

Л. В. Андриянкова<sup>1</sup>, Л. П. Никитина<sup>1</sup>, К. В. Беляева<sup>1</sup>,  
А. Г. Малькина<sup>1</sup>, А. В. Афонин<sup>1</sup>, А. В. Ващенко<sup>1</sup>,  
В. И. Смирнов<sup>1</sup>, Б. А. Трофимов<sup>1\*</sup>

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ *N*-[(*Z*)-1-ФЕНИЛ-2-ЦИАНО-  
ЭТЕНИЛ]БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-КАРБОТИОАМИДОВ  
ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ 1-ЗАМЕЩЁННЫХ  
БЕНЗИМИДАЗОЛОВ, ФЕНИЛЦИАНАЦЕТИЛЕНА  
И ИЗОТИОЦИАНАТОВ**

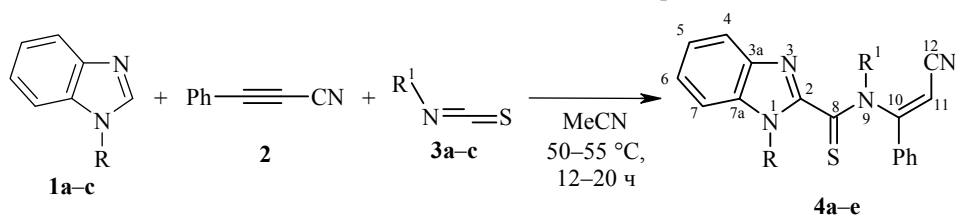
С целью разработки нового метода синтеза карботиоамидов бензимидазольного ряда – потенциально фармакоактивных соединений – впервые изучена трёхкомпонентная реакция 1-замещённых бензимидазолов, фенилцианацетилена и метил-, аллил- и фенилизотиоцианатов. Показано, что взаимодействие компонентов протекает в мягких условиях (MeCN, 50–55 °С, 12–20 ч) и стереоселективно приводит к *N*-[(*Z*)-1-фенил-2-цианоэтил]бензимидазол-2-карботиоамидам с выходами 43–82%.

**Ключевые слова:** бензимидазолы, изотиоцианаты, карбены, фенилцианацетилен, цвиттер-ионы, трёхкомпонентные реакции, нуклеофильное присоединение.

Нуклеофильные имидазолиевые карбены активно используются в качестве интермедиатов в многокомпонентных реакциях с электронодефицитными ацетиленами и карбонильными соединениями [1–5], при этом карбены генерируются, как правило, из 1,3-диалкилимидазолиевых солей. Менее изучены трёхкомпонентные реакции цвиттер-ионов и их карбеновых таутомеров, генерируемых нуклеофильным присоединением имидазолов и бензимидазолов к ацетиленам с электроноакцепторными заместителями, с электрофилами (альдегидами [6–9], изоцианатами [10, 11], халькогенами [12]). Для получения тиоамидов бензимидазольного ряда, новых потенциальных прекурсоров лекарственных препаратов [13–15], перспективным является применение в трёхкомпонентных реакциях в качестве третьего компонента изотиоцианатов (в частности когда в качестве двух других компонентов выступают бензимидазол и фенилцианацетилен). Как показано на примере имидазолов [16], изотиоцианат в ходе тандемной реакции может образовывать тиоамидную группу. Однако, по данным работ [17, 18], в ряду бензимидазола взаимодействие соответствующего карбена с фенилизотиоцианатом приводит не к тиоамидам, а к продуктам циклизации – производным спиро[имидазолин-2,3'-тиофена] и спиро[имидазолин-2,3'-пиррола]. Бензимидазолы, содержащие в положении 2 *N*-винилкарботиоамидный заместитель, до сих пор получить не удалось.

В настоящем сообщении мы впервые описываем стереоселективную трёхкомпонентную реакцию 1-замещённых бензимидазолов, фенилцианацетиленов и изотиоцианатов, приводящую к образованию *N*-[(*Z*)-1-фенил-2-цианоэтил]бензимидазол-2-карботиоамидов. 1-Замещённые бензимидазолы **1a–c** взаимодействуют с фенилцианацетиленом (**2**) и изотиоцианатами **3a–c** в ацетонитриле (50–55 °С, 12–20 ч), образуя бензимидазол-2-карботиоамиды **4a–e** с выходами 43–82% (таблица).

Условия реакции 1-замещённых бензимидазолов **1a–c**, фенилцианацетилена (**2**) и изотиоцианатов **3a–c** и выходы бензимидазол-2-карботиоамидов **4a–e**



Бенз-имидазол	Изоотиоцианат	R	R <sup>1</sup>	Время, ч	Конверсия исходного <b>1a–c</b> , %	Продукт	Выход продукта <b>4a–e</b> *, %
<b>1a</b>	<b>3a</b>	Me	Me	16	82	<b>4a</b>	73
<b>1a</b>	<b>3b</b>	Me	All	18	80	<b>4b</b>	43
<b>1a</b>	<b>3c</b>	Me	Ph	20	93	<b>4c</b>	73
<b>1b</b>	<b>3a</b>	Et	Me	20	53	<b>4d</b>	82
<b>1c</b>	<b>3a</b>	All	Me	12	60	<b>4e</b>	76

\* В расчёте на вступившие в реакцию исходные бензимидазолы **1a–c**.

Препаративные выходы полученных бензимидазол-2-карботиоамидов **4a–e** (43–82%) рассчитаны на вступившие в реакцию исходные бензимидазолы **1a–c**. Как видно из таблицы, выходы в основном слабо зависят от строения исходных реагентов. Исключение составляет умеренный выход бензимидазол-2-карботиоамида **4b** (43%), наблюдаемый в случае использования в реакции аллилизотиоцианата (**3b**), что вероятно вызвано его меньшей устойчивостью в условиях реакции (возможны побочные реакции с участием двойной связи, например олигомеризация).

Выделенные бензимидазол-2-карботиоамиды **4a–e** представляют собой жёлтые или оранжевые кристаллические вещества. Строение их доказано рентгеноструктурным анализом и подтверждено ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопией. Согласно полученным рентгеноструктурным данным, соединения **4b,c** представляют собой (*Z*)-изомеры. Обе молекулы существенно неплоские и имеют сходное пространственное строение (рис. 1 и 2).

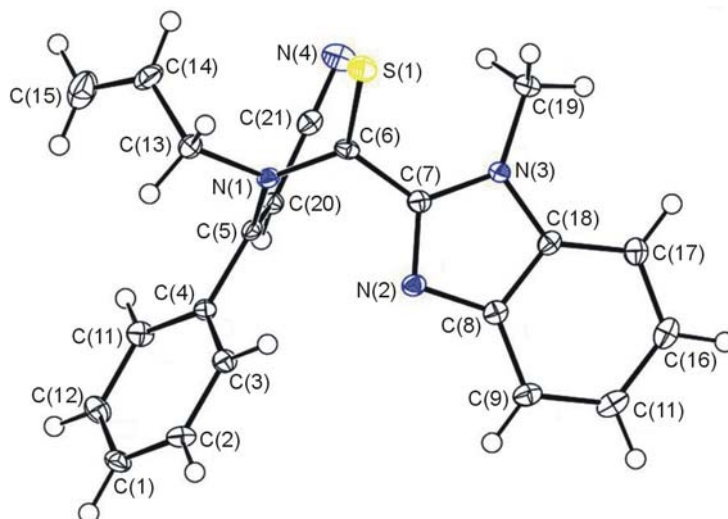


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **4b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

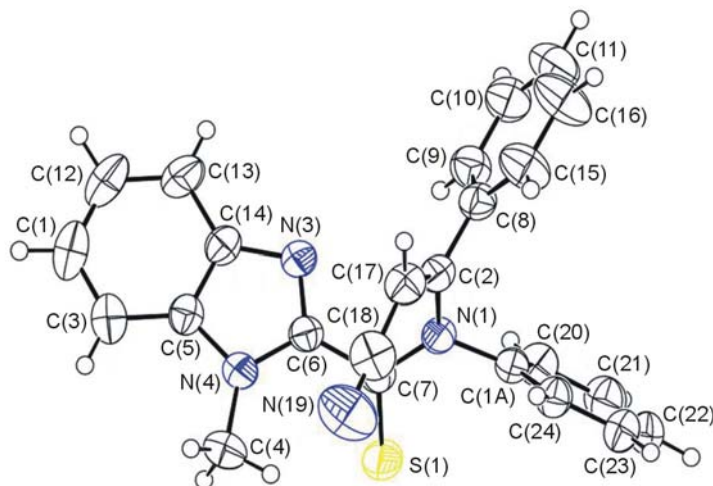


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **4c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

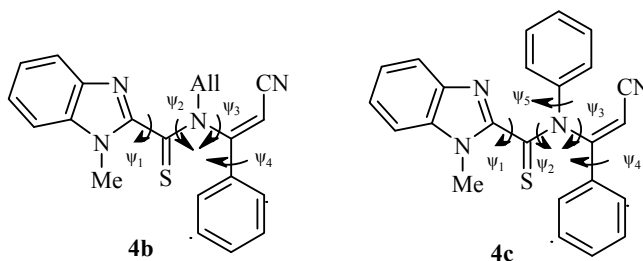


Рис. 3. Двугранные углы в структурах бензимидазол-2-карботиоамидов **4b,c**

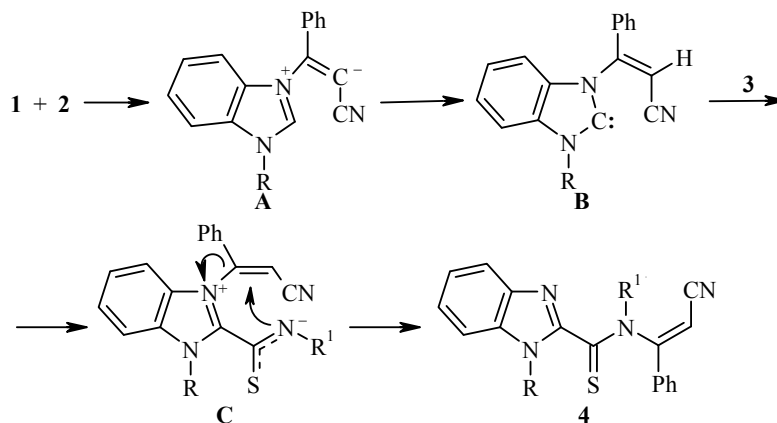
Для молекулы бензимидазол-2-карботиоамида **4b** двугранный угол  $\psi_1$  между плоскостями бензимидазольного цикла и связи C=S составляет  $37.0^\circ$ , двугранный угол  $\psi_2$  между плоскостями связей C=S и N-C –  $18.1^\circ$ , двугранный угол  $\psi_3$  между плоскостями связей C-N и C=C –  $58.8^\circ$ , двугранный угол  $\psi_4$  между плоскостями связи C=C и C-фенильного цикла –  $37.3^\circ$  (рис. 3).

Для молекулы бензимидазол-2-карботиоамида **4c** двугранный угол  $\psi_1$  между плоскостями бензимидазольного цикла и связи C=S составляет  $39.8^\circ$ , двугранный угол  $\psi_2$  между плоскостями связей C=S и N-C –  $17.5^\circ$ , двугранный угол  $\psi_3$  между плоскостями связей C-N и C=C –  $54.0^\circ$ , двугранный угол  $\psi_4$  между плоскостями связи C=C и C-фенильного цикла –  $46.7^\circ$ , а двугранный угол  $\psi_5$  между плоскостями связи C-N и N-фенильного цикла –  $68.8^\circ$  (рис. 3).

В ИК спектрах бензимидазол-2-карботиоамидов **4a–e** присутствуют характерные полосы поглощения  $2217\text{--}2218$  (C≡N),  $1608\text{--}1611$  (C=C),  $1330\text{--}1331$  (C=S)  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  бензимидазол-2-карботиоамидов **4a–e** сигналы олефиновых протонов =CH-CN наблюдаются в области 5.24–5.28 м. д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналы атомов углерода в группе C=S резонируют при 189.7–190.2 м. д., в группе CN – при 115.6–115.9 м. д.

Взаимодействие 1-замещённых бензимидазолов **1a–c** с фенилцианацетиленом (**2**) в присутствии изотиоцианатов **3a–c** начинается с нуклеофильного присоединения "пиридинового" атома азота 1-замещённых бензимидазолов **1a–c** к тройной связи фенилцианацетилена (**2**) с образованием первичного цвиттер-

ионного интермедиата **A**, как показано ранее в работах [19, 20]. Далее его карбанионный центр нейтрализуется протоном из положения 2 бензимидазольного цикла. Образующийся таким образом карбен **B** перехватывается изотиоцианатом **3**, что приводит к вторичному цвиттер-иону **C** с *N,S*-амбидентной анионной частью. Тандемная последовательность завершается синхронной миграцией (*Z*)-1-фенил-2-цианоэтильного катиона из положения 3 к отрицательному заряду на атоме азота.



Синхронный характер реакции следует из сохранения *Z*-конфигурации мигрирующего катиона. *Z*-Стереоселективность реакции обусловлена первичной *транс*-нуклеофильной атакой фенилцианацетилена по положению 3 бензимидазольного цикла, что является общим правилом нуклеофильного присоединения к ацетилену [21, 22].

Таким образом, впервые реализована стереоселективная трёхкомпонентная реакция между 1-замещёнными бензимидазолами, фенилцианацетиленом и изотиоцианатами, протекающая в мягких условиях в отсутствие катализаторов и приводящая в одну препаративную стадию к труднодоступным *N*-[(*Z*)-2-циано-1-фенилэтинил]бензимидазол-2-карботиоамидам с выходами до 82%. В реакцию вступают бензимидазолы и изотиоцианаты с алкильными, алкенильными и арильными заместителями. Предложенный механизм объясняет её стереоселективность. Разработанная реакция открывает новый простой путь к ранее неизвестному семейству *N*-(*Z*)-алкенилтиоамидов бензимидазольного ряда – перспективным объектам для медицинской химии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на двухлучевом спектрометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС (для ядер  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  0.05 м. д.) или остаточные сигналы растворителя (для ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$  77.16 м. д.). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  выполнено с использованием двумерных гетероядерных методик  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и HMBC. Элементный анализ выполнен на анализаторе FLASH EA 1112 Series. Температуры плавления определены на приборе Кофлера. Исходные изотиоцианаты **3a–c**, фенилцианацетилен (**2**) и 1-метилбензимидазол (**1a**) – коммерческие соединения, 1-этил- (**1b**) и 1-аллилбензимидазолы (**1c**) получены согласно методике [23]. Контроль за ходом реакций осуществлён методом ИК спектроскопии по исчезновению полосы поглощения группы CN при тройной связи в области  $2268\text{ см}^{-1}$  исходного ацетилена **2**.

**Получение бензимидазол-2-карботиоамидов 4а–е** (общая методика). К раствору 127 мг (1.0 ммоль) фенилцианацетилена (**2**) и 1.0 ммоль изотиоцианата **3а–с** в 0.2 мл сухого MeCN добавляют раствор 1.0 ммоль бензимидазола **1а–с** в 0.3 мл сухого MeCN. Реакционную смесь перемешивают при 50–55 °С в течение 12–20 ч. Растворитель удаляют, соединения **4а–е** выделяют при помощи колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент CHCl<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–EtOH, 20:4:1).

**N,1-Диметил-N-[(Z)-1-фенил-2-цианоэтенил]-1H-1,3-бензимидазол-2-карботиоамид (4а)**. Выход 199 мг, жёлтый порошок, т. пл. 166–167 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2217 (C≡N), 1611 (C=C), 1330 (C=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 3.66 (3H, с, 9-CH<sub>3</sub>); 3.93 (3H, с, 1-CH<sub>3</sub>); 5.28 (1H, с, H-11); 7.15–7.55 (9H, м, H-4,5,6,7, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 32.6 (1-CH<sub>3</sub>); 42.6 (9-CH<sub>3</sub>); 91.6 (C-11); 110.1 (C-7); 115.6 (C-12); 121.0 (C-5); 123.0 (C-6); 124.1 (C-*o* Ph); 128.3 (C-4); 129.0 (C-*m* Ph); 131.8 (C-*p* Ph); 133.8 (C-3a); 136.5 (C-*i* Ph); 141.3 (C-7a); 149.1 (C-2); 163.6 (C-10); 190.1 (C-8). Найдено, %: C 68.30; H 4.90; N 16.89; S 9.76. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 68.65; H 4.85; N 16.85; S 9.64.

**N-Аллил-1-метил-N-[(Z)-1-фенил-2-цианоэтенил]-1H-1,3-бензимидазол-2-карботиоамид (4b)**. Выход 123 мг, жёлтый порошок, т. пл. 129–130 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2218 (C≡N), 1609 (C=C), 1330 (C=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.95–4.00 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4.02 (3H, с, 1-CH<sub>3</sub>); 5.16 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 17.2) и 5.28 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 9.2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.27 (1H, с, H-11); 6.04–6.14 (1H, м, N(9)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 7.15–7.35 (4H, м, H-4,5,6,7); 7.40–7.50 (3H, м, H-*m,p* Ph); 7.67–7.70 (2H, м, H-*o* Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 32.9 (1-CH<sub>3</sub>); 55.4 (9-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 93.6 (C-11); 110.2 (C-7); 115.9 (C-12); 121.1 (C-5); 121.3 (9-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 123.0 (C-6); 124.2 (C-4); 129.0 (C-*o,m* Ph); 129.8 (9-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 131.7 (C-*p* Ph); 133.7 (C-3a); 136.7 (C-*i* Ph); 141.1 (C-7a); 149.3 (C-2); 162.0 (C-10); 189.9 (C-8). Найдено, %: C 69.99; H 4.85; N 15.85; S 9.05. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 70.36; H 5.06; N 15.63; S 8.95.

**1-Метил-N-фенил-N-[(Z)-1-фенил-2-цианоэтенил]-1H-1,3-бензимидазол-2-карботиоамид (4с)**. Выход 268 мг, оранжевый порошок, т. пл. 202–203 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2217 (C≡N), 1608 (C=C), 1330 (C=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 3.96 (3H, с, 1-CH<sub>3</sub>); 5.28 (1H, с, H-11); 7.20–7.40 (10H, м, H-4,5,6,7, H-*m,p* 9-Ph, H-*m,p* 10-Ph); 7.61–7.63 (2H, м, H-*o* 10-Ph); 7.75–7.80 (2H, м, H-*o* 9-Ph). Найдено, %: C 72.75; H 4.81; N 14.31; S 8.22. C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 73.07; H 4.60; N 14.20; S 8.13.

**N-Метил-N-[(Z)-1-фенил-2-цианоэтенил]-1-этил-1H-1,3-бензимидазол-2-карботиоамид (4d)**. Выход 150 мг, жёлтый порошок, т. пл. 185–187 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2218 (C≡N), 1611 (C=C), 1331 (C=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.48–1.52 (3H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.70 (3H, с, 9-CH<sub>3</sub>); 4.34–4.38 (2H, м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.24 (1H, с, H-11); 7.10–7.50 (9H, м, H-4,5,6,7, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 41.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 42.8 (9-CH<sub>3</sub>); 91.4 (C-11); 110.5 (C-7); 115.6 (C-12); 121.1 (C-5); 122.8 (C-6); 123.9 (C-*o* Ph); 127.7 (C-4); 128.4 (C-*m* Ph); 128.7 (C-*p* Ph); 133.9 (C-3a); 136.2 (C-*i* Ph); 141.6 (C-7a); 148.9 (C-2); 163.7 (C-10); 190.2 (C-8). Найдено, %: C 68.90; H 5.38; N 16.54; S 8.88. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 69.34; H 5.24; N 16.17; S 9.25.

**1-Аллил-N-метил-N-[(Z)-1-фенил-2-цианоэтенил]-1H-1,3-бензимидазол-2-карботиоамид (4е)**. Выход 163 мг, жёлтый порошок, т. пл. 113–115 °С (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2217 (C≡N), 1611 (C=C), 1331 (C=S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 3.70 (3H, с, 9-CH<sub>3</sub>); 4.95–5.05 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.20–5.30 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5.27 (1H, с, H-11); 6.01–6.08 (1H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 7.15–7.55 (9H, м, H-4,5,6,7, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 42.9 (9-CH<sub>3</sub>); 49.1 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 91.5 (C-11); 109.6 (C-7); 115.6 (C-12); 118.3 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 121.1 (C-5); 123.0 (C-6); 124.1 (C-*o* Ph); 127.7 (C-4); 128.8 (C-*m* Ph); 131.7 (C-*p* Ph); 132.7 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 134.0 (C-3a); 135.7 (C-*i* Ph); 141.4 (C-7a); 149.1 (C-2); 163.7 (C-10); 189.7 (C-8). Найдено, %: C 70.49; H 5.01; N 15.98; S 8.58. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 70.36; H 5.06; N 15.63; S 8.95.

**Рентгеноструктурное исследование бензимидазол-2-карботиоамидов 4b,с**. Рентгенографический эксперимент проведён на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 ( $\omega$ – $2\theta$ -сканирование). Интенсивность

рефлексов проинтегрирована с использованием программного обеспечения Bruker SAINT. Учёт поглощения рентгеновских лучей кристаллом введён из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов использованы только независимые рефлексы. Поиск модели проведён с помощью программы SHELXS [24] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Полученные структуры уточнены МНК с помощью программы SHELXL [24]. Полная информация о кристаллической структуре соединений **4b,c** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 999379 и CCDC 999378 соответственно).

Рентгеноструктурное исследование соединения **4b** (рис. 1),  $C_{21}H_{18}N_4S$  ( $M$  358.45), проведено с использованием  $MoK\alpha$ -излучения ( $\lambda$  0.71073 Å). Монокристалл соединения **4b** (из EtOH) принадлежит к триклинной сингонии пространственной группы  $P1$ , которая была определена из анализа погасаний и статистики интенсивностей всех отражений. Параметры кристаллической решётки при 100.0 К:  $a$  9.2384(17),  $b$  10.1620(17),  $c$  10.9037(18) Å;  $\alpha$  115.323(5),  $\beta$  98.080(6),  $\gamma$  90.854(6)°;  $V$  912.9(3) Å<sup>3</sup>;  $Z$  2;  $\mu(MoK\alpha)$  0.19 мм<sup>-1</sup>;  $d_{\text{выч}}$  1.304 г/мм<sup>3</sup>. Всего собрано 45330 рефлексов, лежащих в области углов  $5.6 \leq 2\theta \leq 60.4$ , из них независимых 3772 ( $R_{\text{int}}$  0.122). Окончательное значение фактора расходимости  $R$  0.058.

Рентгеноструктурное исследование бензимидазол-2-карботиоамида **4c** (рис. 2),  $C_{24}H_{18}N_4S$  ( $M$  394.48), проведено с использованием  $CuK\alpha$ -излучения ( $\lambda$  1.54178 Å). Монокристалл соединения **4c** (из Me<sub>2</sub>CO) принадлежит к триклинной сингонии пространственной группы  $P1$ , которая была определена из анализа погасаний и статистики интенсивностей всех отражений. Параметры кристаллической решетки при 296.0 К:  $a$  9.3718(19),  $b$  11.467(2),  $c$  11.794(2) Å;  $\alpha$  107.948(5),  $\beta$  102.993(6),  $\gamma$  113.506(5)°;  $V$  1014.1(4) Å<sup>3</sup>;  $Z$  2;  $\mu(CuK\alpha)$  1.55 мм<sup>-1</sup>;  $d_{\text{выч}}$  1.292 г/мм<sup>3</sup>. Всего собрано 33243 рефлекса, лежащих в области углов до  $2\theta_{\text{max}}$  144.2, из них независимых 3662 ( $R_{\text{int}}$  0.037). Окончательное значение фактора расходимости  $R$  0.044.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Отделения химии и наук о материалах РАН (грант № 5.1.3.) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ 156.2014.3). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, N. P. Rath, *Org. Lett.*, **5**, 665 (2003).
2. V. Nair, C. Rajesh, A. U. Vinod, S. Bindu, A. R. Sreekanth, J. S. Mathen, L. Balagopal, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 899 (2003).
3. V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5130 (2004).
4. V. Nair, R. S. Menon, V. Sreekumar, *Pure Appl. Chem.*, **77**, 1191 (2005).
5. V. Nair, V. Sreekumar, S. Bindu, E. Suresh, *Org. Lett.*, **7**, 2297 (2005).
6. B. A. Trofimov, L. V. Andriyankova, K. V. Belyaeva, A. G. Mal'kina, L. P. Nikitina, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, *Eur. J. Org. Chem.*, 1772 (2010).
7. B. A. Trofimov, L. V. Andriyankova, K. V. Belyaeva, A. G. Mal'kina, L. P. Nikitina, O. A. Dyachenko, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, G. V. Shilov, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, *Tetrahedron*, **67**, 1288 (2011).
8. K. V. Belyaeva, L. V. Andriyankova, L. P. Nikitina, A. V. Ivanov, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Synthesis*, 2843 (2011).
9. Б. А. Трофимов, Л. В. Андриянкова, К. В. Беляева, *XTC*, 153 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 147 (2012).]
10. Y. Shen, S. Cai, C. He, X. Lin, P. Lu, Y. Wang, *Tetrahedron*, **67**, 8338 (2011).
11. K. V. Belyaeva, L. V. Andriyankova, L. P. Nikitina, A. G. Mal'kina, A. V. Afonin, B. A. Trofimov, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 7040 (2012).

12. K. V. Belyaeva, L. V. Andriyankova, L. P. Nikitina, A. G. Mal'kina, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, I. Yu. Bagryanskaya, B. A. Trofimov, *Tetrahedron*, **70**, 1091 (2014).
13. A. Kleeman, J. Engel, in *Pharmaceutical Substances (Syntheses, Patents, Applications)*, B. Kutscher, D. Reicher (Eds.), Thieme, Stuttgart, 2001, vol. 2, p. 1742.
14. B. Bhrigu, N. Siddiqui, D. Pathak, M. S. Alam, R. Ali, B. Azad, *Acta Pol. Pharm.*, **69**, 53 (2012).
15. L. Yurttas, Ş. Demirayak, G. A. Çiftçi, Ş. U. Yıldırım, Z. A. Kaplancıklı, *Arch. Pharm.*, **346**, 403 (2013).
16. B. A. Trofimov, L. V. Andriyankova, L. P. Nikitina, K. V. Belyaeva, A. G. Mal'kina, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, *Synlett*, **23**, 2069 (2012).
17. M.-F. Liu, B. Wang, Y. Cheng, *Chem. Commun.*, 1215 (2006).
18. Y. Cheng, M.-F. Liu, D.-C. Fang, X.-M. Lei, *Chem.–Eur. J.*, **13**, 4282 (2007).
19. D. Wei, M. Tang, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 11035 (2009).
20. Л. В. Андриянкова, К. В. Беляева, Л. П. Никитина, А. Г. Малькина, Т. И. Вакульская, С. С. Хуцишвили, Л. М. Синеговская, Б. А. Трофимов, *XTC*, 1675 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 1390 (2012).]
21. S. I. Miller, R. Tanaka, in *Selective Organic Transformation*, B. S. Thyagarajan (Ed.), Wiley-Interscience, New York, 1970, vol. 1, p. 143.
22. J. I. Dickstein, S. I. Miller, in *The Chemistry of the Carbon–Carbon Triple Bond*, S. Patai (Ed.), Wiley, New York, 1978, vol. 2, p. 814.
23. O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *ARKIVOC*, xiii, 119 (2003).
24. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

<sup>1</sup> Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия  
e-mail: boris\_trofimov@irioch.irk.ru

Поступило 6.05.2014