

А. Н. Смирнов<sup>1</sup>, Н. А. Аксенов<sup>1</sup>,  
И. В. Маликова<sup>1</sup>, А. В. Аксенов<sup>1\*</sup>

**АРЕНЫ И ГЕТАРЕНЫ В РЕАКЦИЯХ  
С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ  
(ОБЗОР)**

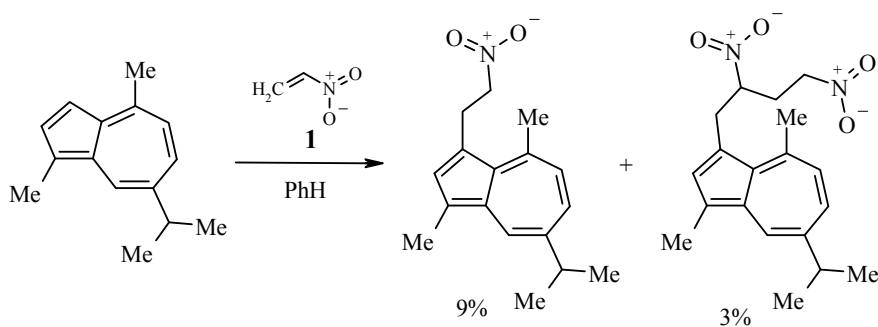
Рассмотрены и обобщены сведения о реакциях непредельных нитросоединений с ароматическими и гетероароматическими соединениями за последние 65 лет, а также их реакции в условиях асимметрического катализа.

**Ключевые слова:** непредельные нитросоединения, индолы, пирролы, реакция Михаэля, реакция Фриделя-Крафтса.

Несмотря на давность открытия (1887 г.), реакция Михаэля до сих пор привлекает внимание исследователей. Популярность этой реакции связана с удобством создания связей углерод–углерод и углерод–гетероатом [1–5], а также с разнообразием нуклеофилов и акцепторов Михаэля, которые могут в неё вступать. С другой стороны, присоединение по Михаэлю хорошо поддается стереоконтролю. Кроме того, сопряжённое присоединение зачастую инициирует дальнейшие превращения, которые приводят к различным полифункциональным соединениям. В настоящем обзоре будет рассматриваться одна пара нуклеофил – акцептор Михаэля, а именно арен(гетарен) – непредельное нитросоединение.

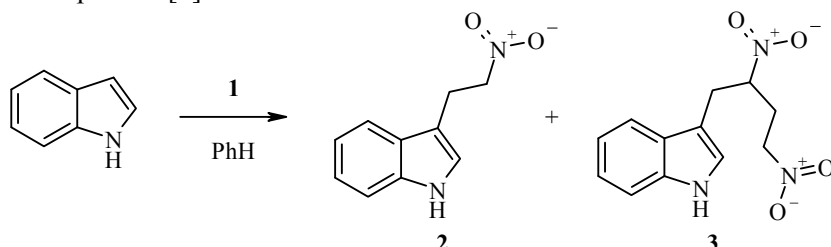
**РЕАКЦИИ, ПРОВОДИМЫЕ БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА**

Конденсация непредельных нитросоединений с аренами, обладающими высокой нуклеофильностью, может протекать без каких-либо катализаторов. Так, нитроэтилен (**1**) взаимодействует с гвайазуленом при комнатной температуре в бензоле с образованием производных 1-(2-нитроэтил)азулена с низкими выходами. В присутствии муравьиной кислоты выход продукта конденсации значительно увеличивается за счёт подавления полимеризации нитроэтилена (**1**) [6].



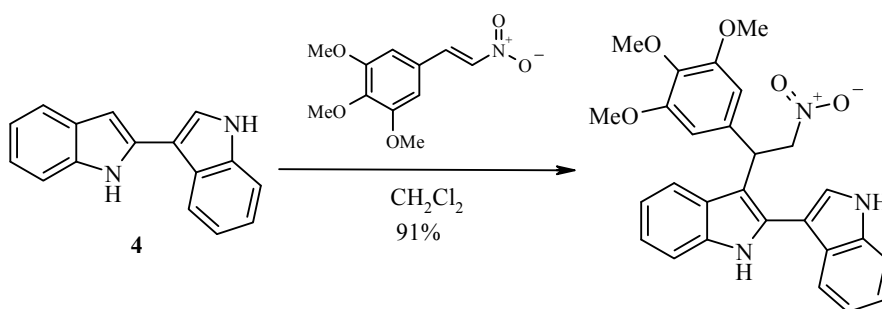
\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звёздочкой.

Одно из ранних сообщений, относящихся к этой тематике, посвящено синтезу триптамина, ключевая стадия которого представляет собой присоединение нитроэтилена (**1**) к индолу [7]. При осуществлении этой реакции, помимо основного продукта алкилирования **2** (выход 20% [7], 80% [8]), образуется некоторое количество бисаддукта **3** (выход 15% [8]). Детальное изучение присоединения нитроалканов к непредельным нитросоединениям изложено в работе [9].

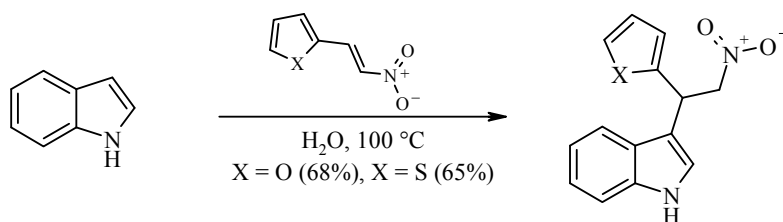


Продукт присоединения 2-нитропропена, однако, был получен с более высоким выходом, чем нитроэтилена (**1**) [10]. Реакция с  $\beta$ -нитростиролом протекает несколько лучше, несмотря на стерические препятствия. Как можно ожидать, с учётом электронных и стерических эффектов метильной группы реакция с  $\beta$ -метил- $\beta$ -нитростиролом протекает со значительно более низким выходом. Полимеризация нитроолефина накладывает ограничения на реакцию [7].

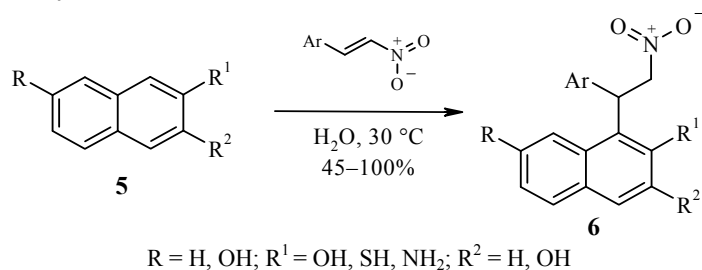
При использовании более нуклеофильного 2,3'-бииндола (**4**) реакция протекает при комнатной температуре с выходом, близким к количественному [11]. Реакция может протекать без растворителя. Как следовало ожидать, индол в аналогичных условиях не вступает в реакцию. Скатола, имеющий занятое положение 3, оказался инертным по отношению к  $\beta$ -нитростиролу в этих условиях. *N*-алкилированные индолы обладают относительно низкой реакционной способностью [12].



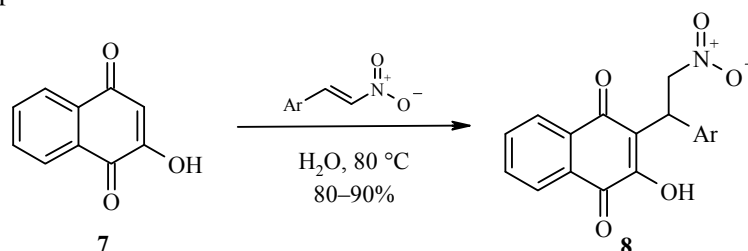
В качестве растворителя для данного процесса можно использовать воду. Эта методика позволяет проводить реакцию Михаэля с молекулами, имеющими чувствительный к кислоте фрагмент [13].



Добавление поверхностно-активных веществ в реакционную смесь существенно не влияет на выход нитросоединения [14]. Другим примером использования воды в качестве растворителя для реакции алкилирования аренов **5** β-нитростиролами является исследование, описанное в [15]. Продуктов алкилирования по гетероатому заместителя R<sup>1</sup> не наблюдалось, основными продуктами были нитросоединения **6**. Замена воды на другие растворители существенно снижала выход.

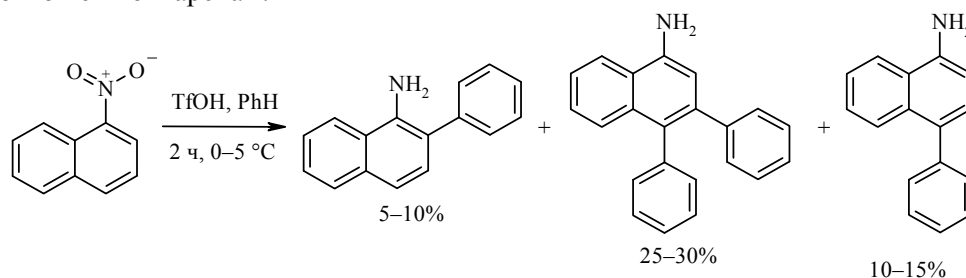


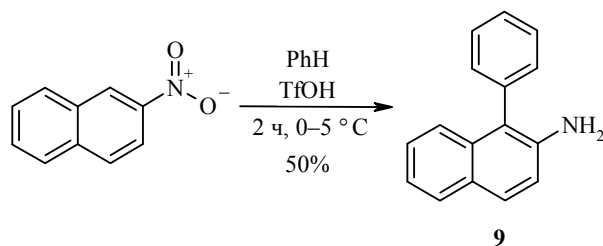
2-Гидрокси-1,4-нафтохинон (**7**) также успешно вступает в эту реакцию. Введение стерически затруднённых β-нитростиролов не снижает выхода нитросоединения **8** [16]. Проведение реакции под действием ультразвука позволяет сократить её продолжительность и использовать мягкий температурный режим.



### РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА

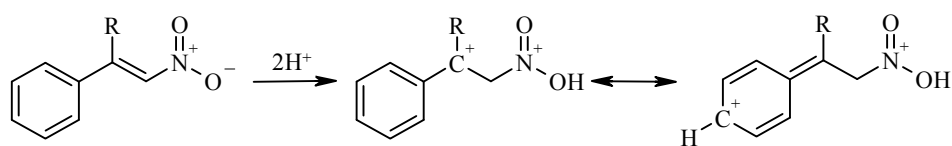
Интересной особенностью нитронафталинов является их дипротонирование действием трифторметансульфоновой кислоты с образованием *N,N*-дигидроксииминиевого катиона, стабильного даже при -40 °С, что позволило получить информацию о его строении методами УФ и ЯМР спектроскопии. Спектральные данные позволяют исключить протонирование с участием нафталинового ядра. Использование дейтеротрифторметансульфоновой кислоты показывает отсутствие обмена протонов нафталинового цикла [17]. Было показано, что дикатионы, образующиеся в результате протонирования нитронафталина, выступают как электрофильные реагенты по отношению к аренам.





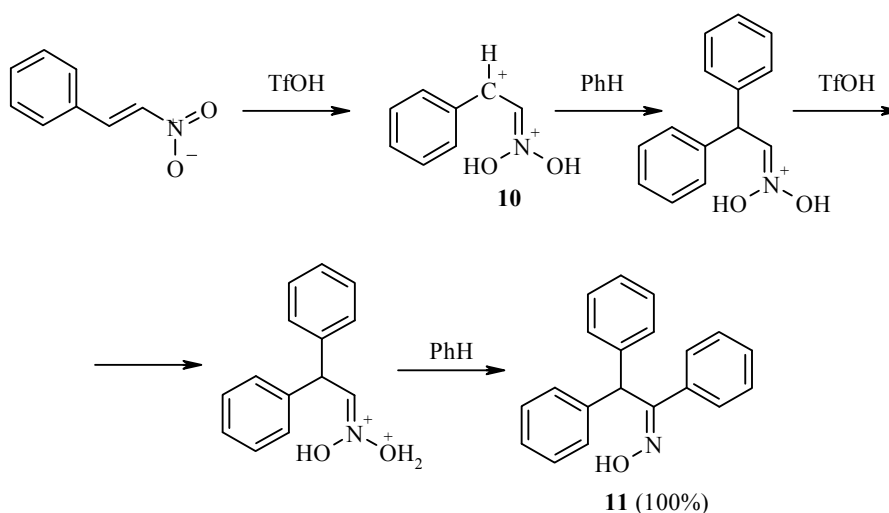
Образование 2,3-дифенил-1-нафтиламина (**9**), по-видимому, происходит по механизму, предложенному в работе [18].

В присутствии сильных кислот, таких как трифторметансульфоновая кислота, методами спектроскопии ЯМР и криоскопии зафиксировано образование дикатионов нитроалкенов, которые являются стабильными даже при 0 °С [19]. В случае  $\beta$ -нитростирола это можно объяснить стабилизацией катионного центра за счёт сопряжения с ароматическим кольцом.



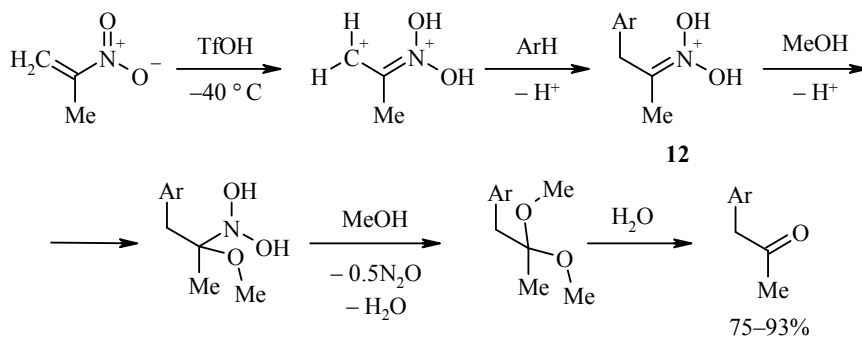
Однако известен интересный факт существования дикатиона, образующегося из 2-метил-1-нитропроп-1-ена, достаточно стабильного, чтобы его можно было наблюдать с помощью спектроскопии ЯМР.  $\beta$ -Метил- $\beta$ -нитростирол образует похожий дикатион; по данным спектроскопии ЯМР установлено, что *E*- и *Z*-стереоизомеры находятся в соотношении 95:5 [20]. В обоих случаях в спектрах не наблюдаются сигналы, принадлежащие сопряжённым основаниям этих катионов.

Была изучена реакция дикатиона непредельного нитросоединения **10** с таким нуклеофилом, как бензол, реакция с которым протекает количественно при низкой температуре с образованием оксима **11**. Использование замещённых аренов приводит к смеси продуктов *орто*- и *пара*-замещения [19]. При замене трифторметансульфоновой кислоты на трифторуксусную реакции не происходит.



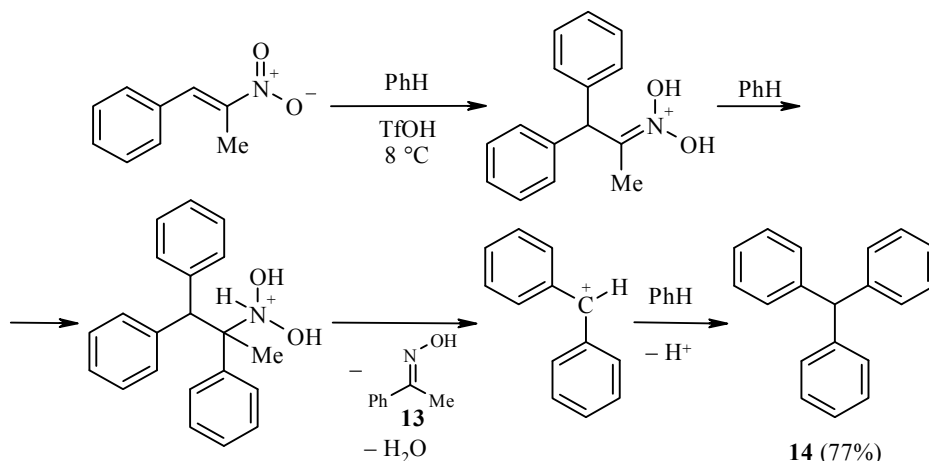
Оказалось, что реакция чувствительна не только к силе кислоты, но и к её количеству. В присутствии 10 экв. трифторметансульфоновой кислоты реакция протекает с количественным выходом. В то же время 1 экв. TfOH не катализирует реакцию даже при комнатной температуре. Основываясь на этих данных, исследователи пришли к выводу, что непредельные нитросоединения в данных условиях способны реагировать только в дипротонированной форме. Изменение порядка добавления реагентов не оказывает влияния на выходы продуктов реакции [20]. При замене нитроалкена на нитроспирт реакция не протекает, поскольку не происходит образования продуктов С-протонирования [21].

При замене протона в  $\alpha$ -положении нитроалкена на алкильную группу образующийся катион **12** оказывается достаточно стабильным, чтобы остановить присоединение второй молекулы арена при низких температурах [19]. При введении в реакционную смесь после стадии присоединения по Михаэлю более нуклеофильного метанола последний вступает в реакцию Нефа [22–28], приводящую к образованию кетона.

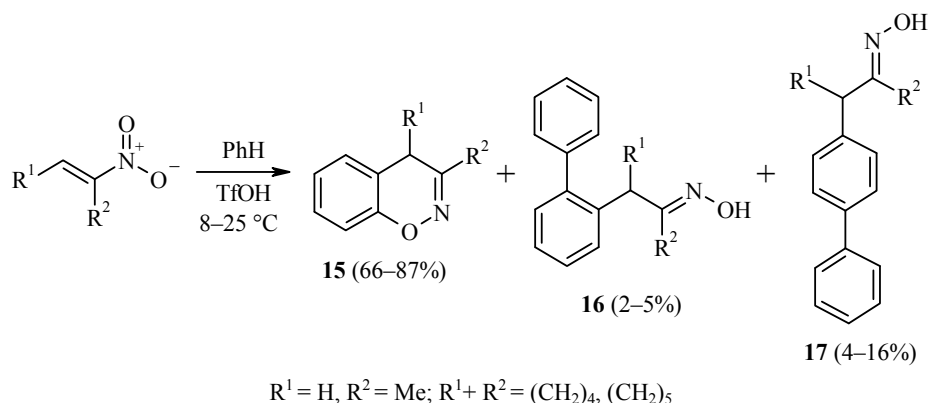


Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 1-нафтил

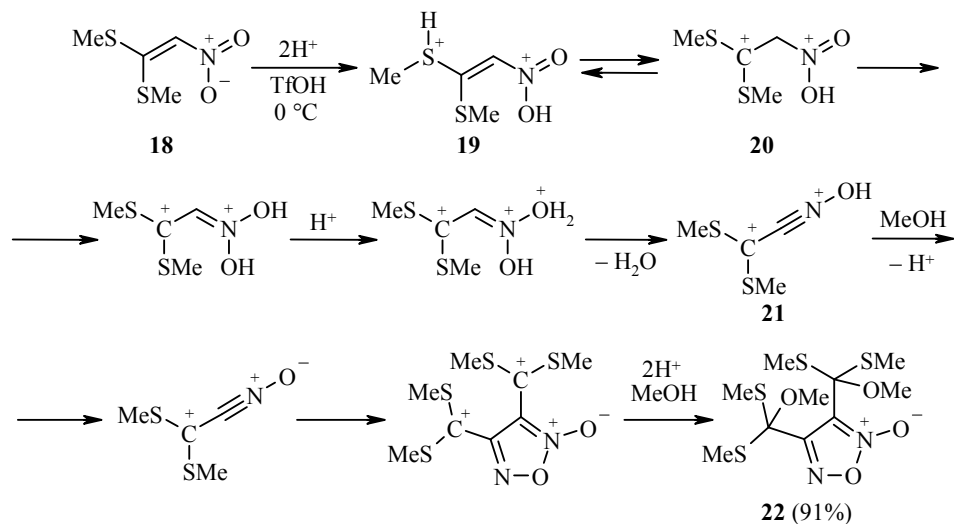
При проведении реакции при более высокой температуре (8 °C) из (2-нитропроп-1-енил)бензола образуются оксим ацетофенона **13** и трифенилметан **14** [20].



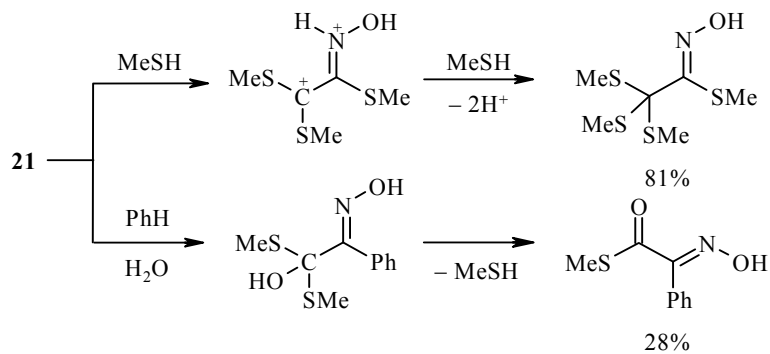
При проведении реакции нитроалкенов с бензолом в условиях повышенной температуры наблюдается образование бензоксазинов **15** в смеси с оксимами биарилацетона **16** и **17** в качестве минорных продуктов [29]. При использовании замещённых аренов вместо бензола преимущественно образуются оксимы.



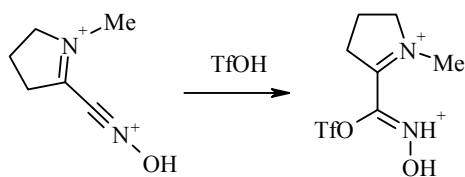
Поведение 1,1-бис(метилсульфанил)-2-нитроэтилена (**18**) в сильноокислых средах имеет ряд особенностей. По данным спектроскопии ЯМР соединение **18** в растворе TfOH существует преимущественно в виде дикатиона **19**, который при 0 °C быстро превращается в катион **20**, а далее – в стабильный катион **21**. При внесении в смесь метанола происходит депротонирование гидроксинитрилиевого фрагмента катиона **21** с последующей димеризацией и нуклеофильным присоединением с образованием продукта **22** [30].



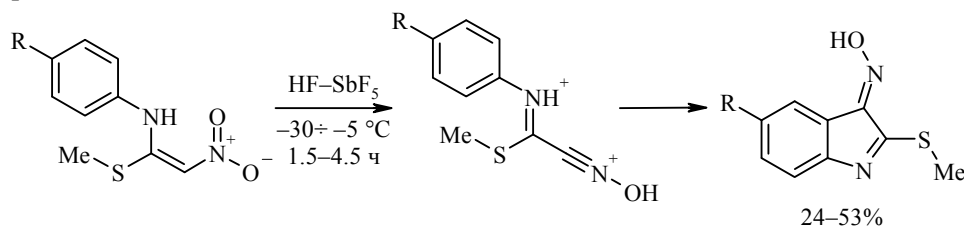
Использование более сильного нуклеофила, такого как метантиол, приводит к нуклеофильной атаке по обоим реакционным центрам. Реакция может быть осуществлена с использованием ароматических субстратов [30].



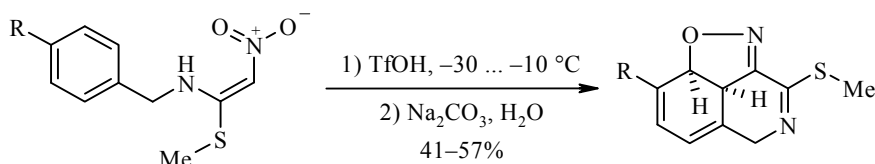
С этой реакцией может конкурировать захват трифлат-аниона [31].



При включении в состав молекулы нитроалкена арильного фрагмента может происходить электрофильная циклизация с участием оксинитрила [32] или 1,3-диполярное присоединение [33], приводящие соответственно к производным 3-иминоиндола и [1,2]оксазоло[3,4,5-*de*]изохинолина.

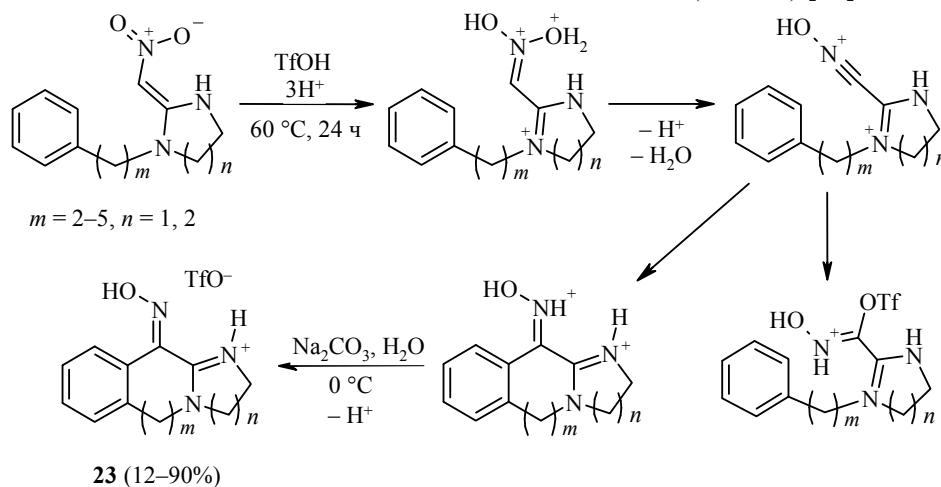


R = H, MeO, F



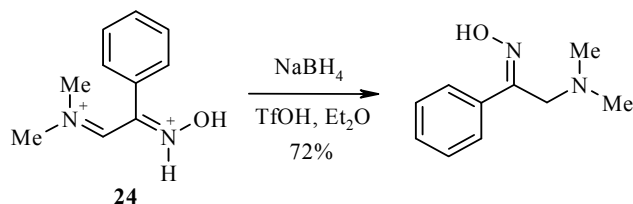
R = H, Me, MeO, F

На основе вышеперечисленных работ был представлен новый синтез трициклических соединений **23**, содержащих амидиновый фрагмент. Электрофильная циклизация, по-видимому, является лимитирующей стадией и требует нагрева. В случае пятичленных гетероциклов ( $n = 1$ ) происходит повышение выхода соединения **23** с 62 до 89% по мере увеличения алкильного линкера с 2 до 4 атомов углерода ( $m = 2-4$ ). Однако при введении в реакцию шестичленного производного ( $n = 2$ ) происходит снижение выхода трициклического продукта с 90 до 72% ( $m = 2-4$ ). В случае более длинного линкера ( $m = 5$ ) присоединение трифлат-аниона начинает конкурировать с циклизацией, и выход соединения **23** падает до 12-13% ( $n = 1, 2$ ) [34].



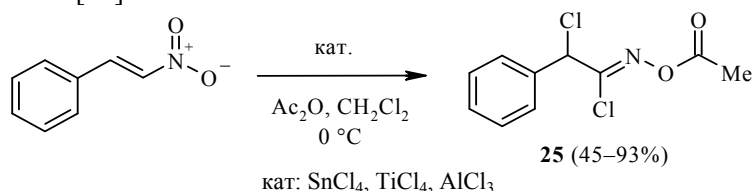
**23** (12-90%)

Интересно прямое восстановление катиона **24**  $\text{NaBH}_4$  в присутствии  $\text{TfOH}$ , приводящее к селективному восстановлению иминиевого фрагмента [31].

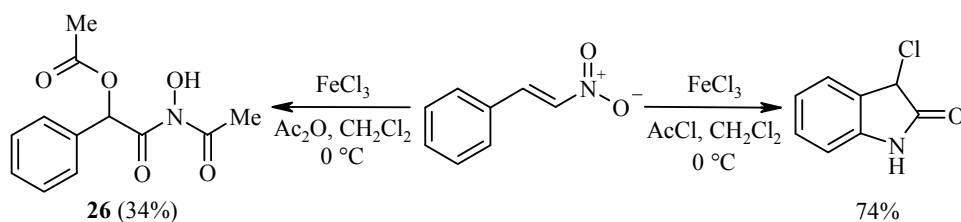


### РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

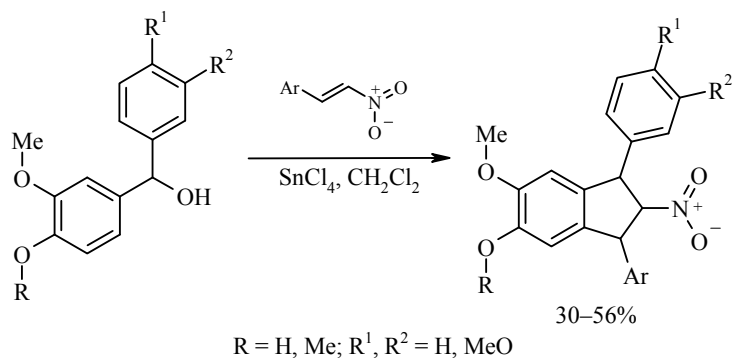
Реакции с участием кислот Льюиса более разнообразны. Путём обработки нитростиролов хлоридами титана, олова или алюминия в присутствии уксусного ангидрида с хорошими выходами могут быть синтезированы хлорангидриды 2-хлор-2-фенил-*O*-ацетилгидроксимовых кислот, например соединение **25** [35].



При использовании  $\text{FeCl}_3$  в этих условиях происходит образование гидроксамовых кислот **26** [35]. Однако при замене уксусного ангидрида на хлористый ацетил нитростирол превращается в 3-хлориндолинон [36, 37].

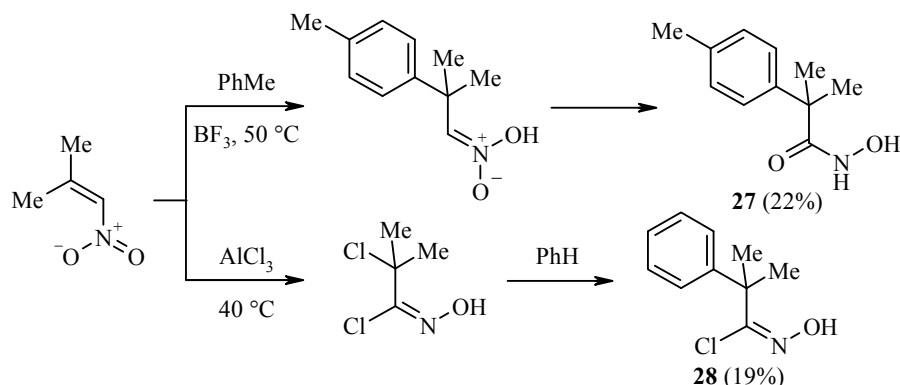


Наличие в субстрате электрофильного центра приводит к циклизации, вероятно, с участием *аци*-формы промежуточного нитросоединения [38].

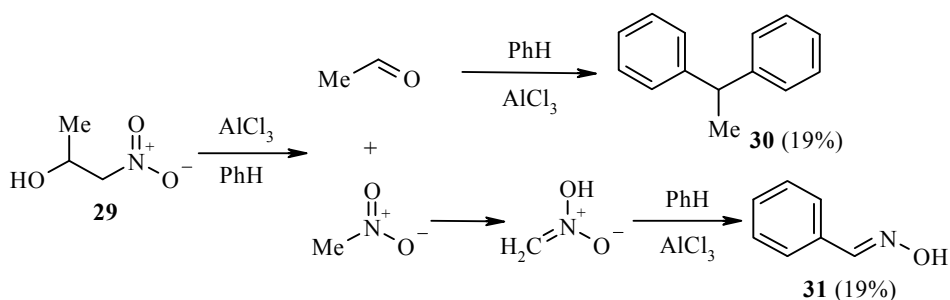


Исследована реакция 2-метил-1-нитропропена с толуолом в присутствии фторида бора, приводящая к гидроксамовой кислоте **27**. Замена фторида бора на хлористый алюминий приводит к образованию хлорангидрида гидроксимовой кислоты **28** [39].

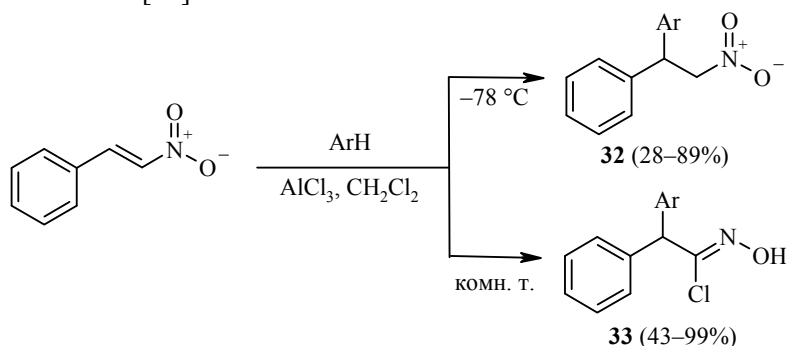




Использование 1-нитро-2-пропанола (**29**) привело к смеси 1,1'-дифенилэтана **30** и бензальдоксима **31**, что можно объяснить протеканием в данных условиях реакции ретро-альдольной конденсации. Данное предположение подтверждается тем, что проведение реакции между нитрометаном и бензолом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию оксима **31**. Механизм реакции исследован в работе [40].

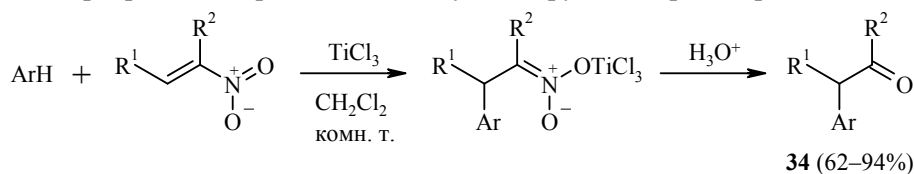


При проведении реакции  $\beta$ -нитростирола с аренами в присутствии хлористого алюминия при пониженной температуре образуются соответствующие нитроалканы **32**. Арилирование протекает селективно с учётом электронных и пространственных факторов субстрата. Монозамещённые бензолы образуют продукты *para*-присоединения: к тиофену  $\beta$ -нитростирол присоединяется в положение 2, а к бензотиофену и индолу – в положение 3. Были испытаны и другие кислоты Льюиса, такие как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ , однако они не были эффективны в условиях реакции. При комнатной температуре присоединение нитростирола к аренам с  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию хлорангидридов гидроксимовых кислот **33** с выходами, близкими в некоторых случаях к количественным [41].



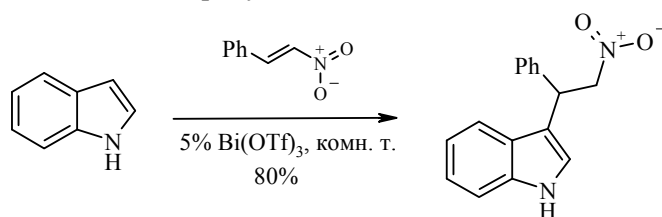
Конденсация аренов с непредельными нитросоединениями может быть объединена с реакцией Нефа, если использовать в качестве катализатора

TiCl<sub>3</sub> [42]. Реакция изучена на непредельных нитросоединениях как циклических, так и алициклических. Выходы кетонов **34**, как правило, высокие, однако превращение представлено на узком круге донорных аренов.

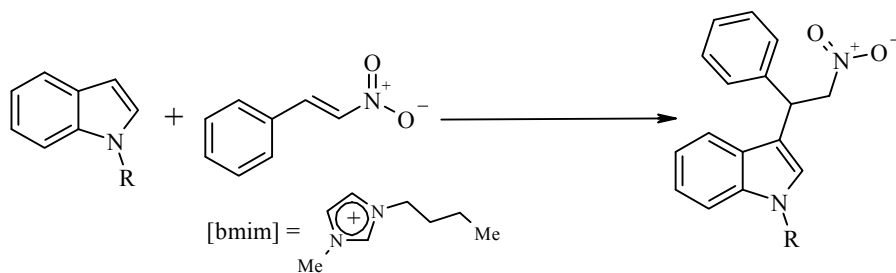


Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(*t*-Bu)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-фурил; R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup> = *n*-Bu

Индолы легко реагируют с акцепторами Михаэля в ацетонитриле в присутствии 5 моль. % Bi(OTf)<sub>3</sub>. Протоны NH не принимают участия в каталитическом цикле. Реакция не требует безводных условий и протекает без образования побочных продуктов [43].



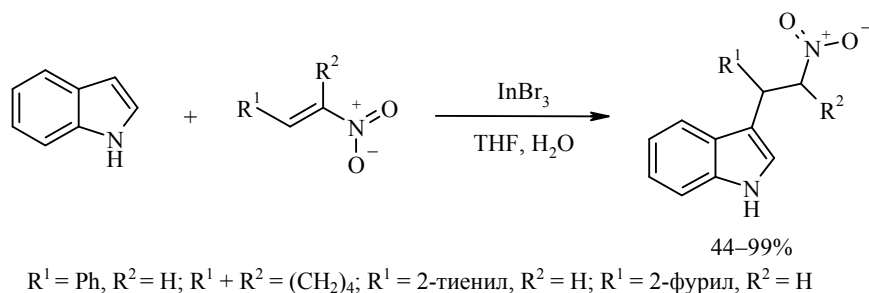
Использование в качестве растворителя ионных жидкостей более эффективно как по отношению к времени реакции, так и к её выходу в сравнении с другими каталитическими системами. Катализатор не теряет активности даже после 4 циклов работы [44]. В сочетании с поверхностно-активным веществом эту реакцию можно реализовать в воде без использования органических сорастворителей. В качестве катализатора был использован трис(додецилсульфат) скандия (Sc(DS)<sub>3</sub>). Его замена на Sc(OTf)<sub>3</sub> в аналогичных реакциях приводит к существенному снижению скорости и выхода [45]. Альтернативным вариантом катализатора может служить трис(додецилсульфат) алюминия [14]. Эффективной оказалась система 1-додецилокси-4-перфторалкилбензол/Sc(OTf)<sub>3</sub> в сверхкритическом CO<sub>2</sub> [46].



R	Условия реакции	Время, ч	Выход, %	Лит.
H	Bi(OTf) <sub>3</sub> (5 моль. %), MeCN	2.5	80	[43]
H	Cu(OTf) <sub>2</sub> (10 моль. %), [bmim]BF <sub>4</sub>	4	90	[44]
H	Sc(DS) <sub>3</sub> (2.5 моль. %), 30 °C, H <sub>2</sub> O	10	89	[45]
Me	Sc(OTf) <sub>3</sub> (5 моль. %), 50 °C, CO <sub>2</sub> (15 МПа)	3	71	[46]
Me	Sc(OTf) <sub>3</sub> (5 моль. %), 50 °C, CO <sub>2</sub> (15 МПа), 1-додецилокси-4-перфторалкилбензол (4 г/л)	3	84	[46]
H	InCl <sub>3</sub> (10 моль. %)	3.5	78	[47]
H	SmI <sub>3</sub> (10 моль. %), MeCN, 81 °C	1	95	[48]

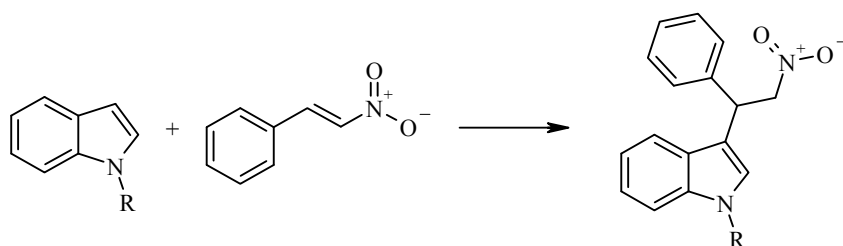
Среди различных кислот Льюиса, таких как  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  и  $\text{TaCl}_3$ , с точки зрения выхода и времени реакции наиболее эффективным оказался  $\text{InCl}_3$ . [47], однако позднее был предложен  $\text{SmI}_2$ , дающий значительно лучшие результаты [48].

Низкая склонность солей индия к координации функциональными группами, даже такими как амины, позволяет использовать их для проведения многоступенчатых процессов [49]. Реакция хорошо изучена на енонах. Существенного влияния пространственных эффектов заместителей в карбонильной части не наблюдалось. Использование индола в качестве нуклеофила требует внешнего источника протонов [50].



Реакцию удаётся проводить в водных растворах с очень высоким выходом даже для ацидофобных соединений; повторное использование катализатора не снижает его эффективности [50]. Продукт реакции экстрагировался хлористым метилом, а  $\text{InBr}_3$  оставался в водной фазе. Таким образом катализатор сохранял свою активность в течение 5 циклов.

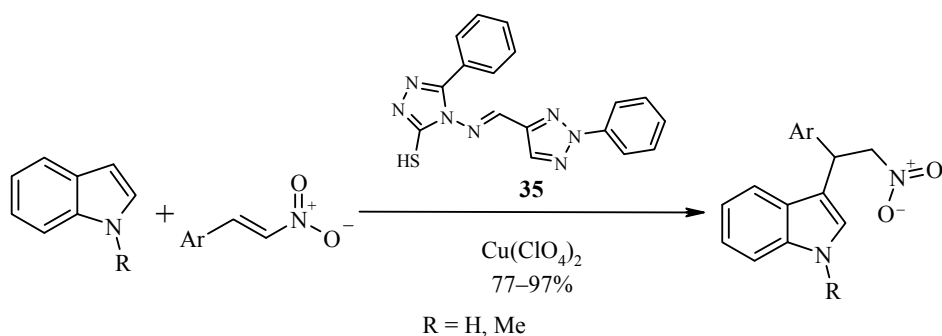
Отличным катализатором для проведения реакции в воде служат гетерополикислоты, такие как  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Реакция протекает при комнатной температуре в течение короткого времени, реакционная способность индолов почти не зависит от заместителей [51]. В то время как использование различных катализаторов в реакции  $N,N$ -диалкиланилинов с нитростиролами приводило к образованию следов продукта или низкому выходу, использование  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  оказалось эффективным [52]. Однако реакция, проведённая в ацетонитриле в присутствии  $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_3$ , даёт несколько лучшие результаты, кроме того, процесс не требует обработки водой после завершения реакции [53].



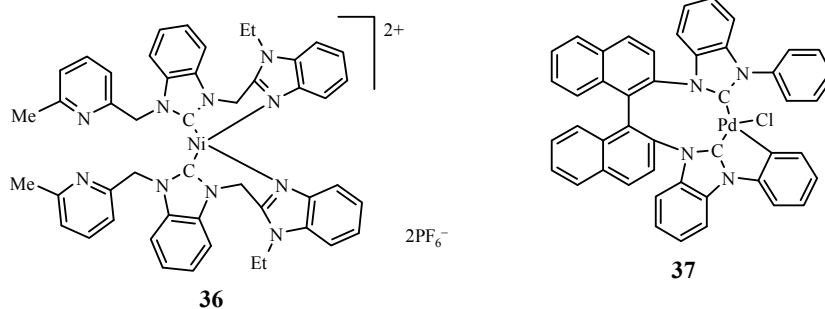
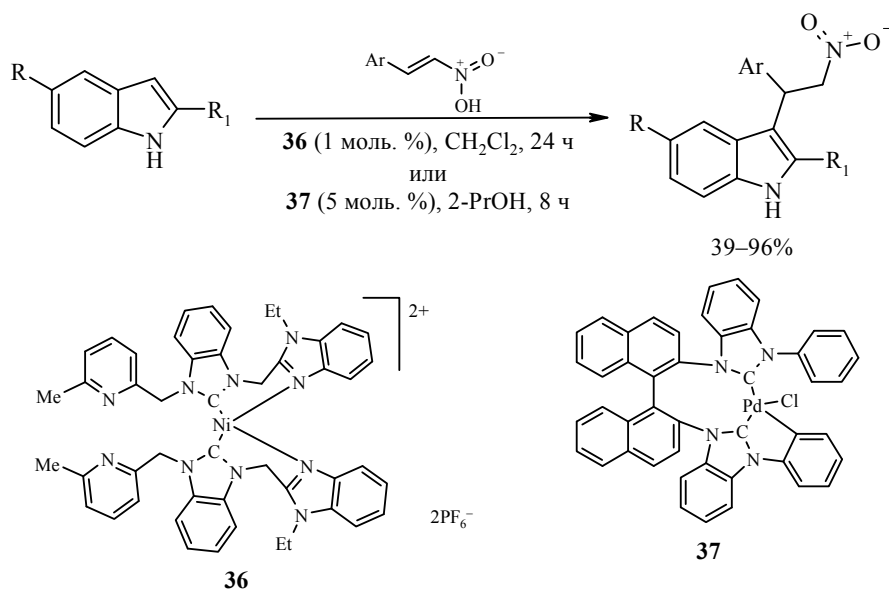
R	Условия реакции	Время, ч	Выход, %	Лит.
H	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{H}_2\text{O}$	18	82	[51]
H	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{H}_2\text{O}$	18	86	[51]
Me	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{H}_2\text{O}$	14	90	[51]
Me	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, \text{H}_2\text{O}$	14	93	[50]
H	$\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_3], \text{MeCN}$	0.25	90	[53]

Введение в реакцию гидроксининдолов, как правило, проблематично и часто приводит к низкому выходу за счёт взаимодействия гидроксильной группы с кислотой Льюиса. В этом случае эффективной оказалась система  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{NaI} - \text{SiO}_2$  [54]. Катализатор может быть использован повторно без потери активности [55].

Известно использование в качестве катализаторов комплексов металлов с различными лигандами. Так, в работе [56] представлено использование медных комплексов с лигандом **35** в растворе спирта.

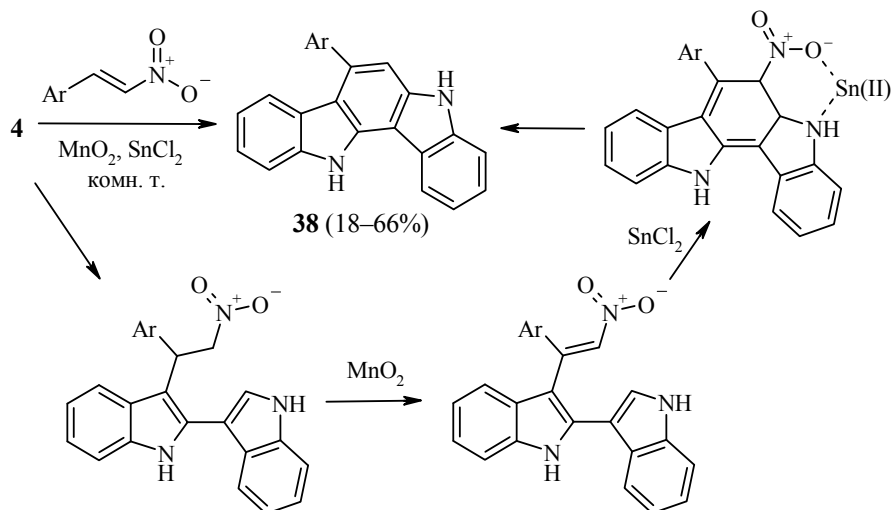


Сравнительно мало изучена каталитическая активность *N*-гетероциклических карбеновых комплексов. Результаты экспериментов, проводимых с комплексом никеля **36**, показали его эффективность при низкой концентрации катализатора [57]. Комплекс палладия **37** даёт достаточно высокие результаты ( $R = R^1 = \text{H}$ , 72%) [58].

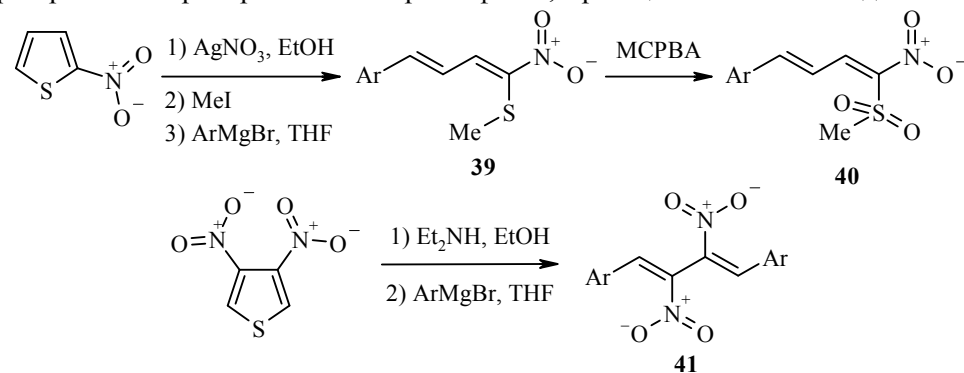


R = H, MeO;  $R^1 = \text{H, Me}$ ; Ar = Ph, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-фурил, 1-нафтил

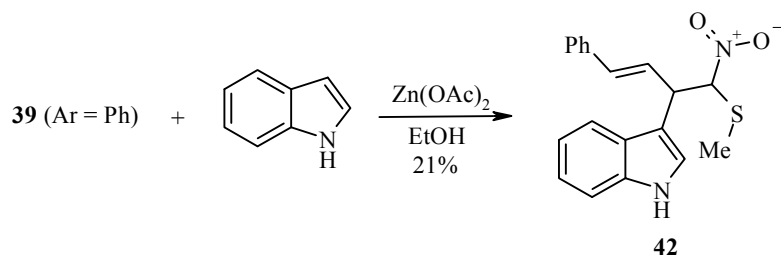
В присутствии окислителя можно генерировать нитроалкен из соответствующего алифатического нитросоединения. В качестве примера реакции можно привести однореакторный синтез 7-фенилиндоло[3,2-*a*]карбазолов **38** из 2,3'-бииндола **4** и нитrostирилов [11].



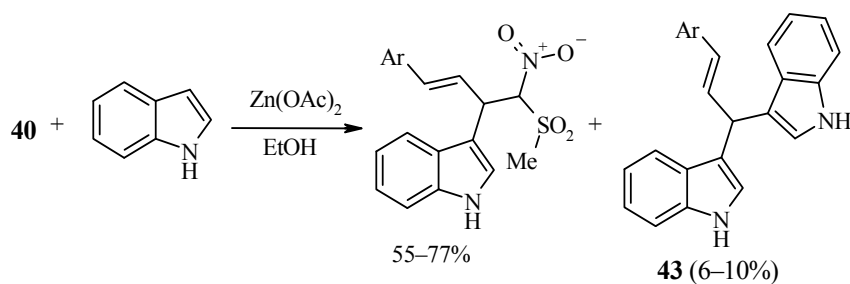
В работе [59] рассмотрено использование нитродиенов **39–41**, полученных раскрытием и арилированием нитротииофенов, в реакциях Михаэля с индолами.



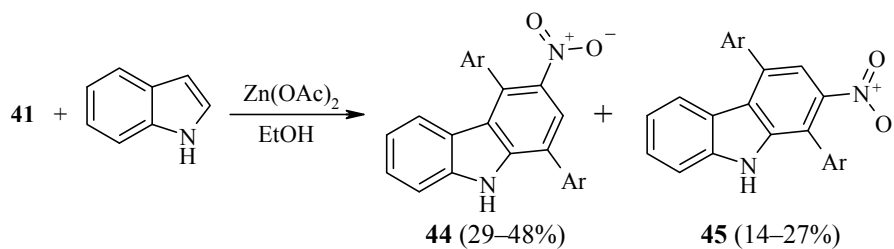
Реакция индола с продуктом раскрытия 2-нитротииофена **39** протекает по  $\beta$ -положению относительно нитрогруппы с образованием продукта 1,2-присоединения **42**.



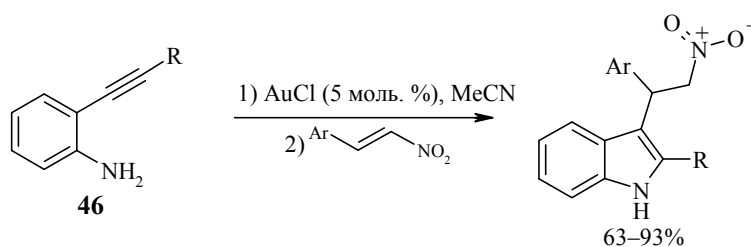
При введении в реакцию соединения **40**, помимо увеличения реакционной способности, наблюдалось образование бис(3-индолил)метана **43**.



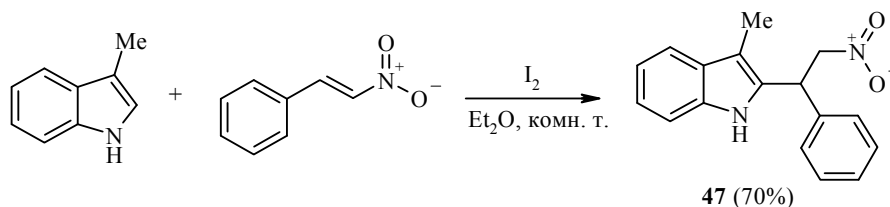
При взаимодействии индола с динитробутадиеном **41** образуются производные карбазола **44**, **45** [59].



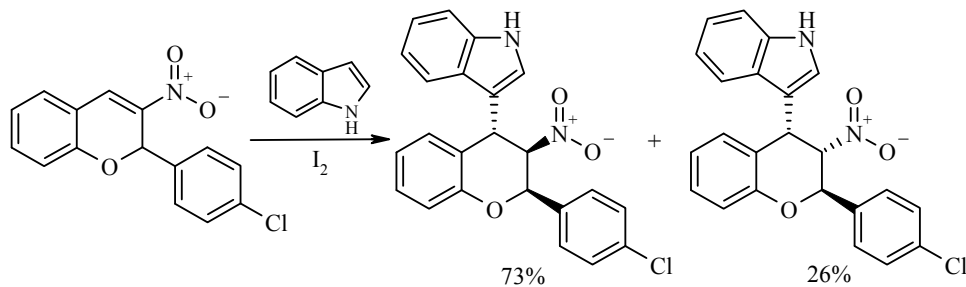
В работе [60] описан одnoreакторный процесс построения индольного кольца циклоизомеризацией 2-(алкинил)анилинов **46** с последующим присоединением нитроалкена под воздействием AuCl.



Как эффективный катализатор присоединения нитроалкенов к индолам по Михаэлю при комнатной температуре может применяться иод [61]. Выход продукта и время реакции очень сильно зависят от выбора растворителя. Так, высокие выходы были получены при использовании таких растворителей как хлороформ (95%), этилацетат (91%), хлористый метилен (82%) и диэтиловый эфир (99%). В ДМСО и ДМФА выход продукта составил всего 10%.



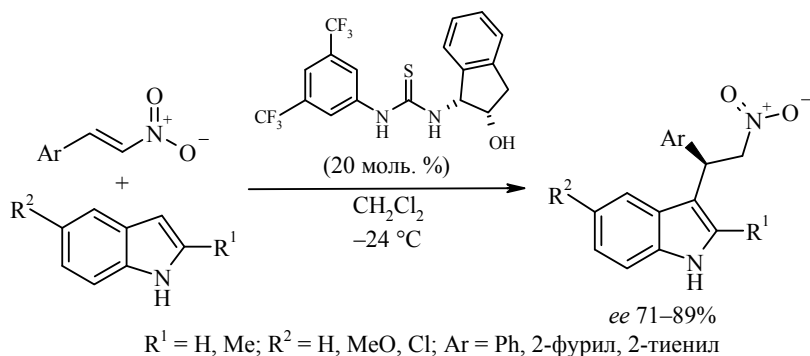
Реакция легко реализуется на скателе, предполагаемый механизм включает сопряжённое присоединение по положению 3 с последующим 1,2-сдвигом промежуточного катиона, приводящим к продукту конденсации **47**. В качестве реагента можно использовать пространственно затруднённые молекулы, такие как 3-нитро-2-(4-хлорфенил)-2*H*-хромон.



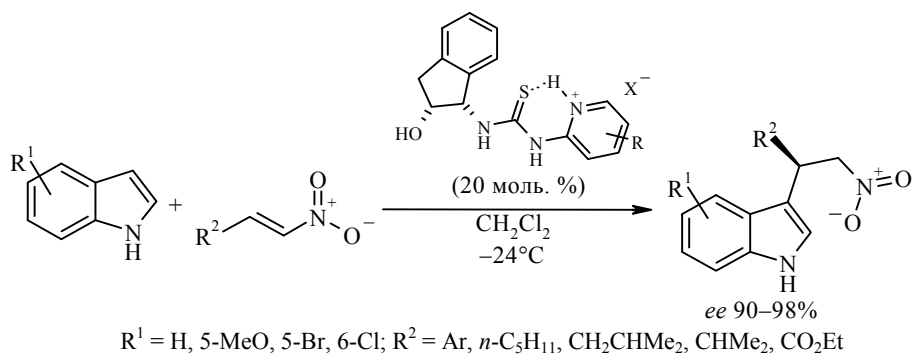
Механизм реакций этого типа изучался на примере енонов. В отсутствие иода реакция не протекает, и было сделано предположение, что каталитическое действие иода заключается в том, что он превращается в иодистоводородную кислоту, однако её использование приводит лишь к частичной конверсии исходного индола. С каталитическими количествами иодистоводородной кислоты реакция не протекает вообще. Это позволяет предположить, что каталитическое действие иода связано с комплексообразованием [62]. В качестве необычного катализатора может выступать  $\text{NO}^+\text{BF}_4^-$ , который, по-видимому, действует как сильная кислота Льюиса [63].

### РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ АСИММЕТРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

В последнее время разработано множество энантиоселективных методов присоединения непредельных нитросоединений к аренам, в основном производным индола и пиррола. Одно из первых сообщений касалось использования хиральных кислот Брэнстеда, содержащих фрагмент мочевины или тиомочевины. Растворитель и температура оказывают существенное влияние на энантиомерный избыток. При проведении реакции между незамещённым индолом и нитrostирилом в толуоле, тетрагидрофуране и хлористом метиле при комнатной температуре энантиомерный избыток (*ee*) составил соответственно 35, 27 и 48%. Лучший результат показал хлористый метилен при  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  (*ee* 85%). Из недостатков следует отметить длительное время реакции и невысокую эффективность по отношению к 1-замещённым индолам [64].

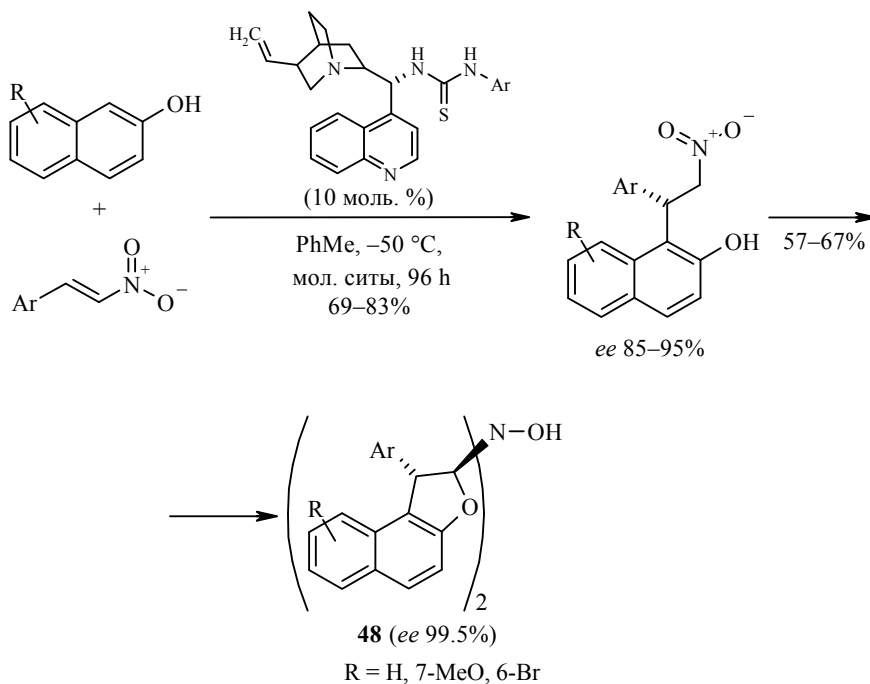


При увеличении кислотности молекул катализатора, например за счёт введения пиридиниевого фрагмента, наблюдается значительное ускорение реакции и улучшение энантиоселективности [65].

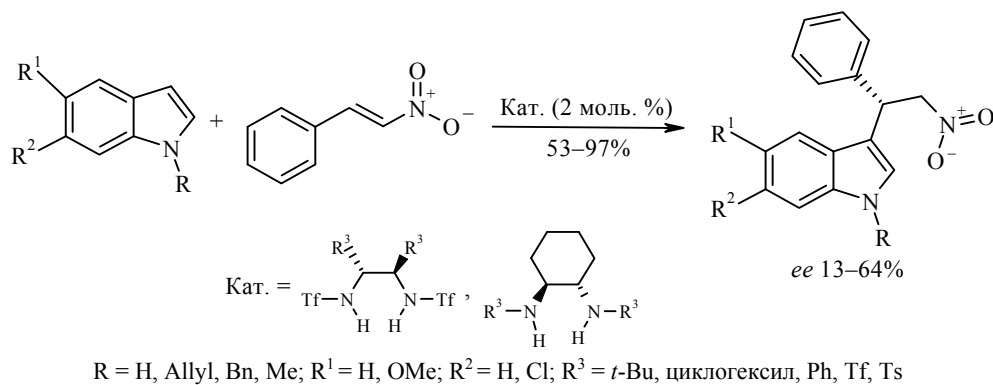


Для *N*-метилиндола оптимальными катализаторами оказались аксиально хиральные диарилмочевины, однако энантиомерный избыток составил 12–50% [66].

Реакция присоединения нитроалкенов может быть реализована с участием карбоциклических аренов, содержащих донорные заместители, таких как нафтолы. При увеличении времени реакции происходит домино-процесс с образованием оптически чистых димеров производных *N,N*-бис(1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)гидроксиламина **48** [67, 68]. Комплексы нитросоединений с мочевинами подробно рассмотрены в работах [69, 70].

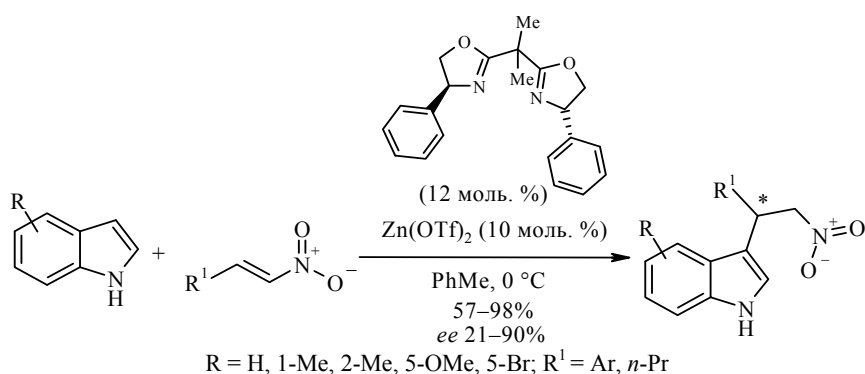


Изучена реакция 1-алкилиндолов с  $\beta$ -нитростиролом при комнатной температуре в присутствии биссульфонамидов. Также были протестированы другие катализаторы, например (*R*)-BINOL, который в этих условиях оказался неактивным. Понижение концентрации катализатора не влияет на энантио-селективность. Реакция протекает с хорошим выходом, но с низкой энантио-селективностью [71].

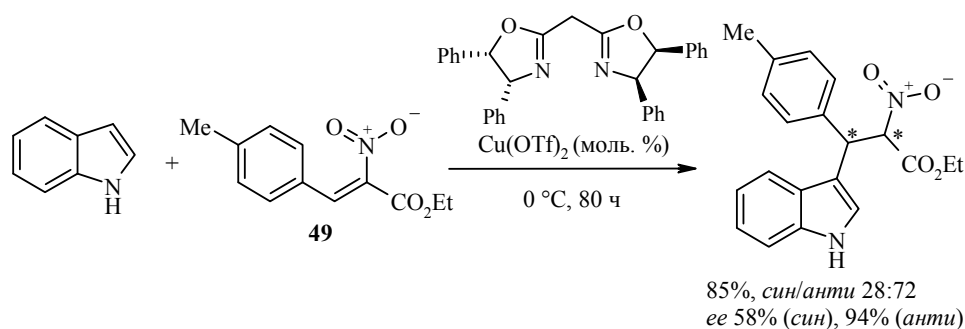




В асимметрическом синтезе прочное положение занимают хиральные комплексы бисоксазолинов с различными металлами [72]. В работе [73] рассмотрено использование таких комплексов в условиях реакции Михаэля. Когда в качестве кислоты Льюиса были использованы CuOTf, Mg(OTf)<sub>2</sub>, AgOTf или Pd(OAc)<sub>2</sub>, энантиомерный избыток был ничтожно мал, тогда как присутствие Cu(OTf)<sub>2</sub>, Ni(OTf)<sub>2</sub>, Zn(OTf)<sub>2</sub> обеспечивает хорошую энантиоселективность. В отсутствие металла или при добавлении Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> реакция не протекает. Противоион и растворитель также играют роль: лучшие результаты среди растворителей показал толуол, замена его на другие растворители незначительно снижает выход, добавление триэтиламина значительно уменьшает выход и энантиомерный избыток. Введение в реакционную смесь 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола ускоряют реакцию, но уменьшает энантиомерный избыток. Замена Zn(OTf)<sub>2</sub> на Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> или Zn(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> в случае с R = H, R<sup>1</sup> = Ph уменьшает *ee* от 84% до 26–68%.

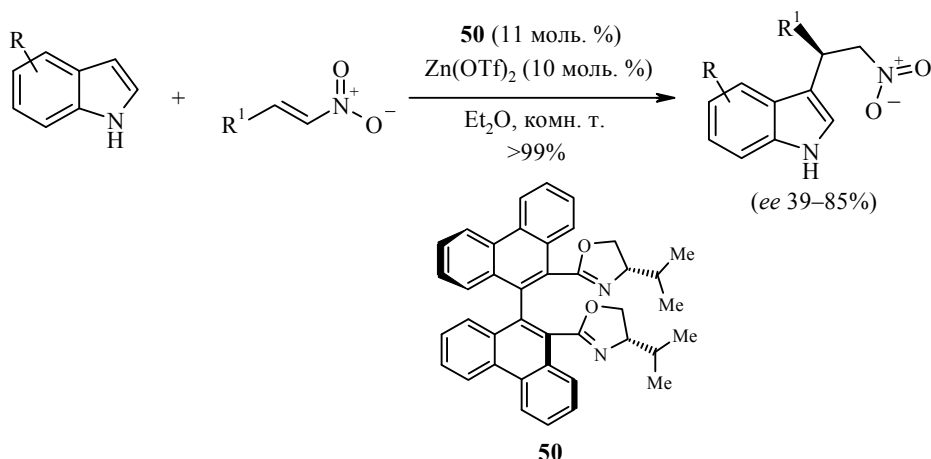


В реакциях с нитроакрилатом **49** использование Zn(OTf)<sub>2</sub> не приводит к удовлетворительным результатам. В этом случае лучшие результаты показал Cu(OTf)<sub>2</sub>, который обеспечивает высокую энантиоселективность *анти*-изомеров и умеренную *син*-изомеров (*син*- или *анти*- описывает взаимное расположение индольного фрагмента и нитрогруппы) [74].



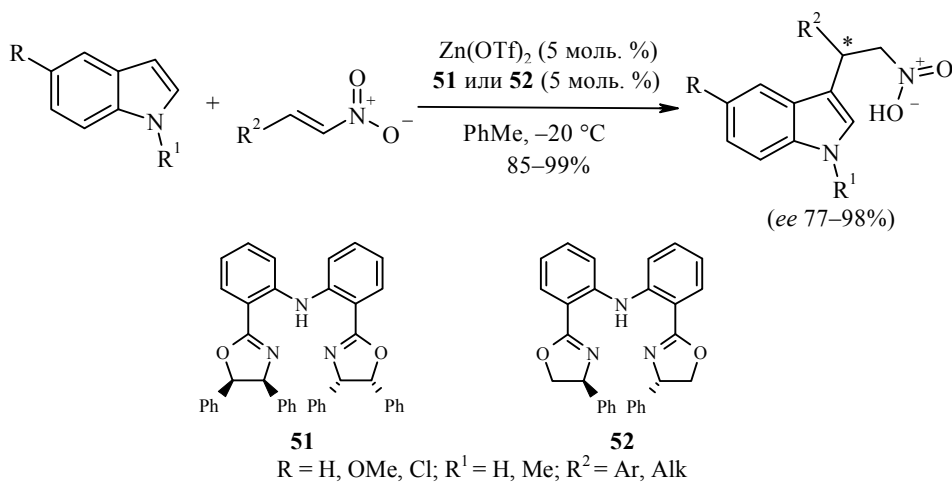
Данная каталитическая система оказалась эффективна для алкилирования индолов нитростиролами. Значительное влияние на ход этой реакции оказывает растворитель, наибольшую энантиоселективность обеспечивает хлороформ [75].

Бифенантранилбисоксазолин **50** способствует достижению отличных выходов и умеренной энантиоселективности [76].

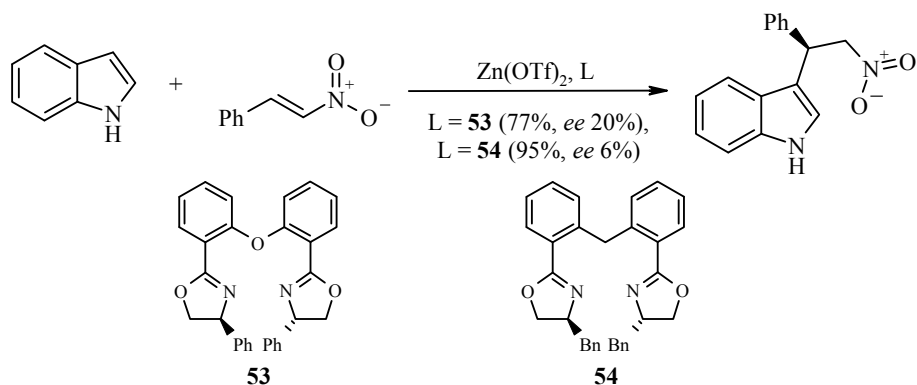


R = H, 1-Me, 2-Me, 5-MeO, 5-Br; R<sup>1</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 1-нафтил, 2-тиенил, 2-фурил, *n*-Pr

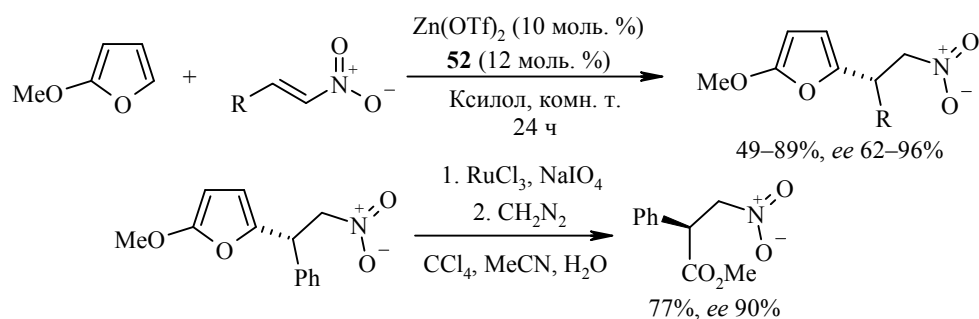
Высокую эффективность показали тридентатные лиганды **51** и **52** [77]. С одной стороны, они могут активировать нитрогруппу, с другой – могут взаимодействовать с индолом, ориентируя реагенты в промежуточном состоянии. Реакция протекает очень хорошо даже при наличии заместителя в положении 1. За исключением Zn(OTf)<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> другие кислоты Льюиса не обеспечивают энантиоселективность.



В продолжение работы обнаружено, что в большинстве случаев более селективной является каталитическая система на основе лиганда **51** [77]. Были испытаны тиазолин-оксазолиновые лиганды с Zn(OTf)<sub>2</sub>, однако они не обеспечивают хорошей стереоселективности (*ee* 17–71%) [78]. Кроме того, подобные каталитические системы показали свою эффективность в асимметрическом алкилировании пиррола нитростиролами. Чтобы подтвердить роль взаимодействия NH-π в происхождении энантиоселективности были использованы лиганды **53**, **54**, не содержащие фрагмента NH [79]. Выяснилось, что наличие связи N–H в лиганде имеет решающее значение для обеспечения хиральной индукции.



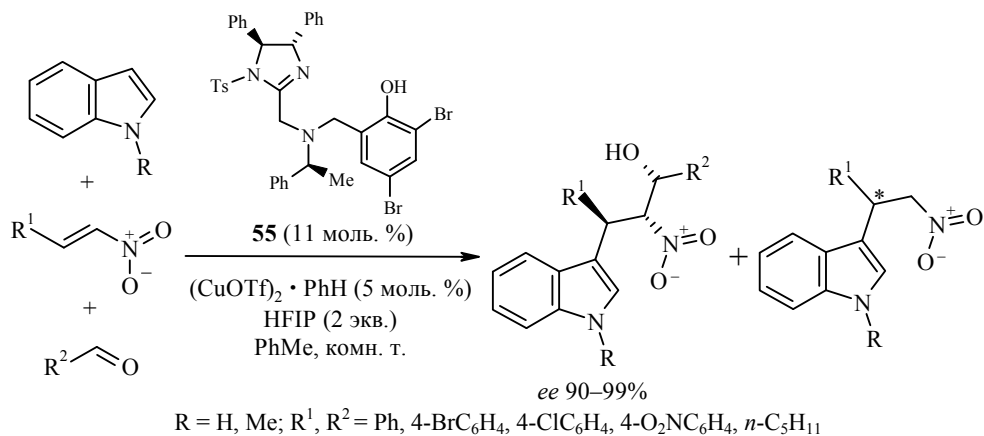
Бисоксазолиновые лиганды с трифлатом цинка продемонстрировали свою эффективность и на 2-метоксифуране. Сам 2-метилфуран оказался нереакционноспособным в этих условиях [80]. Кроме того, образующиеся нитросоединения могут быть превращены в соответствующие нитроэфире окислением фуранового фрагмента с последующим его метилированием.



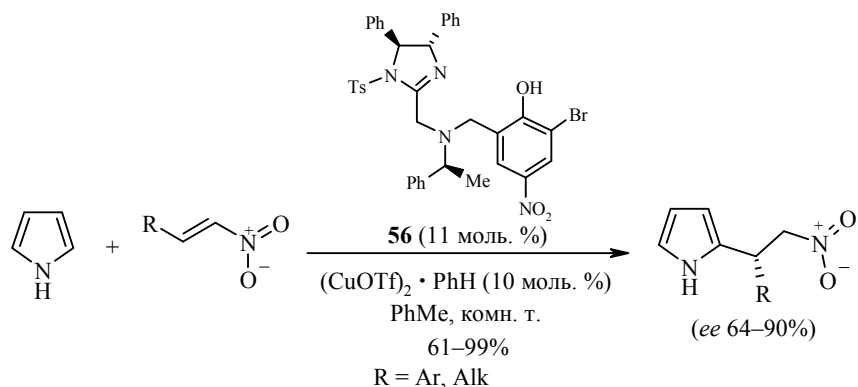
Бисоксазолины могут быть иммобилизованы на  $\text{C}_3$ -симметричные дендримеры. Достигнутые результаты аналогичны результатам со свободным лигандом. Уменьшение загрузки катализатора не сказывается на энантиоселективности, но снижает скорость реакции. *N*-метилиндол вступает в реакцию с умеренным выходом, но хорошей энантиоселективностью [81].

Несмотря на широкие возможности использования бисоксазолиновых катализаторов, трудной остаётся задача регулирования электронной плотности в оксазольном цикле, которая упрощается для лигандов, содержащих имидазолиновый фрагмент. Как было показано в работе [82], энантиоселективность увеличивается при введении акцепторных заместителей в положение 1 имидазолинового фрагмента. В реакциях Генри и Михаэля показаны возможности хиральных лигандов на полимерном носителе, содержащих имидазолиновое ядро в комплексе с  $\text{CuOTf}$  [83].

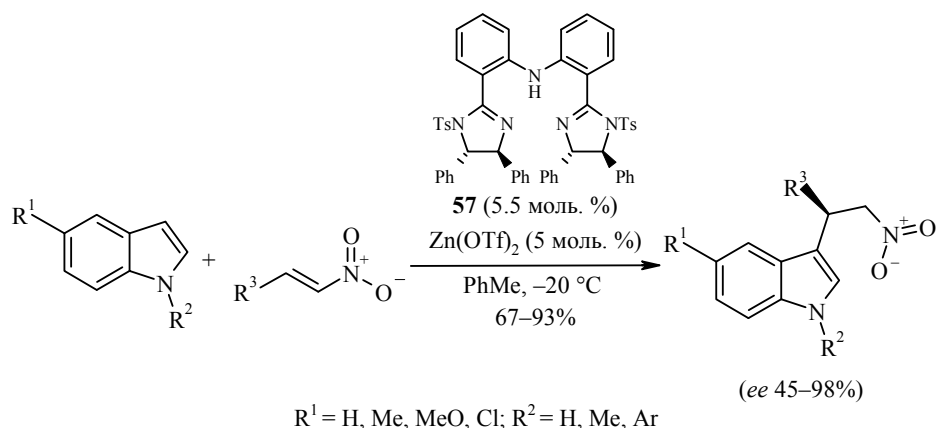
Один из таких лигандов – соединение **55** – отлично контролирует образование трёх смежных стереоцентров при проведении трёхкомпонентной реакции Михаэля/Генри. Добавление 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола (HFIP) ускоряет высвобождение продуктов реакции из комплекса с катализатором. С *N*-метилиндолом процесс протекает также хорошо. Использование других кислот Льюиса может приводить к продуктам реакции Михаэля или бисиндолам [84]. При введении в реакцию Михаэля пиррола продукт конденсации был получен с умеренным выходом и энантиоселективностью. В качестве одного из побочных продуктов был выделен продукт 2,5-диалкилирования пиррола.



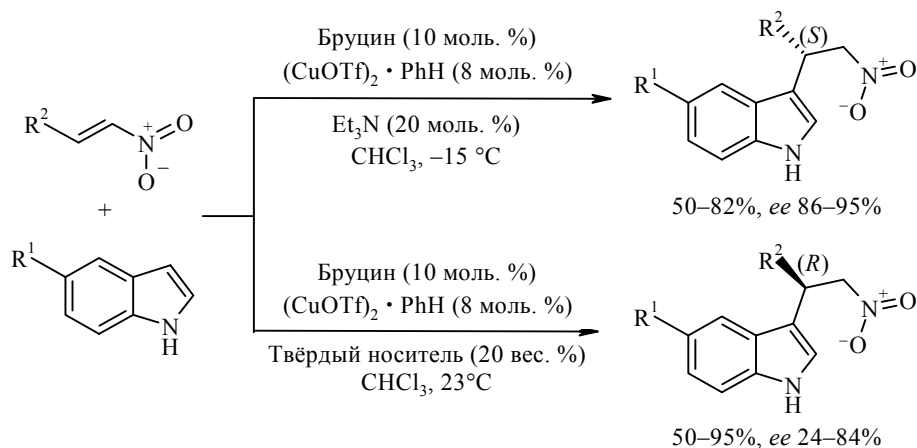
Хорошие результаты с пирролом были достигнуты в присутствии более кислого комплекса на основе лиганда **56** без использования HFIP. В случае индола использование комплекса не приводит к улучшению энантиоселективности по сравнению с комплексом **55**, а добавление HFIP увеличивает выходы продуктов реакции [85].



Бисимидазолины, содержащие фрагмент дифениламина **57** показали более высокие результаты, чем соответствующие бисоксазолины [86].

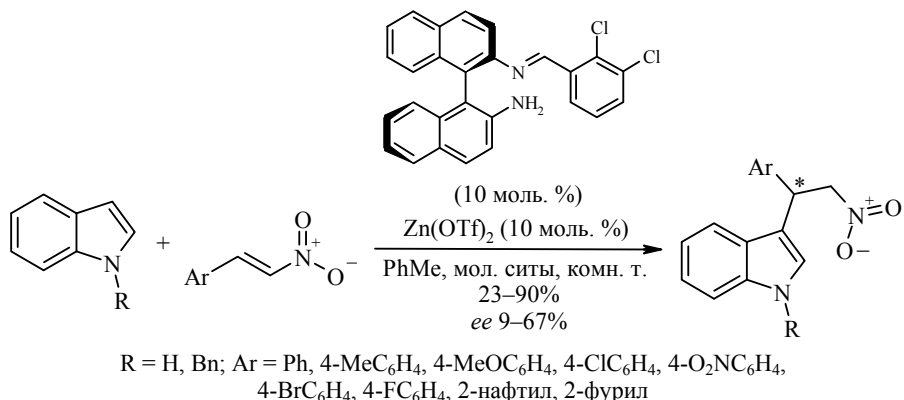


В работе [87] сообщается об изменении энантиоселективности благодаря конформационным различиям молекулы бруцина в гомогенной среде и на твёрдых носителях.

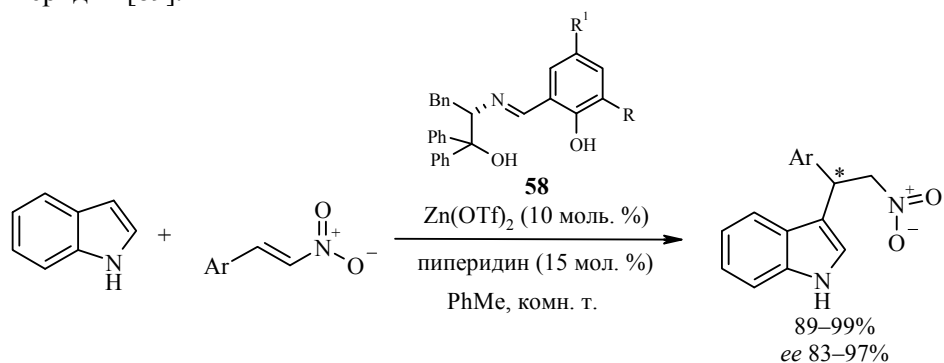


R<sup>1</sup> = H, Br, MeO; R<sup>2</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-нафтил, 2-нафтил, циклогексил

Каталитическое действие комплексов аксиально хиральных оснований Шиффа с Zn(OTf)<sub>2</sub> оказалось менее эффективным. Снижение температуры не повлияло на энантиоселективность. В присутствии основания снижается как выход реакции, так и энантиомерный избыток. Растворитель также оказывает сильное влияние [88]. Было показано, что в метаноле и гексане реакция вовсе не шла, а в ТГФ, хлористом метиле и ацетонитриле практически не наблюдалось энантиомерного избытка (ee 0–10%). Наилучшие результаты показал толуол.

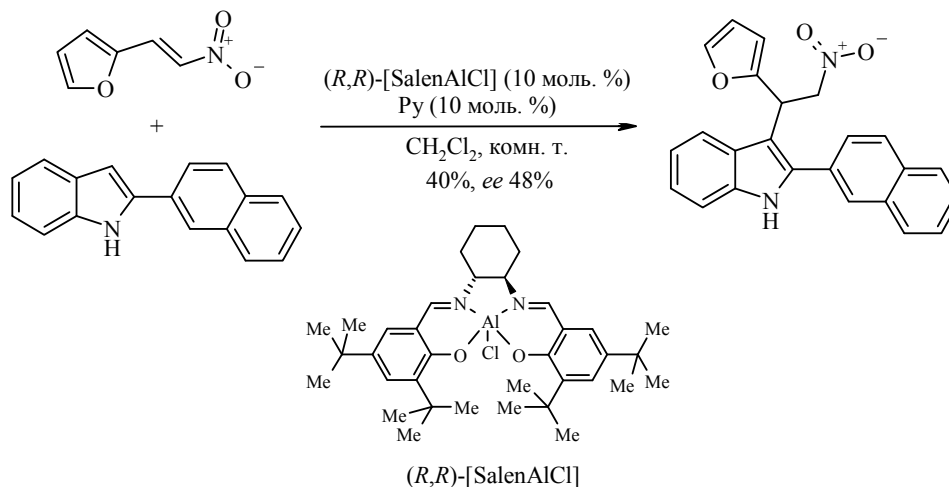


Известен пример использования комплекса основания Шиффа **58** с трифлатом цинка, работающего в сочетании с ахиральным лигандом, таким как пиперидин [89].

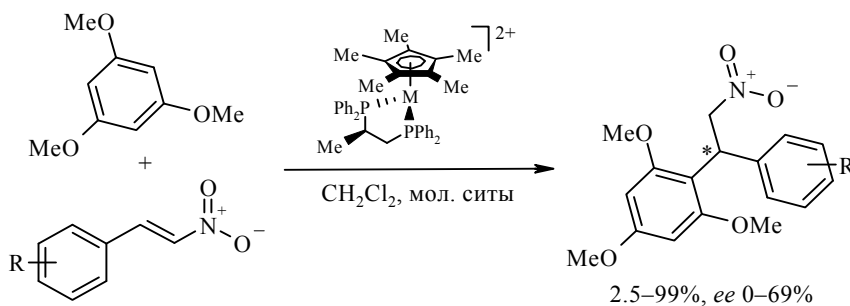


R = H, Cl, OMe, *t*-Bu; R<sup>1</sup> = H, Cl, *t*-Bu; Ar = Ph, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-фурил, 2-тиенил, 1-нафтил, 2-нафтил

Совместное использование хирального комплекса  $(R,R)$ -[SalenAlCl] и пиридина эффективно по отношению к пространственно-затруднённым индолам. Эффективность каталитической системы была испытана на 2-замещённых индолах и 5-фенилиндоле [90].

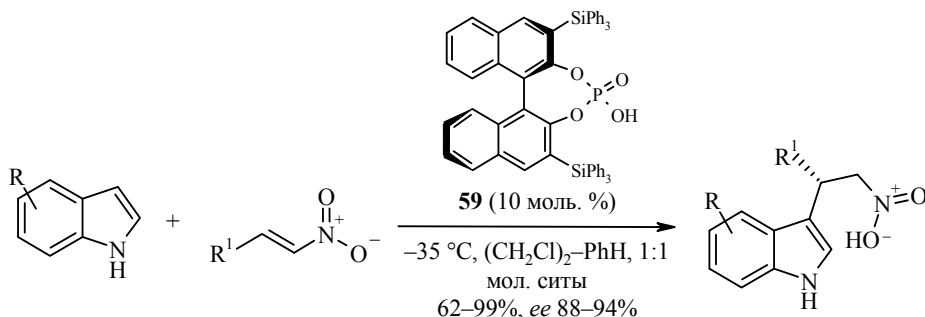


В работе [91] описано использование хиральных сэндвич-комплексов. Выходы нитросоединений как правило высокие, однако заметно сокращаются, если исходный нитrostиrol содержит донорные заместители или имеет объёмные заместители в положениях 2 и 6.



M = Ir, Rh; R = H, 2-OMe, 3-OMe, 4-OMe, 2-OBn, 3-OBn, 4-OBn, 2,3-(OMe)<sub>2</sub>, 2,4-(OMe)<sub>2</sub>, 2,5-(OMe)<sub>2</sub>, 3,4-(OMe)<sub>2</sub>, 3,4-(OBn)<sub>2</sub>, 3,5-(OBn)<sub>2</sub>, 2-F, 2-Cl, 2-Br, 4-Cl, 4-Br, 2,3-Cl<sub>2</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>, 2,6-Cl<sub>2</sub>, 2-CF<sub>3</sub>

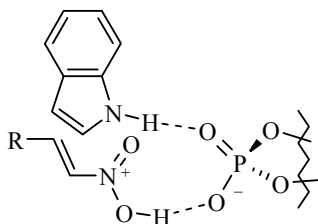
Хиральные фосфорные кислоты, полученные из  $(R)$ -BINOL (например соединение **59**), обладают очень высокой энантиоселективностью, однако выход продукта конденсации низкий. Внесение в реакционную смесь молеку-



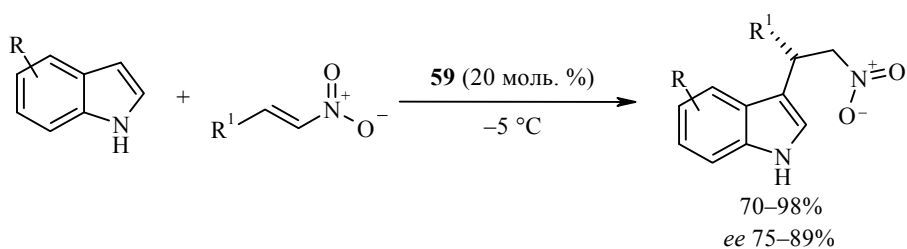
R = H, 5-Br, 5-Cl, 7-Me; R<sup>1</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-тиенил, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>

лярных сит увеличивает как выход реакции, так и энантиоселективность. Авторы предполагают, что это связано с поглощением небольшого количества воды, присутствующего в реакционной смеси молекулярными ситами, поскольку добавление в реакционную смесь воды существенно снижает выход [92].

Как и ожидалось, введение в реакцию *N*-метилиндола приводит к потере энантиоселективности и снижению выхода. Это может указывать на то, что фосфорная кислота активирует нитрогруппу и в то же время образует водородную связь с атомом водорода NH [92]. Механизм реакции изучен с помощью расчётов DFT [93].

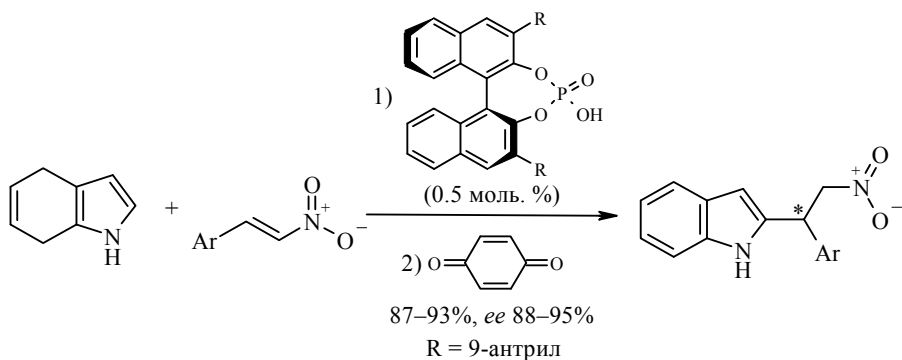


При введении фторметильной группы в положение 2 нитроалкена, региоселективность реакции не меняется [94]. Кроме того, введение объёмных заместителей в положение 2 не изменяет региоселективности, но приводит к снижению выхода и энантиомерного избытка. В отличие от результатов, опубликованных в работе [92], присутствие молекулярных сит существенно снижает энантиомерный избыток.



R = H, 7-Me, 6-Me, 4-MeO, 5-MeO; R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Br, CF<sub>2</sub>H, PhCF<sub>2</sub>, 4-MeOPhCF<sub>2</sub>

Осуществлён синтез 2-замещённых индолов из 4,7-дигидроиндолов с последующим окислением продукта конденсации. Наблюдалось необычное снижение энантиомерного избытка при проведении реакции при пониженной температуре [95]. Механизм реакции также был изучен с помощью расчётов DFT [96].



В заключение следует отметить, что процессы каталитического и некаталитического алкилирования аренов непредельными нитросоединениями являются хорошо изученными. Большинство публикуемых сообщений направлено на исследования алкилирования производных индола, что связано с возможным использованием образующихся соединений в качестве промежуточных в синтезе фармацевтических препаратов. Как правило, присоединение к индолам происходит по положению 3. Так, при проведении реакции без катализатора или в присутствии кислоты Льюиса происходит образование замещённых нитроалканов или их производных. Реакции же в сильноокислых средах мало поддаются предсказанию, течение процесса сильно зависит от субстрата. Найдены эффективные системы для энантио-селективного синтеза. Как правило, они включают в себя использование  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  или  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  с асимметрическими лигандами в толуоле. Можно надеяться, что в дальнейшем изучение реакционной способности непредельных нитросоединений как электрофилов в реакции Михаэля и дальше будет развиваться, открывая новые синтетические возможности.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-003004а и 14-03-31288мол\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. L. Vicario, D. Badía, L. Carillo, *Synthesis*, 2065 (2007).
2. C. F. Nising, S. Bräse, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1218 (2008).
3. D. Enders, K. Lüttgen, A. A. Narine, *Synthesis*, 959 (2007).
4. D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou, A. Lenzen, *Eur. J. Org. Chem.*, 29 (2006).
5. F. Palacios, C. Alonso, J. M. de los Santos, *Chem. Rev.*, **105**, 899 (2005).
6. S. Kurokava, A. G. Anderson, Jr., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 367 (1985).
7. W. E. Noland, P. J. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3227 (1954).
8. D. Ranganathan, C. B. Rao, S. Ranganathan, A. K. Mehrotra, R. Iyengar, *J. Org. Chem.*, **45**, 1185 (1980).
9. T. Ooi, S. Takada, K. Doda, K. Maruoka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 7606 (2006).
10. W. E. Noland, G. M. Christensen, G. L. Sauer, G. G. S. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 456 (1955).
11. G. Dupeyre, P. Lemoine, N. Ainseba, S. Michel, X. Cachet, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 7780 (2011).
12. W. E. Noland, R. A. Hovden, *J. Org. Chem.*, **24**, 894 (1959).
13. P. M. Habib, V. Kavala, C. Kuo, C. Yao, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 7005 (2008).
14. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Nowrouzi, *Chem. Commun.*, 789 (2005).
15. A. Z. Halimehjani, F. Aryanasab, M. R. Saidi, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1441 (2009).
16. D. K. Barange, V. Kavala, B. Rama Raju, C.-W. Kuo, C. Tseng, Y.-C. Tu, C.-F. Yao, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 5116 (2009).
17. T. Ohta, K. Shudo, T. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 325 (1984).
18. K. Shudo, T. Ohta, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 645 (1981).
19. K. Okabe, T. Ohwada, T. Ohta, K. Shudo, *J. Org. Chem.*, **54**, 733 (1989).
20. T. Ohwada, T. Ohta, K. Shudo, *Tetrahedron*, **43**, 297 (1987).
21. T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7036 (1987).
22. R. Ballini, M. Petrini, *Tetrahedron*, **60**, 1017 (2004).
23. W. E. Noland, *Chem. Rev.*, **55**, 137 (1955).
24. D. E. Seebach, W. Colvin, F. Lehr, R. Weller, M. T. Ballini, *Chimia*, **33**, 1 (1979).
25. E. E. van Tamelen, R. J. Thiede, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2615 (1952).
26. M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2510 (1957).
27. S. F. Sun, J. T. Folliard, *Tetrahedron*, **27**, 323 (1971).



28. H. Feuer, A. T. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 688 (1962)
29. T. Ohwada, K. Okabe, T. Ohta, K. Shudo, *Tetrahedron*, **46**, 7539 (1990).
30. J.-M. Coustard, *Tetrahedron*, **51**, 10929 (1995).
31. J.-M. Coustard, *Tetrahedron*, **55**, 5809 (1999).
32. J.-M. Coustard, *Tetrahedron*, **52**, 9509 (1996).
33. Y. Soro, F. Bamba, S. Siaka, J.-M. Coustard, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3315 (2006).
34. J.-M. Coustard, Y. Soro, S. Siaka, F. Bamba, A. Cousson, *Tetrahedron*, **62**, 3320 (2006).
35. J. Guillaumel, P. Demerseman, J.-M. Clavel, R. Royer, *Tetrahedron*, **36**, 2459 (1980).
36. P. Demerseman, J. Guillaumel, J.-M. Clavel, R. Royer, *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2011 (1978).
37. J. Guillaumel, P. Demerseman, J.-M. Clavel, R. Royer, *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 1531 (1980).
38. B. Lantaño, J. M. Aguirre, E. A. Ugliarolo, R. Torviso, N. Pomilio, G. Y. Moltrasio, *Tetrahedron*, **68**, 913 (2012).
39. A. Lambert, J. D. Rose, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 42 (1949).
40. C. D. Hurd, M. E. Nilson, D. M. Wikholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4697 (1950).
41. Z. Tu, B. Rama Raju, T.-R. Liou, V. Kavala, C.-W. Kuo, Y. Jang, Y.-H. Shih, C.-C. Wang, C.-F. Yao, *Tetrahedron*, **65**, 2436 (2009).
42. K. Lee, D. Y. Oh, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2977 (1988).
43. M. M. Alam, R. Varala, S. R. Adapa, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5115 (2003).
44. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, G. Baishya, K. V. Reddy, A. V. Narsaiah, *Tetrahedron*, **61**, 9541 (2005).
45. K. Manabe, N. Aoyama, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.*, **343**, 174 (2001).
46. I. Komoto, S. Kobayashi, *Org. Lett.*, **4**, 1115 (2002).
47. J. S. Yadav, S. Abraham, B. V. S. Raddy, G. Sabitha, *Synthesis*, 2165 (2001).
48. Z.-P. Zhan, R.-F. Yang, K. Lang, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3859 (2005).
49. M. Bandini, P. G. Cozzi, M. Giacomini, P. Melchiorre, S. Selva, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.*, **67**, 3700 (2002).
50. M. Bandini, P. Melchiorre, A. Umani-Ronchi, *Synthesis*, 1110 (2002).
51. N. Azizi, F. Arynasab, M. R. Saidi, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 4275 (2006).
52. A. Z. Halimehjani, M. V. Farvardin, H. P. Zanussi, M. A. Ranjbari, M. Fattahi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **381**, 21 (2014).
53. R. Murugan, M. Karthikeyan, P. T. Perumal, B. S. R. Reddy, *Tetrahedron*, **61**, 12275 (2005).
54. G. Bartoli, M. Bosco, S. Giuli, A. Giuliani, L. Lucarelli, E. Marcantoni, L. Sambri, E. Torregiani, *J. Org. Chem.*, **70**, 1941 (2005).
55. G. Bartoli, E. Marcantoni, L. Sambri, *Synlett*, 2101 (2003).
56. N. N. Wan, Y. L. Yang, W. P. Wang, Z. F. Xie, J. D. Wang, *Chin. Chem. Lett.*, **22**, 1155 (2011).
57. G. Huang, H. Sun, X. Qiu, Y. Shen, J. Jiang, L. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 2949 (2011).
58. Z. Liu, T. Zhang, M. Shi, *Organometallics*, **27**, 2668 (2008).
59. L. Bianci, G. Giorgi, M. Maccagno, G. Petrillo, G. Scapolla, C. Tavani, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 752 (2012).
60. C. Praveen, K. Karthikeyan, P. T. Perumal, *Tetrahedron*, **65**, 9244 (2009).
61. C. Lin, J. Hsu, M. N. V. Sastry, H. Fang, Z. Tu, J.-T. Liu, Y. Ching-Fa, *Tetrahedron*, **61**, 11751 (2005).
62. B. K. Banik, M. Fernandez, C. Alvarez, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2479 (2005).
63. G. L. Wu, L. M. Wu, *Chin. Chem. Lett.*, **19**, 55 (2008).
64. R. P. Herrera, V. Sgarzani, L. Bernardi, A. Ricci, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6576 (2005).
65. M. Ganesh, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16464 (2008).
66. E. M. Fleming, T. McCabe, S. J. Connon, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7037 (2006).
67. T.-Y. Liu, H.-L. Cui, Q. Chai, J. Long, B.-J. Li, Y. Wu, L.-S. Ding, Y.-C. Chen, *Chem. Commun.*, 2228 (2007).
68. D. M. Heinrich, J.-J. Youte, W. A. Denny, M. Tercel, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 7000 (2011).
69. T. R. Kelly, M. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7072 (1994).

70. M. C. Etter, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8415 (1990).
71. W. Zhuang, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2566 (2005).
72. A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 1 (1998).
73. Y.-X. Lia, S.-F. Zhu, Y. Yang, Q.-L. Zhou, *J. Org. Chem.*, **71**, 75 (2006).
74. Y. Sui, L. Liu, J.-L. Zhao, D. Wang, Y.-J. Chen, *Tetrahedron*, **63**, 5173 (2007).
75. P. K. Singh, A. Bisai, V. K. Singh, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 1127 (2007).
76. S. Lin, T. You, *Tetrahedron*, **65**, 1010 (2009).
77. S.-F. Lu, D.-M. Du, J. Xu, *Org. Lett.*, **8**, 2115 (2006).
78. S. McKeon, H. Müller-Bunz, P. J. Guiry, *Eur. J. Org. Chem.*, 4833 (2009).
79. H. Liu, S.-F. Lu, J. Xu, D.-M. Du, *Chem. Asian J.*, **3**, 1111 (2008).
80. H. Liu, J. Xu, D.-M. Du, *Org. Lett.*, **9**, 4725 (2007).
81. H. Lin, D.-M. Du, *Eur. J. Org. Chem.*, 2121 (2010).
82. E. Guiu, C. Claver, J. Benet-Buchholz, S. Castillón, *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 3365 (2004).
83. N. Arai, N. Yokoyama, A. Yanagisawa, *Chem.–Eur. J.*, **14**, 2052 (2008).
84. T. Arai, N. Yokoyama, *Angew. Chem., Int. Edit.*, **47**, 4989 (2008).
85. N. Yokoyama, T. Arai, *Chem. Commun.*, 3285 (2009).
86. H. Liu, D.-M. Du, *Adv. Synth. Catal.*, **352**, 1113 (2010).
87. H. Y. Kim, S. Kim, K. Oh, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 4476 (2010).
88. Z.-L. Yuan, Z.-Y. Lei, M. Shi, *Tetrahedron: Asymmetry*, **19**, 1339 (2008).
89. F. Guo, G. Lai, S. Xiong, S. Wang, Z. Wang, *Chem. – Eur. J.*, **16**, 6438 (2010).
90. M. Bandini, A. Garelli, M. Rovinetti, S. Tommasi, A. Umani-Ronchi, *Chirality*, **17**, 522 (2005).
91. D. Carmona, M. P. Lamata, A. Sánchez, F. Viguri, L. A. Oro, *Tetrahedron: Asymmetry*, **22**, 893 (2011).
92. J. Iton, K. Fuchibe, T. Akiyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 4016 (2008).
93. T. Hirata, M. Yamanaka, *Chem. Asian J.*, **6**, 510 (2011).
94. J.-H. Lin, J.-C. Xiao, *Eur. J. Org. Chem.*, 4536 (2011).
95. Y.-F. Sheng, G.-Q. Li, Q. Kang, A.-J. Zhang, S.-L. You, *Chem. – Eur. J.*, **15**, 3351 (2009).
96. C. Zheng, Y.-F. Sheng, Y.-X. Li, S.-L. You, *Tetrahedron*, **66**, 2875 (2010).

<sup>1</sup> Северо-Кавказский федеральный университет,  
ул. Пушкина, 1а, Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Поступило 20.01.2014  
После доработки 21.03.2014