

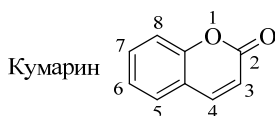
А. Ю. Федоров*, А. В. Нючев, И. П. Белецкая^а

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КУМАРИНОВОГО СКЕЛЕТА

В обзоре рассмотрены методы синтеза и функционализации кумаринов с применением металлокомплексного и органического катализа.

Ключевые слова: 2*H*-1-бензопиранон-2, кумарин, 2*H*-хромен-2-он, металлокомплексный катализ, органокатализ.

Изучение кумаринов имеет двухвековую историю. Название этого семейства производных происходит от наименования растения *Coumarouna odorata Aubl.*, из которого в 1812 г. был выделен кумарин (2*H*-хромен-2-он или 2*H*-1-бензопиранон-2) [1] – простейший представитель этого класса.

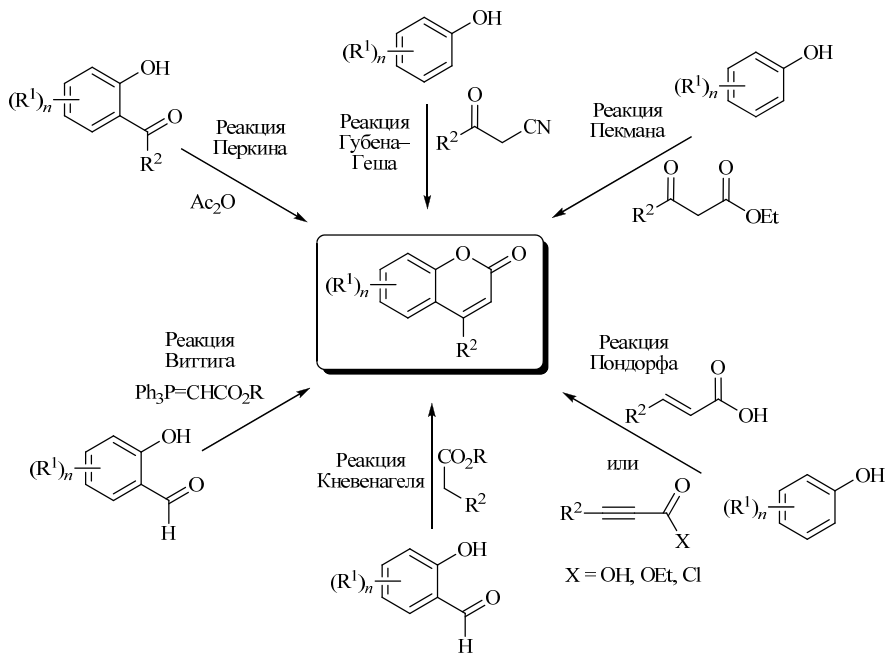


Природные производные кумарина, содержащиеся в растениях различных семейств и микроорганизмах, а также их синтетические аналоги, проявляют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевую, антибактериальную и антивирусную (в том числе анти-ВИЧ-1) активность, противовоспалительные и антикоагуляционные свойства, а некоторые из них являются перспективными агентами при лечении нейродегенеративных заболеваний, например болезни Альцгеймера [2, 3]. Наряду с этим, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, соединения кумаринового ряда нашли широкое применение для создания лазерных устройств, светодиодов, в качестве флуоресцентных меток в биомедицинской визуализации и в других областях современной техники [4].

С начала 1980-х гг. опубликованы порядка двух десятков книг и обзоров [5–12], посвящённых происхождению, биологической активности и классическим методам синтеза соединений кумаринового ряда. Целью данного обзора является обобщение литературных данных за последние 15 лет по современным каталитическим методам создания и модификации кумаринового скелета.

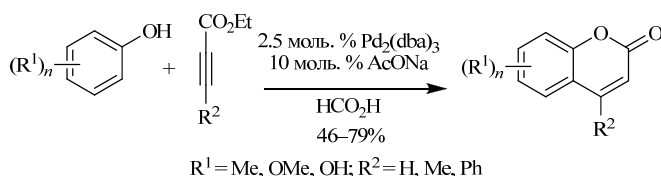
Классическим методом синтеза 2*H*-1-бензопиранонов-2 является конденсация карбонильных соединений с производными фенола. К таким процессам относят реакции Перкина [13], Кневенагеля [14], Виттига и Хорнера–Виттига [15], Пекмана [13], Пондорфа [13, 16], Губена–Геша [17], а также конденсацию *o*-гидроксиацетофенонов с диэтилкарбонатом [18].

Несмотря на то, что приведённые классические подходы позволяют достаточно эффективно синтезировать различные производные кумарина, они требуют, как правило, применения жёстких условий, стехиометрических количеств сильных кислот Льюиса или Бронстеда, не всегда региоспецифичны и приводят к образованию сложно разделяемых смесей продуктов.

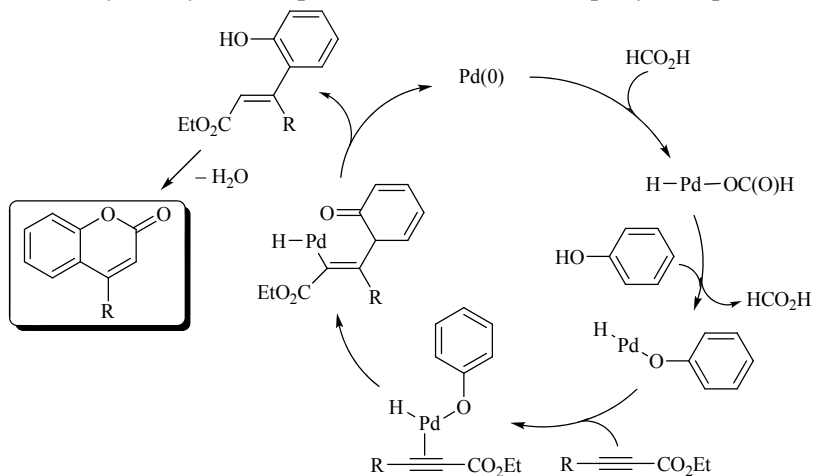


Каталитические методы построения кумаринового скелета

Эффективным методом синтеза кумаринов является каталитическое алкенирование фенолов эфирами пропаргиловой кислоты в присутствии каталитических количеств палладия(0) и ацетата натрия в растворе органических кислот [19].

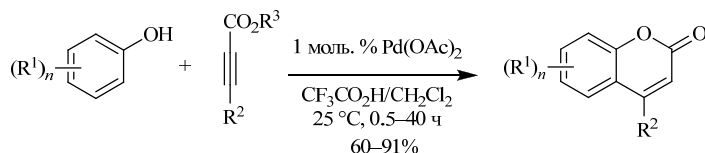


В ходе реакции продукт окислительного присоединения муравьиной кислоты к Pd(0) взаимодействует с фенолом с образованием фенолята палладия, который далее участвует в координации с алкином. Продукт карбометаллиро-

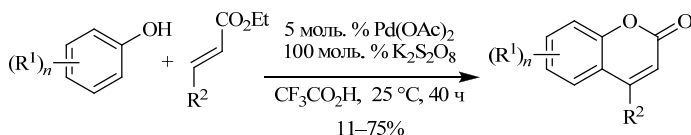


вания алкина подвергается восстановительному элиминированию с выделением комплекса Pd(0) и эфира 2-гидроксикоричной кислоты, который претерпевает лактонизацию, давая целевой кумарин.

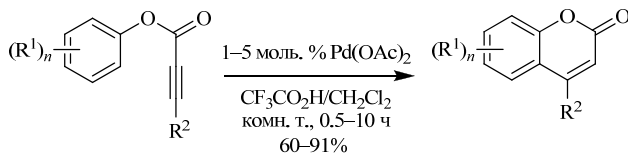
Позднее было показано, что образование кумарина в каталитической реакции между фенолом и алкином ускоряется в присутствии трифторуксусной кислоты [20, 21].



Применение каталитической системы Pd(OAc)₂/CF₃CO₂H также позволяет синтезировать кумарины из фенолов и этилакрилатов, но продукты образуются с низкими выходами. Однако введение в реакционную смесь окислителя K₂S₂O₈ приводит к значительному повышению выходов целевых продуктов [22, 23].

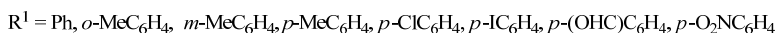
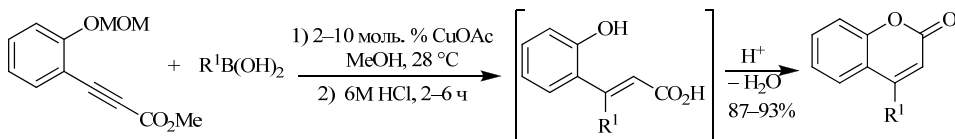


В отличие от межмолекулярного процесса, внутримолекулярное гидроарилрование [24] позволяет получать кумариновые производные с более высокими выходами.

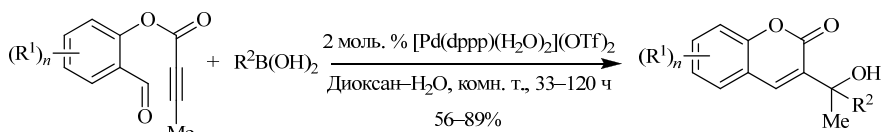


В реакциях гидроарилрования катализатором также могут служить платиновые соли (например PtCl₄) [25] и кобальтродиевые наночастицы [Co₂Rh₂] [26]. Однако их применение целесообразно лишь для отдельных субстратов.

Хорошей альтернативой описанным методам является синтез 4-арилкумаринов из метил-3-[2-(метоксиметокси)фенил]пропиноата и арилбороновых кислот, катализируемый солями меди(I), с последующим кислотным гидролизом и циклизацией образующейся замещенной 2-гидроксикоричной кислоты [27]. Показано, что 4-арилкумарины получают с высокими выходами независимо от типа и положения заместителей ароматического кольца бороновой кислоты.

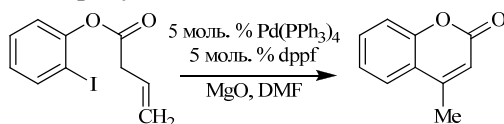


Реакции (2-формиларил)бутиноатов с арилбороновыми кислотами в присутствии комплексов палладия(II) позволяют синтезировать 3-замещённые кумарины с высокими выходами [28].

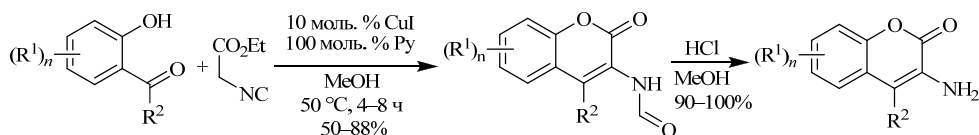


$R^1 = \text{H, Me, OMe, Cl, Br}$; $R^2 = \text{Ph, } p\text{-MeC}_6\text{H}_4, m\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-PhC}_6\text{H}_4, p\text{-FC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

4-Метилкумарин синтезирован с количественным выходом циклизацией 2-(иодфенил)бутеноата в присутствии каталитических количеств Pd(0) [29].

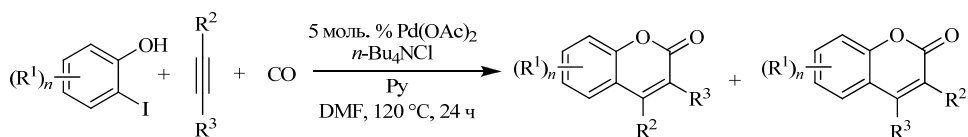


Удобным методом синтеза 3-аминокумаринов является конденсация этилизоцианоацетата и замещённых салициловых альдегидов или *o*-гидроксиарилалкилкетонов в присутствии каталитических количеств солей меди(I) с последующим кислотным гидролизом [30].

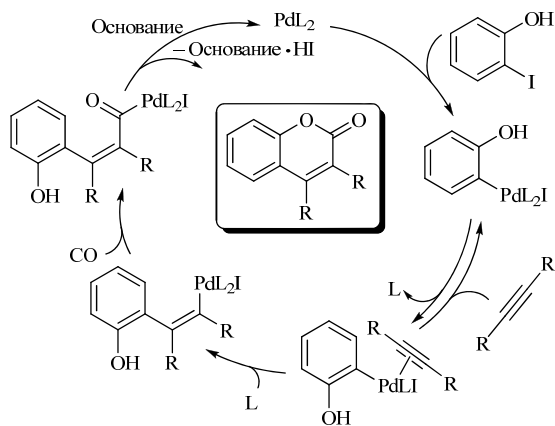


$R^1 = \text{H, OMe, Et}_2\text{N, F, Cl, Br, NO}_2$; $R^2 = \text{H, Me, Et}$

3,4-Дизамещённые кумарины удаётся синтезировать с умеренными и хорошими выходами в реакции каталитического карбонилирования с участием 1,2-дизамещённых алкинов и *o*-иодфенолов [31, 32]. Данный метод позволяет получать 3,4-дизамещённые кумарины с выходами 45–78%. В случае использования несимметричных алкинов в результате реакции образуется смесь изомеров с низкой региоселективностью. Преобладающим изомером является кумарин, содержащий более объёмную группу в положении 3.

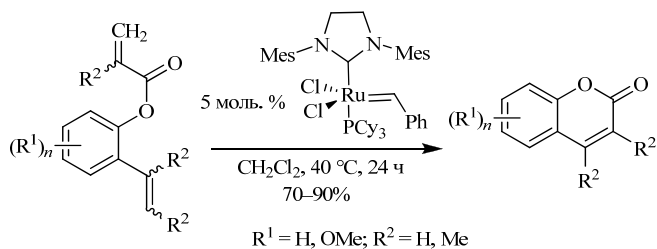


$R^1 = \text{H, OMe, C(O)Me, CO}_2\text{Me}$; $R^2 = R^3 = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, Cy, Ph, CH}_2\text{OMe, CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph, C(O)Me, Si(Me)}_3, \text{CO}_2\text{Et}$

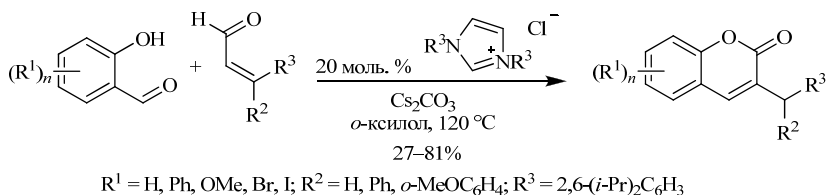


Предполагаемый механизм циклизации включает: 1) окислительное присоединение 2-иодфенола к Pd(0); 2) внедрение алкина в связь Pd–C с образованием винилпалладиевого интермедиата; 3) внедрение CO по связи Pd–C и, наконец, 4) атаку фенольного кислорода на карбонильный атом углерода промежуточного ацилпалладиевого комплекса с восстановительным элиминированием Pd(0).

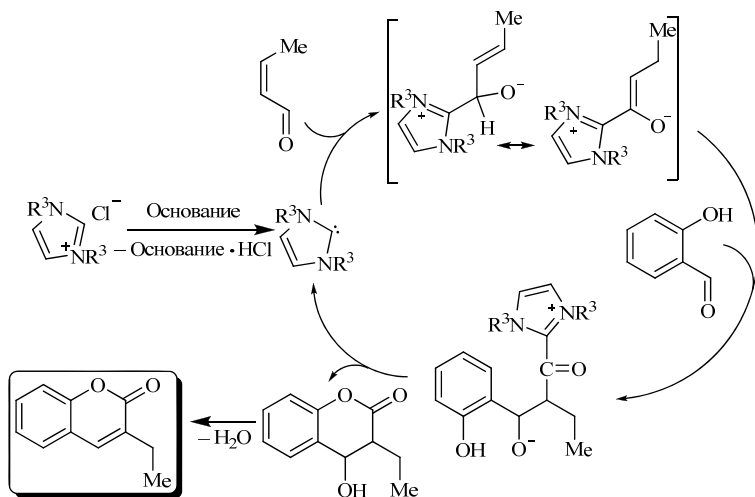
В 2003 г. независимо друг от друга Граббс [33] и Де Кимпе [34] показали, что 2-(алкениларил)акрилаты в присутствии катализатора Граббса второго поколения легко подвергаются внутримолекулярной реакции метатезиса с замыканием цикла с образованием кумариновых производных. Метод пригоден для синтеза кумаринов с заместителями в положениях 3 или 4, а также 3,4-дизамещённых производных [33].



В 2011 г. описан первый пример синтеза кумаринов с использованием органического катализа [35]. Исходными соединениями служат производные салицилового альдегида и акролеина.

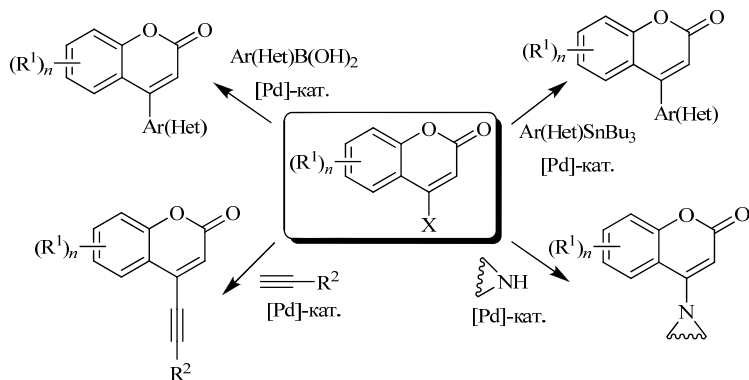


В ходе реакции ненасыщенный альдегид взаимодействует с гетероциклическим карбеном, генерируемым *in situ* из имидазолиевой соли, что ведёт к образованию енольного интермедиата. Последний реагирует с салициловым альдегидом с образованием аддукта, подвергающегося спонтанной лактонизации. Образующийся гидроксихроманон претерпевает дегидратацию, превращаясь в целевой кумарин.

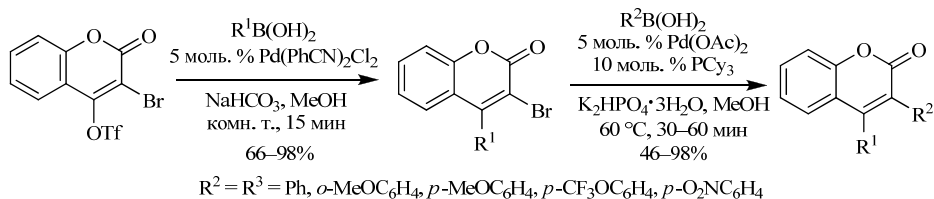


Функционализация и модификация кумаринового скелета

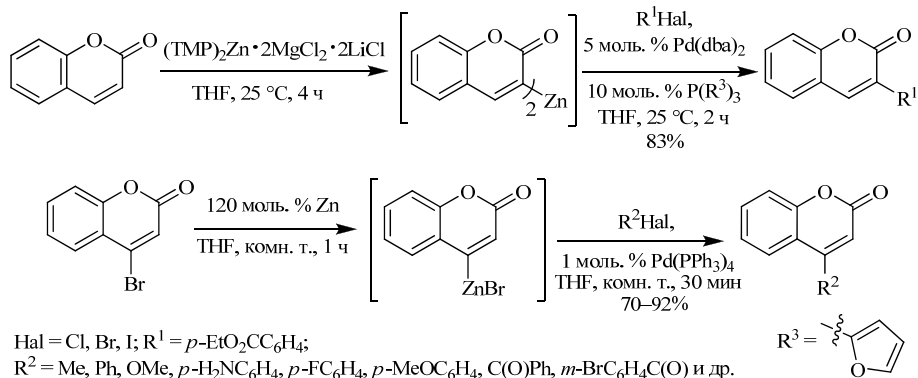
Для функционализации производных кумаринового ряда широко применяются каталитические реакции кросс-сочетания. Так, реакции Сузуки–Мияуры [36–45], Стилле [37], Негиши [46], Соногаширы [47–49], Хека [50, 51], Бухвальда–Хартвига [52–54] используют для получения различных арил-, гетарил-, алкенил-, алкинил-, а также *N*-гетарил- и аминоксодержащих кумаринов с высокими выходами.



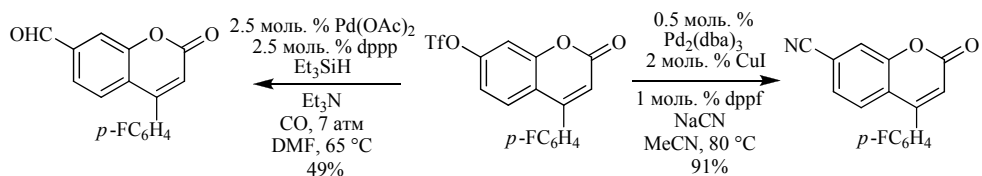
Реакция Сузуки применима и для получения 3,4-диарилзамещённых кумаринов [55]. Обе стадии синтеза малочувствительны к заместителям в арильном фрагменте бороновой кислоты.



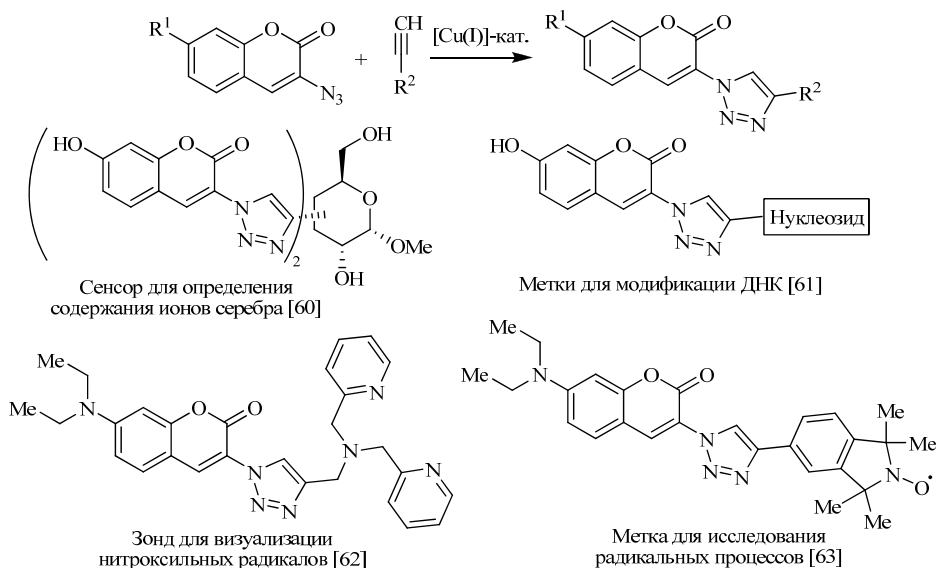
В работах Кношеля [56] и Кима [57] установлено, что кумарин и его 4-бромпроизводное эффективно металлируется по положениям 3 и 4 соответственно. Получающиеся *in situ* цинкорганические соединения способны вступать в каталитическую реакцию Негиши с арил- и гетарилгалогенидами и хлорангидридами ароматических карбоновых кислот.



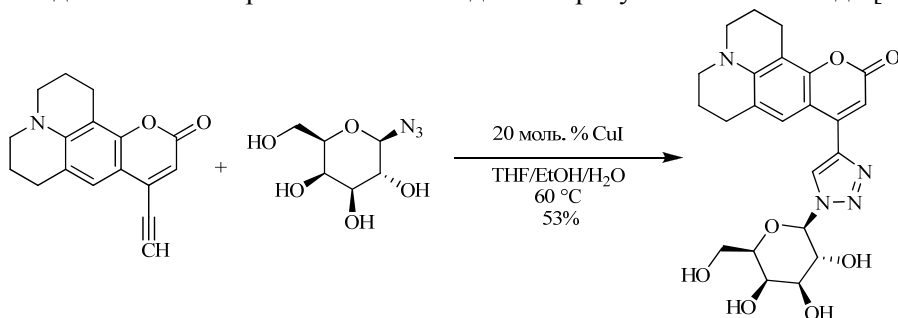
Трифлаты кумаринов подвергаются каталитическому формилированию и цианированию [58].



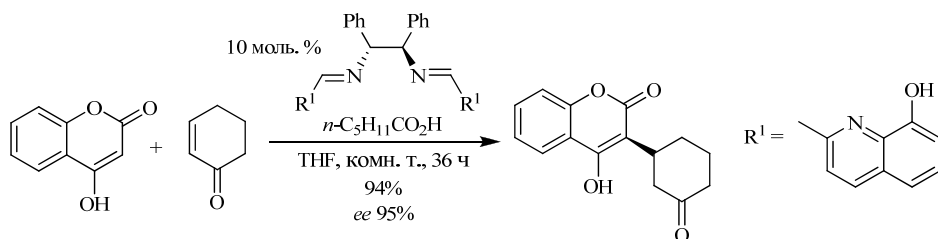
Триазолилкумарины, получаемые из азидокумаринов по реакции Меллалы–Шарплесса (каталитический вариант реакции Хьюсгена, 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов и алкинов), используются в качестве флуоресцентных меток для маркировки биологически важных молекул и наночастиц [59–66].



Следует отметить, что этинилкумарины также способны эффективно взаимодействовать с органическими азидами в присутствии солей меди [67].

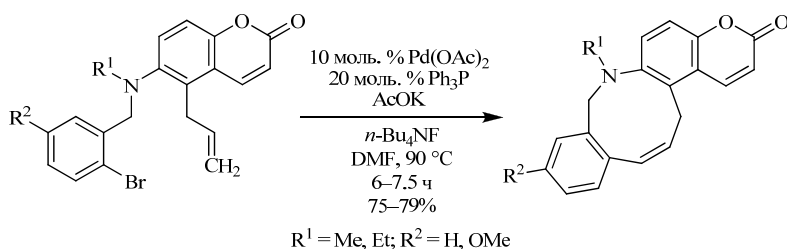


4-Гидроксикумарины в условиях органокатализа эффективно взаимодействуют с α,β -ненасыщенными кетонами [68, 69] в присутствии хиральных этилендииминных катализаторов.

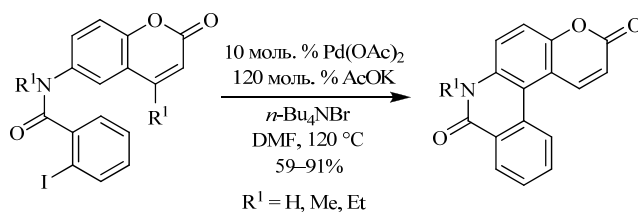


За последние годы предложено несколько новых подходов к синтезу конденсированных полициклических производных кумаринов, являющихся наиболее распространёнными в природе кумаринами.

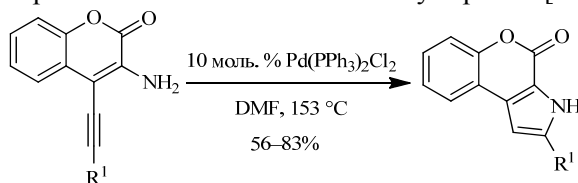
Внутримолекулярная реакция Хека успешно используется для синтеза кумаринов, конденсированных с бензоазониновым фрагментом [70].



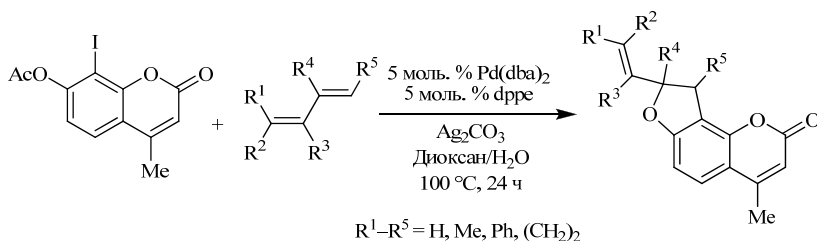
Осуществлён синтез 3*H*-пирано[3,2-*a*]фенантридин-3,8-(7*H*)-дионов из 6-(2-иодбензоил)аминокумаринов [71]. В основе циклизации лежит катализируемая палладием(0) внутримолекулярная реакция Хека, протекающая через циклопалладиевый интермедиат.



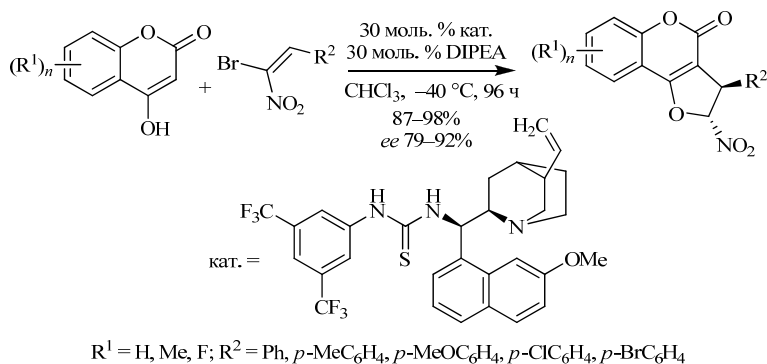
Пирролокумарины получены путём каталитического внутримолекулярного гидроаминирования в 3-амино-4-алкинилкумаринах [72].



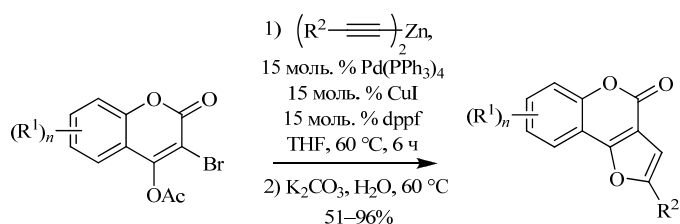
Комплексы палладия катализируют реакции 7-ацетокси-8-иодкумарина с сопряжёнными диенами, что приводит к соответствующим дигидрофурукумаринам с хорошими выходами и высокой региоселективностью [73].



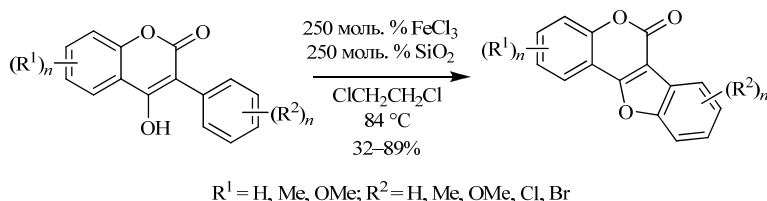
Дигидрофурукумарины также могут быть легко получены с применением органокатализа в реакциях 4-гидроксикумаринов с непредельными нитросоединениями, содержащими атом галогена в α -положении по отношению к нитрогруппе [74]. Наиболее эффективными катализаторами в этих реакциях являются хиральные производные тиомочевины.



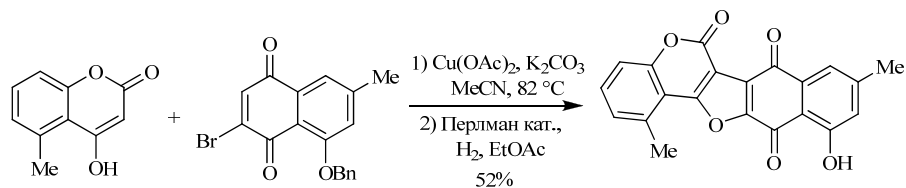
Фурухроменоны получают взаимодействием 4-ацетокси-3-бромкумаринов с ацетиленидами цинка с применением каталитической однореакторной методологии, предполагающей проведение последовательных стадий кросс-сочетания и циклизации [75].



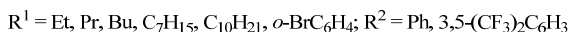
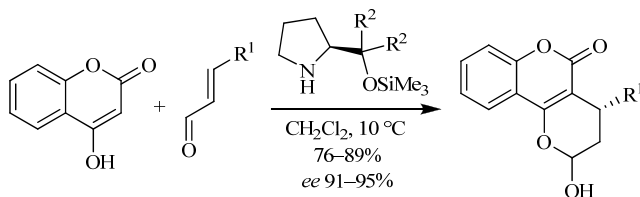
Бензофурукумарины получают внутримолекулярным окислительным сочетанием 4-гидрокси-3-фенил-2*H*-хромен-2-онов, реализующееся под действием FeCl_3 [76].



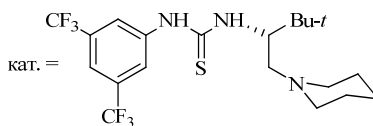
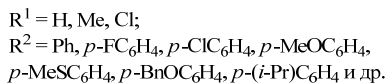
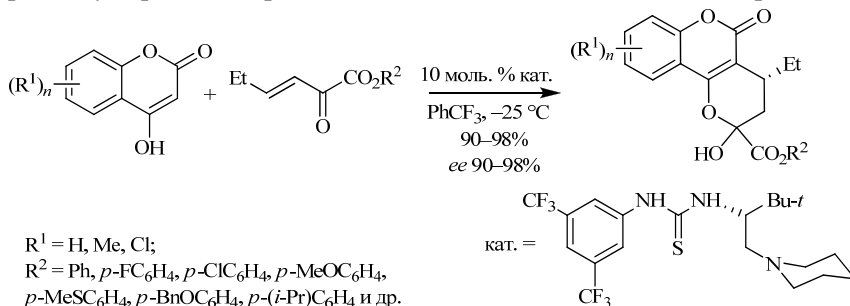
Природное кумаринсодержащее производное краисифлорон, обладающее антибактериальными свойствами, получено в катализируемой солями меди реакции 4-гидрокси-5-метилкумарина с 8-бензилокси-2-бром-6-метилнафталин-1,4-дионом [77].



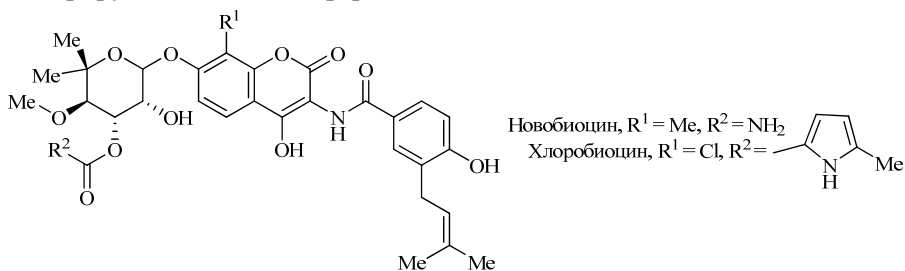
4-Гидроксикумарин вступает в реакцию Михаэля с α,β -ненасыщенными альдегидами в присутствии TMS-защищённого диарилпропинола, приводя к дигидропиранокумаринам с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью [78].



Ненасыщенные α -кето-эфиры также вступают в реакцию конденсации с 4-гидроксикумаринами, приводя к соединениям аналогичного строения [79].



Приведённые выше методы создания и функционализации кумаринового скелета широко используются в синтезе как природных биологически активных соединений (например биоцинов), так и их синтетических аналогов [80], демонстрирующих высокие фармакологические показатели.



В последние 15 лет произошёл очевидный прогресс в химии кумаринов, результатом которого стало создание новых методов синтеза и модификации хроменонового скелета с применением различных подходов металлокомплексного и органического катализа. Этот факт обусловлен не только широким распространением гетероциклов данного класса в природе и разнообразием их биологических и фотофизических свойств, но также структурными особенностями кумаринового скелета, позволяющими осуществлять различные каталитические трансформации.

Авторы благодарят за финансирование ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (гранты № 16.740.11.0476 и № 14.740.12.1382), РФФИ 12-03-00214-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Vogel, *Gilbert's Ann. Phys.*, **64**, 161 (1820).
2. *Coumarins, Biology, Applications and Mode of Action*, R. O'Kennedy, R. D. Thornes (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 1997, p. 348.
3. J. R. S. Houlst, M. Payá, *Gen. Pharmacol.*, **27**, 713 (1996).
4. H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano, *Chem. Rev.*, **110**, 2620 (2010).

5. R. D. H. Murray, J. Mendez, S. A. Brown, *The Natural Coumarins. Occurrence and Biochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1982.
6. R. D. H. Murray, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, **58**, 83 (1991).
7. R. D. H. Murray, *Nat. Prod. Rep.*, **12**, 477 (1995).
8. A. Estévez-Braun, A. G. Gonzalez, *Nat. Prod. Rep.*, **14**, 465 (1997).
9. V. M. Malikov, A. I. Saidkhodzhaev, *Chem. Nat. Compd.*, **34**, 202 (1998).
10. S. Sardari, S. Nishibe, M. Daneshlab, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, **23**, 335 (2000).
11. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, *Curr. Med. Chem.*, **12**, 887 (2005).
12. M. E. Riveiro, N. De Kimpe, A. Moglioni, R. Vazquez, F. Monczor, C. Shayo, C. Davio, *Curr. Med. Chem.*, **17**, 1325 (2010).
13. M. M. Garazd, Y. L. Garazd, V. P. Khilya, *Chem. Nat. Compd.*, **41**, 245 (2005).
14. J. Volmajer, R. Toplak, I. Leban, A. Majcen Le Marechal, *Tetrahedron*, **61**, 7012 (2005).
15. V. K. Ahluwalia, D. Singh, R. P. Singh, *Monatsh. Chem.*, **116**, 869 (1985).
16. E. Rizzi, S. Dallavalle, L. Merlini, G. Pratesi, F. Zunino, *Synth. Commun.*, **36**, 1117 (2006).
17. K. Sato, T. Amakasu, *J. Org. Chem.*, **33**, 2446 (1968).
18. J. R. Bantick, J. L. Suschitzky, *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 679 (1981).
19. B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6305 (1996).
20. C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7252 (2000).
21. C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science*, **287**, 1992 (2000).
22. S. Aoki, J. Oyamada, T. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 468 (2005).
23. S. Aoki, C. Amamoto, J. Oyamada, T. Kitamura, *Tetrahedron*, **61**, 9291 (2005).
24. C. Jia, D. Piao, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.*, **65**, 7516 (2000).
25. S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Org. Lett.*, **5**, 1055 (2003).
26. K. H. Park, I. G. Jung, Y. K. Chung, *Synlett*, 2541 (2004).
27. Y. Yamamoto, N. Kirai, *Org. Lett.*, **10**, 5513 (2008).
28. X. Han, X. Lu, *Org. Lett.*, **12**, 108 (2010).
29. M. Catellani, G. P. Chiusoli, G. Marzolini, E. Rossi, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 65 (1996).
30. T. Meng, Y. Zou, O. Khorev, Y. Jin, H. Zhou, Y. Zhang, D. Hu, L. Ma, X. Wang, J. Shen, *Adv. Synth. Cat.*, **353**, 918 (2011).
31. D. V. Kadnikov, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **68**, 9423 (2003).
32. D. V. Kadnikov, R. C. Larock, *Org. Lett.*, **23**, 3643 (2000).
33. A. K. Chatterjee, F. D. Toste, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, **75**, 421 (2003).
34. T. N. Van, S. Debenedetti, N. De Kimpe, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4199 (2003).
35. U. Gross, P. J. Gross, M. Shi, S. Bräse, *Synlett*, 635 (2011).
36. G. M. Boland, D. M. X. Donnelly, J.-P. Finet, M. D. Rea, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2591 (1996).
37. C. Bailly, C. Bal, P. Barbier, S. Combes, J.-P. Finet, M.-P. Hildebrand, V. Peyrot, N. Wattez, *J. Med. Chem.*, **46**, 5437 (2003).
38. D. M. X. Donnelly, J.-P. Finet, P. J. Guiry, M. D. Rea, *Synth. Commun.*, **29**, 2719 (1999).
39. I. P. Beletskaya, O. G. Ganina, A. V. Tsvetkov, A. Yu. Fedorov, J.-P. Finet, *Synlett*, 2797 (2004).
40. O. G. Ganina, E. Daras, V. Bourgarel-Rey, V. Peyrot, A. N. Andresyuk, J.-P. Finet, A. Yu. Fedorov, I. P. Beletskaya, S. Combes, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 8806 (2008).
41. M. I. Naumov, A. V. Nuchev, N. S. Sitnikov, Yu. B. Malysheva, A. S. Shavyrin, I. P. Beletskaya, A. E. Gavryushin, S. Combes, A. Yu. Fedorov, *Synthesis*, 1673 (2009).
42. Н. С. Ситников, А. С. Шавырин, Г. К. Фукин, И. П. Белецкая, С. Комб, А. Ю. Федоров, *Изв. АН, Сер. хим.*, **3**, 612 (2010). [*Russ. Chem. Bull.*, **59**, 626 (2010).]
43. S. Combes, P. Barbier, S. Douillard, A. McLeer-Florin, V. Bourgarel-Rey, J.-T. Pearson, A. Yu. Fedorov, J.-P. Finet, J. Boutonnat, V. Peyrot, *J. Med. Chem.*, **54**, 3153 (2011).
44. Y. Luo, J. Wu, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 2103 (2009).
45. А. Н. Селихов, Ю. Б. Малышева, А. В. Нючев, Н. С. Ситников, Е. А. Шаронова, А. С. Шавырин, С. Комб, А. Ю. Федоров, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1968 (2011).
46. H. Guo, E. Herdtweck, T. Bach, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 7782 (2010).
47. A. V. Nyuchev, E. A. Sharonova, N. A. Lenshina, A. S. Shavyrin, M. A. Lopatin, I. V. Balalaeva, I. P. Beletskaya, A. Yu. Fedorov, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 4196 (2011).

48. Y. Luo, J. Wu, *Tetrahedron*, **65**, 6810 (2009).
49. J. A. Key, S. Koh, Q. K. Timerghazin, A. Brown, C. W. Cairo, *Dyes Pigm.*, **82**, 196 (2009).
50. S. Valente, G. Kirsch, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 3429 (2011).
51. S. Martins, P. S. Branco, M. C. de la Torre, M. A. Sierra, A. Pereira, *Synlett*, 2918 (2010).
52. A. R. Das, A. Medda, R. Singha, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 1099 (2010).
53. D. Audisio, S. Messaoudi, J.-F. Peyrat, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6928 (2007).
54. O. Ganina, A. Yu. Fedorov, I. P. Beletskaya, *Synthesis*, 3689 (2009).
55. L. Zhang, T. Meng, R. Fan, J. Wu, *J. Org. Chem.*, **72**, 7279 (2007).
56. S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7685 (2007).
57. R. D. Rieke, S.-H. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 3094 (2011).
58. F. Gosselin, R. A. Britton, I. W. Davies, S. J. Dolman, D. Gauvreau, R. S. Hoermer, G. Hughes, J. Janey, S. Lau, C. Molinaro, C. Nadeau, P. D. O'Shea, M. Palucki, R. Sidler, *J. Org. Chem.*, **75**, 4154 (2010).
59. K. Sivakumar, F. Xie, B. M. Cash, S. Long, H. N. Barnhill, Q. Wang, *Org. Lett.*, **6**, 4603 (2004).
60. X.-P. He, Z. Song, Z.-Z. Wang, X.-X. Shi, K. Chen, G.-R. Chen, *Tetrahedron*, **67**, 3343 (2011).
61. F. Seela, V. R. Sirivolu, P. Chittepu, *Bioconjugate Chem.*, **19**, 211 (2008).
62. Y. Zhou, K. Liu, J.-Y. Li, Y. Fang, T.-C. Zhao, C. Yao, *Org. Lett.*, **13**, 1290 (2011).
63. J. C. Morris, J. C. McMurtrie, S. E. Bottle, K. E. Fairfull-Smith, *J. Org. Chem.*, **76**, 4964 (2011).
64. J. Lu, M. Shi, M. S. Shoichet, *Bioconjugate Chem.*, **20**, 87 (2009).
65. P. Chittepu, V. R. Sirivolu, F. Seela, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 8427 (2008).
66. N. Anand, N. Jaiswal, S. K. Pandey, A. K. Srivastava, R. P. Tripathi, *Carbohydr. Res.*, **346**, 16 (2011).
67. A. V. Nyuchev, E. A. Sharonova, N. A. Lenshina, A. S. Shavyrin, M. A. Lopatin, I. V. Balalaeva, I. P. Beletskaya, A. Yu. Fedorov, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 4196 (2011).
68. X. Zhu, A. Lin, Y. Shi, J. Guo, C. Zhu, Y. Cheng, *Org. Lett.*, **13**, 4382 (2011).
69. H.-M. Yang, L. Li, K.-Z. Jiang, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai, L.-W. Xu, *Tetrahedron*, **66**, 9708 (2010).
70. K. C. Majumdar, R. K. Nandi, S. Samanta, B. Chattopadhyay, *Synthesis*, **6**, 985 (2010).
71. K. C. Majumdar, B. Chattopadhyay, S. Nath, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1609 (2008).
72. L. Chen, M.-H. Xu, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2005 (2009).
73. R. V. Rozhkov, R. C. Larock, *Org. Lett.*, **5**, 797 (2003).
74. L.-P. Fan, P. Li, X.-S. Li, D.-C. Xu, M.-M. Ge, W.-D. Zhu, J.-W. Xie, *J. Org. Chem.*, **75**, 8716 (2010).
75. L. Chen, Y. Li, M.-H. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **8**, 3073 (2010).
76. L. Tang, Y. Pang, Q. Yan, L. Shi, J. Huang, Y. Du, K. Zhao, *J. Org. Chem.*, **76**, 2744 (2011).
77. J. Padwal, W. Lewis, C. J. Moody, *Synlett*, 514 (2010).
78. M. Rueping, E. Merino, E. Sugiono, *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 2127 (2008).
79. Y. Gao, Q. Ren, L. Wang, J. Wang, *Chem. Eur. J.*, **16**, 13068 (2010).
80. H. Zhao, A. C. Donnelly, B. R. Kusuma, G. E. L. Brandt, D. Brown, R. A. Rajewski, G. Vielhauer, J. Holzbeierlein, M. S. Cohen, B. S. J. Blagg, *J. Med. Chem.*, **54**, 3839 (2011).

Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород 603950, Россия

Поступило 20.10.2011

^a Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия,
e-mail: afm@rambler.ru