

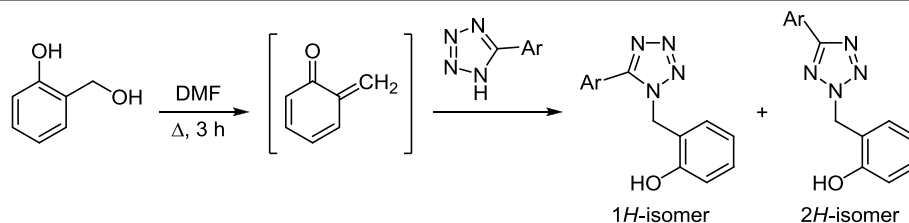
Алкилирование 5-арилтетразолов 2- и 4-гидроксibenзиловыми спиртами

Виталий А. Осянин^{1*}, Дмитрий В. Осипов¹, Виталий Ю. Накушнов¹,
Маргарита Н. Земцова¹, Юрий Н. Климочкин¹

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: VOsyainin@mail.ru

Поступило 17.10.2015

Принято 19.11.2015



При взаимодействии салицилового спирта с 5-арилтетразолами образуются смеси 2-[(5-арил-1*H*-тетразол-1-ил)метил]- и 2-[(5-арил-2*H*-тетразол-2-ил)метил]фенолов. В случае других *орто*- и *пара*-гидроксibenзиловых спиртов селективно образуются 2,5-дизамещенные продукты. Выявлены критерии, позволяющие идентифицировать 1,5- и 2,5-дизамещенные *N*-бензилтетразолы на основе рутинных спектров ЯМР ¹H и ¹³C.

Ключевые слова: 5-арилтетразолы, *орто*-гидроксibenзиловые спирты, *орто*-хинонметиды, *пара*-гидроксibenзиловые спирты, тетразолилметилфенолы, аза-реакция Михаэля, гидроксibenзилирование.

Алкилирование 5-арилтетразолов обычно протекает неселективно и приводит к образованию смеси 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов, разделение которых часто затруднительно.¹ Добиться селективного алкилирования по положению N-2 удалось при окислительном сочетании метиларенов и 5-арилтетразолов,² а также при алкилировании тетразолов вторичными или третичными спиртами или алкенами в серной кислоте,³ однако данные методы не позволяют проводить гидроксibenзилирование. В связи с высокой биоактивностью (радиопротекторной, противоопухолевой) некоторых гидроксibenзилтетразолов⁴ разработка региоселективных методов введения гидроксibenзильной группы в структуру тетразолов представляется актуальной. Синтез некоторых *N*-(2-гидроксibenзил)тетразолов был осуществлен с использованием сукцинимиды⁵ и из *N*-(2-гидроксibenзил)пиперидинов.⁶

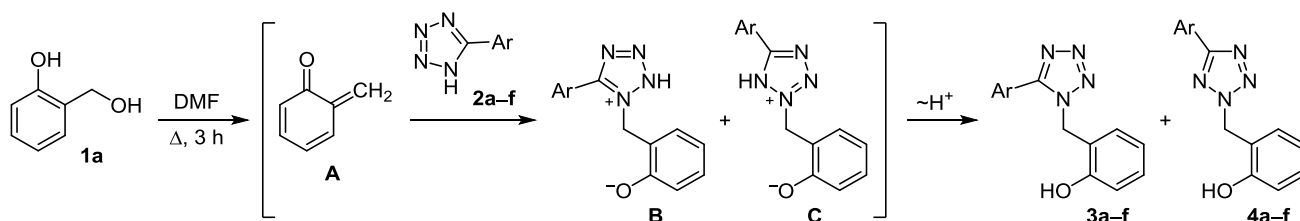
Ранее нами были разработаны способы алкилирования различных азолов, таких как имидазолы, бензимидазолы, 1,2,4-триазолы, бензотриазолы⁷ и индолы,⁸ под действием гидроксibenзиловых спиртов. В то же время примеры реакций тетразолов с гидроксibenзиловыми спиртами неизвестны.

Синтез *N*-(2-гидроксibenзил)тетразолов проводили при нагревании эквимолярных количеств 5-арилтетразолов

и гидроксibenзиловых спиртов в кипящем ДМФА в отсутствие какого-либо катализатора. Выбор ДМФА в качестве растворителя объясняется не только его высокой растворяющей способностью и высокой температурой кипения, но и возможностью образования водородных связей с гидроксильными группами молекул гидроксibenзиловых спиртов. Подобная ассоциация приводит к поляризации связи O–H фенольной гидроксильной группы, увеличению степени ее диссоциации, что в конечном счете способствует образованию *орто*-хинонметида.

При взаимодействии салицилового спирта **1a** с 5-арилтетразолами **2a–f** была получена смесь 1*H*- и 2*H*-изомеров **3a–f** и **4a–f** (схема 1), которые препаративно разделяли колоночной хроматографией. Во всех случаях стерический фактор благоприятствует образованию 2*H*-изомеров. При наличии в арильном фрагменте электроноакцепторных групп (Br, CF₃, NO₂) содержание 1*H*-изомера снижается, что можно объяснить снижением нуклеофильности соседнего с арильным заместителем атома N-1 в большей степени, чем атома N-2. Эта корреляция подтверждается литературными примерами.^{9a} Из данной закономерности несколько выбивается 5-(2-хлорфенил)тетразол (**2d**), что можно объяснить отсутствием компланарности бензольного и

Схема 1



Соединение 3, 4	Ar	3 : 4*	Выход, %		Соединение 3, 4	Ar	3 : 4*	Выход, %	
			3	4				3	4
a	Ph	1:4	15	65	d	2-ClC ₆ H ₄	1:1.9	28	57
b	2-MeC ₆ H ₄	1:2.7	22	51	e	4-F ₃ CC ₆ H ₄	1:5.3	8	71
c	4-BrC ₆ H ₄	1:4.9	14	65	f	4-O ₂ NC ₆ H ₄	1:15.7	–	82

* Соотношение изомеров в реакционной смеси, по данным спектров ЯМР ¹H.

тетразольного циклов, которое и приводит к большей стерической доступности положения N-1 даже по сравнению с 5-фенилтетразолом.^{9b} Препаративно выделить 1,5-дизамещенный тетразол **3f**, содержащий 4-нитрофенильный заместитель, не удалось ввиду его низкого содержания в реакционной смеси. Следует отметить, что при алкилировании тетразолов фенольными основаниями Манниха, согласно литературным данным,⁴ наблюдается обратная картина – содержание 2H-изомера уменьшается при увеличении акцепторных свойств заместителя в положении С-5 тетразольного цикла.

Предполагаемый механизм реакции включает генерирование из салицилового спирта высокоэлектрофильного *орто*-хинонметида **A**, к которому далее в условиях аза-реакции Михаэля происходит присоединение 5-арилтетразола с образованием цвиттер-ионных интермедиатов **B** или **C**, в которых сохраняется ароматичность тетразольного цикла. Последующая миграция протона приводит к соединениям **3**, **4**.

Исходные 5-арилтетразолы **2a–f** получали по модифицированному методу¹⁰ из бензонитрилов, NaN₃ и гидрохлорида амина (Et₂NH или пиридина) в присутствии цилиндрических стеклянных колец, способствующих эффективному измельчению азидата натрия и значительному сокращению времени реакции (в среднем с 30 до 8 ч).

Соотношение изомеров 2-(тетразолилметил)фенолов **3**, **4 a–f** определялось по интегральным интенсивностям сигналов протонов групп CH₂ в спектрах ЯМР ¹H. В случае 1H-изомеров **3a–f** данные протоны проявляются в более сильном поле в области 5.35–5.62 м. д. а для 2H-изомеров **4a–f** данный интервал составлял 5.82–5.87 м. д. (в растворе ДМСО-*d*₆).

Для однозначного установления строения изомеров **3**, **4 a–f** были зарегистрированы двумерные спектры ¹H–¹³C НМВС. По данным спектрам была установлена корреляция сигналов протонов метиленовой группы с углеродными сигналами в фенольном фрагменте, а в случае 1H-изомеров – и с углеродным сигналом в тетразольном цикле. Таким образом, в случае 2H-изомеров в спектрах ¹H–¹³C НМВС наблюдаются три кросс-взаимодействия метиленовых протонов с сигналами

ароматических углеродов, а в случае 1H-изомеров – четыре. На примере соединений **3a** и **4a** показаны взаимодействия метиленовых протонов с соответствующими атомами углерода для 1H- и 2H-изомеров (рис. 1).

Корреляции через одну химическую связь, полученные методом ¹H–¹³C НМQC, и через 2–3 химические связи, полученные методом ¹H–¹³C НМВС, для соединений **3**, **4 a–f** приведены в табл. 1.

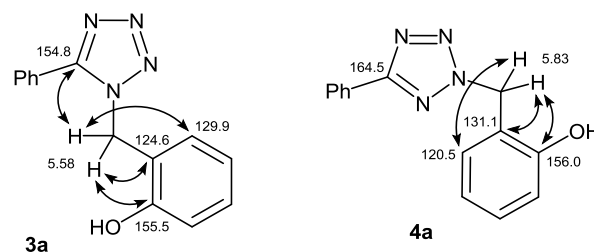
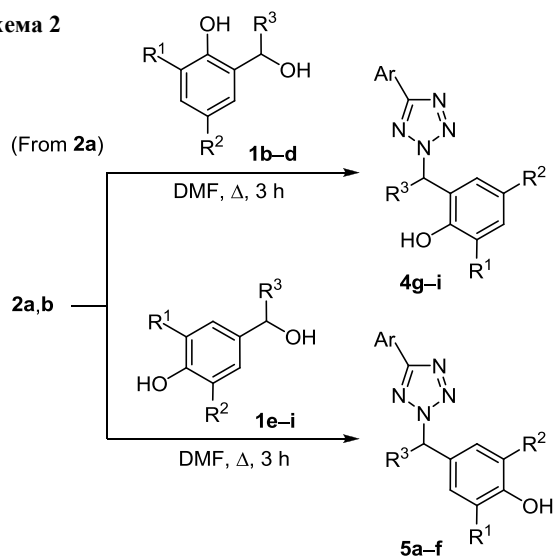


Рисунок 1. Взаимодействия метиленовых протонов с соответствующими атомами углерода для соединений **3a** и **4a**.

Таблица 1. Гетероядерные корреляции ¹H–¹³C НМQC и ¹H–¹³C НМВС, полученные для сигналов метиленовых протонов 2-(тетразолилметил)фенолов **3**, **4 a–f**

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (CH ₂)	Спектр ¹ H– ¹³ C НМQC, δ, м. д.	Спектр ¹ H– ¹³ C НМВС, δ, м. д.
3a	5.58	47.7	155.5; 154.8; 129.9; 124.6
3b	5.60	47.8	155.1; 153.5; 130.9; 121.2
3c	5.35	47.3	155.8; 154.4; 130.5; 120.9
3d	5.39	47.5	155.8; 152.8; 130.6; 120.4
3e	5.62	48.0	155.7; 153.8; 130.4; 121.0
3f	5.62	48.1	–
4a	5.83	52.4	156.0; 131.1; 120.5
4b	5.82	52.5	156.1; 132.9; 120.5
4c	5.87	52.2	156.0; 131.9; 120.6
4d	5.87	52.4	156.1; 131.9; 120.5
4e	5.85	52.7	156.2; 130.8; 120.4
4f	5.87	52.8	156.1; 131.3; 120.3

Схема 2



Исходные соединения	Продукт	Ar	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	
1b	2a	4g	Ph	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	55
1c	2a	4h	Ph	Br	Br	H	56
1d	2a	4i	Ph	H	H	Ph	53
1e	2a	5a	Ph	H	OMe	H	75
1f	2a	5b	Ph	H	OEt	H	83
1g	2a	5c	Ph	H	CHO	H	74
1h	2a	5d	Ph	Me	Me	H	71
1i	2a	5e	Ph	H	H	Me	65
1f	2b	5f	2-MeC ₆ H ₄	H	OEt	H	76

В случае реакции замещенных *орто*- и *пара*-гидроксибензиловых спиртов **1b-i** и 5-арилтетразолов **2a,b** были выделены только 2,5-дизамещенные тетразолы **4g-i**, **5a-f** (схема 2).

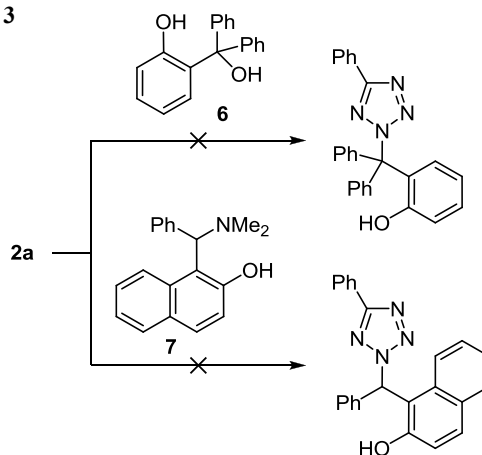
Реакции с *пара*-гидроксибензиловыми спиртами **1e-i** протекают по аналогичному (схема 1) механизму через соответствующие *пара*-хинонметиды.^{8a} При этом образования 1*H*-изомера не наблюдается. Более низкая реакционная способность *пара*-хинонметидов, по сравнению с *орто*-изомерами,¹¹ позволяет объяснить большую региоселективность *пара*-гидроксибензилирования 5-арилтетразолов.

мета-Гидроксибензиловый спирт в данное взаимодействие не вступает вследствие невозможности существования *мета*-хинонметидов в хиноидной форме.¹² Следует также отметить, что ни в одном случае не наблюдалось образования продуктов кватернизации дизамещенных тетразолов **3-5**.

Сигналы метиленовых протонов в соединениях **4g-i**, **5a-f** проявляются в области 5.74–5.84 м. д., что свидетельствует об образовании 2*H*-изомеров, которое подтверждается также данными спектров ¹H–¹³C НМВС. Протоны гидроксильной группы резонируют в области 6.32–11.06 м. д.

При проведении реакции между пространственно затрудненным салициловым спиртом **6** и 5-фенил-

Схема 3



тетразолом (**2a**) из реакционной смеси были выделены только исходные соединения (схема 3). Неудачной оказалась попытка алкилирования 5-фенилтетразола (**2a**) нафталиновым основанием Манниха **7**, которая привела к смеси неидентифицированных продуктов. Также не удалось ввести гидроксibenзильный фрагмент в структуру незамещенного тетразола.

Полученные спектральные характеристики тетразолил-алкилфенолов **3-5** позволяют заключить, что атом углерода тетразольного цикла, связанный с арильным заместителем, в спектрах ЯМР ¹³C 2*H*-изомеров **4a-i**, **5a-f** проявляется в более слабом поле (162.7–165.7 м. д.), тогда как для 1-замещенных 5-арилтетразолов **3a-e** значение химического сдвига составляет 152.8–154.8 м. д., что также согласуется с литературными данными.¹³ Также 1*H*- и 2*H*-изомеры можно идентифицировать по значению химического сдвига атома углерода метиленовой группы в спектрах ЯМР ¹³C, который в случае 1,5-изомеров резонирует при 47.3–48.0 м. д., а для 2,5-изомеров сигнал смещен в более слабое поле и проявляется при 51.6–56.7 м. д. В результате, нами выявлены достаточно надежные критерии, позволяющие идентифицировать 1,5- и 2,5-дизамещенные *N*-бензилтетразолы на основе рутинных спектров ЯМР.

Таким образом, нами впервые показана возможность гидроксибензилирования 5-арилтетразолов под действием гидроксибензиловых спиртов. Разработанный некаталитический метод характеризуется использованием доступных исходных веществ, хорошими выходами, высокой атомной экономией и применим к субстратам как с донорными, так и акцепторными заместителями в 5-арилтетразолах и гидроксибензиловых спиртах.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, а также спектры DEPT (для всех соединений, кроме **3a,c**, **4a,c**), ¹H–¹³C НМQC и ¹H–¹³C НМВС зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 МГц для ядер ¹H, 100 МГц для ядер ¹³C) в CDCl₃ (соединения **4g,h**, **5c,e**) или в ДМСO-*d*₆ (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на

автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе ПТП-М. Тонкослойная хроматография проведена на пластинах Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парах иода.

Синтез соединений 2a–e (общая методика).^{10a} В трехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, в атмосфере аргона растворяют 0.12 моль соответствующего бензонитрила в 250 мл PhMe, добавляют 13.0 г (0.20 моль) NaN_3 , 21.9 г (0.20 моль) $\text{Et}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ и кольца Рашига. Полученную смесь перемешивают при 90–95 °С до исчезновения исходного бензонитрила (контроль методом ТСХ). В реакционную смесь добавляют 100 мл H_2O , декантируют с колец Рашига, продукт дополнительно экстрагируют из толуола 100 мл H_2O , водный слой нейтрализуют конц. HCl до pH ~1. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают холодной водой и очищают перекристаллизацией из MeOH.

5-(4-Нитрофенил)-1H-тетразол (2f).^{10b} В трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, в атмосфере аргона растворяют 6.00 г (40.5 ммоль) 4-нитробензонитрила в 82 мл ДМФА, добавляют 3.16 г (48.6 ммоль) NaN_3 , 4.68 г (40.5 ммоль) гидрохлорида пиридина и кольца Рашига. Полученную смесь перемешивают при 100–110 °С до исчезновения исходного бензонитрила (контроль методом ТСХ). После завершения реакции смесь охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют 10% водным раствором NaOH , перемешивают в течение 1 ч и декантируют. Смесь ДМФА и пиридина отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 100 мл H_2O и нейтрализуют конц. HCl до pH ~1. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают холодной водой и очищают перекристаллизацией из MeOH.

Характеристики полученных соединений **2a–f** соответствуют литературным данным.¹⁴

Синтез соединений 3a–f, 4a–i, 5a–f (общая методика). Смесь 8 ммоль гидроксибензилового спирта **1a–i** и 8 ммоль 5-арилтетразола **2a–f** кипятят в течение 3 ч в 8 мл ДМФА. Затем реакционную смесь охлаждают, выливают в воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. В случае образования двух изомеров полученную смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент 1,2-дихлорэтан) и очищают перекристаллизацией из EtOH, если не оговорено особо. Все полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллы.

2-[(5-Фенил-1H-тетразол-1-ил)метил]фенол (3a). Выход 15%, т. пл. 175–177 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–2600 (ОН), 1605, 1462, 1416, 1381, 1354, 1292, 1273, 1246, 1099, 1015, 849, 779, 760, 737, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.58 (2H, с, CH_2); 6.72 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^3J = 7.3$, H-4); 6.77 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 6.92 (1H, д, $^3J = 7.1$, H Ar); 7.11 (1H, т, $^3J = 7.1$, H Ar); 7.53–7.59 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.74–7.77 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.81 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 47.7 (CH_2); 115.7;

119.6; 121.2; 124.6; 129.3 (2CH); 129.6 (2CH); 129.9; 130.2; 131.6; 154.8 (C-5 тетразол); 155.5 (C–ОН). Найдено, %: С 66.58; Н 4.71; N 22.16. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.79; N 22.21.

2-[(5-Фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]фенол (4a). Выход 65%, т. пл. 187–188 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300–2500 (ОН), 1605, 1462, 1381, 1335, 1281, 1246, 1196, 752, 733, 717, 690, 671. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.83 (2H, с, CH_2); 6.80 (1H, т, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.1$, H-4); 6.85 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^4J = 0.9$, H-6); 7.16–7.21 (2H, м, H-3,5); 7.47–7.52 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.97–8.02 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.89 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.4 (CH_2); 115.9; 119.7; 120.5; 126.8 (2CH); 127.5; 129.8 (2CH); 130.6; 131.0; 131.1; 156.0 (C–ОН); 164.5 (C-5 тетразол). Найдено, %: С 66.71; Н 4.76; N 22.10. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.79; N 22.21.

2-[[5-(2-Метилфенил)-1H-тетразол-1-ил]метил]фенол (3b). Выход 22%, т. пл. 143–145 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–2500 (ОН), 1605, 1477, 1462, 1408, 1377, 1281, 1250, 1107, 772, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.03 (3H, с, CH_3); 5.35 (2H, с, CH_2); 6.65–6.73 (2H, м, H Ar); 6.88 (1H, д, $^3J = 7.4$, H Ar); 7.08 (1H, т, $^3J = 7.8$, H Ar); 7.31–7.48 (4H, м, H Ar); 9.68 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.6 (CH_3); 47.3 (CH_2); 115.6 (CH); 119.4 (CH); 120.9 (C); 124.4 (C); 126.6 (CH); 130.3 (CH); 130.3 (CH); 130.5 (CH); 131.1 (CH); 131.4 (CH); 138.3 (C); 154.4 (C-5 тетразол); 155.8 (C–ОН). Найдено, %: С 67.58; Н 5.37; N 20.89. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 67.65; Н 5.30; N 21.04.

2-[[5-(2-Метилфенил)-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4b). Выход 51%, т. пл. 158–159 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300–2500 (ОН), 1605, 1462, 1381, 1335, 1281, 1246, 1192, 1180, 748, 737, 691. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.52 (3H, с, CH_3); 5.87 (2H, с, CH_2); 6.79 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^3J = 7.3$, H Ar); 6.85 (1H, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 7.15–7.20 (2H, м, H Ar); 7.28–7.39 (3H, м, H Ar); 7.84 (1H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 9.92 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.6 (CH_3); 52.2 (CH_2); 115.9 (CH); 119.7 (CH); 120.6 (C); 126.8 (CH, C); 129.5 (CH); 130.5 (CH); 130.6 (CH); 131.0 (CH); 131.9 (CH); 137.2 (C); 156.0 (C–ОН); 164.9 (C-5 тетразол). Найдено, %: С 67.67; Н 5.20; N 21.09. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 67.65; Н 5.30; N 21.04.

2-[[5-(4-Бромфенил)-1H-тетразол-1-ил]метил]фенол (3c). Выход 14%, т. пл. 204–205 °С (ДМФА). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–2500 (ОН), 1601, 1462, 1420, 1389, 1358, 1296, 1273, 1246, 1180, 1099, 1072, 1007, 837, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.60 (2H, с, CH_2); 6.70–6.76 (2H, м, H Ar); 6.97 (1H, д, д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.4$, H Ar); 7.10 (1H, т, д, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.4$, H Ar); 7.71 (2H, д, $^3J = 8.7$, H Ar); 7.77 (2H, д, $^3J = 8.7$, H Ar); 9.81 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 47.8 (CH_2); 115.2; 119.1; 121.1; 123.4; 124.9; 129.7; 129.8; 130.9 (2CH); 132.1 (2CH); 153.5 (C-5 тетразол); 155.1 (C–ОН). Найдено, %: С 50.83; Н 3.30; N 17.04. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 50.78; Н 3.35; N 16.92.

2-[[5-(4-Бромфенил)-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4c). Выход 69%, т. пл. 187–189 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400–2800 (ОН), 1605, 1462, 1416, 1354, 1327, 1281, 1234, 1200, 1177, 1099, 1072, 1007, 837, 756, 706.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.82 (2H, с, CH_2); 6.79 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-4); 6.83 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-6); 7.18 (1H, т, $^3J = 7.3$, H-5); 7.21 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-3); 7.71 (2H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 7.92 (2H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 9.88 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.5 (CH_2); 115.9; 119.7; 120.5; 124.4; 126.7; 128.8 (2CH); 130.7; 131.2; 132.9 (2CH); 156.1 (C–OH); 163.7 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 50.69; H 3.28; N 16.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 50.78; H 3.35; N 16.92.

2-[[5-(2-Хлорфенил)-1H-тетразол-1-ил]метил]фенол (3d). Выход 28%, т. пл. 140–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–2800 (OH), 1601, 1454, 1408, 1373, 1346, 1288, 1265, 1246, 1177, 1115, 1096, 1072, 772, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.39 (2H, с, CH_2); 6.65 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^3J = 7.3$, H Ar); 6.70 (1H, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 6.93 (1H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 7.07 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.4$, H Ar); 7.46–7.55 (2H, м, H Ar); 7.58–7.65 (2H, м, H Ar); 9.68 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 47.5 (CH_2); 115.6 (CH); 119.4 (CH); 120.4 (C); 124.3 (C); 128.1 (CH); 130.4 (CH); 130.5 (CH); 130.6 (CH); 132.5 (CH); 133.4 (CH); 133.5 (C); 152.8 (C-5 тетразол); 155.8 (C–OH). Найдено, %: C 58.58; H 3.93; N 19.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 58.65; H 3.87; N 19.54.

2-[[5-(2-Хлорфенил)-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4d). Выход 57%, т. пл. 179–180 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300–2800 (OH), 1601, 1458, 1443, 1381, 1315, 1261, 1184, 1157, 1096, 1042, 853, 768. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.87 (2H, с, CH_2); 6.79 (1H, т, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 0.9$, H Ar); 6.85 (1H, д, $^3J = 8.0$, H Ar); 7.16–7.22 (2H, м, H Ar); 7.46 (1H, т, д, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.5$, H Ar); 7.52 (1H, т, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.8$, H Ar); 7.61 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.1$, H Ar); 7.82 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.8$, H Ar); 9.91 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.4 (CH_2); 115.9 (CH); 119.7 (CH); 120.5 (C); 126.7 (C); 128.2 (CH); 130.7 (CH); 131.1 (CH); 131.2 (CH); 131.9 (CH); 132.4 (C, CH); 156.1 (C–OH); 162.7 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 58.71; H 3.86; N 19.45. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 58.65; H 3.87; N 19.54.

2-[[5-(4-Трифторметилфенил)-1H-тетразол-1-ил]метил]фенол (3e). Выход 8%, т. пл. 141–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–2700 (OH), 1611, 1540, 1431, 1377, 1335, 1177, 1130, 1072, 1009, 850. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.60 (2H, с, CH_2); 6.68–6.77 (2H, м, H-4,6); 7.01–7.13 (2H, м, H-3,5); 7.94 (2H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 8.00 (2H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 9.77 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 48.0 (CH_2); 115.7 (CH); 119.6 (CH); 121.0 (C); 124.3 (к, $^1J_{\text{CF}} = 270.8$, CF_3); 126.5 (к, $^3J_{\text{CF}} = 2.9$, CH-3,5 Ar); 128.9 (C); 130.4 (4CH); 131.6 (к, $^2J_{\text{CF}} = 32.4$, C-4 Ar); 153.8 (C-5 тетразол); 155.7 (C–OH). Найдено, %: C 56.18; H 3.52; N 17.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 56.25; H 3.46; N 17.49.

2-[[5-(4-Трифторметилфенил)-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4e). Выход 71%, т. пл. 129–130 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–2700 (OH), 1609, 1543, 1462, 1427, 1381, 1335, 1285, 1246, 1180, 1130, 1111, 1072, 1011, 853, 745. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.86 (2H, с, CH_2); 6.80 (1H, т, $^3J = 7.6$, H-4); 6.84 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-6); 7.18 (1H, т, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.8$, H-5); 7.23 (1H, д, $^3J = 7.6$, H-3); 7.87 (2H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 8.20 (2H, д,

$^3J = 8.2$, H Ar); 9.89 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.7 (CH_2); 115.9 (CH); 119.7 (CH); 120.4 (C); 124.5 (к, $^1J_{\text{CF}} = 270.8$, CF_3); 126.8 (к, $^3J_{\text{CF}} = 2.9$, CH-3,5 Ar); 127.6 (CH-2,6 Ar); 130.7 (CH); 130.9 (к, $^2J_{\text{CF}} = 32.4$, C-4 Ar); 131.2 (CH); 131.3 (C); 156.1 (C–OH); 163.3 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 56.22; H 3.37; N 17.35. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 56.25; H 3.46; N 17.49.

2-[[5-(4-Нитрофенил)-1H-тетразол-1-ил]метил]фенол (3f). В связи с низким содержанием в реакционной смеси соединения **3f** не было выделено препаративно. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.62 (2H, с, CH_2); 6.70–6.73 (2H, м, H-4,6); 7.05 (1H, д, $^3J = 7.1$, H-3); 7.10 (1H, т, $^3J = 7.8$, H-5); 8.06 (2H, д, $^3J = 8.7$, H-2,6 Ar); 8.37 (2H, д, $^3J = 8.7$, H-3,5 Ar); 9.77 (1H, с, OH).

2-[[5-(4-Нитрофенил)-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4f). Выход 82%, т. пл. 190–191 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500–2800 (OH), 1605, 1524 (NO_2), 1462, 1427, 1346 (NO_2), 1281, 1238, 1196, 1180, 1165, 1099, 1045, 864, 853, 760, 733, 710, 683. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.87 (2H, с, CH_2); 6.80 (1H, т, $^3J = 7.6$, H-4); 6.84 (1H, д, $^3J = 8.5$, H-6); 7.17 (1H, т, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.8$, H-5); 7.25 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.4$, H-3); 8.25 (2H, д, $^3J = 9.0$, H Ar); 8.35 (2H, д, $^3J = 9.0$, H Ar); 9.87 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.8 (CH_2); 115.9 (CH); 119.7 (CH); 120.3 (C); 125.1 (2CH); 128.1 (2CH); 130.8 (CH); 131.3 (CH); 133.3 (C); 149.0 (C); 156.1 (C–OH); 162.9 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 56.65; H 3.64; N 23.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 56.56; H 3.73; N 23.56.

2,4-Ди(трет-бутил)-6-[[5-фенил-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4g). Выход 55%, т. пл. 131–133 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–3200 (OH), 2955, 2905, 2866 (CH_3 , CH_2), 1481, 1466, 1450, 1362, 1223, 1204, 791, 733, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.46 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 5.81 (2H, с, CH_2); 7.25 (1H, д, $^4J = 2.5$, H Ar); 7.39 (1H, д, $^4J = 2.5$, H Ar); 7.47–7.51 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.78 (1H, с, OH); 8.09–8.12 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34.5 (C); 35.3 (C); 54.6 (CH_2); 121.0 (C); 125.8 (CH); 126.1 (CH); 126.7 (C); 127.0 (CH); 129.1 (CH); 130.9 (CH); 139.1 (C); 143.6 (C); 152.0 (C–OH); 165.2 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 72.39; H 7.79; N 15.28. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 72.50; H 7.74; N 15.37.

2,4-Дибром-6-[[5-фенил-2H-тетразол-2-ил]метил]фенол (4h). Выход 56%, т. пл. 169–170 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500–2900 (OH), 1528, 1466, 1450, 1408, 1339, 1285, 1238, 1204, 1146, 1045, 872, 798, 733, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.84 (2H, с, CH_2); 6.32 (1H, уш. с, OH); 7.31 (1H, д, $^4J = 2.1$, H Ar); 7.45–7.49 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.62 (1H, д, $^4J = 2.1$, H Ar); 8.12–8.15 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 51.6 (CH_2); 111.9 (C); 113.0 (C); 122.8 (C); 127.1 (C, 2CH); 129.0 (2CH); 130.6 (CH); 132.5 (CH); 135.2 (CH); 150.0 (C–OH); 165.6 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 40.88; H 2.40; N 13.61. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 41.01; H 2.46; N 13.66.

2-[[Фенил(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]фенол (4i). Выход 53%, т. пл. 186–188 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–3200 (OH), 1601, 1501, 1454, 1354, 1323, 1277, 1258, 1223, 1204, 1095, 1049, 1026, 887, 860, 729, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.79 (1H, т, $^3J = 7.4$,

H Ar); 6.86–6.90 (2H, м, H Ar); 7.19 (1H, д, д, $^3J = 8.9$, $^4J = 1.4$, H Ar); 7.24–7.27 (2H, м, H Ar); 7.34–7.41 (3H, м, H Ar); 7.49–7.52 (3H, м, H Ar); 7.63 (1H, с, CHN); 8.00–8.02 (2H, м, H Ar); 10.02 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 65.6 (CH); 115.9 (CH); 119.6 (CH); 123.9 (C); 127.0 (2CH); 127.4 (C); 128.4 (2CH); 129.0 (CH); 129.4 (2CH); 129.5 (CH); 129.8 (2CH); 130.5 (CH); 131.2 (CH); 137.4 (C); 155.5 (C–OH); 164.5 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 73.06; H 5.01; N 16.99. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 73.15; H 4.91; N 17.06.

2-Метокси-4-[(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]-фенол (5a). Выход 75%, т. пл. 114–115 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–2900 (OH), 1603, 1514, 1460, 1452, 1433, 1273, 1244, 1211, 1157, 1038, 775, 737, 729, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.73 (3H, с, OCH_3); 5.81 (2H, с, CH_2); 6.75 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-6); 6.82 (1H, д, д, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.8$, H-5); 7.02 (1H, д, $^4J = 1.8$, H-3); 7.47–7.53 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.99–8.02 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.18 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 56.2 (CH_3); 56.7 (CH_2); 113.3 (CH); 116.1 (CH); 121.9 (CH); 125.2 (C); 126.9 (2CH); 127.4 (C); 129.8 (2CH); 131.1 (CH); 147.5 (C); 148.2 (C); 164.8 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 63.79; H 4.89; N 19.79. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 63.82; H 5.00; N 19.85.

2-Этокси-4-[(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]-фенол (5b). Выход 83%, т. пл. 107–108 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–3100 (OH), 1602, 1516, 1450, 1438, 1281, 1271, 1242, 1196, 1161, 1124, 1047, 773, 729, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.27 (3H, т, $^3J = 6.9$, OCH_2CH_3); 3.96 (2H, к, $^3J = 6.9$, OCH_2CH_3); 5.80 (2H, с, CH_2); 6.76 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6); 6.82 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.6$, H-5); 7.00 (1H, д, $^4J = 1.6$, H-3); 7.48–7.55 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.98–8.02 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.10 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.2 (CH_3); 56.7 (CH_2); 64.4 (CH_2); 114.6 (CH); 116.2 (CH); 121.9 (CH); 125.2 (C); 126.9 (2CH); 127.4 (C); 129.8 (2CH); 131.1 (CH); 147.3 (C); 147.8 (C); 164.8 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 64.91; H 5.37; N 18.80. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; N 18.91.

2-Гидрокси-5-[(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]-бензальдегид (5c). Выход 74%, т. пл. 134–136 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300–2600 (OH), 1655 (C=O), 1624, 1589, 1489, 1462, 1450, 1385, 1342, 1281, 1246, 1207, 1196, 1150, 1069, 1030, 775, 729, 694, 667. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.77 (2H, с, CH_2); 7.01 (1H, д, $^3J = 8.7$, H-3); 7.44–7.48 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.62 (1H, д, д, $^3J = 8.7$, $^4J = 2.3$, H-4); 7.65 (1H, д, $^4J = 2.3$, H-6); 8.10–8.12 (2H, м, H-2,6 Ph); 9.88 (1H, с, CHO); 11.06 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 55.9 (CH_2); 118.8 (CH); 120.6 (C); 125.0 (C); 127.0 (2CH); 127.2 (CH); 129.0 (2CH); 130.6 (CH); 134.0 (CH); 137.3 (CH); 162.1 (C); 165.7 (C-5 тетразол); 196.3 (C=O). Найдено, %: C 64.19; H 4.26; N 20.11. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 64.28; H 4.32; N 19.99.

2,6-Диметил-4-[(5-фенил-2H-тетразол-2-ил)метил]-фенол (5d). Выход 71%, т. пл. 126–127 °С (т. пл. 126–127 °С^{4a}). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–3200, 1609, 1493, 1450, 1323, 1277, 1246, 1204, 1153, 775, 729, 694. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.11 (6H, с, 2CH_3); 5.74

(2H, с, CH_2); 6.97 (2H, с, H-3,5); 7.48–7.60 (3H, м, H Ph); 7.98–8.06 (2H, м, H Ph); 8.42 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.1 (2CH_3); 56.6 (CH_2); 124.8 (C); 125.1 (2C); 126.9 (2CH); 127.4 (C); 129.1 (2CH); 129.8 (2CH); 131.1 (CH); 154.1 (C); 164.8 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 68.47; H 5.72; N 20.07. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 68.55; H 5.75; N 19.99.

4-[1-(5-Фенил-2H-тетразол-2-ил)этил]фенол (5e). Выход 65%, т. пл. 137–138 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500–2800 (OH), 1612, 1597, 1520, 1466, 1450, 1377, 1331, 1273, 1223, 1200, 1173, 1042, 841, 826, 756, 729, 687. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.05 (3H, д, $^3J = 7.1$, CHCH_3); 6.05 (1H, к, $^3J = 7.1$, CHCH_3); 6.36 (1H, уш. с, OH); 6.81 (2H, д, $^3J = 8.7$, H-2,6); 7.28 (2H, д, $^3J = 8.7$, H-3,5); 7.43–7.47 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 8.10–8.13 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.2 (CHCH_3); 63.5 (CHCH_3); 115.9 (2CH); 127.0 (2CH); 127.4 (C); 128.4 (2CH); 129.0 (2CH); 130.4 (CH); 130.7 (C); 156.4 (C); 165.0 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 67.54; H 5.34; N 20.93. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 67.65; H 5.30; N 21.04.

2-Этокси-4-[[5-(2-метилфенил)-2H-тетразол-2-ил]-метил]фенол (5f). Выход 76%, т. пл. 115–116 °С (MeOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500–2800 (OH), 1605, 1512, 1477, 1439, 1393, 1358, 1327, 1277, 1242, 1196, 1157, 1126, 1042, 984, 772, 745. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.50 (3H, с, ArCH_3); 3.96 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 5.81 (2H, с, CH_2); 6.77 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-6); 6.83 (1H, д, д, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.8$, H-5); 7.01 (1H, д, $^4J = 1.8$, H-3); 7.28–7.39 (3H, м, H Ar); 7.85 (1H, д, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.2$, H Ar); 9.10 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.2 (CH_3); 21.6 (CH_3); 56.6 (CH_2); 64.4 (CH_2); 114.5 (CH); 116.2 (CH); 121.9 (CH); 125.2 (C); 126.7 (C); 126.8 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (CH); 131.9 (CH); 137.2 (C); 147.3 (C); 147.8 (C); 165.2 (C-5 тетразол). Найдено, %: C 65.86; H 5.80; N 17.94. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 65.79; H 5.85; N 18.05.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания на научно-исследовательскую работу (4.1597.2014/К) и РФФИ в рамках научного проекта №15-43-02304 р_поволжье_а.

Список литературы

- (a) Ostrovskii, V. A.; Koren, A. O. *Heterocycles* **2000**, 53, 1421. (b) Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. *Compr. Heterocycl. Chem. III* **2008**, 6, 257.
- Wang, L.; Zhu, K.; Chen, Q.; He, M. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 11780.
- (a) Koren, A. O.; Gaponik, P. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 1366. [Химия гетероцикл. соединений **1990**, 1643.] (b) Koren, A. O.; Gaponik, P. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, 27, 1036. [Химия гетероцикл. соединений **1991**, 1280.]
- (a) Kitaeva, V. G.; Ishmetova, R. I.; Latosh, N. I.; Malkina, R. M.; Anoghina, G. M. *Pharm. Chem. J.* **1986**, 20, 336. [Хим.-фарм. журн. **1986**, 559.] (b) Ostrovskii, V. A.; Trifonov, R. E.; Popova, E. A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 768. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 765.]

5. Nachiam, A. F. H.; Plenkiewicz, J. L. *Synth. Commun.* **1994**, 24, 665.
6. (a) Ishmetova, R. I.; Kitaeva, V. G.; Rusinov, L. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, 29, 902. [Химия гетероцикл. соединений **1993**, 1060.] (b) Kitaeva, V. G.; Ishmetova, R. I.; Latosh, N. I.; Voronina, N. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, 20, 697. [Химия гетероцикл. соединений **1984**, 851.]
7. (a) Осянин, В. А.; Пурыгин, П. П.; Белоусова, З. П.; Красников, П. Е. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2003**, 46, 138. (b) Осянин, В. А.; Пурыгин, П. П.; Белоусова, З. П. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2003**, 46, 23. (c) Sidorina, N. E.; Osyanin, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 1065. [Химия гетероцикл. соединений **2007**, 43, 1256.] (d) Osyanin, V. A.; Popova, Y. V.; Rybakov, V. B.; Klimochkin, Yu. N. *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, o396. (e) Климошкин, Ю. Н.; Осянин, В. А.; Сидорина, Н. Е. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2011**, 54, 18. (f) Osyanin, V. A.; Sidorina, N. E.; Klimochkin, Yu. N. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 2639.
8. (a) Osyanin, V. A.; Sidorina, N. E.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, 81, 115. [Журн. общ. химии **2011**, 81, 119.] (b) Osyanin, V. A.; Borisov, D. D.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 1590. [Журн. орган. химии **2014**, 50, 1604.]
9. (a) Butler, R. N.; Garvin, V. C.; Lumbroso, H.; Liegos, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 2, 721. (b) Butler, R. N.; Garvin, V. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 390.
10. (a) Koguro, K.; Oga, T.; Mitsui, S.; Orita, R. *Synthesis* **1998**, 910. (b) Zhou, Y.; Yao, C.; Ni, R.; Yang, G. *Synth. Commun.* **2010**, 40, 2624.
11. Bai, W.-J.; David, J. G.; Feng, Zh.-G.; Weaver, M. G.; Wu, K.-L.; Pettus, T. R. R. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3655.
12. Fischer, M.; Wan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2680.
13. (a) Butler, R. N. *Comp. Heterocycl. Chem.* **1984**, 5, 791. (b) Aleshunin, P. A.; Dmitrieva, U. N.; Ostrovskii, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 1882. [Журн. орган. химии **2011**, 1846.]
14. (a) Obushak, N. D.; Pokhodylo, N. T.; Pidlypnyi, N. I.; Matiichuk, V. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 1522. [Журн. орган. химии **2008**, 44, 1544.] (b) Myznikov, L. V.; Roh, J.; Artamonova, T. V.; Hrabalek, A.; Koldobskii, G. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 765. [Журн. орган. химии **2007**, 43, 767.] (c) Cantillo, D.; Gutmann, B.; Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10882.