

В. Г. Ненайденко, А. В. Стацюк, Е. С. Баленкова

РЕАКЦИИ ДИАЗОАЛКАНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ CF₃-КЕТОНАМИ

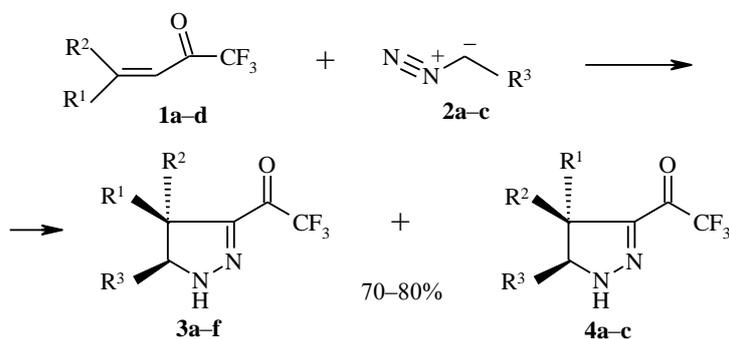
Исследованы реакции циклоприсоединения различных диазоалканов с непредельными трифторметилсодержащими кетонами. Реакции региоспецифично и стереоселективно приводят к образованию трифторацетильных производных 1Н-пиразолинов.

Ключевые слова: CF₃-гетероциклы, диазоалканы, диполи, диполярофилы, циклоприсоединение.

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения играют важную роль в химии гетероциклов, поскольку позволяют получать большое количество ценных, труднодоступных соединений и полупродуктов для органического синтеза. Поэтому изучение закономерностей протекания этих реакций является актуальной задачей.

Химия диазосоединений к настоящему времени хорошо изучена и по этому классу соединений опубликовано значительное количество работ. Наиболее полный материал по диазосоединениям опубликован в работе [1].

В течение последних лет нами были разработаны эффективные методы синтеза α,β-непредельных кетонов, содержащих трифторметильную группу [2–10], а также исследована их реакционная способность [11–20]. Как оказалось, реакционная способность подобных соединений отличается от их нефторированных аналогов за счет электроноакцепторного влияния трифторметильной группы. Анализ литературы показал, что α,β-непредельные кетоны, содержащие трифторметильную группу, не исследовались ранее в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения [2]. В настоящей работе мы изучили поведение α,β-непредельных трифторметилсодержащих кетонов в реакциях с диазоалканами на примере различных арилдизометанов и диазоуксусного эфира.

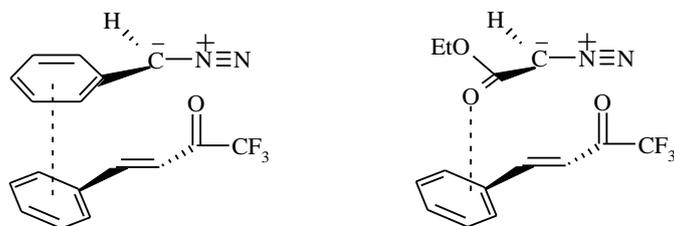


1a R¹ = Ph, R² = H; **b** R¹ = 2-тиенил, R² = H; **c** R¹ = R² = -(CH₂)₃; **d** R¹ = Ph, R² = CH₃;
2a R³ = Ph; **b** R³ = 4-O₂NPh; **c** R³ = OCOEt; **3a** R¹ = Ph, R² = H, R³ = Ph; **b** R¹ = Ph, R² = H, R³ = 4-O₂NPh; **c** R¹ = 2-тиенил, R² = H, R³ = Ph; **d** R¹ = R² = -(CH₂)₃, R³ = Ph; **e** R¹ = Ph, R² = H, R³ = OCOEt; **f** R¹ = 2-тиенил, R² = H, R³ = OCOEt; **4a** R¹ = Ph, R² = H, R³ = OCOEt;
b R¹ = Ph, R² = H, 4-O₂NPh; **c** R¹ = 2-тиенил, R² = H, R³ = OCOEt

Во всех случаях были получены 1Н-пиразолины, которые образуются в результате реакции изомеризации первоначально образующихся 3Н-пиразолинов. Легкость этой изомеризации обусловлена повышенной кислотностью α -протона при трифторацетильной группе.

При взаимодействии α,β -непредельных кетонов с предварительно выделенными диазоалканами в бензоле наблюдалась сильная экзотермия и выходы получавшихся соединений не превышали 10–15%. Более удобным оказался метод, при котором диазоалканы генерировали *in situ* нагреванием натриевых солей соответствующих тозилгидразонов в толуоле в присутствии диполярфилов. Выходы реакций при этом составили 70–80%. Скорость реакции циклоприсоединения диазосоединений к α,β -непредельным кетонам, а также структура получающихся соединений зависит как от строения исходных диазосоединений, так и от строения α,β -непредельных кетонов. Во всех случаях реакции протекают региоспецифично.

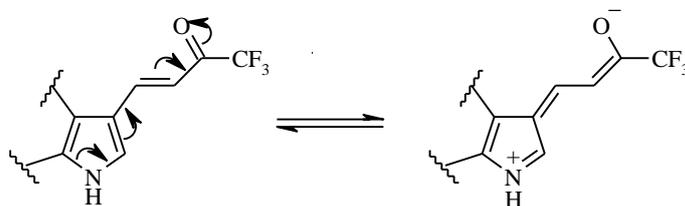
Реакция с фенилдиазометаном протекает в течение 1–2 мин. При этом наблюдается образование только *цис*-1Н-пиразолинов. Аналогичное преобладание *цис*-изомеров наблюдается при взаимодействии α,β -непредельных кетонов с диазосоединениями, стабилизированными электроноакцепторной группой, так взаимодействие *n*-нитрофенилдиазометана и диазоуксусного эфира с диполярфилом происходит при кипячении в толуоле в течение 5 ч. В результате реакции циклоприсоединения образуются преимущественно *цис*-1Н-пиразолины наряду с *транс*-изомерами в соотношении *цис*–*транс*, 3:1. По-видимому, преимущественное образование *цис*-изомеров во всех случаях связано со вторичными орбитальными взаимодействиями в переходном состоянии между арильными заместителями в α,β -непредельных кетонах, содержащих трифторметильную группу, и арильными заместителями в арилдиазометанах или карбонильной группой в случае диазоуксусного эфира.



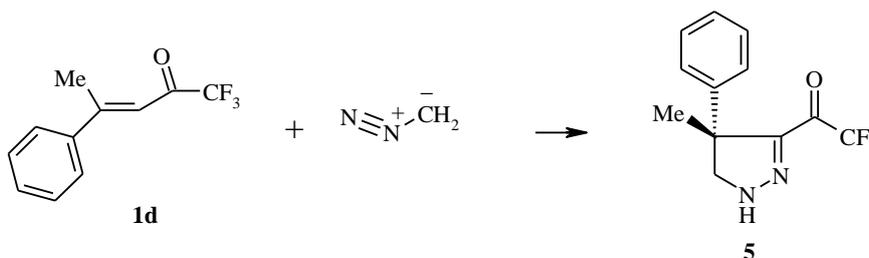
Таким образом, можно говорить о том, что *цис*-(1Н)-пиразолины **3a–f** являются продуктами кинетического контроля, а термодинамически более стабильные *транс*-(1Н)-пиразолины **4a–c** – продуктами термодинамического контроля.

Попытки провести реакции с 2-пирролил-, 3-индолил- и диметиламинозамещенными α,β -непредельными кетонами, содержащими трифторметильную группу, даже при повышенных температурах и в присутствии кислот Льюиса (BF_3 или ZnCl_2) оказались безуспешными. Следует отметить, что в этих соединениях возможно наличие винилогического сопряжения неподеленной пары атома азота и трифторацетильной группы, что, по-видимому, и является

причиной дезактивации этих α,β -непредельных кетонов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазоалканами.

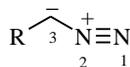


Эти кетоны не вступают в реакцию даже с таким активным диполярофилом, как диазометан. Не взаимодействовал с арилдиазометанами также кетон **1d**. По-видимому, метильная группа в этом случае создает стерические затруднения в переходном состоянии, что препятствует дальнейшему сближению реагирующих частиц и последующему образованию C–C и C–N связей. Однако был выделен циклоаддукт **5** кетон **1d** с диазометаном, который представлял собой 1H-пиразолин, при этом реакция протекала также региоспецифично.



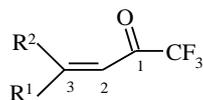
Для объяснения региоспецифичности и стереоселективности реакций мы провели серию теоретических расчетов, используя метод PM3 [21]. Процесс циклоприсоединения контролируется взаимодействием ВЗМО (диполя) – НСМО (диполярофила). Из литературы известно, что протеканию реакции способствует низкий уровень энергии НСМО диполярофила и высокий уровень энергии ВЗМО диполя [22]. Мы рассчитали орбитальные коэффициенты и уровни энергии орбиталей диазоалканов (табл. 1):

Т а б л и ц а 1



Уровни энергии ВЗМО диазоалканов и орбитальные коэффициенты атомов

R	ВЗМО	N ₍₁₎	N ₍₂₎	C ₍₃₎
4-NO ₂ -Ph-	-9.21	0.446	0.155	0.617
Ph-	-8.49	0.445	0.174	0.578
EtOOC-	-9.75	0.527	0.112	0.781



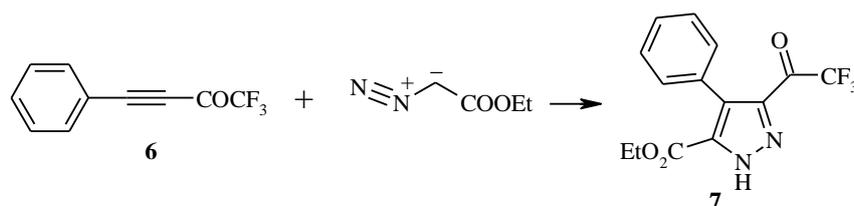
Уровни энергии НСМО диполярофилов и орбитальные коэффициенты атомов

R ¹	R ²	НСМО	C ₍₃₎	C ₍₂₎	C ₍₁₎	O
Ph	H	-1.36	0.498	0.386	0.380	0.356
2-Тиенил	H	-1.62	0.431	0.376	0.304	0.298
-(CH ₂) ₃ -		-0.88	0.580	0.336	0.526	0.462
Ph	CH ₃	-1.09	0.491	0.392	0.348	0.326

Были проведены аналогичные расчеты уровней энергии НСМО и орбитальных коэффициентов атомов в различных α,β -непредельных кетонах, содержащих трифторметильную группу (табл. 2).

Известно, что в реакциях $4\pi+2\pi$ циклоприсоединения образование связей С–С наблюдается между атомами углерода с большими орбитальными коэффициентами. Из приведенных выше таблиц видно, что атомы C₍₃₎ диполярофилов и атомы C₍₃₎ диазоалканов обладают наибольшими орбитальными коэффициентами, что и объясняет наблюдаемую региоспецифичность реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Мы исследовали также взаимодействие диазоуксусного эфира с трифторацелированным фенилацетиленом **6** при кипячении в бензоле в течение 1 дн. С выходом 45% был получен соответствующий пиразол **7**, при этом, как и в предыдущих случаях, реакция циклоприсоединения протекает региоспецифично.



Таким образом, мы исследовали реакционную способность трифторметилсодержащих α,β -непредельных кетонов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазоалканами. Показано что реакция протекает региоспецифично и стереоселективно. Получающиеся 1Н-пиразолины являются перспективными соединениями для дальнейшего синтеза пиразолов и циклопропанов, содержащих трифторметильную группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИК записаны на приборе UR-20 в виде пленки. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 при комнатной температуре с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Все использованные растворители были очищены согласно стандартным методикам.

Общая методика реакций с фенилдиазометаном. К 0.001 моль тозилгидразона соответствующего альдегида добавляют 1 мл 1 моль/л раствора метилата натрия, перемешивают 1 ч, после чего упаривают. К полученной таким образом натриевой соли тозилгидразона добавляют 0.001 моль соответствующего α,β -непредельного CF_3 -кетона, 10 мл толуола, нагревают при перемешивании до 110 °С и выдерживали 30 мин. После чего реакционную смесь фильтруют, упаривают и хроматографируют на колонке с силикагелем (гексан–эфир, 10:1).

Общая методика реакций кетона 1а с диазосоединениями 2b и 2с. Диазосоединения **2b** и **2с** синтезируют по стандартным методикам. Диполярофил **1а** (0.001 моль) и 0.001 моль **2b** или **2с** кипятят в толуоле в течение 2 дн. Реакционную смесь упаривают. В случае реакции с диазоуксусным эфиром продукты реакции выделяют хроматографически (гексан–эфир, 10:1). В случае реакции с *n*-нитрофенилдиазометаном реакционную смесь фильтруют и получают смесь соединений **3b** и **4b** в виде коричневого порошка.

цис-1-[4,5-Дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]-2,2,2-трифторэтанон (3a). Выход 61%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430 (NH), 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.59 (1H, с, NH); 7.39–7.24 (6H, м, H аром.); 7.17–7.10 (4H, м, H аром.); 4.95 (1H, д, *J* = 6.47, CH-N); 4.35 (1H, д, *J* = 6.47, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (*J*, Гц): 174.5 (к, *J* = 35.4, C=O); 143.0, 140.0, 139.8, 129.4, 129.2, 128.8, 127.7, 127.0, 125.6, 116.5 (к, *J* = 290.43, CF_3); 74.5, 57.0. Найдено, %: C 64.23; H 3.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 64.15; H 4.12.

цис- и транс-1-[4,5-Бис(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]-2,2,2-трифторэтанон (3b и 4b), смесь 3:1. Выход 34%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (NH), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 8.25 (1H, с, NH-цис); 7.90 (1H, с, NH-транс); 7.80–6.90 (м, H аром.); 5.53 (1H, д, *J* = 12.0, транс-изомер); 5.08 (1H, д, *J* = 4.7 цис-изомер); 4.80 (1H, д, *J* = 12.0, транс-изомер); 4.30 (1H, д, *J* = 4.7, цис-изомер). Спектр ЯМР ^{13}C (цис-изомер), δ , м. д. (*J*, Гц): 174.0 (к, *J* = 36.0, C=O); 148.0, 146.7, 143.2, 138.8, 129.4, 128.3, 127.0, 126.8, 124.6, 11.0 (к, *J* = 291.1, CF_3); 73.9, 57.9. Найдено, %: C 55.78; H 3.06. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 56.20; H 3.33.

цис-2,2,2-Трифторо-1-[4-тиен-2-ил-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил]этанон (3с). Выход 56%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430 (NH), 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.43 (1H, с, NH); 7.35–7.05 (6H, м, H аром.); 6.88 (1H, м, тиофен); 6.78 (1H, д, *J* = 2.2, тиофен); 4.96 (1H, д, *J* = 6.44, CH-N); 4.62 (1H, д, *J* = 6.44, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (*J*, Гц): 174.90 (к, *J* = 35.1, C=O); 142.8, 142.5, 140.0, 130.2, 129.7, 128.1, 126.4, 125.9, 125.8, 116.0 (к, *J* = 290.1, CF_3); 75.5, 52.4. Найдено, %: C 55.20; H 3.68. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 55.55; H 3.42.

2,2,2-Трифторо-1-(8-фенил-6,7-диазаспиро[3.4]окт-5-ен-5-ил)этанон (3d). Выход 77%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3460 (NH), 1710 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.45–7.35 (3H, м, H аром.); 7.34 (1H, с, NH); 7.26–7.21 (2H, м, H аром.); 4.91 (1H, с, CH); 2.90–2.70 (1H, м, CH_2); 2.30–2.15 (1H, м, CH_2); 2.15–1.97 (2H, м, CH_2); 1.70–1.43 (2H, м, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (*J*, Гц): 175.50 (к, *J* = 34.68, C=O); 145.98, 136.22, 128.99, 128.81, 128.30, 127.18, 117.00 (к, *J* = 291.13, CF_3); 77.35, 52.80, 33.64, 26.59, 15.60. Найдено, %: C 59.88; H 4.46. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 59.57; H 4.64.

цис-Этил-4-фенил-3-(трифторацетил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-карбоксилат (3e). Выход 55%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 1740 (C=O), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 8.15 (1H, с, NH); 7.68–7.54 (3H, м, H аром.); 7.52–7.47 (2H, м, H аром.); 5.03 (1H, д, *J* = 4.88, CH-N); 4.79 (1H, д, *J* = 4.88, CH); 4.57 (2H, д, к, *J* = 1.44, *J* = 7.14, CH_2CH_3); 1.61 (3H, т, *J* = 7.14, CH_3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (*J*, Гц): 174.50 (к, *J* = 47.93, C=O); 169.60, 144.57, 138.48, 129.19, 128.01, 126.80, 116.26 (к, *J* = 288.43, CF_3); 70.40, 62.60, 51.34, 13.90. Найдено, %: C 54.00; H 4.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 53.51; H 4.17.

транс-Этил-4-фенил-3-(трифторацетил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-карбоксилат (4a). Выход 18%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 1740 (C=O), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.47 (1H, с, NH); 7.40–7.20 (3H, м, H аром.); 7.15–7.05 (2H, м, H аром.); 5.01 (1H, д, $J = 13.27$, CH-N); 4.76 (1H, д, $J = 13.27$, CH); 3.82–3.74 (1H, м, CH_2); 3.72–3.63 (1H, м, CH_2); 0.80 (3H, т, $J = 7.15$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 174.00 (к, $J = 36.39$, C=O); 167.80, 144.16, 134.54, 128.55, 128.09, 127.96, 116.00 (к, $J = 290.30$, CF_3); 67.92, 61.69, 50.59, 13.23. Найдено, %: C 53.77; H 4.09. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 53.51; H 4.17.

цис-Этил-4-тиен-2-ил-3-(трифторацетил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-карбоксилат (3f). Выход 47%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH), 1740 (C=O), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.69 (1H, с, NH); 7.20 (1H, д, $J = 2.6$, $J = 3.6$, тиофен); 6.92 (1H, с, тиофен); 6.91 (1H, с, тиофен); 5.03 (1H, д, $J = 4.64$, CH-N); 4.56 (1H, д, $J = 4.64$, CH); 4.27 (1H, к, $J = 7.15$, OCH_2); 1.30 (3H, т, $J = 7.15$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 174.01 (к, $J = 36.4$, C=O); 168.95, 143.58, 140.05, 127.21, 125.31, 125.16, 115.98 (к, $J = 290.40$, CF_3); 70.43, 62.71, 46.04, 13.87. Найдено, %: C 45.38; H 3.18. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 45.00; H 3.46.

транс-Этил-4-тиен-2-ил-3-(трифторацетил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-карбоксилат (4с). Выход 17%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH), 1740 (C=O), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.59 (1H, с, NH); 7.30 (1H, д, $J = 4.1$, тиофен); 6.92 (1H, д, $J = 4.1$, $J = 3.6$, тиофен); 6.91 (1H, д, $J = 3.6$, тиофен); 5.21 (1H, д, $J = 13.1$, CH-N); 5.20 (1H, д, $J = 13.1$, CH); 3.83 (1H, м, $J = 7.3$, OCH_2); 0.90 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 174.7 (к, $J = 35.1$, C=O); 167.75, 142.99, 138.44, 127.62, 127.53, 126.04, 117.98 (к, $J = 290.0$, CF_3); 69.48, 61.83, 45.24, 13.95. Найдено, %: C 45.33; H 3.13. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 45.00; H 3.46.

Реакция кетона 1d с диазометаном. Раствор 0.001 моль кетона **1d** в 10 мл эфиrom, охлаждают до -80°C и добавляют избыток раствора диазометана в эфире при -80°C . После добавления всего раствора диазометана температуру довели до комнатной, реакционную смесь упаривают, добавляют гексан. Пиразолин **5** выделяют в виде желтых кристаллов.

2,2,2-Трифторо-1-(4-метил-4-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил)этанон (5). Выход 73%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH), 1740 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.40–7.32 (2H, м, H аром.); 7.30–7.25 (3H, м, H аром.); 3.89 (1H, д, $J = 11.54$, CH_2); 3.80 (1H, д, $J = 11.54$, CH_2); 1.78 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., J (Гц): 174.00 (к, $J = 34.85$, C=O); 143.52, 128.74, 128.61, 127.14, 125.53, 116.60 (к, $J = 291.28$, CF_3); 66.57, 50.07, 22.34. Найдено, %: C 56.43; H 4.56. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 56.25; H 4.33.

Реакция ацетиленового кетона 6 с диазоуксусным эфиром. Кетон **6** (0.001 моль) и 0.001 моль диазоуксусного эфира кипятят в бензоле в течение 1 дн. Реакционную смесь упаривают, продукт реакции выделяют хроматографически (гексан–эфир, 10:1).

Этил 4-фенил-3-(трифторацетил)-1H-пиразол-5-карбоксилат (7). Выход 45%. ИК спектр: 1730 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 12.30 (1H, с, NH); 7.44–7.31 (5H, м, H аром.); 4.29 (2H, к, $J = 7.14$, CH_2CH_2); 1.15 (3H, т, $J = 7.14$, CH_3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CHCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 175.00 (к, $J = 36.92$, C=O); 158.70 (C=O); 142.70, 132.81, 130.05, 129.92, 128.78, 128.53, 127.64, 116.00 (к, $J = 291.07$, CF_3), 62.00, 13.50. Найдено, %: C 53.77; H 3.39. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 53.85; H 3.55.

Исследование, описанное в данной публикации, выполнялось при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты N 00-03-32763a N 00-03-32760a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Zollinger, *Diazo Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, 1994, **I**, 1995, **II**.
2. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, Е. С. Баленкова, *Успехи химии*, **68**, 483 (1999).
3. В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **8**, 600 (1992).
4. V. G. Nenajdenko, I. D. Gridnev, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **50**, 11023 (1994).
5. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **30**, 531 (1994).

6. В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **29**, 687 (1993).
7. V. G. Nenajdenko, I. F. Leshcheva, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **50**, 775 (1994).
8. V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **50**, 12407 (1994).
9. V. G. Nenajdenko, A. L. Krasovsky, M. V. Lebedev, E. S. Balenkova, *Synlett*, 1349 (1997).
10. A. V. Sanin, V. G. Nenajdenko, K. I. Smolko, D. I. Denisenko, E. S. Balenkova, *Synthesis*, 842 (1998).
11. А. В. Санин, В. Г. Ненайденко, В. С. Кузьмин, Е. С. Баленкова, *ХГС*, 634 (1998).
12. I. L. Baraznenok, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **54**, 119 (1998).
13. I. L. Baraznenok, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Eur. J. Org. Chem.*, 937 (1999)
14. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **31**, 786 (1995).
15. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, О. Л. Ток, Е. С. Баленкова, *ХГС*, 395 (1999).
16. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, В. С. Кузьмин, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **32**, 1579 (1996).
17. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, М. В. Лебедев, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **31**, 783 (1995).
18. A. V. Sanin, V. G. Nenajdenko, V. S. Kuz'min, E. S. Balenkova, *J. Org. Chem.*, **61**, 1986 (1996).
19. А. В. Санин, В. Г. Ненайденко, А. Л. Красовский, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, Е. С. Баленкова, *ЖОрХ*, **33**, 236 (1997).
20. В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, Е. С. Баленкова, *ХГС*, 1429 (1994).
21. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
22. W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, 1990.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899,
Россия
e-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 30.01.2001