

М. В. Варакин^{а,б}, И. А. Утепова^а, О. Н. Чупахин^{а,б,*}

ПРЯМОЕ С–С СОЧЕТАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДОНИТРОНОВ С 1,2,4-ТРИАЗИНАМИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ S_N^H РЕАКЦИЙ

Получены новые азотсодержащие гетероциклические производные прямым некатализируемым металлами С–С кросс-сочетанием литийпроизводного циклического альдонитрона с 1,2,4-триазинами.

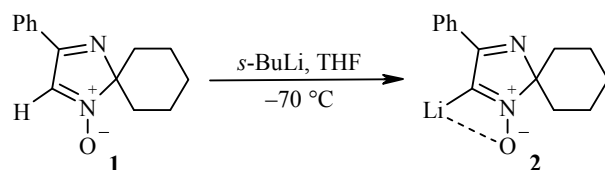
Ключевые слова: 1,2,4-триазины, альдонитроны, S_N^H реакции.

Разработка эффективных методов конструирования новых С–С связей в (гетеро)ароматических соединениях является важнейшей стратегической задачей в синтетической органической химии. Одним из таких методов являются катализируемые переходными металлами (Pd, Ni, Cu и др.) кросс-сочетания (Сузуки, Негиши, Стилле, Кумада, Хияма и др.) [1, 2]. Как правило, данные реакции представляют собой взаимодействие элементо-органических (B-, Zn-, Sn-, Si-, Mg-содержащих) соединений с галогенопроизводными или трифлатами. Несмотря на то, что данный приём получил широкое распространение в создании $C(sp^3, sp^2, sp)–C(sp^3, sp^2)$ связей, его использование сопряжено с рядом некоторых ограничений: предварительное введение вспомогательных групп в структуру реагентов, использование металлокомплексных катализаторов.

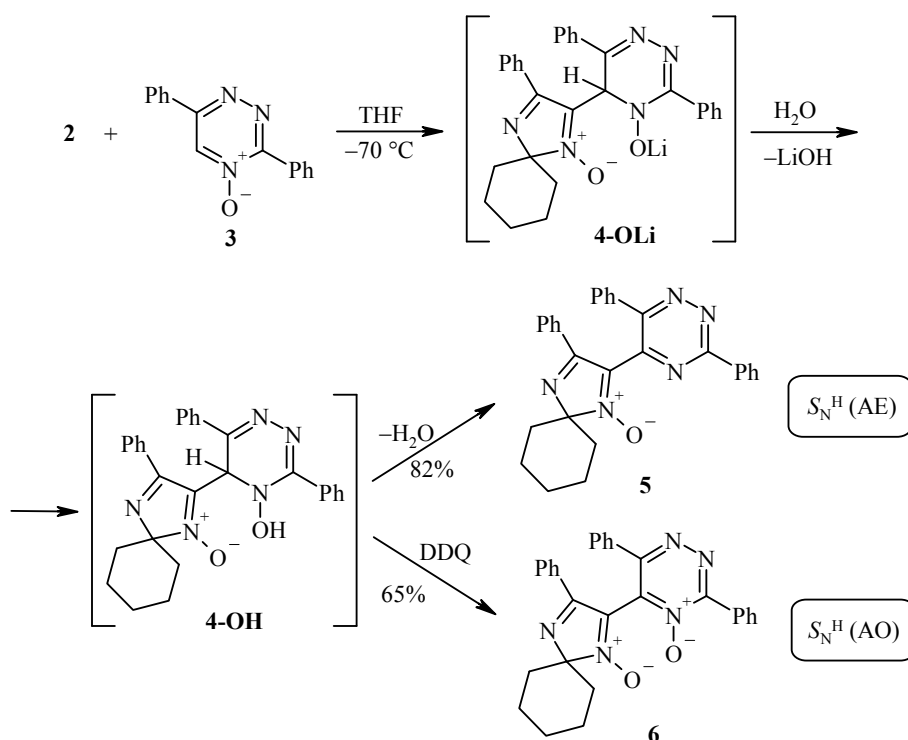
Альтернативным методом образования $C(sp^2)–C(sp^3, sp^2)$ связей является прямая С–Н функционализация (гет)аренов [3]. Разновидностью этого метода является нуклеофильное ароматическое замещение водорода (S_N^H реакции) [4, 5], которое можно рассматривать как атом-экономичный и экологически безопасный синтетический приём. Экономическое преимущество представленной стратегии заключается в минимизации числа вспомогательных стадий и дополнительных реагентов, в частности дорогостоящих благородных металлов, в качестве катализаторов. Экологическим преимуществом является то, что S_N^H реакции, как правило, проходят в более мягких условиях, побочными продуктами зачастую являются экологически безвредные вещества, чаще всего вода.

В настоящей статье мы предлагаем простой и удобный метод получения функционально замещённых азогетероциклов, основанный на S_N^H реакциях литийпроизводного альдонитрона с 1,2,4-триазинами. Интерес к синтезу соединений данного типа обусловлен тем, что в настоящее время известны перспективные материалы на основе нитронов [6–8] и триазинов [9–11].

Известно, что нитроны **1**, содержащие протон при α -углеродном атоме относительно *N*-оксидной группы, проявляют кислотные свойства и при взаимодействии с металлоорганическими основаниями (*s*-BuLi, ЛДА) образуют соответствующие литийпроизводные **2** [12]. Относительная устойчивость интермедиатов, представляющих собой дипольно-стабилизированные карбанионы [13], обусловлена образованием термодинамически выгодной внутримолекулярной координационной связи.



Обнаружено, что литийпроизводное циклического альдонитрона **2** вступает во взаимодействие с *N*-оксидом 3,6-дифенил-1,2,4-триазина (**3**). Выбор бициклического нитрона **2** как нуклеофильного синтона и 3,6-дизамещённых 1,2,4-триазинов в качестве электрофильных компонентов обусловлен синтетической доступностью этих реагентов. Данное взаимодействие, вероятнее всего, протекает через стадию образования неустойчивого σ^{H} -аддукта **4-OLi**, представляющего собой продукт присоединения литийпроизводного **2** к азин-*N*-оксиду **3** [14]. Интермедиат **4-OLi** под действием эквимольного количества воды переходит в форму **4-OH**. Стадия ароматизации интермедиата **4-OH** может быть проведена в двух вариантах: элиминационном ($S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AE})$) и окислительном ($S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AO})$). В результате отщепления молекулы воды от дигидросоединения **4-OH** образуется триазин **5** с выходом 82%. Использование 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (ДДХ, DDQ) в качестве окислителя приводит к *N*-оксиду триазина **6** с выходом 65%. Применение ДДХ обусловлено тем, что ранее данный реагент проявил свою эффективность в других $S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AO})$ процессах [15, 16].



Строение синтезированных гетероциклов **5** и **6** подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H регистрируются сигналы протонов спиросочлененного циклогексильного фрагмента в виде уширенных мультиплетов (1.17–2.01 м. д.) и фенильных заместителей (7.29–8.32 м. д.), в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются резонансные сигналы ядер атомов углерода [17]. В масс-спектрах отмечены

характеристичные пики m/z 460 и 476, соответствующие молекулярным ионам $[M+H]^+$ соединений **5** и **6**.

Для подтверждения расположения N -оксидного фрагмента в соединении **5** использован метод рентгеноструктурного анализа (рис. 1). В соответствии с данными РСА производное **5** кристаллизуется в пространственной группе $Pna2_1$ (орторомбическая кристаллическая система). Значительных отличий значений длин связей и валентных углов от стандартных [18] не наблюдается. Триазиновый и имидазольный циклы плоские, отклонение атомов от средних плоскостей в обоих случаях не более 0.008 Å. Двугранный угол между плоскостями, в которых лежат пятичленный и шестичленный азагетероциклы, составляет 64.58°.

В процессе исследования предложенного S_N^H способа обнаружено, что дипольно-стабилизированный карбанион **2** гладко реагирует не только с высокоэлектрофильным N -оксидом триазина **3**, но и с его менее реакционно-способными формами – неактивированными 1,2,4-триазинами **7a–d**. Это превращение также следует рассматривать как двустадийный S_N^H процесс, приводящий к ранее неизвестным триазинилсодержащим производным $2H$ -имидазола. На первой стадии, вероятнее всего, также происходит нуклеофильное присоединение литийпроизводного **2** к $HC=N$ связи азина **7a–d** с образованием σ^H -аддуктов (**8a–d**)-NLi. Данные интермедиаты обладают ограниченной устойчивостью и в присутствии воды необратимо превращаются в дигидросоединения (**8a–d**)-NH, которые способны существовать в двух таутомерных формах **A**-(**8a–d**)-NH и **B**-(**8a–d**)-NH. На второй стадии происходит отщепление молекулы воды с образованием гетероциклических производных **9a–d** без N -оксидной функции в структуре. Выход продуктов реакции **9a–d** составляет 75–85%. Стоит отметить, что отщепление молекулы воды от имидазольного фрагмента позволяет классифицировать данный S_N^H процесс как викариозное нуклеофильное замещение водорода [19, 20].

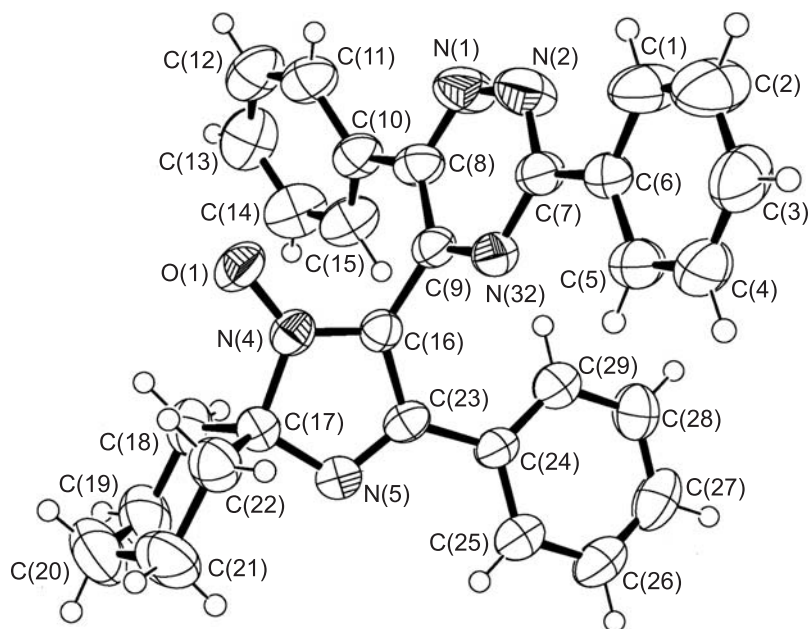
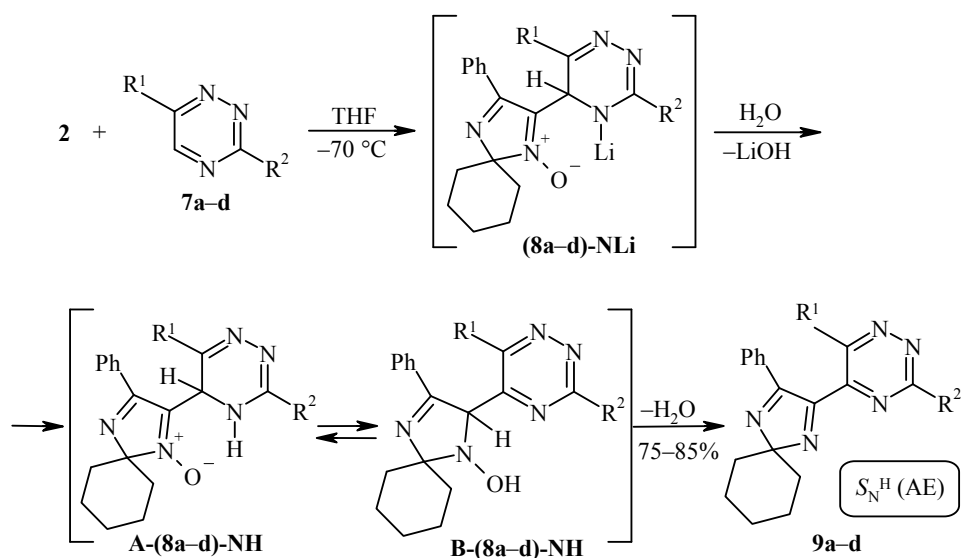


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью



a R¹ = R² = Ph; **b** R¹ = Ph, R² = 2-Py; **c** R¹ = 4-MeOC₆H₄, R² = 2-Py; **d** R¹ = Ph, R² = 4-MeOC₆H₄

В спектрах ЯМР ¹H синтезированных соединений **9a-d** наблюдаются резонансные сигналы алифатического (1.59–1.90 м. д.) и (гетеро)ароматического (6.86–8.85 м. д.) фрагментов, в спектрах ЯМР ¹³C присутствуют характерные сигналы ядер атомов углерода [17]. В масс-спектрах регистрируются пики молекулярных ионов.

Для подтверждения строения производных **9a-d** был использован метод рентгеноструктурного анализа. В соответствии с данными PCA производное **9c** (рис. 2) кристаллизуется в пространственной группе *P2₁/c* (моноклинная

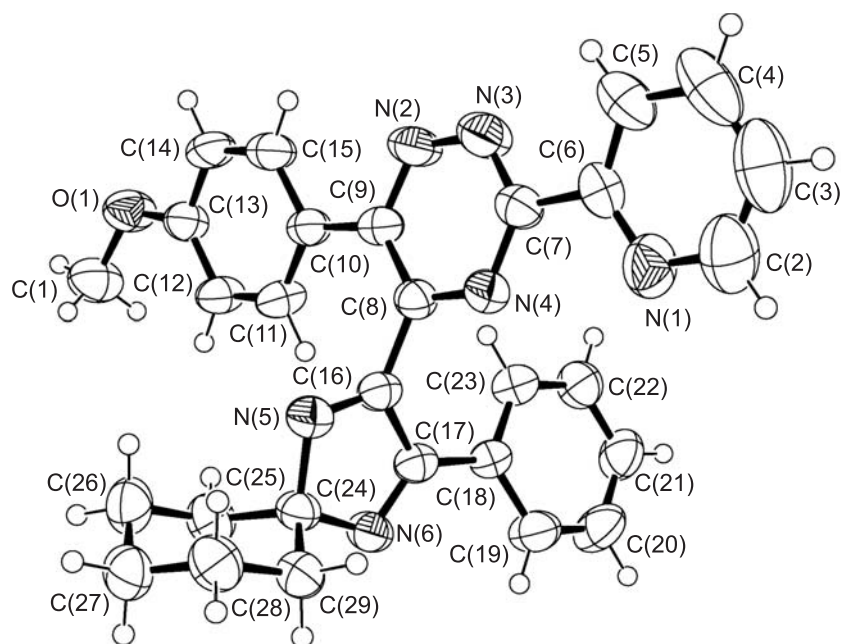


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **9c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

кристаллическая система). Значительных отличий значений длин связей и валентных углов от стандартных [18] не наблюдается. Триазиновый и имидазольный циклы плоские, отклонение атомов от средних плоскостей в обоих случаях не более 0.014 Å. Двугранный угол между плоскостями, в которых лежат пятичленный и шестичленный азаетероциклы, составляет 78.63°.

Таким образом, был предложен новый способ получения неизвестных ранее гетероциклов некатализируемым C–C сочетанием альдонитронов и 1,2,4-триазинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One B FTIR в тонком слое образца (DRA). Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ЯМР ^{13}C (100 МГц, АРТ-режим) записаны на спектрометре Bruker Avance II в ДМСО- d_6 - CCl_4 (1:1) (для ядер ^1H) или в ДМСО- d_6 (для ядер ^{13}C), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Bruker Daltonics micrOTOF-Q II, ионизация распылением в электрическом поле (ESI). Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin Elmer 2400-II CHNS/O. Температуры плавления определены на приборе Boetius. Значения R_f измерены на пластинах с закреплённым слоем Alugram Sil G/UV-254 (Macheray–Nagel). Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Merck (0.063–0.200 мм).

Растворители очищали и осушали по стандартным методикам. В работе использован *s*-BuLi (1.3 М в смеси циклогексан–гексан, 92:8) и ДДХ фирмы Alfa Aesar.

2-Фенил-1,4-диазаспиро[4,5]декан-1,3-диен-4-оксид (1) [21], **3,6-дифенил-1,2,4-триазин-4-оксид (3)** [22], **3,6-дифенил-1,2,4-триазин (7a)** [23], **3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (7b)**, **6-(4-метоксифенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин (7d)** [24], **3-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,2,4-триазин (7c)** [25] синтезированы по литературным методикам.

Литиевые производные 4-OLi и (8a–d)-NLi (общая методика). При интенсивном перемешивании к раствору 0.228 г (1.0 ммоль) 2-фенил-1,4-диазаспиро[4,5]декан-1,3-диен-4-оксида (**1**) в 6 мл ТГФ при -70°C в атмосфере аргона добавляют 0.920 мл (1.2 ммоль) 1.3 М раствора *s*-BuLi. Реакционную смесь перемешивают 10 мин при -70°C . К образовавшемуся раствору литийпроизводного **2** добавляют раствор 1.2 ммоль соответствующего триазина **3** или **7a–d** в минимальном количестве ТГФ. Реакционную смесь, представляющую собой раствор соответственно интермедиатов **4-OLi** или **(8a–d)-NLi**, нагревают до комнатной температуры и перемешивают дополнительно 2 ч.

Триазины 5 и 9a–d (общая методика). К полученному ранее раствору литиевого производного **4-OLi** или **(8a–d)-NLi**, охлаждённому до 0°C , добавляют 0.02 мл (1.0 ммоль) воды, затем перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, после этого концентрируют в вакууме. Соединения **5** и **9a–d** выделяют колоночной хроматографией.

2-(3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-3-фенил-1,4-диазаспиро[4,5]декан-1,3-диен-1-оксид (5). Выход 0.376 г (82%). Жёлтый порошок. Т. пл. $166\text{--}168^\circ\text{C}$. R_f 0.2 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 652, 690, 737, 1002, 1025, 1342, 1385, 1415, 1446, 1506, 1557, 1606 (C=N), 2853, 2929, 2940, 3060. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.38–1.45 (3H, м) и 1.72–1.88 (7H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 7.29–7.40 (4H, м, H Ph); 7.44–7.51 (4H, м, H Ph); 7.52–7.58 (3H, м, H Ph); 7.61–7.66 (2H, м, H Ph); 8.28–8.32 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.4 (CH_2); 24.0 (CH_2); 34.0 (CH_2); 103.7; 127.0 (CH); 127.5 (CH); 127.7 (CH); 128.3 (CH); 128.5 (CH); 128.8 (CH); 129.9 (CH); 130.7 (CH); 131.2; 131.7 (CH); 132.8; 133.6; 133.9; 144.9; 156.0; 160.6; 163.6. Найдено, m/z : 460.2086 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, m/z : 460.2132. Найдено, %: C 75.64; H 5.67; N 15.09. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 75.80; H 5.48; N 15.24.

2-(3,6-Дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-3-фенил-1,4-диазаспиро[4,5]декан-1,3-диен (9a). Выход 0.377 г (85%). Жёлтый порошок. Т. пл. $173\text{--}175^\circ\text{C}$. R_f 0.2 (гексан–

EtOAc, 9:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 558, 649, 677, 950, 985, 1320, 1371, 1445, 1486, 1499, 1607 (C=N), 2846, 2923, 3058. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59–1.85 (10H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 7.21–7.32 (6H, м, H Ph); 7.38–7.43 (4H, м, H Ph); 7.52–7.57 (3H, м, H Ph); 8.39–8.43 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.2 (CH_2); 24.6 (CH_2); 32.9 (CH_2); 106.0; 127.6 (2CH); 127.9 (CH); 128.1 (CH); 128.7 (CH); 128.8 (CH); 129.4; 129.9; 130.8; 131.6 (CH); 133.3; 133.6; 150.5; 155.7; 160.1; 160.4; 161.9. Найдено, m/z : 444.2147 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_5$. Вычислено, m/z : 444.2183. Найдено, %: C 78.67; H 5.68; N 15.96. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 78.53; H 5.68; N 15.79.

3-Фенил-2-[6-фенил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-ил]-1,4-дiazаспиро[4,5]декан-1,3-диен (9b). Выход 0.377 г (80%). Жёлтый порошок. Т. пл. 153–156 °C. R_f 0.2 (гексан–EtOAc, 3:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 565, 676, 696, 762, 949, 985, 1074, 1386, 1487, 1624 (C=N), 2851, 2926, 3057. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.63–1.85 (10H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 7.23–7.43 (10H, м, H Ph); 7.58–7.61 (1H, м, H Py); 7.99–8.02 (1H, м, H Py); 8.45–8.48 (1H, м, H Py); 8.82–8.83 (1H, м, H Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.4 (CH_2); 24.8 (CH_2); 33.0 (CH_2); 106.3; 124.0 (CH); 125.9 (CH); 127.7 (CH); 128.2 (CH); 128.5 (CH); 129.1 (CH); 129.9 (CH); 130.3 (CH); 130.6; 133.2; 137.3 (CH); 150.1 (CH); 151.2; 151.8; 156.4; 160.5 (2C); 161.9. Найдено, m/z : 445.2180 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_6$. Вычислено, m/z : 445.2135. Найдено, %: C 75.25; H 5.53; N 18.68. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6$. Вычислено, %: C 75.65; H 5.44; N 18.90.

2-[6-(4-Метоксифенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-ил]-3-фенил-1,4-diazаспиро[4,5]декан-1,3-диен (9c). Выход 0.370 г (78%). Жёлтый порошок. Т. пл. 159–162 °C. R_f 0.15 (гексан–EtOAc, 2:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 693, 784, 948, 985, 1076, 1252, 1365, 1415, 1462, 1605 (C=N), 2853, 2927, 3055. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.72–1.78 (6H, м) и 1.84–1.90 (4H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 3.83 (3H, с, OCH_3); 6.86 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar); 7.23–7.29 (4H, м, H Ph); 7.34 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar); 7.40–7.43 (1H, м, H Ph); 7.60–7.64 (1H, м, H Py); 8.01–8.04 (1H, м, H Py); 8.46–8.50 (1H, м, H Py); 8.84–8.87 (1H, м, H Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.3 (CH_2); 24.7 (CH_2); 32.9 (CH_2); 55.1 (CH_3); 106.1; 113.8 (CH); 123.6 (CH); 125.2; 125.4 (CH); 127.4 (CH); 128.1 (CH); 130.0 (CH); 130.5 (CH); 130.6; 136.9 (CH); 149.8 (CH); 150.6; 151.8; 155.6; 159.9; 160.5; 160.7; 161.7. Найдено, m/z : 475.2261 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, m/z : 475.2241. Найдено, %: C 73.51; H 5.65; N 17.55. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: C 73.40; H 5.52; N 17.71.

2-[3-(4-Метоксифенил)-6-фенил-1,2,4-триазин-5-ил]-3-фенил-1,4-diazаспиро[4,5]декан-1,3-диен (9d). Выход 0.355 г (75%). Жёлтый порошок. Т. пл. 181–185 °C. R_f 0.15 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 695, 731, 845, 984, 1028, 1172, 1253, 1277, 1395, 1461, 1489, 1605 (C=N), 2851, 2914, 2925, 2937, 3001, 3056. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.63–1.88 (10H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 3.91 (3H, с, OCH_3); 7.06 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar); 7.28–7.43 (10H, м, H Ph); 8.38 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.1 (CH_2); 24.6 (CH_2); 32.9 (CH_2); 55.1 (CH_3); 105.9; 114.3 (CH); 125.9; 127.5 (CH); 127.8 (CH); 128.1 (CH); 128.5 (CH); 128.7 (CH); 129.2 (CH); 129.4 (CH); 129.9; 133.4; 150.3; 154.9; 160.1 (2C); 161.9; 162.3. Найдено, m/z : 474.2292 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, m/z : 474.2288. Найдено, %: C 76.44; H 5.66; N 14.66. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 76.09; H 5.75; N 14.79.

2-(4-Оксида-3,6-дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-3-фенил-1,4-diazаспиро[4,5]декан-1,3-диен-1-оксид (6). К полученному ранее раствору 4-OLi, охлаждённому до 0 °C, добавляют раствор 0.273 г (1.2 ммоль) ДДХ в 5 мл ТГФ, смесь перемешивают 15 мин. Затем реакционную смесь фильтруют через слой Al_2O_3 , упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией. Выход 0.308 г (65%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. 172–175 °C. R_f 0.15 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 618, 672, 688, 994, 1021, 1261, 1338, 1416, 1483, 1563 (C=N), 2855, 2925, 3052. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.17–1.20 (1H, м), 1.37–1.41 (1H, м), 1.50–1.54 (1H, м), 1.78–1.88 (6H, м) и 1.97–2.01 (1H, м, $(\text{CH}_2)_5$); 7.33–7.39 (6H, м, H Ph); 7.43–7.48 (2H, м, H Ph); 7.55–7.63 (5H, м, H Ph); 8.24–8.28 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.6 (CH_2); 22.7 (CH_2); 24.2 (CH_2); 33.9 (CH_2); 34.8 (CH_2); 103.9; 126.5 (CH); 127.6 (CH); 127.8; 128.2 (CH); 128.4; 128.6 (CH); 129.0 (CH); 129.8 (CH); 130.8 (CH); 131.3; 131.6 (CH); 131.8 (CH); 132.7; 134.1; 156.5; 157.8; 163.1. Найдено, m/z : 476.2143 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 476.2081.

Найдено, %: С 73.32; Н 5.34; N 14.66. C₂₉H₂₅N₅O₂. Вычислено, %: С 73.25; Н 5.30; N 14.73.

Рентгеноструктурное исследование соединений 5 и 9с. Монокристаллы **5** и **9с** для РСА получены медленным упариванием соответствующих растворов в Et₂O. Кристаллы **соединения 5** орторомбические. Параметры кристаллической решётки: *a* 17.2482(11), *b* 9.5284(7), *c* 15.0868(9) Å; β 90.00°; *V* 2479.5(3); *F*(000) 968; μ 0.077; *d*_{выч} 1.231; *Z* 4; пространственная группа *Pna*2₁. Кристаллы **соединения 9с** моноклинные. Параметры кристаллической решётки: *a* 10.8579(7), *b* 10.5150(10), *c* 21.732(2) Å; β 102.199(7)°; *V* 2425.1(4); *F*(000) 1000; μ 0.082; *d*_{выч} 1.300; *Z* 4; пространственная группа *P*2₁/*c*. Экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре Xcalibur 3 (λMo-излучение, графитовый монохроматор, 295(2)К, ω-сканирование, шаг сканирования 1°). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS97 [26] и уточнена по программе SHELXL97 [27] МНК в анизотропном (изотропном для атомов Н) полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы по пикам электронной плотности и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полные данные рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 865991 (соединение **5**) и CCDC 865992 (соединение **9с**)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (гранты МК-1901.2011 и НШ-5505.2012.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00756-а), CRDF (REC 005) и программы развития УрФУ.

Коллектив авторов выражает благодарность П. А. Слепухину за проведение рентгеноструктурных исследований, О. С. Ельцову, И. С. Ковалеву, Т. С. Штукиной за проведение ЯМР экспериментов и регистрацию масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
2. J. J. Li, G. W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 2000.
3. *Modern Trends in Functionalization of C–H Bonds in Arenes and Heteroarenes*, in *Abstracts of Symposium International Congress on Organic Chemistry*, Kazan, Russia, 2011, p. 441.
4. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. C. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*, Academic Press, San Diego, 1994.
5. V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1621 (2004).
6. J. Suhadolnik, R. Ravichandran, US Pat. Appl. 4972009.
7. P. Moeckel, W. Weissflog, E. Roll, L. Bauch, G. Lehmann, J. Bauer, H. Kramer, W. Guenter, D. Bassler, Ger. (East) Pat. Appl. 282771.
8. C. W. Ellwood, A. Y. Tikhonov, WO Pat. Appl. 9803479.
9. P. L. Croot, K. A. Hunter, *Anal. Chim. Acta.*, **406**, 289 (2000).
10. P. B. Iveson, C. Rivière, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chem. Commun.*, 1512 (2001).
11. V. Maheshwari, D. Bhattacharyya, F. R. Fronczek, P. A. Marzilli, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.*, **45**, 7182 (2006).
12. M. A. Voinov, T. G. Shevelev, T. V. Rybalova, Yu. V. Gatilov, N. V. Pervukhina, A. B. Burdukov, I. A. Grigor'ev, *Organometallics*, **26**, 1607 (2007).
13. P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.*, **78**, 275 (1978).
14. D. N. Kozhevnikov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **82**, 261 (2003).

15. M. O. Senge, I. Bischoff, *Eur. J. Org. Chem.*, 1735 (2001).
16. O. N. Chupakhin, I. A. Utepova, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, Z. A. Starikova, *Eur. J. Org. Chem.*, 857 (2007).
17. L. D. Field, S. Sternhell, J. R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, John Wiley and Sons, Chichester, 2008.
18. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987).
19. M. Makosza, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2855 (2010).
20. M. Makosza, *Synthesis*, 2341 (2011).
21. И. А. Кириллюк, И. А. Григорьев, Л. Б. Володарский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2113 (1991).
22. Д. Н. Кожевников, В. Н. Кожевников, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, Е. О. Сидоров, Н. А. Клюев, *Журн. орган. химии*, **34**, 423 (1998).
23. V. N. Kozhevnikov, M. M. Ustinova, P. A. Slepukhin, A. Santoro, D. W. Bruce, D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4096 (2008).
24. V. N. Kozhevnikov, D. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1791 (2005).
25. T. V. Saraswathi, V. R. Srinivasan, *Tetrahedron*, **33**, 1043 (1977).
26. G. M. Sheldrick, *SHELXS97 Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, 1997.
27. G. M. Sheldrick, *SHELXL97 Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, 1997.

^a Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: i.a.utepova@ustu.ru

Поступило 9.02.2012

^b Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург 620041, Россия
e-mail: chupakhin@ios.uran.ru