции служит доказательством образования интермедиата **63** (схема 13). В самом деле, поскольку оба возможных диастереомера соединения **63** являются *мезо*-формами, их термическая перегруппировка в фуран **65** неизбежно должна дать рацемат, в то время как образование хирального родиевого винилкарбеноида **64** может привести к энантиомерно обогащённому продукту.

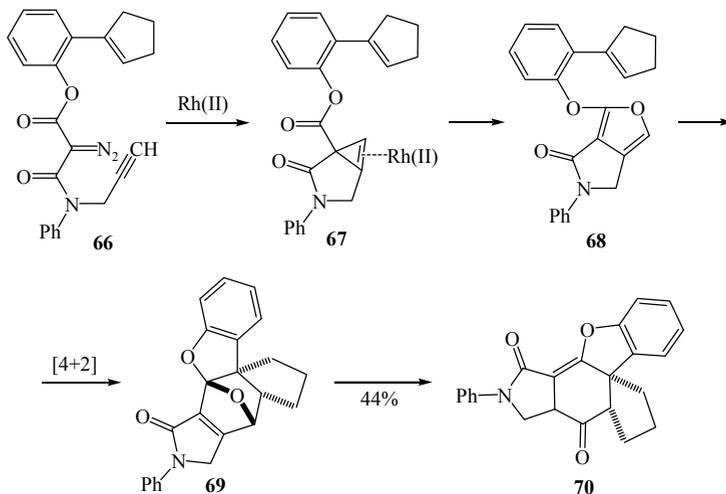
Схема 13



Ранее было показано, что перегруппировка ахиральных циклопропенкарбоксилатов в присутствии оптически активных комплексов родия(II) также может протекать энантиоселективно [38]. Следовательно, отсутствие асимметрической индукции в этом примере может рассматриваться не как однозначное подтверждение наличия интермедиата **63**, а как свидетельство неэффективности хирального катализатора в конкретной асимметрической трансформации [37]. Аналогичные трансформации несимметричных диазодионов неселективны и приводят к образованию смесей двух региоизомерных фуранов [39, 40]. Этот подход был применён Пиррунгом в синтезе природного соединения – изодиктамнина [41].

Каталитический каскад, включающий [2+1]-циклоприсоединение с последующей изомеризацией циклопропена **67** в фуран **68**, был использован Падвой в синтезе структурного аналога стрихнина (схема 14) [42, 43]. Внутримолекулярная реакция Дильса–Альдера с участием фурана **68** и последующая таутомеризация образующегося полициклического кетала **69** дала термодинамически более стабильный кето-енолят **70**, в котором присутствуют все структурные элементы и относительная стереохимия стрихнина (схема 14) [43].

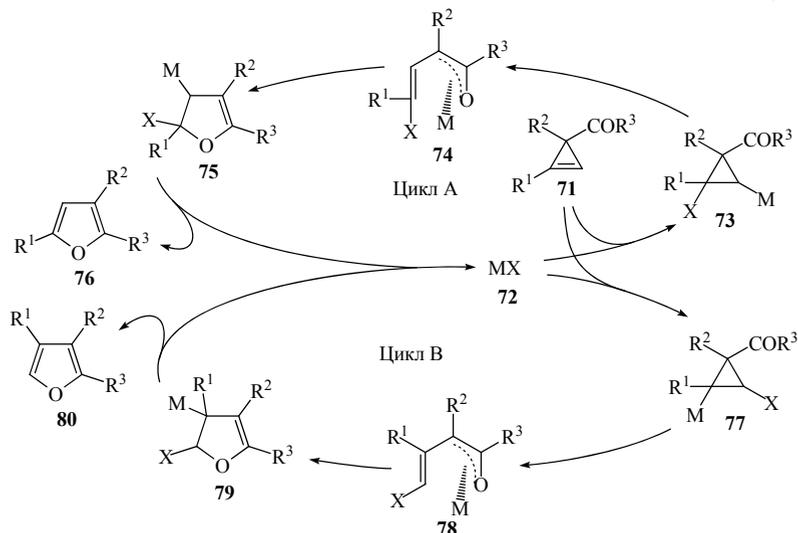
Схема 14



Отказавшись от рассмотрения равновесных процессов, включающих образование металациклобутанов типа **48** и **50** (схема 11), Ма предложил альтернативный механизм региодивергентной перегруппировки циклопропенов в фураны [44]. Он показал, что региоселективность такой изомеризации может эффективно контролироваться путём использования различных переходных металлов. Так например, реакция 3-ацилциклопропена **71** ( $R^3 = \text{Me}, \text{Ph}$ ) в присутствии CuI дала 2,3,4-тризамещённый фуран **80**, в то время как PdCl<sub>2</sub> катализировал перегруппировку того же циклопропена в 2,3,5-тризамещённый фуран **76** (схема 15). Столь значительная разница в региохимии объяснялась противоположной региоселективностью галометаллирования в двух каталитических циклах. В процессе, катализируемом палладием (цикл А), хлорпалладирование алкена **71** даёт  $\sigma$ -циклопропилпалладиевый комплекс **73** ( $M = \text{PdCl}, X = \text{Cl}$ ), в котором атом палладия образует связь с наименее замещённым атомом углерода. Последующее  $\beta$ -элиминирование углерода даёт енолят палладия **74**, который претерпевает дальнейшее *эндо*-оксапалладирование с получением дигидрофурана **75**. Последний в результа-

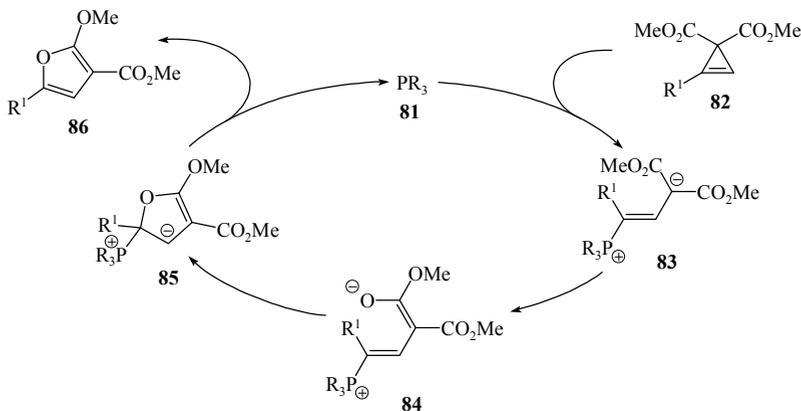
те  $\beta$ -дехлорпалладирования даёт окончательный продукт – фуран **76**. В процессе, катализируемом солями меди (цикл В), иодкуприрование протекает с обратной региоселективностью, давая циклопропилкупрат **77** ( $M = Cu$ ,  $X = I$ ), в котором металл связан с наиболее замещённым атомом углерода. Через аналогичную последовательность превращений, включающую образование промежуточных енолята меди **78** и дигидрофурилмеди **79**, получается региоизомерный фуран **80**. Такая же точно механистическая модель использовалась для объяснения разницы в региоселективности перегруппировки эфиров циклопропен-3-карбоновых кислот **71** ( $R^3 = OEt$ ) в 2-алкоксифураны в присутствии комплексов рутения (цикл А) и меди (цикл В) [45].

Схема 15



Присоединение нуклеофилов по двойной связи циклопропена обычно либо проходит без раскрытия малого цикла, давая производные циклопропанов [34–36, 46, 47] или метиленициклопропанов [48], либо сопровождается образованием ациклических аддуктов [49–52]. Гетероциклические продукты наблюдались гораздо реже, например, при действии каталитических количеств трифурилфосфана (**81**,  $R = 2$ -фурил) на сложные эфиры циклопропен-3,3-дикарбоновых кислот (схема 16) [53]. Каталитический цикл этой трансформации начинается с нуклеофильной атаки фосфана **81** по двойной связи циклопропена **82**, что приводит к образованию цвиттер-ионного интермедиата **83**, находящегося в резонансе с формой **84**.

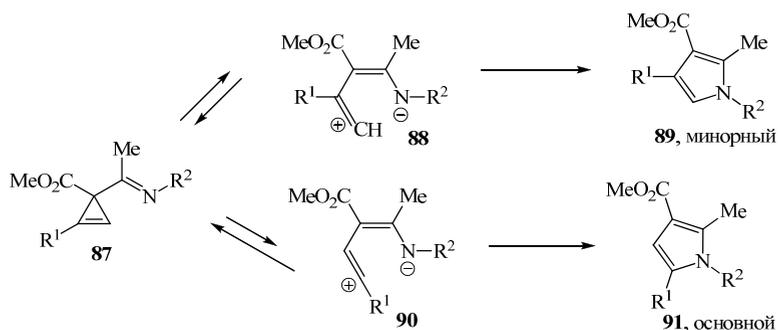
Схема 16



Последующая *5-эндо-триг* циклизация даёт цвиттер-ионный дигидрофуран **85**, который после отщепления фосфана **81** с возвращением его в каталитический цикл приводит к образованию окончательного продукта **86** (схема 16).

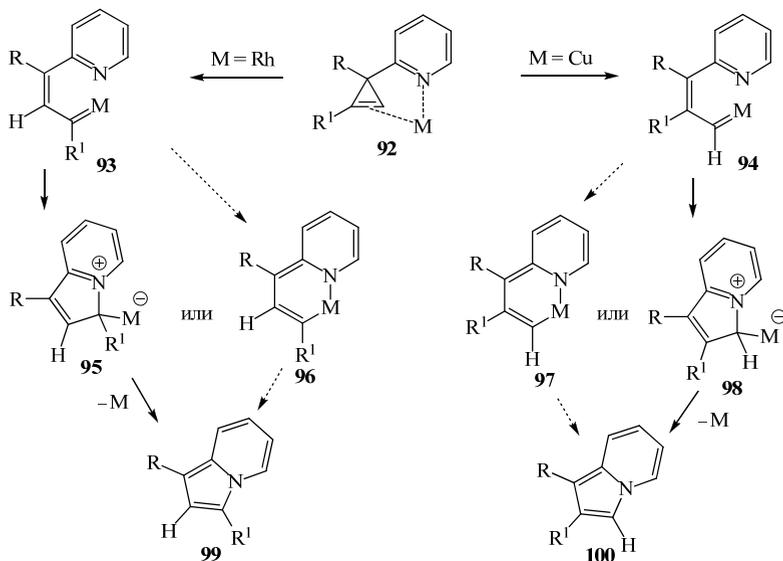
Хирои описал термическую перегруппировку иминоциклопропенов в пирролы [54]. Для объяснения наблюдаемой сильной зависимости региоселективности раскрытия цикла от природы растворителя был предложен ионный механизм, включающий гетеролиз одной из ординарных связей малого цикла. Полученные винильные катионы **88** и **90**, циклизуясь дают соответствующие региоизомерные пирролы **89** и **91** (схема 17). Однако следует отметить, что тот же результат можно проще объяснить в рамках уже рассмотренного механизма Ма (схема 16), если предположить наличие в смеси небольших количеств амина, получающегося в результате частичного гидролиза исходного имина и выполняющего функцию каталитического нуклеофила-основания Льюиса.

Схема 17



Геворгян предложил эффективный синтез индолизинов путём перегруппировки 3-(2-пиридил)циклопропенов **92** (схема 18). В присутствии комплексов родия(I) и меди(I) эта реакция протекает по двум альтернативным направлениям, давая региоизомерные продукты [55]. Было выдвинуто предположение, что, как и в случае с перегруппировкой 3-ацилциклопропенов в фураны [20], раскрытие малого цикла в присутствии родия протекает с образованием наиболее замещённого карбеноида **93**.

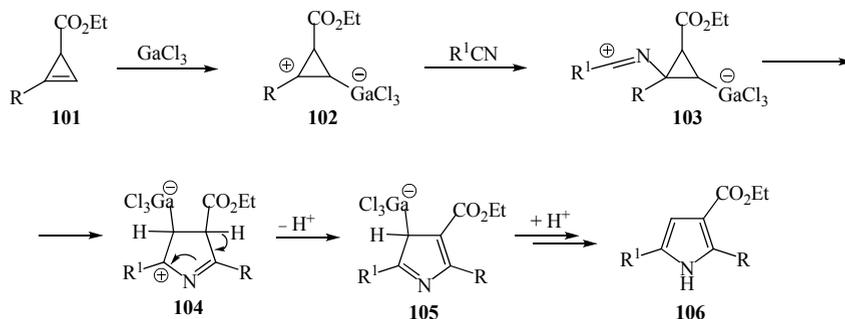
Схема 18



Последующая нуклеофильная атака неподелённой пары азота по карбонидному центру приводит к образованию цвиттер-ионного интермедиата **95**, который после отщепления металла даёт индолизин **99** (схема 18). В присутствии солей меди по аналогии с образованием фурана [15] реакция протекает через наименее замещённый карбеноидный комплекс **94**, что приводит к образованию региоизомерного индолизина **100**. Обсуждалась также возможность альтернативного механизма (схема 10), подобного ранее описанному Хоем [30], согласно которому те же индолизины получают в результате  $\beta\text{-}\pi$ -электроциклизации металлокарбеноидов **93** и **94** в соответствующие металлоциклы **96** и **97** с последующим восстановительным элиминированием.

Интересный пример циклоприсоединения циклопропенов **101** и нитрилов в присутствии кислот Льюиса был продемонстрирован группой Араки [56]. Сообщалось, что эта реакция протекает при повышенных температурах, приводя к образованию пирролов **106** с умеренными выходами (схема 19). Предложенный механизм предполагает образование цвиттер-ионного комплекса **102** при активировании двойной связи циклопропена кислотой Льюиса с последующей нуклеофильной атакой карбкатионного центра азотом нитрильной группы. Образующийся цвиттер-ион **103** далее претерпевает расширение цикла с образованием имина **104**. Последовательное депротонирование и протонолиз последнего приводит к образованию пиррола **106** [56].

Схема 19



В заключение следует отметить, что использование напряжённых малых циклов в синтезе гетероциклических соединений является весьма перспективным направлением, обладающим высоким прикладным потенциалом. Данный подход позволяет получать полизамещённые и многофункциональные производные фурана и пиррола из легкодоступных исходных соединений. Варьирование различных синтетических приёмов, таких как фотохимическая активация, катализ переходными металлами, кислотами и основаниями Льюиса, позволяет эффективно и достаточно тонко контролировать хемоселективность и региохимию процесса. С активным развитием методов синтеза циклопропенов следует ожидать появления новых каскадных перегруппировок с их участием. Такие процессы, сопровождающиеся введением дополнительных заместителей и функциональных групп, приводящие к образованию новых гетероциклов, будут обладать гораздо бóльшим диверсификационным потенциалом и окажутся наиболее привлекательными для комбинаторного синтеза, поиска и разработки новых лекарственных препаратов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.*, **107**, 3117 (2007).
2. R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1758 (1967).
3. H. Hiraoka, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2720 (1968).
4. E. E. van Tamelen, T. H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6129 (1971).
5. E. E. van Tamelen, T. H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3894 (1968).
6. A. Padwa, M. Akiba, C. S. Chou, L. Cohen, *J. Org. Chem.*, **47**, 183 (1982).
7. H. E. Zimmerman, C. W. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6603 (1992).
8. H. E. Zimmerman, M. C. Hovey, *J. Org. Chem.*, **44**, 2331 (1979).
9. H. E. Zimmerman, R. A. Bunce, *J. Org. Chem.*, **47**, 3377 (1982).
10. H. E. Zimmerman, S. A. Fleming, *J. Org. Chem.*, **50**, 2539 (1985).
11. E. Paterno, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, **39**, 341 (1909).
12. G. Buchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4327 (1954).
13. J. A. Pincock, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.*, **55**, 2482 (1977).
14. J. A. Pincock, A. A. Moutsokapas, *Can. J. Chem.*, **55**, 979 (1977).
15. Ю. В. Томилов, Е. А. Шапиро, М. Н. Протопопова, А. И. Иоффе, И. Е. Долгий, О. М. Нефедов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 631 (1985).
16. H. M. L. Davies, K. R. Romines, *Tetrahedron*, **44**, 3343 (1988).
17. P. Müller, N. Pautex, M. P. Doyle, V. Bagheri, *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1233 (1990).
18. P. Müller, C. Gränicher, *Helv. Chim. Acta*, **76**, 521 (1993).
19. P. Müller, C. Gränicher, *Helv. Chim. Acta*, **78**, 129 (1995).
20. A. Padwa, J. M. Kassir, S. L. Xu, *J. Org. Chem.*, **56**, 6971 (1991).
21. M. Rubin, V. Gevorgyan, *Synthesis*, 796 (2004).
22. S. Ma, L. Lu, P. Lu, *J. Org. Chem.*, **70**, 1063 (2005).
23. A. Basak, S. Mandal, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4241 (2002).
24. Y. R. Lee, J. Y. Suk, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4795 (2000).
25. H. M. L. Davies, W. R. Cantrell, Jr., K. R. Romines, J. S. Baum, *Org. Synth.*, **70**, 93 (1992).
26. F. R. Kinder, A. Padwa, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6835 (1990).
27. A. Padwa, F. R. Kinder, *J. Org. Chem.*, **58**, 21 (1993).
28. J. P. Snyder, A. Padwa, T. Stengel, A. G. Arduengo, III, A. Jockisch, H. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11318 (2001).
29. V. Gettwert, F. Krebs, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.*, 1213 (1999).
30. T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, D. S. Johnson, P. F. Korkowski, *J. Org. Chem.*, **55**, 4518 (1990).
31. S. H. Cho, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, **52**, 2631 (1987).
32. Об образовании циклопропильного катиона в ходе электрофильной атаки C=C связи циклопропена комплексами палладия см.: S. Chuprakov, M. Rubin, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3714 (2005).
33. A. Padwa, U. Chiacchio, Y. Garreau, J. M. Kassir, K. E. Krumpke, A. M. Schoffstall, *J. Org. Chem.*, **55**, 414 (1990).
34. J. E. Banning, A. R. Prosser, B. K. Alnasleh, J. Smarker, M. Rubina, M. Rubin, *J. Org. Chem.*, **76**, 3968 (2011).
35. J. E. Banning, A. R. Prosser, M. Rubin, *Org. Lett.*, **12**, 1488 (2010).
36. B. K. Alnasleh, W. M. Sherrill, M. Rubina, J. Banning, M. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6906 (2009).
37. P. Müller, Y. F. Allenbach, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta*, **86**, 3164 (2003).
38. P. Müller, C. Gränicher, F.-G. Klärner, V. Breitkopf, *Gazz. Chim. Ital.*, **125**, 459 (1995).
39. S. Tollari, G. Palmisano, S. Cenini, G. Cravotto, G. B. Giovenzana, A. Penoni, *Synthesis*, 735 (2001).
40. M. J. Rosenfeld, B. K. Ravi Shankar, H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **53**, 2699 (1988).
41. M. C. Pirrung, F. Blume, *J. Org. Chem.*, **64**, 3642 (1999).
42. A. Padwa, C. S. Straub, *J. Org. Chem.*, **68**, 227 (2003).

43. A. Padwa, C. S. Straub, *Org. Lett.*, **2**, 2093 (2000).
44. S. Ma, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12386 (2003).
45. J. Chen, S. Ma, *Chem. Asian J.*, **5**, 2415 (2010).
46. A. R. Prosser, J. E. Banning, M. Rubina, M. Rubin, *Org. Lett.*, **12**, 3968 (2010).
47. S. Chuprakov, D. A. Malyshev, A. Trofimov, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14868 (2007).
48. M. Rubina, E. W. Woodward, M. Rubin, *Org. Lett.*, **9**, 5501 (2007).
49. S. Ma, J. Zhang, Y. Cai, L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13954 (2003).
50. S. Ma, J. Zhang, L. Lu, X. Jin, Y. Cai, H. Hou, *Chem. Commun.*, 909 (2005).
51. J. Chen, S. Ma, *J. Org. Chem.*, **74**, 5595 (2009).
52. J. Chen, N. Xin, S. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 3175 (2009).
53. J. Chen, S. Ni, S. Ma, *Synlett*, 931 (2011).
54. H. Sato, K. Hiroi, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 5793 (2006).
55. S. Chuprakov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, **9**, 4463 (2007).
56. S. Araki, T. Tanaka, S. Toumatsu, T. Hirashita, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 4025 (2003).

Канзасский университет  
и Центр экологически чистого катализа,  
1251 Веско Холл Драйв, Лоуренс KS 66045, США  
e-mail: mrubin@ku.edu

Поступило 31.10.2011