

Е. В. Бабаев\*

## ПИРРОЛЫ ИЗ ОКСАЗОЛОВ

Обзор посвящён превращению оксазолов (в том числе катионоидного и мезо-ионного строения) в соединения пиррольного ряда.

**Ключевые слова:** илиды, мюнхноны, оксазолы, соли оксазолия, пирролы, рециклизации.

Проблема поиска новых методов синтеза гетероциклических систем никогда не потеряет своей актуальности, а разработка новых способов конструирования пиррольного ядра особенно значима: пиррольное ядро – основа жизни на Земле, это главная субъединица жизненно важных биомолекул гемоглобина и хлорофилла. Как и любой другой гетероцикл, кольцо пиррола можно собрать либо из ациклических предшественников (одного или нескольких синтонов), либо использовать в качестве его предшественника иной гетероцикл, т. е. получить пиррол путём рециклизации. Интересным и необычным способом получения пирролов может служить трансформация оксазольного цикла. Оксазолы как исходные реагенты широко используются в синтезе (например, пиридинов, имидазолов и других гетероциклов), однако многообразие способов превращения оксазолов в пирролы до сих пор не нашло должного отражения в обзорной литературе.

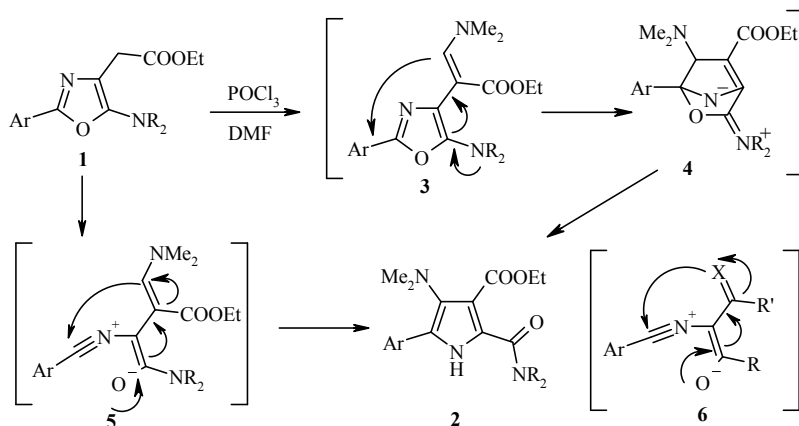
Побудительным мотивом для написания данного обзора послужило открытие автором и его группой целого семейства трансформаций оксазолов в пирролы в ряду конденсированных гетероциклов с мостиковым атомом азота. Это превращение, уже включённое в последнее издание классического учебника [1] и в недавнюю монографию по химии оксазолов [2], заслуживает сопоставления со всеми иными – как известными, так и экзотическими – примерами конверсии оксазолов в пирролы. Такое сравнение, с акцентом на структурный тип превращения и на сопоставление моноциклов с конденсированными системами, и является темой настоящего обзора, полезного как специалистам-синтетикам, так и широкому кругу преподавателей и учащихся высшей школы.

Ряд известных примеров синтеза пирролов из оксазолов (отражённых в книгах [2, 3] в виде подробных таблиц) в дублировании не нуждается и будет использован лишь в виде общих схем для полноты картины. С целью классификации целесообразно разделить оксазолы, из которых можно получить пирролы, на простые подсемейства – нейтральные оксазолы (мезо-ионные и "обычные") и соли оксазолия.

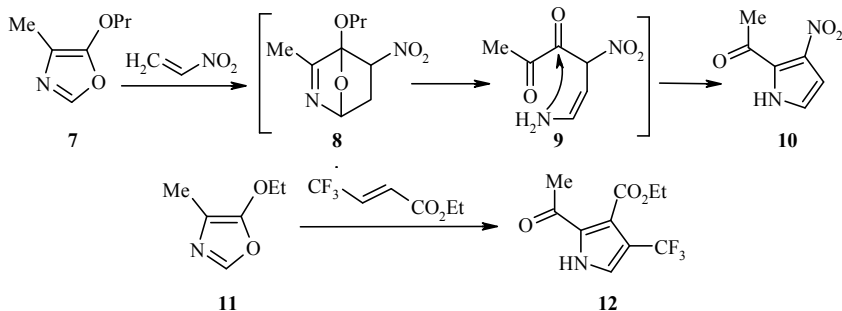
### Пирролы из "обычных" оксазолов нейтрального строения

При формулировании по Вильсмейеру оксазола **1** был выделен пиррол **2** [4]. Предложенный авторами бициклический интермедиат **4** кажется маловероятным. Намного более вероятно, что оксазольный цикл полупродукта **3** сначала термически раскрывается в ациклическую структуру **5**, а

затем циклизуется. В точности так, через диполярный ирид **6**, обычно и раскрываются оксазолы при перегруппировке Корнфорта [5].

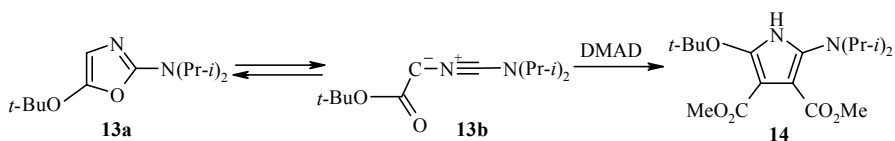


В реакциях с диенофилами оксазолы обычно ведут себя как циклические азилены, образуя циклоаддукты, легко превращающиеся в пиридины (реакция Кондратьевой [6]). В редчайших случаях, однако, раскрытие подобных циклоаддуктов может протекать аномально, приводя к пирролам. Так, оксазол **7** в реакции с нитроэтиленом вместо ожидаемого нитропиридина образует нитропиррол **10** [7], вероятно, за счёт расщепления в циклоаддукте **8** сразу двух связей (C=N и C–O) и последующей циклизации аминокетона **9**.



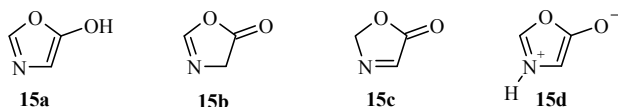
Совершенно аналогичным образом из оксазола **11** образуется пиррол **12** [8]. В этом случае, однако, выход пиррола невелик, а основным продуктом является ожидаемый пиридин.

Как показали кинетические исследования [9], оксазол **13a** находится в равновесии с открыто-цепным валентным изомером – нитрил-илидом **13b**. При действии диметил ацетилендикарбоксилата (ДМАД, DMAD) 1,3-диполь **13b** легко замыкает пиррольный цикл **14**.

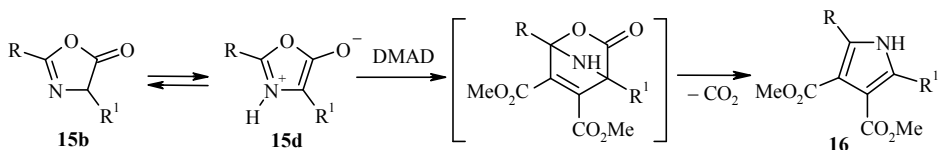


5-Гидроксиоксазолы **15a** обычно существуют в виде оксазол-5-онов, причём в одной из трёх таутомерных оксо-форм: в виде "обычных" 4*H*-оксазолонов **15b**, в виде 2*H*-таутомеров (псевдооксазолонов) **15c** и, наконец, в виде мезоионных 3*H*-таутомеров (оксазолий-5-олатов) **15d**. Все три подкласса –

**15b–d**, содержат структурный мотив CO<sub>2</sub> и могут разными путями потерять этот фрагмент, нередко образуя при этом пирролы.

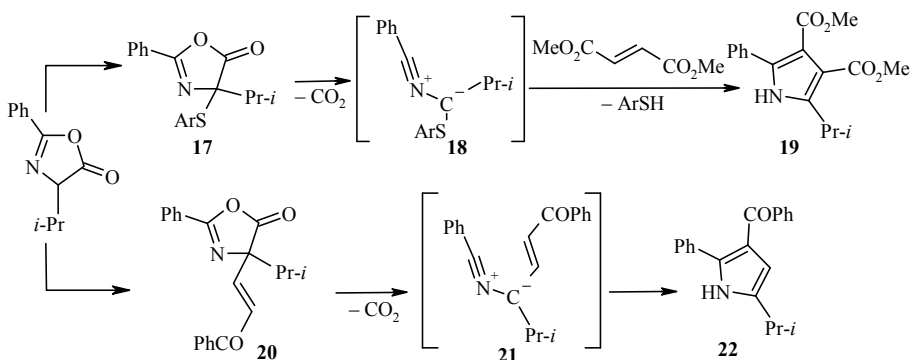


Наиболее привычный тип таутомеров, оксазол-5(4*H*)-оны **15b**, легко получаемые ацилированием α-аминокислот, быстро реагируют с ДМАД образуя пирролы **16**. Между тем исходной частицей в этом превращении, как было показано ещё в пионерских работах Хьюсгена [10], вероятнее всего служит отнюдь не сам 4*H*-оксазолон **15b**, а минорный мезоионный компонент таутомерной смеси **15d**, имеющий структуру 1,3-диполя.

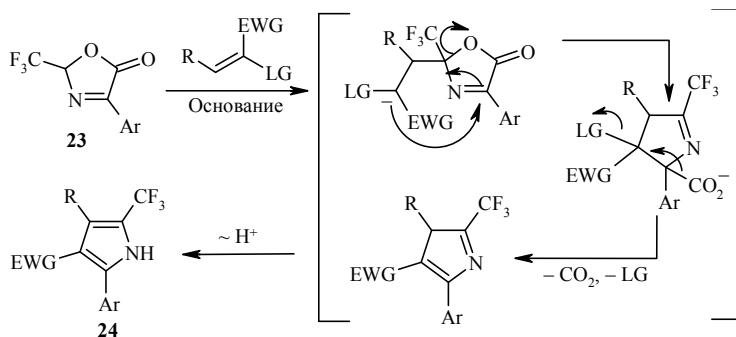


Реакции мезоионных оксазолов будут обсуждаться ниже, поэтому сделаем особый акцент именно на тех примерах, где "обычные" (ковалентные) таутомеры оксазолонов **15b,c** превращали в пирролы без участия дипольных форм **15d**. Получать такие оксо-формы несложно, заменяя оба протона CH<sub>2</sub>-групп в оксазолонах на иные радикалы.

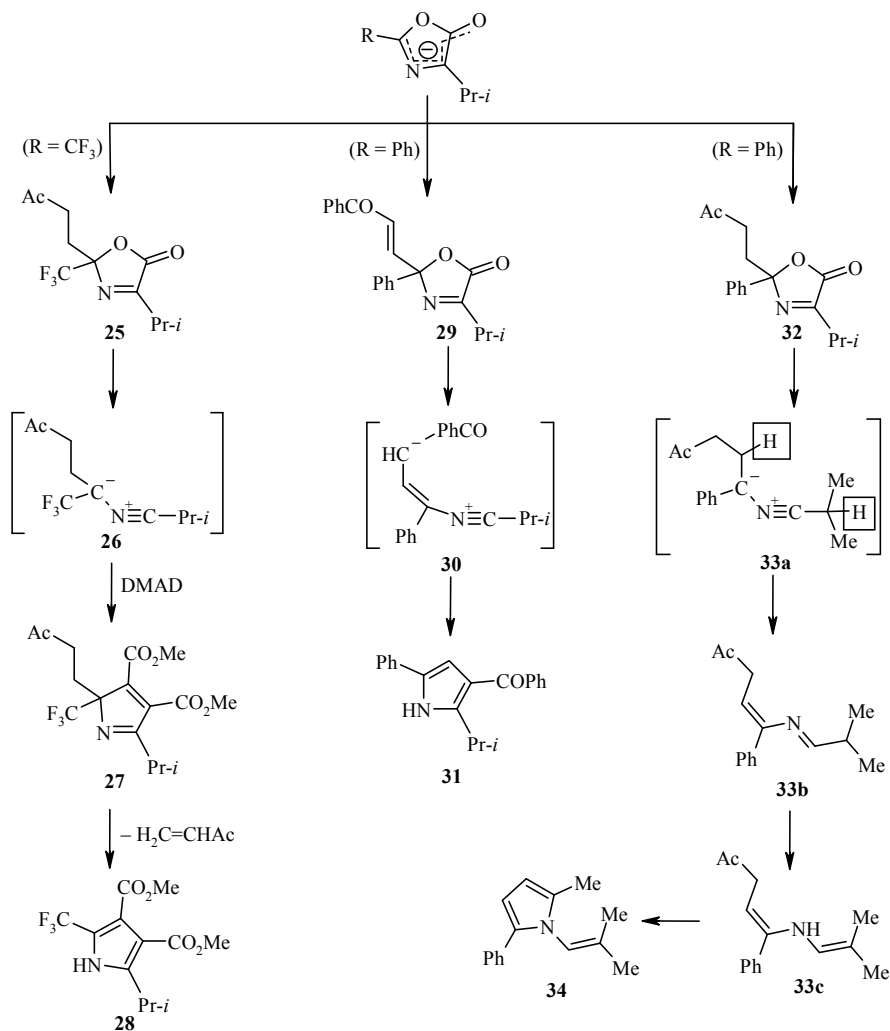
Как оказалось, если жёстко зафиксировать оксазол-5-он в 4*H*-форме, то элиминирование молекулы CO<sub>2</sub> приводит к дипольным нитрил-илидным интермедиатам, легко циклизующимся в пирролы при действии дипольрофилов. Так, 4*H*-оксазолон **17** через стадию образования 1,3-диполя **18** способен реагировать с алкеном, образуя пиррол **19** [11]. В другом примере тех же авторов аддукт **20** (полученный из оксазолона и бензоилацетилен), имеющий тот же тип 4*H*-формы оксазолина, что и соединение **17**, подвергался внутримолекулярной трансформации в пиррол **22** через стадию образования 1,5-диполя **21**, винилогичного илиду **18**.



В случае изомерных псевдооксазолонов **15c**, имеющих жёсткофиксированную 2*H*-форму, можно столь же эффективно получать разнообразные пирролы. Один из способов – реакция 5(2*H*)-оксазолонов, например соединения **23**, с алкенами, имеющими электроноакцепторную (EWG) и уходящую (LG) группы приводит к образованию пирролов **24**, согласно указанному ниже механизму, предложенному авторами [3, 12].

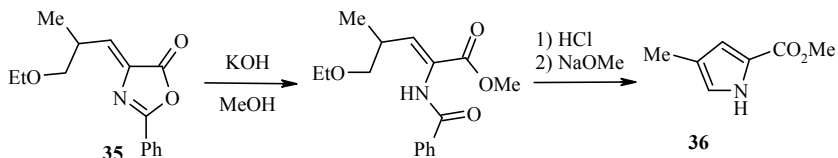


Серия интересных экспериментов уже цитированной работы [11] позволяет получить более чёткое представление о механизме трансформации 2*H*-форм оксазолонов в пирролы. 5(2*H*)-Оксазолон **25** под действием ДМАД образует пирроленин **27**, который ароматизируется в пиррол **28** путём элиминирования остатка метилвинилкетона. В этом случае авторы предположили, что в циклоприсоединении участвует промежуточно образующийся из оксазолона 1,3-диполь **26**. Внутримолекулярное превращение 2*H*-оксазолона **29** в пиррол **31** столь же легко объяснить первоначальным образованием 1,5-диполя **30** из оксазолона

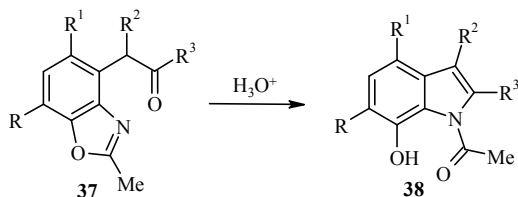


при потере CO<sub>2</sub>. Интересно, что 2*H*-оксазолон **32**, структурный аналог молекулы **25**, при термолитическом превращении подвергается превращению в пиррол **34** по совершенно иному структурному типу. Для объяснения этого факта авторы допустили возможность превращения 1,3-диполя **33a** в азидиен **33b** и енамин **33c** (вступающий в циклоконденсацию), причём ряд аналогов структур **33b,c** был выделен препаративно.

В литературе описаны ещё два примера превращения оксазолов в пирролы, не похожие по структурному типу на все предыдущие и связанные с гидролитическим расщеплением оксазольного цикла. В первом из них, гидролиз замещённого оксазолонна **35** в ациламинокислоту приводит к окислительной циклизации в пиррол **36**.



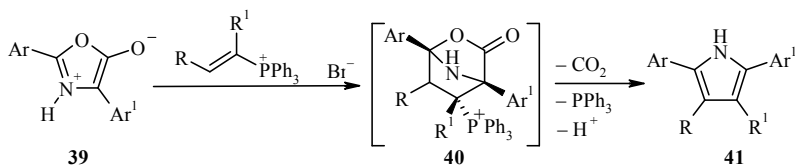
Во втором примере гидролиз оксазольного цикла в ряду бензоксазолов **37** приводит к замыканию пиррольного цикла индолов **38**.



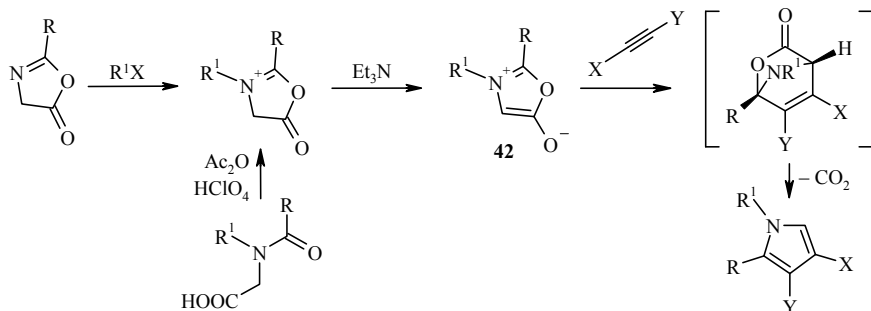
Как видно, примеры получения пирролов из "обычных" оксазолов (не имеющих мезоионной или катионоидной природы) встречаются нечасто. Исключением являются оксазол-5-оны, любой из трёх возможных таутомерных типов которых является перспективным предшественником пиррольных соединений.

### Пирролы из мезоионных оксазолов

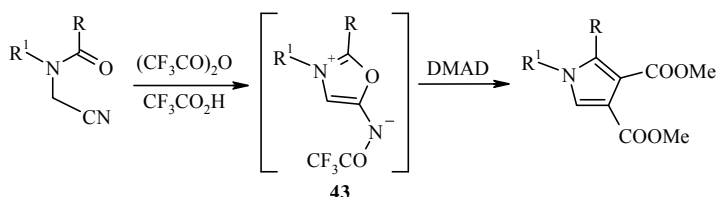
Реакция, в которой микропримесь таутомера **15d** предопределяет высокий выход пиррола **16** из оксазолонна **15b**, ярко иллюстрирует, насколько перспективными предшественниками пирролов являются мезоионные оксазолы. Других примеров конверсии "обычных" оксазолонов в пирролы с участием мезоионных таутомеров **15d** немного, наиболее значимым является синтез пирролов **41** из оксазолов **39** при действии солей винилтрифенилфосфония [13]. Интересна региоселективность этого процесса, свидетельствующая о предпочтительном образовании именно такого циклоаддукта **40**, в котором атомы фосфора и кислорода C=O группы максимально сближены в пространстве.



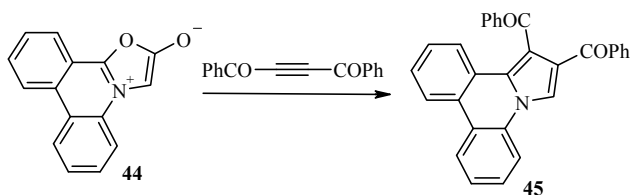
Фиксация диполярной формы **15d** путём введения алкильной группы к атому азота порождает класс хорошо известных мезоионных оксазолий-5-олатов или мюнхнонов **42**. Мюнхноны нестабильны и легко димеризуются, и генерировать их удобно *in situ* путём *N*-алкилирования оксазол-5-онов или циклизацией  $\alpha$ -аминокислот, имеющих *N*-ацилированную алкиламиногруппу. Мощный градиент заряда в мюнхнонах (на концах 1,3-диполя CNC) способствует лёгкому протеканию реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, а возможность элиминирования CO<sub>2</sub> из циклоаддукта порождает многообразие возможностей превращать мюнхноны в иные гетероциклы. Использование алкинов (и алкенов с уходящими группами) позволяет направленно получать из мезоионных оксазолов разнообразные пирролы.



Этот аспект химии оксазолов весьма широко представлен в классической серии книг [2, 3, 14] и предшествующих обзорах. Замена экзоциклического атома кислорода в мюнхнонах на атом азота (т. е. переход к оксазолий-5-имидатам **43**) по-прежнему позволяет успешно получать из мезоионных оксазолов соединения пиррольного ряда [15].

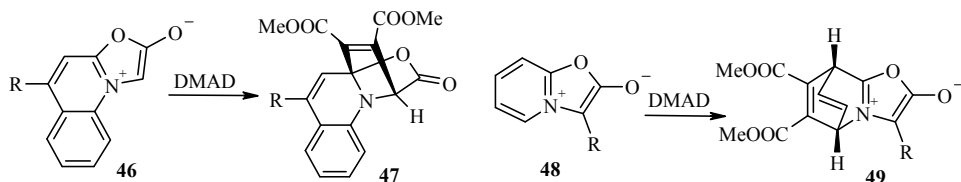


При переходе от моноциклических мюнхнонов и имидатов к конденсированным системам направление реакций с диполярофилами становится менее однозначным. Тетрациклический мюнхнон **44** ведёт себя подобно моноциклам и под действием акцепторного алкина способен трансформировать оксазольный цикл в пиррольный [16] с образованием соединения **45**.

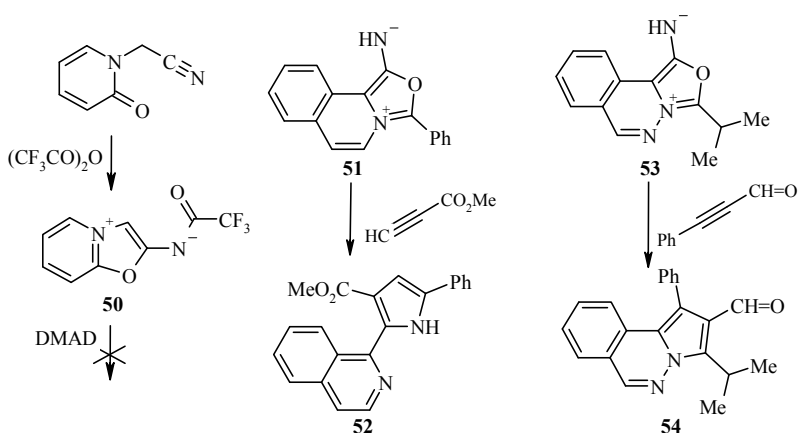


Между тем, для трициклического мюнхнона **46** реакцию с алкином можно остановить на стадии циклоаддукта **47** [17], а бициклические мюнхноны **48**, напротив, полностью утрачивают способность к циклоприсоединению по пятичленному фрагменту. Для реакции мюнхнонов **48** с ДМАД в случае R = H протекает быстрая димеризация, для R = Ac признаков реакции не

наблюдается, и лишь в случае  $R = Ar$  образуется циклоаддукт **49** с участием шестичленного цикла [18, 19].

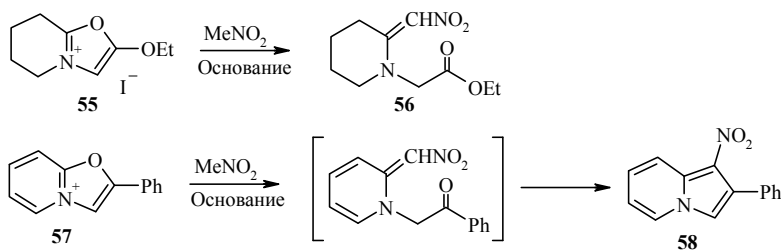


Бициклические оксазолий-2-имидаты **50** в реакции с ДМАД пассивны, крайне медленно давая следовые количества смолообразных продуктов [19, 20]. При ином типе сочленения мюнхон-имина и азина, например, в случае трициклов **51** [21] или **53** [22], оксазольный фрагмент удаётся трансформировать в пиррольный. Механизмы процессов и тип продуктов, однако, резко различаются, и структура пирролов **52** и **54** определяется природой аннелированного цикла.

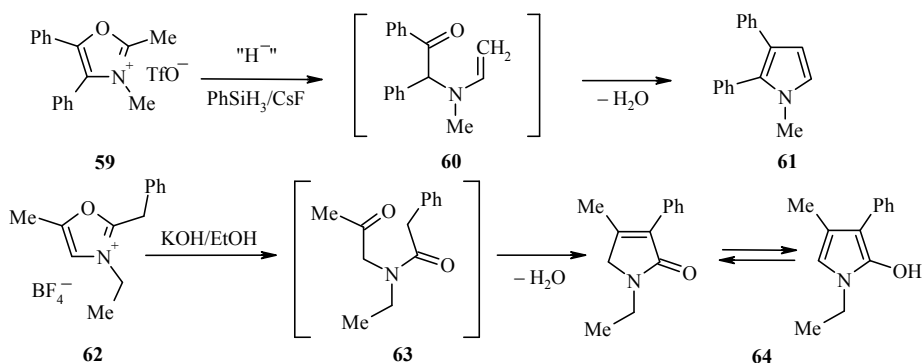


### Пирролы из солей оксазолия

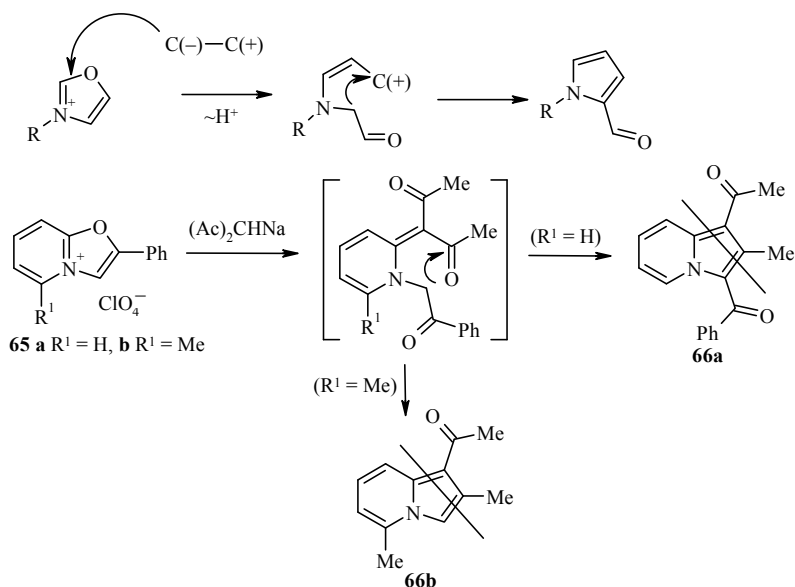
Весьма разнообразны примеры образования пирролов из солей оксазолия. Электрофильный катион оксазолия активно реагирует с множеством нуклеофилов, включая анионы СН-кислот, с раскрытием цикла, а образующиеся интермедиаты могут на следующем этапе замкнуть новый пиррольный цикл. На схеме ниже представлены два иллюстративных примера – раскрытие катиона оксазолия **55** под действием аниона нитрометана [23] с образованием нитроенамина **56**, циклизация которого в пиррол несколько затруднена. Во втором примере бициклический катион оксазолия **57** под действием того же аниона не только раскрывает, но и трансформирует оксазольный цикл в пиррольный, давая индолизин **58** [24].



Процесс превращения производного **57** в **58**, с одной стороны, несколько напоминает превращение солей пириллия (или пиридиния) в нитробензолы (см. наш ранний обзор [25]), а с другой – реакцию Юрьева (замену атома кислорода в оксазолах или фуранах на иной гетероатом). Между тем одноуглеродный нуклеофильный фрагмент, превращающий оксазол в пиррол, не обязательно должен входить в состав внешнего реагента. Это иллюстрируют два разных по механизму, но однотипных по структурному типу превращения, где одноуглеродное звено с потенциальной С-нуклеофильностью – алкильная группа ( $\alpha$ -метильная в соли **59** или  $\alpha$ -бензильная в **62**) – напрямую присоединена к положению 2 оксазолиевых катионов. При гидридном (для соли **59** [26]) или щелочном (для соли **62** [27]) раскрытии катионов С-нуклеофильный характер этих групп сохраняется в раскрытых формах **60**, **63** (либо их таутомерах) и приводит к циклоконденсациям с образованием пирролов **61** и **64**. Обе рециклизации по структурному типу весьма напоминают перегруппировку Димрота, а по включению *экзо*-углеродного радикала в новый цикл – её разновидности (синтез фенолов из солей 2-алкилпириллия или анилинов из солей 2-пиколиния по Косту–Сагитуллину–Громову).



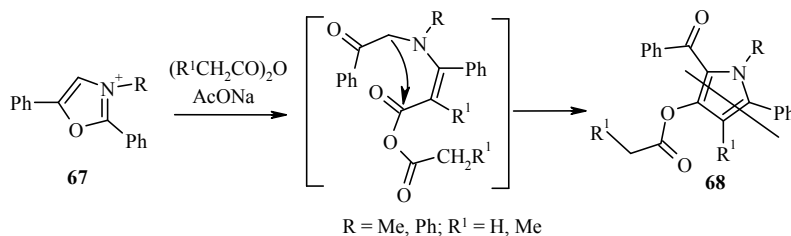
Если в молекуле СН-кислоты, способной вызвать раскрытие соли оксазолия, соседствуют С-нуклеофильный и С-электрофильный центры, замыкание нового пиррольного кольца может протекать по иному типу.



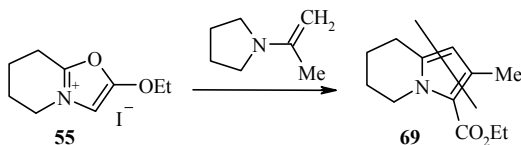


Так, при реакции бициклических солей оксазолия **65a,b** с анионом ацетилацетона [28, 29] в состав нового пиррольного цикла **66** входят два углеродных атома (обозначены на схеме выше сплошной линией) реагента. В случае соли **65b** побочно протекает дезацилирование пиррольного ядра индолизина **66b**.

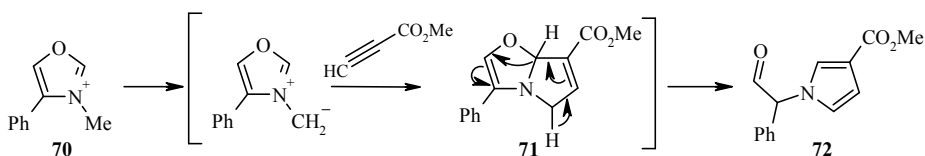
Интересно, что для моноциклических солей оксазолия подобная трансформация под действием  $\beta$ -дикетонов неизвестна (возможно, её просто никто не пробовал провести), хотя имеется её прямой аналог. В этом случае в качестве С-нуклеофила для солей **67** выступает весьма необычный субстрат – анион уксусного (или пропионового) ангидрида, являющийся бифункциональным реагентом C(+)-C(-) типа и встраивающий в новое пиррольное кольцо **68** два углеродных звена [30].



Совершенно аналогичный описанным выше тип трансформации наблюдался и в реакции соли оксазолия **55** с енамином ацетона [23], приготовленным *in situ*. Как и в предыдущих случаях, в конечной структуре пиррола **69** появляются два углеродных атома реагента, нуклеофильный и электрофильный.

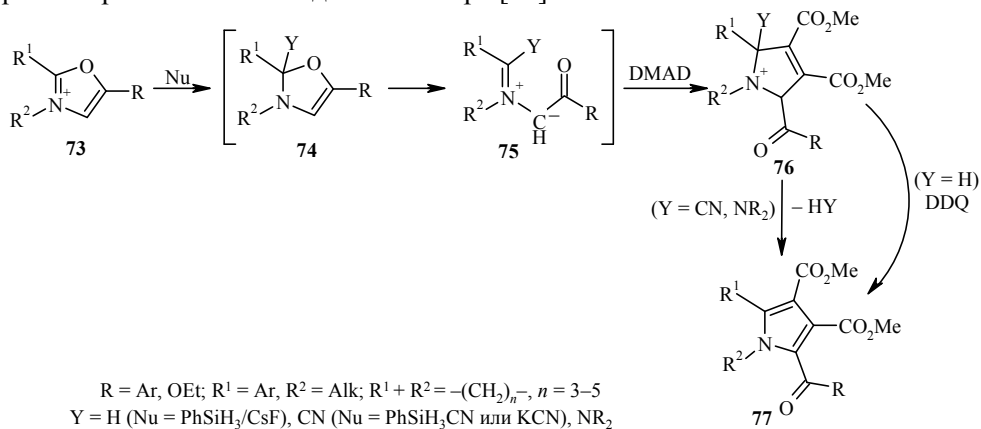


Во всех рассмотренных выше случаях *N*-заместитель в солях оксазолия никак не участвовал в формировании нового пиррольного цикла, переходя без изменений в радикал у атома азота конечного пиррола. Между тем хорошо известно, что *N*-CH<sub>3</sub> (или *N*-CH<sub>2</sub>R) группа в солях любых гетероциклов потенциально обладает как СН-кислотностью, так и С-нуклеофильностью из-за возможности образования из соли *N*-илида. Гетероциклические *N*-илиды – превосходные 1,3-диполи, а в реакциях с диполярофилами – удобные предшественники пирролов. Это подтверждается на примере оксазолиевого *N*-илида, полученного из соли **70**, к которому можно надстроить пиррольный цикл. В образующемся циклоаддукте **71** оксазолиновый цикл легко раскрывается, и итоговое превращение [31] отвечает конверсии оксазола **70** в пиррол **72**.

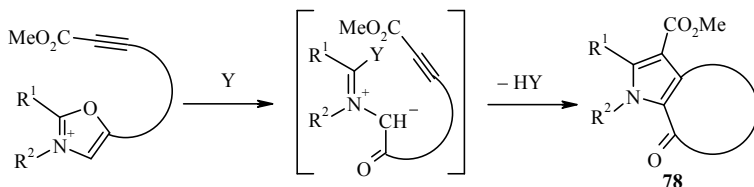


Примеры синтеза пирролов путём генерации илидов из оксазолов и их солей не исчерпываются описанными выше. Ранее мы уже упоминали, что различные типы илидов часто образуются при термоллизе нейтральных

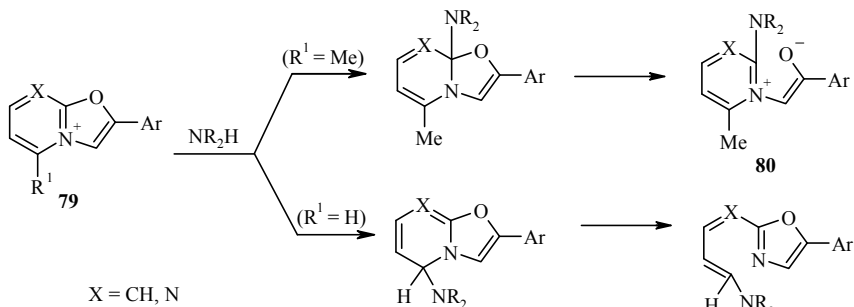
оксазолов. Ещё более тесно связаны с илидами соли оксазолия и их аддукты – 2*H*-оксазолины. Как было показано двумя группами исследователей (см. [26, 32] и [23, 33]), соли оксазолия **73** со свободным положением 4 образуют с некоторыми нуклеофилами (Y = H, CN, NR<sub>2</sub>) нестабильные оксазолиновые аддукты **74**, легко раскрывающие цикл с образованием азометин-илидов **75**. Образующиеся илиды легко реагируют с диполярофилами, давая пирролиновые циклоаддукты **76**, которые самопроизвольно (или путём принудительного окисления) ароматизируются в пирролы **77**. Тесные параллели между химией таких азометин-илидов **75** (с уходящей группой Y) и солями оксазолия, включая интересный аспект их синтетической эквивалентности, подробно рассмотрены в нашем недавнем обзоре [34].



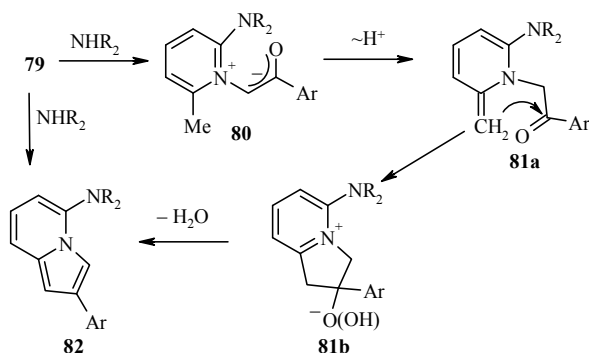
Методология прямой конверсии солей оксазолия в пирролы через илиды была эффектно использована в варианте внутримолекулярного циклоприсоединения для синтеза конденсированных пирролов **78** и некоторых природных соединений индольного ряда [35–37].



Конденсированные соли оксазолия **79**, в которых по связи C=N аннелирован пиридиновый (или иной азиновый) цикл, способны аналогичным образом превращаться в бетаин-илиды **80** под действием вторичных аминов. В этом случае, однако, оксазолазиниевые соли **79** проявляют амбидентные свойства и способны к раскрытию как оксазолиевого, так и азиниевого цикла (см. обзор [38]).



Лишь в тех случаях, когда в азиновом фрагменте солей **79** по соседству с атомом азота находится метильная (алкильная) группа  $R^1$  (стерически препятствующая атаке в шестичленный цикл), происходит региоселективное раскрытие оксазольного цикла в азиниевый *N*-илид **80**. Образующиеся илиды не имеют иных каналов трансформации, кроме таутомерии в енамины **81a** за счёт высокой СН-кислотности  $\alpha$ -метильных групп в солях пири(ми)диния. Енамины **81a**, в свою очередь, считаются классическими интермедиатами синтеза индолизинов по Чичибабину и быстро циклизуются в пирролиновые гидраты **81b**, ароматизирующиеся в 5-замещённые индолизины **82**.



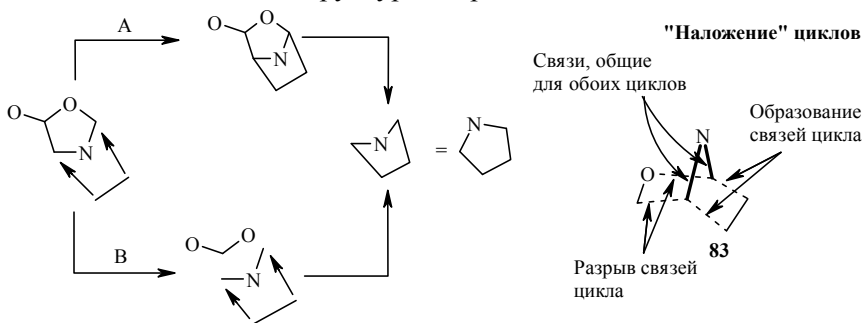
В итоге реализуется совершенно новый тип конверсии оксазольного ядра в пиррольное с образованием 5-аминоиндолизинов, труднодоступных любыми иными путями. Аналогичным образом можно получать пирролопиримидины.

Такое превращение успешно протекает под действием вторичных аминов [38–43] или алкоголятов [42, 44] и ускоряется при микроволновом облучении [43]. Вариативность функций в пиридиновом фрагменте весьма широка и включает наличие акцепторных заместителей ( $A = CN, CONH_2, CO_2Et, NO_2$ ), алкильных групп и/или алициклов с числом добавочных метиленовых звеньев  $n$  от 1 до 4 [42–48]. Препаративные аспекты этой реакции приведены в обзоре [38], а в данном контексте важно отметить уникальность структурного типа этой конверсии оксазолов в пирролы, не имеющего аналогов в химии моноциклических оксазольных солей. Действительно, как было рассмотрено выше, получить илиды (например **75**) из моноциклических солей оксазолия нетрудно, однако в аналогичных илидах **80** из солей оксазолазиния имеется совершенно новый структурный мотив –  $\alpha$ -метильная группа азиниевого илида, выступающая в качестве *S*-нуклеофила при замыкании пиррольного цикла.

### Классификация превращений оксазолов в пирролы

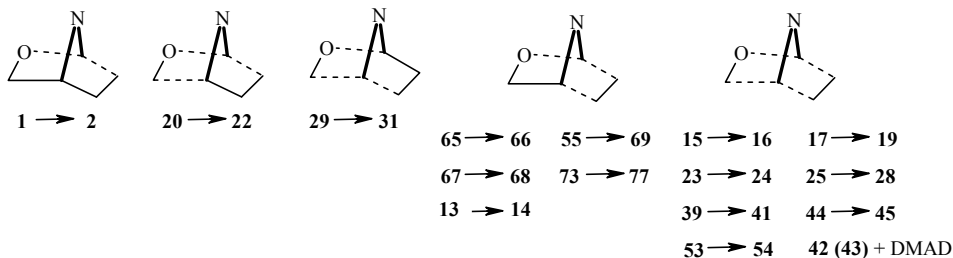
Для целей классификации рециклизаций одного гетероцикла в другой выработан удобный структурный язык рециклизационных графов (РГ) [49–51]. Кратко напомним, что для построения РГ цикл исходного гетероцикла накладывается на цикл конечной структуры, причём лишние (не входящие в циклы) атомы и связи (а также все кратные связи циклов) удаляются. В полученном РГ (обычно имеющем только два цикла) рвущиеся и образующиеся связи помечаются пунктирными линиями (рёбрами), а связи, переходящие из одного цикла в другой, метятся жирными линиями. РГ не несёт информации о последовательности разрыва и формирования связей

(т. е. о механизме процесса), однако позволяет сравнивать между собой рециклизации по степени структурного родства.

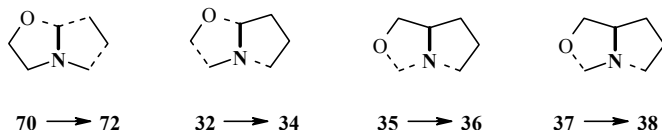


Простой анализ показывает, что процессы элиминирования  $\text{CO}_2$  из таутомерных оксазолонов (в том числе мезоионных) при действии ацетиленовых диполярфилов описываются однотипным РГ **83**, вне зависимости от того, протекает ли процесс через циклоаддукт (путь А) или через генерацию ильида (путь В). Жирная перемычка графа **83** чётко показывает, что именно трёхатомный фрагмент  $\text{C}(2)\text{-N-C}(4)$  оксазола переходит в трёхатомный фрагмент  $\text{C}(2)\text{-N-C}(5)$  нового пиррольного цикла в обоих процессах А и В типа.

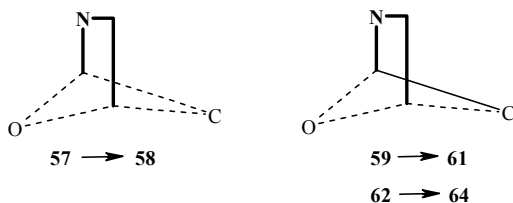
В ряде рассмотренных примеров этот структурный тип (переход фрагмента  $\text{CNC}$  из оксазола в пиррол) сохраняется, однако РГ имеют иное число пунктирных линий, так как некоторые дополнительные связи изначально присутствуют и/или не разрываются в ходе реакции. На следующей схеме приведены соответствующие РГ и пары "пиррол–оксазол" (с номерами соединений) для обсуждавшихся выше реакций, имеющие ярко выраженный тип структурного родства.



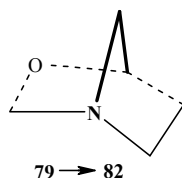
Вторая группа рециклизаций более разрознена и включает в себя процессы, в которых *двухатомный*  $\text{CN}$ -фрагмент оксазола (отмечен жирной линией в РГ) перемещается в пиррольный цикл. Графы чётко показывают, что в разных процессах этот  $\text{CN}$ -фрагмент может быть разным: в исходном оксазоле это либо  $\text{C}(2)\text{-N}$ , либо  $\text{C}(4)\text{-N}$  фрагменты.



Третья группа рециклизаций – перенос *четырёхатомного*  $\text{CNCC}$ -фрагмента оксазола в пиррольный цикл. Одноуглеродным центром, дополняющим этот фрагмент до пиррола, служит, например, нитрометан или  $\text{C}$ -нуклеофильная алкильная группа, уже присоединённая к оксазолу. Эти трансформации, как уже упоминалось, наиболее близки по структурному типу реакции Юрьева и перегруппировке Димрота.



Три описанных выше класса практически исчерпывают всё структурное многообразие известных на сегодня трансформаций оксазолов в пирролы. Последний структурный подкласс – обнаруженная нами трансформация солей оксазолоазиния в конденсированные пирролы – имеет следующий рециклизационный граф:



Очевидно, в этом случае в цикл пиррола переносится трёхатомный фрагмент оксазола NCC, что отличает данный структурный подкласс от обширной группы, где оксазол подаёт в пиррольный цикл несколько иной фрагмент – CNC.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5th ed., Wiley, 2010, 689 p.
2. *Oxazoles: Synthesis, Reactions, and Spectroscopy (Chemistry of Heterocyclic Compounds)*, D. C. Palmer (Ed.), Wiley, New York, 2003, vol. 60, part A.
3. *Oxazoles: Synthesis, Reactions, and Spectroscopy (Chemistry of Heterocyclic Compounds)*, D. C. Palmer (Ed.), Wiley, New York, 2004, vol. 60, part B.
4. Н. Kubota, Т. Moriya, К. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 570 (1990).
5. Дж. Корнфорт, в кн. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфильда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1961, т. 5, с. 242.
6. G. Ya. Kondrat'eva, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed. (Engl. Transl.)*, **8**, 457 (1959).
7. С. В. Степанова, С. Д. Львова, Б. С. Елянов, В. Л. Гунар, *Хим.-фарм. журн.*, **11**, № 6, 92 (1977).
8. G. Sandford, I. Wilson, C. M. Timperley, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1425 (2004).
9. К. Fukushima, Y. Q. Lu, Т. Ibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3289 (1996).
10. Н. Bayer, Н. Gotthardt, R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **103**, 2356 (1970).
11. W. Steglich, P. Gruber, Y.-U. Heining, F. Kneidl, *Chem. Ber.*, **104**, 3816 (1971).
12. W. Tian, Y. Luo, Y. Chen, A. Yu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 101 (1993).
13. F. Clerici, M. L. Gelmi, P. Trimarco, *Tetrahedron*, **54**, 5763 (1998).
14. *Oxazoles (Chemistry of Heterocyclic Compounds)*, I. J. Turchi (Ed.), Wiley, New York, 1986, vol. 45.
15. D. Clerin, B. Meyer, J. Fleury, H. Fritz, *Tetrahedron*, **32**, 1055 (1976).
16. K. Potts, S. Chen, J. Szmuszkovicz, *J. Org. Chem.*, **42**, 2525 (1977).
17. E. Tighineanu, D. Raileanu, *Rev. Roum. Chim.*, **37**, N 11–12, 1307 (1992).
18. Z.-G. M. Kazhkenov, A. A. Bush, E. V. Babaev, *Molecules*, **10**, 1109 (2005).
19. А. А. Буш, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 2006.
20. V. B. Rybakov, A. A. Bush, S. I. Troyanov, E. V. Babaev, E. Kemnitz, *Acta Cryst., Sect. E*, **63**, o3620 (2007).
21. W. E. McEwen, I. C. W. Huang, C. P. C. Marin, F. McCarty, E. M. Segnini, C. M. Zepp III, J. L. Lubinkowski, *J. Org. Chem.*, **47**, 3098 (1982).

22. A. W. Bridge, M. B. Hursthouse, C. W. Lehmann, D. J. Lythgoe, C. G. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1839 (1993).
23. A. Hassner, B. Fischer, *J. Org. Chem.*, **57**, 3070 (1992).
24. Е. В. Бабаев, С. В. Боженко, Д. А. Майборода, *Изв. АН, Сер. хим.*, **11**, 2298 (1995).
25. Е. В. Бабаев, *ХГС*, 962 (1993). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **29**, 818 (1993).]
26. E. Vedejs, J. W. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3238 (1988).
27. А. С. Фисюк, М. А. Воронцова, *ХГС*, 979 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 857 (1997).]
28. Е. В. Бабаев, С. В. Боженко, *ХГС*, 141 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 125 (1997).]
29. Е. В. Бабаев, А. В. Ефимов, В. Б. Рыбаков, С. Г. Жуков, *ХГС*, 401 (2000). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **36**, 339 (2000).]
30. В.Ф. Липницкий, О. П. Швайка, *ХГС*, 1689 (1988). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 1398 (1988).]
31. A. Padwa, U. Chiacchio, M. K. Venkatramanan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1108 (1985).
32. E. Vedejs, J. W. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6433 (1986).
33. A. Hassner, B. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **31**, N 49, 7213 (1990).
34. Е. В. Бабаев, *Обзорн. журн. по хим.*, **1**, № 2, 168 (2011).
35. E. Vedejs, S. L. Daх, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2627 (1989).
36. E. Vedejs, D. W. Piotrowski, *J. Org. Chem.*, **58**, 1341 (1993).
37. E. Vedejs, D. W. Piotrowski, F. C. Tucci, *J. Org. Chem.*, **65**, 5498 (2000).
38. Е. В. Бабаев, В. Л. Алифанов, А. В. Ефимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **4**, 837 (2008).
39. Е. В. Бабаев, А. В. Ефимов, *ХГС*, 998 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 875 (1997).]
40. E. V. Babaev, A. V. Efimov, D. A. Maiboroda, K. Jug, *Eur. J. Org. Chem.*, 193 (1998).
41. E. V. Babaev, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 519 (2000).
42. Е. В. Бабаев, А. А. Цисевич, Д. В. Альбов, В. Б. Рыбаков, Л. А. Асланов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **1**, 253 (2005).
43. P. Tiemann, C. Hoenke, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 261 (2006).
44. E. V. Babaev, A. V. Efimov, A. A. Tsisevich, A. A. Nevskaya, V. B. Rybakov, *Mendeleev Commun.*, **17**, 130 (2007).
45. О. С. Мазина, В. Б. Рыбаков, С. И. Троянов, Е. В. Бабаев, Л. А. Асланов, *Кристаллография*, **50**, № 1, 68 (2005).
46. D. V. Albov, V. B. Rybakov, E. V. Babaev, L. A. Aslanov, *Acta Cryst., Sect. E*, **60**, 2313 (2004).
47. Е. В. Бабаев, А. А. Невская, И. В. Длинных, В. Б. Рыбаков, *ХГС*, 110 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 93 (2009).]
48. Е. В. Бабаев, В. Л. Алифанов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **8**, 1611 (2008).
49. E. V. Babaev, D. E. Lushnikov, N. S. Zefirov, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, 2416 (1993).
50. Е. В. Бабаев, Н. С. Зефирова, *ХГС*, 808 (1992). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **28**, 671 (1992).]
51. E. V. Babaev, in *Targets in Heterocyclic Systems – Chemistry and Properties*, O. A. Attanasi, D. Spinelli (Eds.), Societa Chimica Italiana, Rome, 1997, p. 105.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, ГСП-3, Москва 119991, Россия  
e-mail: babaev@org.chem.msu.ru

Поступило 1.11.2011