

Светлой памяти А. А. Потехина посвящается

А. П. Кадина, М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, Й. Магулл^а

**АЗИРИНО[с]ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИЛИДЫ В ДОМИНО-РЕАКЦИИ
2,2-ДИАЛКИЛ-4,6-ДИАРИЛ-1,3-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКС-3-ЕНОВ
С ДИХЛОРКАРБЕНОМ.
СИНТЕЗ (1RS,5SR,6RS)-4-(АЛК-1-ЕНИЛ)-1,5-ДИАРИЛ-3,7,7-ТРИХЛОР-
2,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТ-2-ЕНОВ**

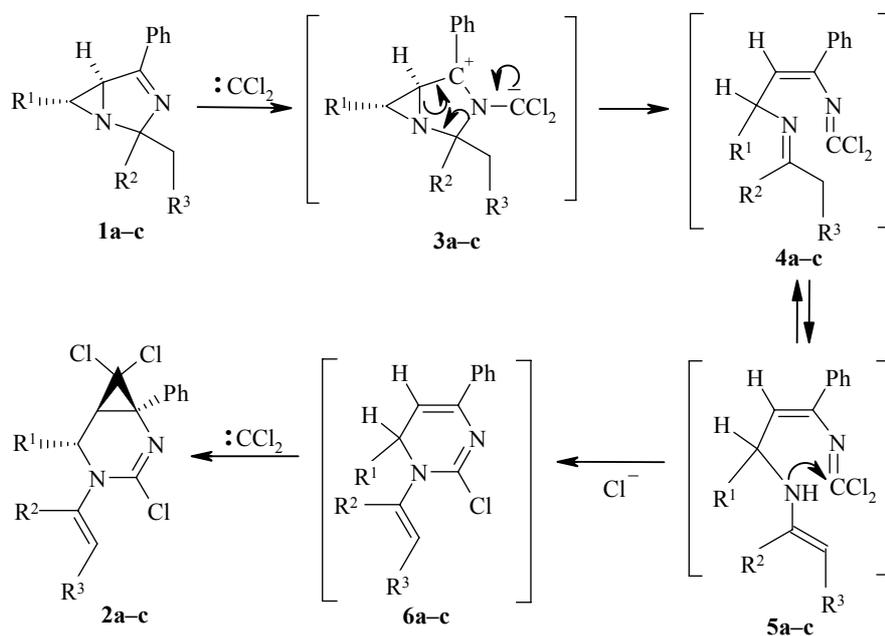
Исследовано взаимодействие 2,2-диалкил-4,6-диарил-1,3-диазабицикло[3.1.0]-гекс-3-енов с дихлоркарбеном, приводящее к (1RS,5SR,6RS)-4-(алк-1-енил)-1,5-диарил-3,7,7-трихлор-2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-енам. Механизм реакции, подтвержденный данными квантово-химических расчетов методом DFT B3LYP/6-31G(d), включает образование азирино[с]имидазолиевых илидов, согласованное раскрытие имидазольного и азиридинового циклов с последующей циклизацией и ди-хлорциклопропанированием.

Ключевые слова: азиридины, имидазолы, иминиевые илиды, карбены, пиридины, домино-реакции, каскадные реакции.

Домино-реакции с участием нескольких интермедиатов позволяют в одну синтетическую стадию добиваться значительного увеличения молекулярной сложности. В последние годы проводятся интенсивные исследования таких реакций, поскольку они позволяют сократить затраты энергии, труда, реагентов и вспомогательных веществ, уменьшить загрязнение окружающей среды, вследствие отсутствия необходимости выделения промежуточных продуктов [1–6]. В частности большое внимание уделяется домино-процессам с участием карбенов (карбеноидов) и илидов азота или кислорода [7–11]. Наибольшее число работ в этом направлении посвящено изучению реакций, в которых реакционная последовательность начинается с генерирования карбеноида из диазосоединения [12–17]. Каскадные карбен-илидные превращения с участием других карбенов исследовались также на примере дихлор- [12, 18, 19], монофтор- [20, 21] и дифторкарбенов [12, 22–28]. Реакции карбенов и карбеноидов с азиринами, ведущие к образованию азириновых илидов, являются примером карбен-илидных превращений с участием трехчленного цикла. Энергия напряжения такого цикла обуславливает протекание необычных превращений, не характерных для других иминиевых илидов [29–32]. Реакции, в которых развитие домино-процесса обеспечивалось бы раскрытием напряженного трехчленного цикла, не входящего в состав илидной системы, а являющегося заместителем в илиде, не известны. В настоящей работе мы приводим первый пример такого превращения.

1,3-Диазабицикло[3.1.0]гекс-3-еновая система, содержащая в своем составе аминный и иминный атомы азота, при взаимодействии с электрофильным карбеном может давать либо аммониевый, либо иминиевый илиды. В последнем случае илидный интермедиат представляет собой 1,3-диполь, содержащий напряженный азиридиновый цикл в качестве заместителя при илидном атоме углерода. Для генерирования таких илидов в качестве карбенового компонента реакции нами был выбран дихлоркарбен, как наиболее синтетически гибкий и доступный из функционально замещенных карбенов, а в качестве соединений, содержащих 1,3-диазабицикло[3.1.0]гекс-3-еновую систему – 2,2-диалкил-4,6-диарил-1,3-диазабицикло[3.1.0]гекс-3-ены **1a–c**. Дихлоркарбен генерировали щелочным гидролизом хлороформа в условиях межфазного катализа ($\text{CHCl}_3/\text{KOH}/\text{BnEt}_3\text{NCl}$). Диазабициклогексены **1a–c**, представляющие интерес как фотохромные соединения, могут быть легко получены из соответствующего халкондибромида и кетона $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}^3$ в присутствии аммиака [33, 34].

В результате взаимодействия соединений **1a–c** с дихлоркарбеном были выделены (1*RS*,5*SR*,6*RS*)-4-(алк-1-енил)-1,5-диарил-3,7,7-трихлор-2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ены **2a–c**. Строение соединений **2a–c** подтверждено спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК и данными элементного анализа (см. эксп. часть), а структура соединения **2a** определена методом РСА (рис. 1, табл. 1, 2).



a $\text{R}^1 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; **b** $\text{R}^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$;
c $\text{R}^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4$

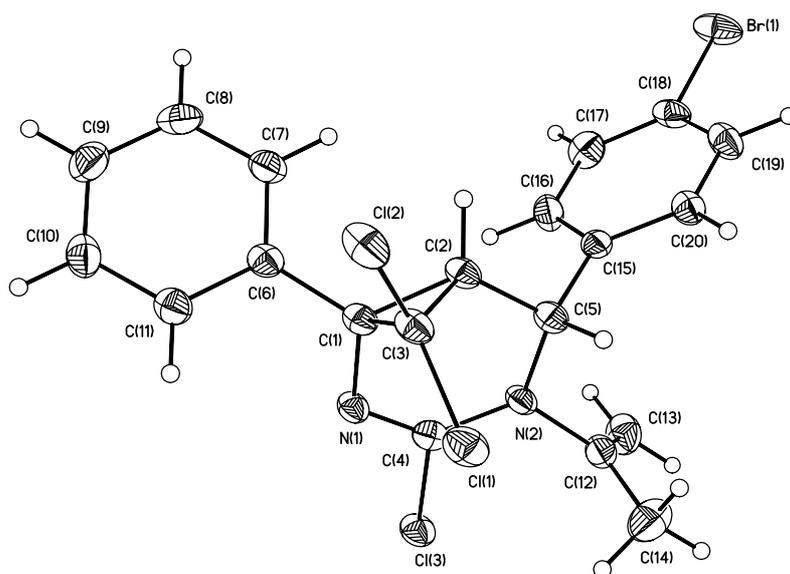


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2a**

Образование соединений **2a–c** происходит, по-видимому, в результате реализации следующей последовательности реакций: взаимодействие дихлоркарбена с неподеленной парой иминного азота молекул **1a–c** приводит к образованию иминиевых илидов **3a–c**, которые претерпевают

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (*l*) в молекуле **2a**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
Br(1)–C(18)	1.900(3)	C(1)–C(2)	1.516(4)	C(10)–C(11)	1.393(4)
Cl(1)–C(3)	1.747(3)	C(1)–C(3)	1.519(4)	C(12)–C(13)	1.354(5)
Cl(2)–C(3)	1.761(3)	C(2)–C(3)	1.502(4)	C(12)–C(14)	1.448(5)
Cl(3)–C(4)	1.745(3)	C(2)–C(5)	1.521(4)	C(15)–C(20)	1.385(4)
N(1)–C(4)	1.272(4)	C(5)–C(15)	1.509(4)	C(15)–C(16)	1.387(4)
N(1)–C(1)	1.448(3)	C(6)–C(11)	1.390(4)	C(16)–C(17)	1.382(5)
N(2)–C(4)	1.362(4)	C(6)–C(7)	1.392(4)	C(17)–C(18)	1.384(5)
N(2)–C(12)	1.454(4)	C(7)–C(8)	1.386(4)	C(18)–C(19)	1.379(4)
N(2)–C(5)	1.480(3)	C(8)–C(9)	1.379(5)	C(19)–C(20)	1.381(5)
C(1)–C(6)	1.502(4)	C(9)–C(10)	1.389(5)		

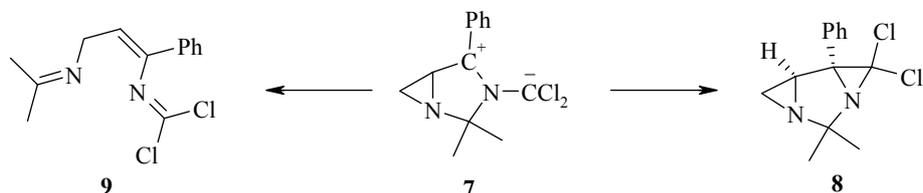
Основные валентные углы (ω) в молекуле **2a**

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(4)–N(1)–C(1)	116.7(2)	C(2)–C(3)–Cl(2)	116.5(2)	C(6)–C(11)–C(10)	120.1(3)
C(4)–N(2)–C(12)	122.8(2)	C(1)–C(3)–Cl(2)	118.1(2)	C(13)–C(12)–C(14)	125.4(3)
C(4)–N(2)–C(5)	121.2(2)	Cl(1)–C(3)–Cl(2)	112.19(16)	C(13)–C(12)–N(2)	119.2(3)
C(12)–N(2)–C(5)	113.5(2)	N(1)–C(4)–N(2)	130.8(2)	C(14)–C(12)–N(2)	115.4(3)
N(1)–C(1)–C(6)	110.9(2)	N(1)–C(4)–Cl(3)	115.9(2)	C(20)–C(15)–C(16)	118.7(3)
N(1)–C(1)–C(2)	119.1(2)	N(2)–C(4)–Cl(3)	113.2(2)	C(20)–C(15)–C(5)	120.1(3)
C(6)–C(1)–C(2)	123.1(2)	N(2)–C(5)–C(15)	110.8(2)	C(16)–C(15)–C(5)	121.2(3)
N(1)–C(1)–C(3)	116.5(2)	N(2)–C(5)–C(2)	111.9(2)	C(17)–C(16)–C(15)	121.0(3)
C(6)–C(1)–C(3)	119.0(2)	C(15)–C(5)–C(2)	110.2(2)	C(16)–C(17)–C(18)	119.1(3)
C(2)–C(1)–C(3)	59.34(19)	C(11)–C(6)–C(7)	119.8(3)	C(19)–C(18)–C(17)	120.9(3)
C(3)–C(2)–C(1)	60.44(19)	C(11)–C(6)–C(1)	118.1(3)	C(19)–C(18)–Br(1)	119.8(2)
C(3)–C(2)–C(5)	120.4(2)	C(7)–C(6)–C(1)	122.1(3)	C(17)–C(18)–Br(1)	119.4(3)
C(1)–C(2)–C(5)	119.8(2)	C(8)–C(7)–C(6)	119.7(3)	C(18)–C(19)–C(20)	119.2(3)
C(2)–C(3)–C(1)	60.22(19)	C(9)–C(8)–C(7)	120.8(3)	C(19)–C(20)–C(15)	121.1(3)
C(2)–C(3)–Cl(1)	120.3(2)	C(8)–C(9)–C(10)	119.8(3)		
C(1)–C(3)–Cl(1)	120.5(2)	C(9)–C(10)–C(11)	119.8(3)		

расщепление по связи C(2)–N(3), с одновременным раскрытием трехчленного кольца по связи C(5)–N(1), ведущее к диазатриенам **4a–c**. Таутомеризация имида **4a–c** в енамины **5a–c** в щелочной среде с последующей циклизацией с участием высокорективной имидоилхлоридной группы дает дигидропиримидины **6a–c**. Соединения **6a–c** содержат "енаминные" связи C=C, потенциально высокоактивные по отношению к электрофильному дихлоркарбену. Действительно, конечные продукты реакции – соединения **2a–c** – содержат циклопропановый цикл, который образуется в результате присоединения дихлоркарбена к эндоциклической связи C=C дигидропиримидинов **6a–c**. Вместе с тем, продукты циклопропанирования экзоциклической связи C=C как соединений **6a–c**, так и **2a–c** не образуются. Причиной малой активности связи C=C соединений **2a–c** по отношению к дихлоркарбену вероятно является ее экранирование 6-арильной группой, с одной стороны, и атомом хлора, с другой стороны, что хорошо видно на пространственной модели соединения **2a**, построенной на основе данных РСА. Очевидно, что подобное экранирование экзоциклической связи C=C, препятствующее ее циклопропанированию, наблюдается и в соединениях **6a–c**.

Известно, что дихлориминиевые илиды, образующиеся при взаимодействии дихлоркарбена с N-алкил-N-арилиденаминами с третичными и вторичными алкильными заместителями, легко претерпевают 1,3-циклизацию в *гем*-дихлоразиридины [12]. Вместе с тем, ни соответствующих *гем*-дихлоразиридинов, ни каких-либо продуктов их превращений при

реакции соединений **1a–c** с дихлоркарбеном обнаружено не было. Для выяснения причин отсутствия продуктов 1,3-циклизации илидов **3a–c** и понимания механизма превращений этих 1,3-диполей были проведены квантово-химические расчеты возможных путей стабилизации модельного илида **7**.



Удаление 6-арильной группы из илида **3** при переходе к илиду **7** для упрощения расчета представляется оправданным, так как арильный заместитель при С-6 в 2,2-диалкил-4,6-диарил-1,3-дизабацикло[3.1.0]гекс-3-енах не должен оказывать существенного влияния как на циклизацию, так и на расщепление илида **3**. Методом DFT B3LYP/6-31G(d) с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 была проведена полная оптимизация геометрии илида **7**, его предшественника (2,2-диметил-4-фенил-1,3-дизабацикло[3.1.0]гекс-3-ена) (**1d**), диазатрициклогептана **8**, образующегося при циклизации илида **7**, триена **9**, образующегося при расщеплении илида **7**, переходных состояний для превращений $7 \rightarrow 8$, $7 \rightarrow 9$ и азиридинового илида **10** (рис. 2, 3). Как следует из данных табл. 3,

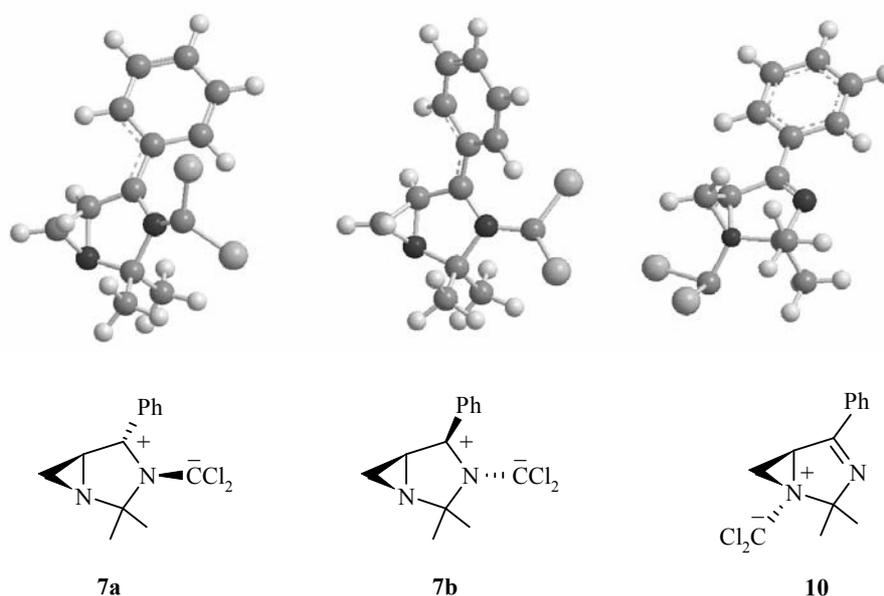


Рис. 2. Оптимизированные структуры илидов **7a,b** и **10**

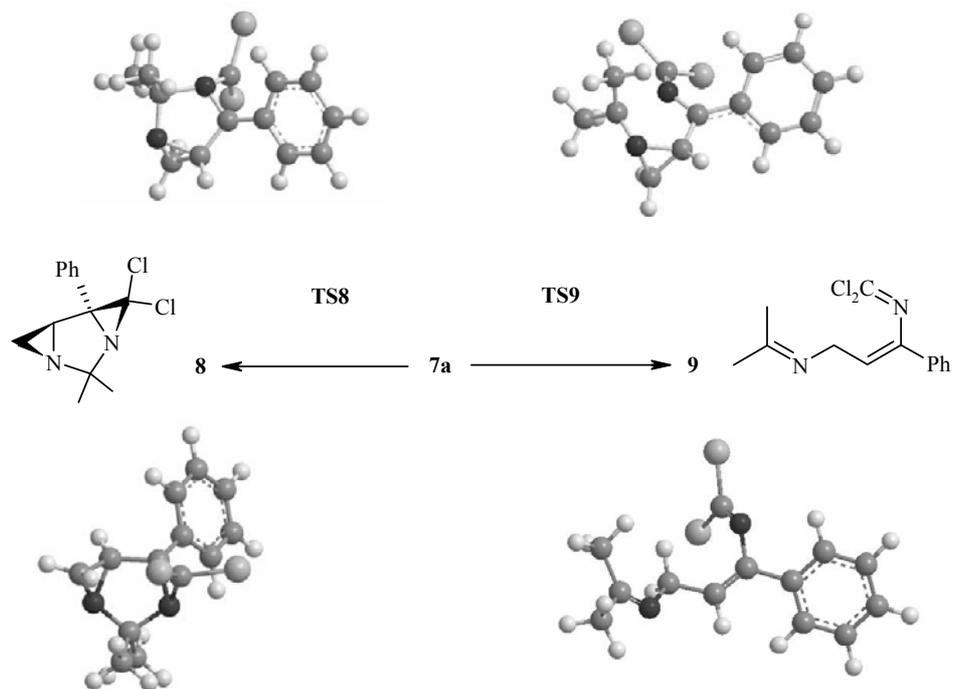


Рис. 3. Оптимизированные структуры диазатрициклогептана **8**, триена **9** и переходных состояний **TS8** и **TS9** циклизации и расщепления илида **7a**

расчет хорошо воспроизводит геометрию 1,3-дизабицикло[3.1.0]гекс-3-еновой системы, что является косвенным подтверждением правильности использованных для расчета упрощений структуры.

В результате расчетов илида **7** были найдены две стационарные точки, соответствующие двум конформациям илида **7a,b**. Конформация иминового илида **7a** на 7.9 ккал/моль более стабильна, чем конформация **7b**.

Т а б л и ц а 3

Длины связи (l) и валентные углы (ω)
1,3-дизабицикло[3.1.0]гекс-3-еновой системы молекул **1d** (данные расчета)
и **1b** (данные РСА [34])

Связь	$l, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град.}$	
	1d	1b		1d	1b
N(1)–C(2)	1.506	1.508(4)	N(1)–C(2)–N(3)	107.9	107.8(2)
C(2)–N(3)	1.476	1.475(4)	C(2)–N(3)–C(4)	108.8	108.9(2)
N(3)–C(4)	1.285	1.280(3)	N(3)–C(4)–C(5)	113.0	113.2(2)
C(4)–C(5)	1.505	1.499(4)	C(4)–C(5)–N(1)	105.3	105.5(2)
N(1)–C(5)	1.473	1.474(3)	C(2)–N(1)–C(5)	104.5	104.1(2)
N(1)–C(6)	1.465	1.470(4)	N(1)–C(6)–C(5)	59.7	59.2(2)
C(5)–C(6)	1.494	1.502(4)	C(5)–N(1)–C(6)	61.1	61.3(2)

$G_{\text{отн.}}$, ккал/моль

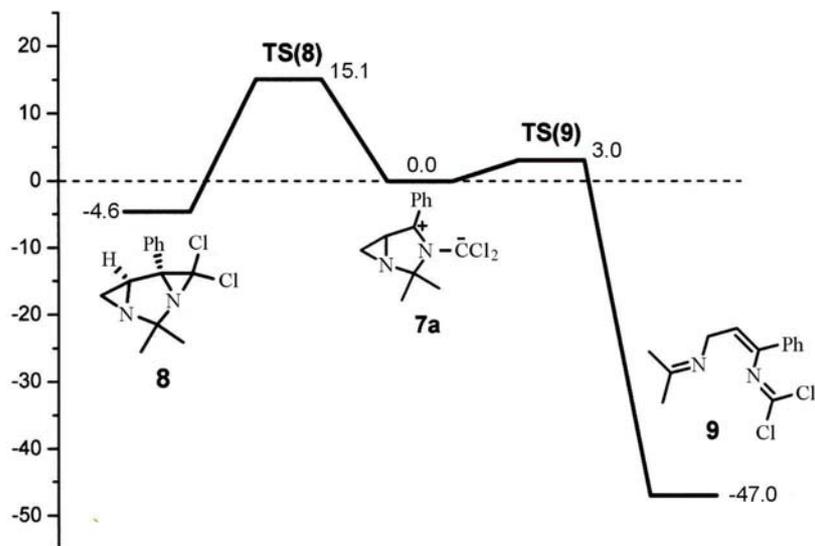


Рис. 4. Энергетическая диаграмма превращений илида **7a**

Азиридиновый ирид **10**, который может образоваться при взаимодействии электрофильного дихлоркарбена с неподеленной парой азота азиридинового цикла 1,3-диазабицикло[3.1.0]гекс-3-ена, еще менее стабилен: его энергия на 9.1 ккал/моль выше энергии илида **7a**.

Таким образом, исследуемая реакция последовательная может реализоваться только через ирид **7a**, для превращений которого и были проведены дальнейшие расчеты

Ирид **7a** может циклизоваться с образованием *гем*-дихлоразиридина **8**, *цис*-ориентированного по отношению к уже имеющемуся в исходной молекуле трехзвенному циклу, или расщепляться в диен **9**, через переходные состояния **TS(8)** и **TS(9)** соответственно.

Как видно из результатов расчетов, представленных на рис. 4, барьер активации расщепления илида **7** в диен **9**, существенно ниже барьера циклизации того же илида в азиридин **8**. Это, по-видимому, и является причиной того, что ни соответствующие *гем*-дихлоразиридины, ни какие-либо продукты их превращений не были обнаружены при реакции соединений **1a–c** с дихлоркарбеном.

Анализ изменений расстояний между атомами C(2)–N(3) и C(5)–N(1) при движении вдоль координаты реакции **7** → **9** (рис. 5) показывает, что расщепление связи в пятичленном цикле [C(2)–N(3)] и трехчленном цикле [C(5)–N(1)] происходит согласованно, хотя и не синхронно.

Таким образом, реакция диазабициклогексенов **1a–c** с дихлоркарбеном, генерированным щелочным методом в условиях межфазного катализа, протекает с участием двух молекул карбена и приводит к образованию производных 2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ена **2a–c**. Атака дихлоркарбена происходит по иминному атому азота субстрата с образованием азирино[с]имидазолиевых илидов **3a–c**. Данные расчетов возможных путей стабилизации *гем*-дихлорзамещенного илидного интермедиата **7**

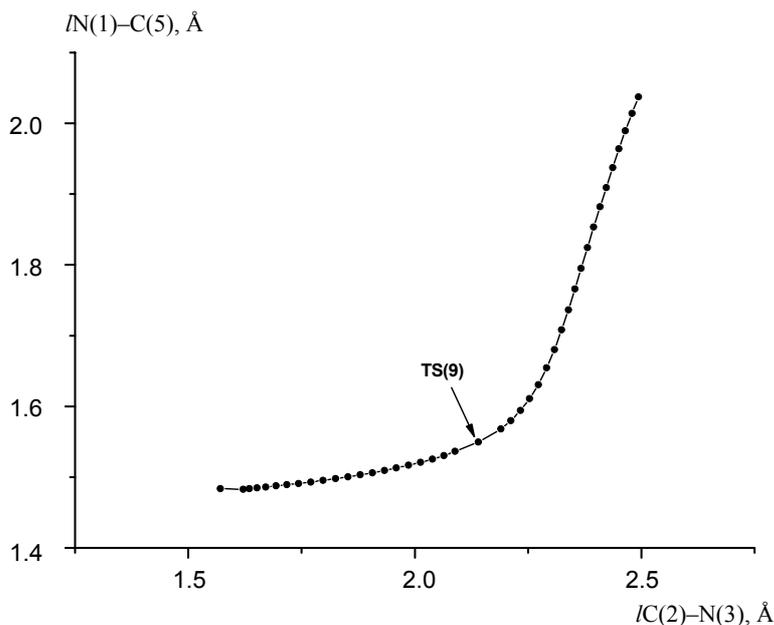


Рис. 5. Изменение межатомных расстояний в пятичленном цикле [C(2)–N(3)] и трехчленном цикле [C(5)–N(1)] при движении вдоль координаты реакции $7 \rightarrow 9$

методом DFT B3LYP/6-31G(d) полностью соответствуют экспериментальным результатам и свидетельствуют о важной роли трехзвенного цикла в азиридиин-замещенном 1,3-диполе. Наличие этого напряженного элемента структуры делает возможным протекание в интермедиатах **3a–c** нехарактерного для иминиевых илидов разрыва связи C–N, который происходит с крайне низким барьером активации согласованно с раскрытием азиридинового кольца. Это является причиной того, что 1,3-диазабицикло-[3.1.0]гекс-3-ены в условиях генерирования дихлоркарбена не образуют ожидаемых *гем*-дихлоразидиринов, а в результате каскада реакций, включающего образование иминиевого илида, раскрытие двух циклов, рециклизацию и циклопропанирование, приводят к производным циклопропапиримидина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединения **1a** зарегистрированы на приборе Avatar 370 FT-IR (Thermo Nicolet) (техника НПВО), а соединений **1b,c** на приборе Specord M80 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт сигналы растворителя, $\delta \text{CHCl}_3, 7.26$ (^1H), 77.0 м. д.: (^{13}C). РСА соединения **2a** выполнен на дифрактометре STOE IPDS II. Данные элементного анализа получены на CHN-анализаторе EuroEA3000. Для разделения реакционных смесей использовался силикагель Merck 60.

Соединения **1a,b** получали по методике, описанной в работе [34], соединение

1c – по методике, описанной в работе [33].

Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью пакета программ Gaussian 03 [35]. Для оптимизации всех стационарных точек в газовой фазе использовался гибридный функционал B3LYP [36, 37] и базисный набор 6-31G(d) [38]. Для отнесения стационарных точек к минимумам или седловинным точкам первого порядка применялся частотный анализ. Все переходные состояния характеризуются только одной мнимой частотой и их связь с исходными соединениями и продуктами была протестирована с помощью IRC-процедуры [35].

Синтез (1RS,5SR,6RS)-5-(4-бромфенил)-4-изопропенил-1-фенил-3,7,7-трихлор-2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ена (2a) (типичная методика). К раствору 0.818 г (2.40 ммоль) диазабициклогексена **1a** и 0.05 г (0.22 ммоль) хлорида бензилтриэтиламмония в 10 мл очищенного от стабилизатора хлороформа при интенсивном перемешивании в течение 3 ч прибавляют 1.1 г (20 ммоль) измельченного KOH, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 20–22 °C с помощью охлаждающей водяной бани. Реакционную смесь фильтруют через слой Al₂O₃ (1 см), фильтрат упаривают в вакууме и из остатка методом колоночной хроматографии (силикагель, элюент гексан–этилацетат) выделяют 0.164 г (15%) соединения **2a**, т. пл. 162–164 °C (разл., из смеси эфир–гексан). ИК спектр (НПВО), ν , см⁻¹: 1617 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7.30–7.58 (9H, Ar); 5.02 (1H, с, C=CH₂); 4.85 (1H, с, H-5); 4.66 (1H, с, C=CH₂); 2.59 (1H, с, H-6); 1.77 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 145.3 (N=CCl); 143.8 (C=CH₂); 140.8, 137.4, 132.5, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 122.6 (Ar); 117.5 (=CH₂); 68.6 (CCl₂); 59.0 (C(6)); 53.3 (C(1)); 37.2 (C(6)); 21.5 (CH₃). Найдено, %: C 51.12; H 3.58; N 5.71. C₂₀H₁₆BrCl₃N₂. Вычислено, %: C 51.04; H 3.43; N 5.95.

(1RS,5SR,6RS)-4-Изопропенил-5-(4-нитрофенил)-1-фенил-3,7,7-трихлор-2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ен (2b) получают по аналогичной методике из 0.799 г (2.60 ммоль) соединения **1b** с выходом 0.232 г (20%), т. пл. 173–175 °C (разл., из EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1620 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 8.33–8.29 (2H, м, Ar); 7.62–7.58 (2H, м, Ar); 7.43–7.36 (5H, м, C₆H₅); 5.03 (1H, с, C=CH₂); 5.01 (1H, с, H-5); 4.62 (1H, с, C=CH₂); 2.59 (1H, с, H-6); 1.81 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 148.8, 148.0 (Ar); 145.1 (N=CCl); 143.7 (C=CH₂); 137.0, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 124.7 (Ar); 117.85 (=CH₂); 68.6 (CCl₂); 58.7 (C(6)); 53.3 (C(1)); 37.0 (C(6)); 21.4 (CH₃). Найдено, %: C 54.85; H 3.75; N 9.50. C₂₀H₁₆Cl₃N₃O₂. Вычислено, %: C 55.00; H 3.69; N 9.62.

(1RS,5SR,6RS)-5-(4-Нитрофенил)-1-фенил-3,7,7-трихлор-4-(циклогекс-1-енил)-2,4-диазабицикло[4.1.0]гепт-2-ен (2c) получают по аналогичной методике из 0.410 г (1.18 ммоль) соединения **1c** с выходом 0.174 г (31%) т. пл. 167–169 °C (разл., из EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1620 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 8.33–8.29 (2H, м, Ar); 7.60–7.57 (2H, м, Ar); 7.42–7.37 (5H, м, C₆H₅); 5.27 (1H, уш. с, C=CH); 4.98 (1H, с, H-5); 2.56 (1H, с, H-6); 1.49–2.01 (8H, м, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 149.2, 147.9 (Ar); 144.8 (N=CCl); 139.7 (C=CH); 137.14 (C₆H₅); 130.5 (C=CH), 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 124.5 (Ar); 68.8 (CCl₂); 58.9 (C(5)); 53.3 (C(1)); 36.8 (C(6)); 28.3, 24.7, 22.5, 21.1 (CH₂). Найдено, %: C 57.99; H 4.28; N 8.57. C₂₃H₂₀Cl₃N₃O₂. Вычислено, %: C 57.94; H 4.23; N 8.81.

Параметры РСА соединения 2a. Монокристалл для РСА выращен из смеси диэтиловый эфир–гексан. C₂₉H₂₁NO₂. $M = 415.47$, $a = 11.9564(13)$, $b = 15.3773(14)$, $c = 12.2068(13)$ Å, $\beta = 119.32(2)^\circ$, $V = 1956.7(3)$ Å³, $Z = 4$, $d = 1.597$ мг/м³, Моноклинная кристаллическая система, пространственная группа Cc (N 9), источник излучения MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, температура 133(2) K, $R_{\text{All}} = 0.0231$, $wR_2 = 0.0527$, 4258 отражений, из них 2668 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0361$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00112).

С П И С О К Л И Т Е Р А Т У Р Ы

1. L. F. Tietze, G. Brasche, K. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
2. L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 131 (1993).
3. L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **96**, 115 (1996).
4. H. Pellissier, *Tetrahedron*, **62**, 1619 (2006).
5. H. Pellissier, *Tetrahedron*, **62**, 2143 (2006).
6. K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7134 (2006).
7. M. P. Doyle, *Top. Organomet. Chem.*, **7**, 203 (2004).
8. F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
9. M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*, Wiley, New York, 1998.
10. T. Graening, V. Bette, J. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Organic Lett.*, **7**, 4317 (2005).
11. A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.*, **96**, 223 (1996).
12. А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, Р. Р. Костиков, *Успехи химии*, **74**, 183 (2005).
13. M. Yan, N. Jacobsen, W. Hu, L. S. Gronenberg, M. P. Doyle, J. T. Colyer, D. Bykowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6713 (2004).
14. A. Padwa, J. Boonsombat, P. Rashatasakhon, J. Willis, *Organic Lett.*, **7**, 3725 (2005).
15. А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, А. А. Беспокоев, Р. Р. Костиков, Ю. Копф, З. А. Старикова, М. Ю. Антипин, *ЖОрХ*, **41**, 939 (2005).
16. А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, Р. Р. Костиков, Ю. Копф, *ЖОрХ*, **41**, 1367 (2005).
17. Y. V. Tomilov, D. N. Platonov, D. V. Dorokhov, O. M. Nefedov, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 883 (2007).
18. И. В. Возный, М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, Р. Р. Костиков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1044 (2004).
19. А. Ф. Хлебников, И. В. Возный, М. С. Новиков, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **41**, 571 (2005).
20. A. S. Konev, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8337 (2005).
21. А. С. Конев, А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, *ЖОрХ*, **43**, 292 (2007).
22. И. В. Возный, М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, Ю. Копф, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **40**, 226 (2004).
23. М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, М. А. Егармин, Ю. Копф, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **40**, 1542 (2004).
24. М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, И. В. Возный, О. В. Беседина, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **41**, 372 (2005).
25. I. V. Voznyi, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, *Synlett*, 1006 (2005).
26. М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, М. В. Шевченко, Р. Р. Костиков, D. Vidovic, *ЖОрХ*, **41**, 1527 (2005).
27. И. В. Возный, М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, Р. Р. Костиков, *ЖОрХ*, **42**, 708 (2006).
28. М. С. Новиков, А. Ф. Хлебников, М. А. Егармин, М. В. Шевченко, В. А. Хлебников, Р. Р. Костиков, D. Vidovic, *ЖОрХ*, **42**, 1811 (2006).
29. А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, А. А. Амер, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1049 (2004).
30. A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, A. A. Amer, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6003 (2004).
31. M. S. Novikov, A. A. Amer, A. F. Khlebnikov, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 639 (2006).
32. А. Ф. Хлебников, М. С. Новиков, А. А. Амер, Р. Р. Костиков, J. Magull,

- D. Vidovic, *ЖОрХ*, **42**, 533 (2006).
33. H. W. Heine, R. H. Weese, R. A. Cooper, A. J. Durbetaki, *J. Org. Chem.*, **32**, 2708 (1967).
 34. З. Калуски, Э. Гжесяк-Фигас, Н. П. Воробьева, А. И. Бакуменко, Ф. Г. Яременко, В. Д. Орлов, *ХГС*, 1064 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 888 (1989)].
 35. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
 36. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
 37. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
 38. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.

Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: Alexander.Khlebnikov@pobox.spbu.ru

Поступило 23.10.2007

^aInstitut für anorganische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen,
D-37077 Göttingen