

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. К. Л. ХЕТАГУРОВА»

*На правах рукописи*



**Магкоев Таймураз Тамерланович**

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-(2-АЗИДОСТИРИЛ)ФУРАНОВ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук,

доцент **Абаев**

**Владимир Таймуразович**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Реакции органических азидов в синтезе гетероциклов (литературный обзор).....	9
1.1. Органические азиды в синтезе производных пиррола, пиридина и конденсированных аналогов.....	10
1.2. Реакция Кадогана-Сандберга и связанные процессы.....	18
1.3. Взаимодействие азидов с фурановым циклом.....	28
Глава 2. Обсуждение результатов.....	33
2.1. Одностадийный метод синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей.....	34
2.2. Реакция Сандберга на примере 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов.....	41
2.3. Термолитическое, каталитическое и фотолитическое разложение азидной группы на примере <i>геминально</i> замещенных 2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов) пиридина и конденсированных аналогов.....	44
2.4. Модификация полученных соединений; 2-ацилвинилхинолин в реакциях [3+2]-циклоприсоединения.....	52
Глава 3. Экспериментальная часть.....	58
Заключение (выводы).....	100
Список литературы.....	101

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** На протяжении многих десятилетий центральной задачей в органическом синтезе остается построение сложных молекулярных архитектур, широко встречающихся в природе и живых системах, путем создания связей углерод-углерод. С другой стороны, явление ароматичности способствовало, пожалуй, наибольшим образом развитию органической химии как науки. Ввиду того, что подавляющее большинство химических соединений, являющихся неотъемлемой частью всех живых систем, по своей природе ароматические, то особое внимание всегда уделялось получению структурных аналогов таких соединений посредством различных реакций аннелирования, ароматизации и реароматизации. Кроме того, усиливающиеся в последние годы тренды атом-экономичности, экологичности, простоты проведения синтетических манипуляций накладывают заметный отпечаток на развитие стратегии органического синтеза. Так, во многом именно по этой причине особенно актуальными остаются исследования реакционной способности функциональных групп, из которых легко генерируются реакционноспособные частицы, способные вступать в дальнейшие превращения с образованием полициклических соединений многократно усложненной структуры. Одним из прекурсоров высокоактивных частиц является азидная группа, рациональность использования которой в органическом синтезе очевидна на протяжении последних 60 лет. Будучи легко вводимой на различных стадиях цепочек синтетических превращений, азидная группа склонна к образованию электронодефицитных короткоживущих частиц – нитренов, уникальность которых заключена в их способности взаимодействовать с широким набором функциональных групп как внутри-, так и межмолекулярно, приводя к структурному разнообразию различных азотистых гетероциклов, перспективных как для изучения на физиологическую активность, так и с точки зрения ценных свойств для материаловедения.

Особым примером ароматического соединения, сочетающего в себе одновременно свойства стабильности и лабильности, является пятичленный кислородсодержащий гетероцикл – фуран. Помимо реакций электрофильного замещения, характерных для электроноизбыточных гетероциклов, фурановое ядро вступает в реакции раскрытия, рециклизации, деароматизации, полимеризации – процессов, приводящих к широчайшему ряду продуктов кардинально отличающейся природы. Очевидно, что реакции рециклизации обладают особым потенциалом, поскольку при наличии подходящих реакционных фрагментов внутри молекулы, содержащей фурановый цикл, возможны трансформации, в которых ядро фурана становится вовлеченным в образование новой гетероциклической системы, предоставляя от одного до четырех атомов углерода. Следовательно, при подборе различных внутримолекулярных комбинаций электрофильных фрагментов и фуранового цикла, теоретически возможно получение большого ряда различных гетероароматических производных. Разумеется, не в последнюю очередь привлекательно применение производных фурана в органическом синтезе благодаря их доступности из источников возобновляемого сырья, а именно богатых пентозанами отходов сельскохозяйственной продукции. Очевидно, что вовлечение азидной группы, способной к генерации электрофильных азотистых частиц, с фурановым ядром в единый химический процесс, стало бы особо перспективным направлением. Прикладная ценность такого сочетания заключалась бы в возможности генерировать привилегированные азотистые гетероциклические системы путем простейших синтетических манипуляций, не требующих применения специфичных условий, реагентов и катализаторов. Изучение селективности и прочих особенностей течения таких реакций позволило бы накопить новые знания о химическом поведении как фуранового цикла, так и азидной группы. Кроме того, особо ценными являются региодивергентные реакции, приводящие из одного исходного соединения к двум различным продуктам в зависимости от условий проведения.

Простейшим сочетанием азидной группы и фуранового цикла в дивергентном процессе стали бы дизамещенные *алкены*, несущие два конкурирующих реакционных центра для азидной группы – кратную углерод-углеродную связь и ядро фурана. Такими объектами служат замещенные производные *орто*-азидостирола – субстраты реакции Сандберга. Теоретически кульминацией таких реакций могли бы становиться различные азотистые гетероциклические системы, распределение которых коррелировало бы как с реакционными параметрами, так и со структурой исходных субстратов. Однако, синтез таких исходных соединений сопряжен с определенными трудностями при функционализации фурана надлежащими заместителями, что связано с его ацидофобностью и лабильностью. Ввиду того, что число методов введения разнообразных функциональных групп в ядро фурана весьма ограничено, разработка простых и эффективных способов модификации производных фурана является чрезвычайно актуальной проблемой.

**Цель работы** заключается в выявлении закономерностей взаимодействия азидной группы и фуранового ядра в субстратах с конкурирующими реакционными центрами на примере 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфурана), в разработке на основе выявленных закономерностей региоселективных методов синтеза производных индола и хинолина, а также в изучении реакционной способности полученных соединений.

В соответствии с поставленной целью в ходе исследования были сформулированы следующие основные **задачи**:

- разработка нового препаративного метода синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей, в том числе фурфурилфосфониевых солей, актуального для лабильных субстратов;

- поиск метода синтеза (*бис*-(5-метилфуран-2-ил)-метил)-дифенилфосфиноксида для получения *геминально* дизамещенных производных 2-азидостирола;

- исследование фотолитического, термолитического и каталитического разложения азидной группы в производных 2-(2-азидостирил)-5-метилфурана и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфурана);

- изучение реакционной способности синтезированных производных 2-ацилвинилхинолина в реакциях [3+2]-циклоприсоединения;

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость.** В основе диссертации лежит методологически новая концепция взаимодействия азидной группы с фурановым циклом, практически не имеющая аналогов в литературе. В ходе выполнения работы впервые было проведено систематическое исследование реакции Сандберга на примере фурановых субстратов с конкурирующими реакционными центрами; установлены закономерности протекания реакций. Разработаны региоселективные методы получения производных 2-фурилиндола, 2,3-дифурилиндола и 2-ацилвинилхинолина из 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфуранов). Разработан эффективный одностадийный метод получения (гет)арилметилфосфониевых солей, актуальный для таких чувствительных субстратов, как салициловые, фурфуроловые и индолилметиловые спирты, пригодный для однореакторного превращения (гет)арилметиловых спиртов в олефины посредством проведения реакции Виттига без выделения промежуточной соли. Найден эффективных метод синтеза не известного ранее (*бис*(5-метилфуран-2-ил)-метил)-дифенилфосфиноксида. На примере (Е)-4-(6-метоксихинолин-2-ил)-бут-3-ен-2-она показана необычная реакция [3+2]-циклоприсоединения, сопровождающаяся фрагментацией с образованием производного 3-формил-пирроло[1,2-*a*]хинолина.

**Методология и методы диссертационного исследования.** При проведении исследований использовались классические методы и приемы органического синтеза, а также применялись такие современные физико-химические методы анализа органических соединений, как  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ. Все представленные в работе результаты воспроизводимы, условия описанных превращений были тщательно оптимизированы. Для разделения реакционных смесей и очистки синтезированных соединений применялись методы колоночной хроматографии и перекристаллизации.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Новый препаративный метод получения производных бензилфосфониевых и (гетероарил)метилфосфониевых солей из соответствующих исходных карбинолов, применимый к лабильным субстратам.
2. Однореакторный метод превращения (гет)арилметиловых спиртов в олефины посредством проведения реакции Виттига без выделения промежуточной фосфониевой соли.
3. Региодивергентный способ получения производных 2-фурилиндола, 2,3-дифурилиндола, 3-фурил-(*E*)-2-ацилвинилхинолина из 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов), соответственно; пример первого синтеза пиридинового ядра посредством нитреноидной рециклизации фурана.
4. Реакция [3+2]-циклоприсоединения на примере производного (*E*)-2-ацилвинилхинолина и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, сопровождающаяся фрагментацией C-C-связи.

**Достоверность полученных результатов.** Все синтезированные целевые и промежуточные вещества были охарактеризованы с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

**Личный вклад автора.** Все представленные в данной работе результаты были получены при непосредственном участии автора на всех стадиях проведения исследований: выборе и постановке проблем, определении направления, целей и задач научного исследования, а также в реализации экспериментов, анализе, обработке, теоретическом обосновании полученных результатов и формулировании выводов.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на VI-VII Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь 2022, 2024), Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2025 (Владикавказ, 2025).

**Публикации.** Основное содержание работы нашло отражение в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, входящих в международные базы цитирования, 3 статьях и тезисах докладов международных и всероссийских конференций.

**Поддержка.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты № 19-73-00203 и № 22-23-00612).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных (*Глава 1*), обсуждения результатов (*Глава 2*), экспериментальной части (*Глава 3*), выводов и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста и содержит 59 схем, 4 таблицы, 3 рисунка. Список литературы включает 118 ссылок на литературные источники. Всю дополнительную информацию (рисунки  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров, некоторые иллюстрации рентгеноструктурных данных) можно найти в приложениях статей, опубликованных по теме диссертации [94, 102].

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю д. х. н. Абаеву Владимиру Таймуразовичу за всестороннюю поддержку, к. х. н. Чаликиди Петракису Николаевичу, к. х. н. Учускину Максиму Григорьевичу за содействие при выполнении исследования, интерпретации результатов и подготовке публикаций, а также Российскому научному фонду (грант № 19-73-00203, № 22-23-00612) за финансовую поддержку.

## ГЛАВА 1. Реакции органических азидов в синтезе гетероциклов (литературный обзор)

Азидная группа, обладающая колоссальным и непрерывно развивающимся потенциалом в химических реакциях, приводящих к продуктам самой разнообразной природы, остается одной из центральных функциональных групп органической химии. Универсальность органических азидов в синтезе азотистых гетероциклов обусловлена их разнонаправленной реакционной способностью. С одной стороны, имея дипольную структуру, азиды склонны вступать в реакции [3+2]-циклоприсоединения с алкенами, алкинами, нитрилами [1-6]. С другой стороны, являясь предшественниками электронодефицитных частиц – нитренов – азиды участвуют в целом ряде реакций, приводящих к образованию разнообразных гетероциклических каркасов [7, 8]. Общие примеры последовательностей, приводящих от органических азидов к азотсодержащим гетероциклам или их прекурсорам, включают реакции восстановительной циклизации [9], реакцию Штаудингера [10], перегруппировки Курциуса [11] и Шмидта [12-15], радикальную циклизацию [16] и внедрение нитренов [17]. Известно, что генерирование анионных, катионных и радикальных центров в  $\alpha$ -положении к азидной группе способствует быстрому отщеплению молекулярного азота и образованию иминильных частиц, которые могут быть использованы при построении связей углерод-азот [18]. Такие функциональные соединения, как винилазиды, циклические 2-азидоспирты и  $\alpha$ -азидокарбонильные соединения позволяют существенно расширить круг доступных продуктов [19-22]. Реакции аза-Виттига являются ключевой стадией в синтезе таких соединений, как (-)-Бензомальвин [23], Апратоксин А [24] и многих других [25-27].

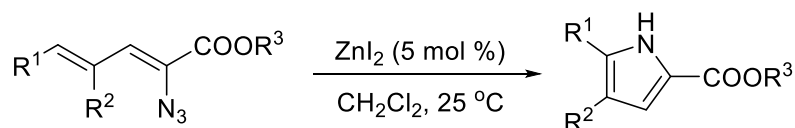
Построение сложных молекулярных структур посредством минимального количества стадий остается центральной задачей в синтетической органической химии, вследствие чего превращения азидов в синтезе целого ряда важнейших гетероциклов привлекают большое внимание. Сочетание широкого спектра химических свойств органических азидов с разнообразными реакционными партнерами позволяет быстро и эффективно генерировать структурное

разнообразие целых классов органических соединений, в том числе и гетероциклических, что полностью отвечает трендам зеленой химии и атом-экономичности. В то время как в литературе имеется множество примеров реакций с участием азидной группы, приводящих к образованию циклов различного размера [28-30], в данном обзоре приведены лишь работы, в которых описано получение на основе азидов каркасов пиррола, пиридина и их конденсированных аналогов. Кроме того, собраны некоторые аспекты реакции Сандберга, относящиеся к тематике настоящего исследования, а также проиллюстрированы примеры взаимодействия азидной группы с фурановым циклом.

### 1.1. Органические азиды в синтезе производных пиррола, пиридина и конденсированных аналогов

Синтезы азагетероциклов на основе азидов, предоставляющих в новый цикл один атом азота, включают примеры как внутри-, так и межмолекулярных реакций. Простейшим случаем внутримолекулярной циклизации, приводящей к пиррольному циклу, является превращение производных диенилазидов под действием кислот Льюиса или  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$ , протекающее при комнатной температуре (схема 1) [31].

Схема 1



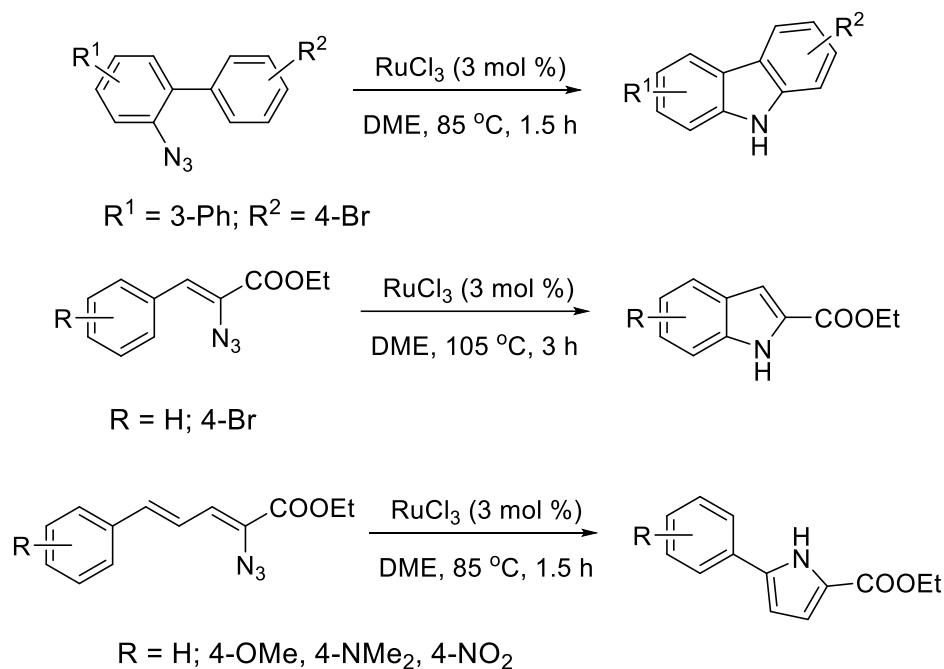
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{Ph}, \text{naphthyl}, 2\text{-furyl}, 2\text{-thienyl}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$

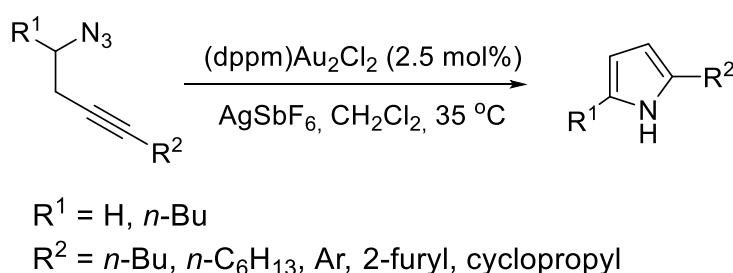
$\text{R}^3 = \text{Me}, t\text{-Bu}$

Аналогичная стратегия внутримолекулярного  $\text{C}(sp^2)\text{-N}$ -аминирования была использована в синтезе производных арилзамещенных пирролов, индола и карбазола. *Орто*-азидобиарилы и азидаакрилаты, полученные из замещенных бензальдегида и коричного альдегида, превращаются в производные

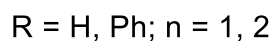
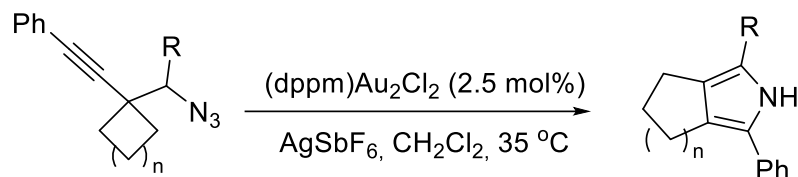
соответствующих гетероциклов (**схема 2**) [32]. Кроме того, СН-аминирование в  $\beta$ -азидоакрилатах также катализируется перфторбутиратом родия [33].

**Схема 2**

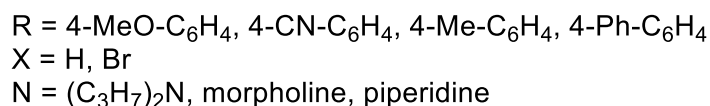
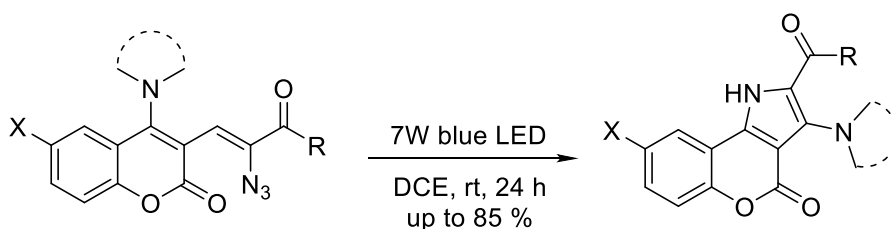
Была продемонстрирована эффективная методология получения моно- и дизамещенных пирролов, основанная на катализируемой комплексами золота (I) реакции Шмидта с участием первичных и вторичных пропаргиловых азидов (**схема 3**) [34].

**Схема 3**

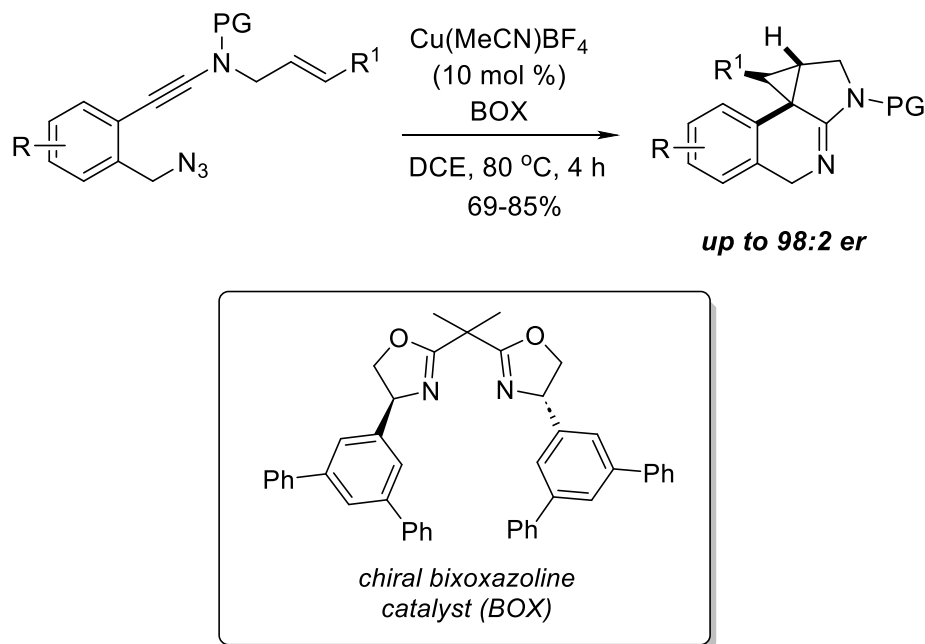
В этой же работе авторами показана тандемная циклизация с расширением цикла, протекающая с участием замещенных гомопротаргиловых циклоалкилметилазидов. Продуктами оказываются конденсированные пирролы, замещенные в положениях 2 и 5 (**схема 4**).



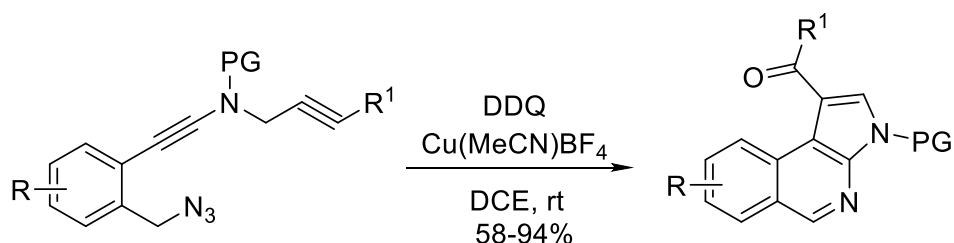
Хорошо известно, что в термических условиях и при облучении винилазиды разлагаются с образованием винилнитренов или 2*H*-азиринов – промежуточных частиц, нашедших широкое применение в синтезе азотистых гетероциклов [35, 36]. Облучение винилазидов кумаринового ряда приводит к последовательности превращений, включающую образование 2*H*-азирина, 1,3-миграцию аминогруппы и образование хроменопирролов. Реакция не требует наличия фотокатализаторов и протекает с высокими выходами (схема 5) [37].



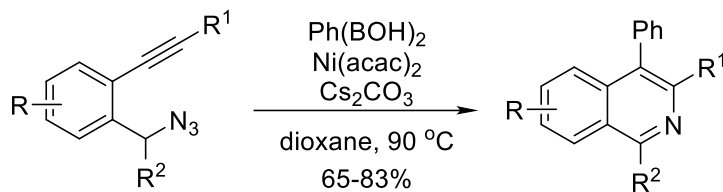
Нередки каскадные реакции, сопровождающиеся одновременным образованием пяти- и шестичленных циклов. Так, в работе китайских авторов на примере инамидов бензольного ряда, несущих в *орто*-положении азидометильную группу, показана каскадная реакция, контролируемая катализатором. В присутствии хиральных бисоксазолиновых комплексов меди наблюдается энантиоселективная реакция образования пирролоизохинолина (схема 6) [38].



В случае окислительного аннелирования схожих по структуре пропаргильных амидов наблюдается образование полностью ароматических пирролоизохинолинов, не претерпевающих стадии циклопропанирования тройной связи (схема 7) [38].



Арилметилазиды, имеющие в положении 2 алкинильный заместитель, являются пригодными субстратами также для построения пиридинового каркаса в структурах изохинолинов, пирролопиридинов и других конденсированных систем. В одной из работ представлена каскадная циклизация соответствующих *орто*-алкинильных бензилазидов, сопровождающаяся арилированием изохинолина по положению C(4). Описанная *б-эндо-диг* катализируется системой  $\text{Ph}(\text{VOH})_2/\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; отмечается толерантность разработанного метода к некоторым функциональным группам (схема 8) [39].

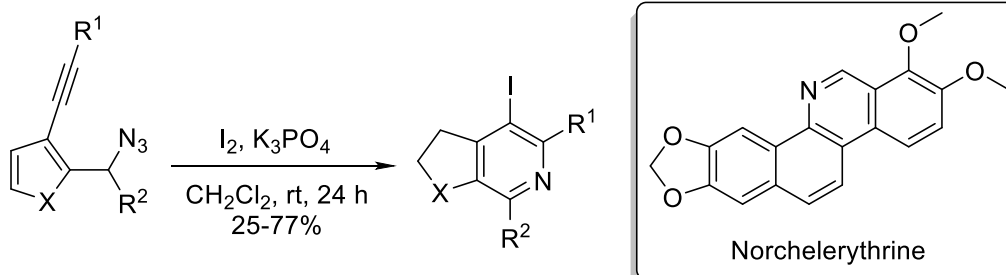


R = H, OMe, Cl

R<sup>1</sup> = Ph, 4-EtPh, 4-PrPh

R<sup>2</sup> = Me, 2-thienyl, TMS

В условиях электрофильной галоциклизации *орто*-алкинильные бензилазиды также замыкаются с образованием пиридиновой системы, что открывает возможности синтеза различных йодированных бензаннелированных и гетероаннелированных пиридинов. Такой подход был реализован в синтезе *Норхелэритрина*. В зависимости от природы субстрата в качестве источника электрофильного йода применялись I<sub>2</sub>, N-йодсукцинимид или реагент Барлуэнги (Pu<sub>2</sub>IBF<sub>4</sub>/HBF<sub>4</sub>). Производные электроноизбыточных гетероциклов легко вступают в данную реакцию (схема 9) [40].



X = NTs, O, S

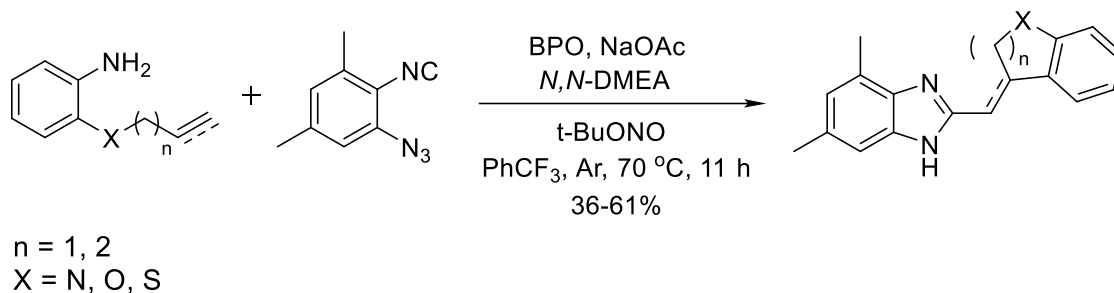
R<sup>1</sup> = Ph, *n*-Bu

R<sup>2</sup> = H, Me, *n*-hexyl

Некоторые реакции образования C-N-связей с участием азидной группы основаны на способности последней выступать в качестве акцептора свободных радикалов, возникающих в виде промежуточных частиц [41]; реакция сопровождается выделением молекулярного азота. Реакция алкиланилинов и 1-азидо-2-изоцианаренов, протекающая по свободнорадикальному механизму, приводит к широкому ряду 2-замещенных бензогетеролов. Процесс начинается с генерирования фенильных радикалов диазотированием исходных анилинов,

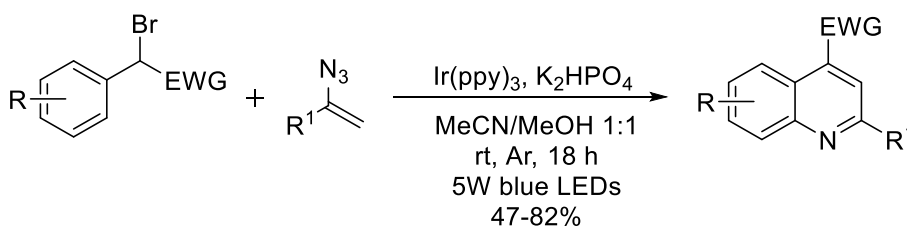
которые вступают в 5-экзо циклизацию с кратной связью. Возникший в результате циклизации новый свободный радикал взаимодействует с 1-азидо-2-изоцианареном с выделением молекулярного азота и образованием имидазольного цикла (**схема 10**) [42].

Схема 10

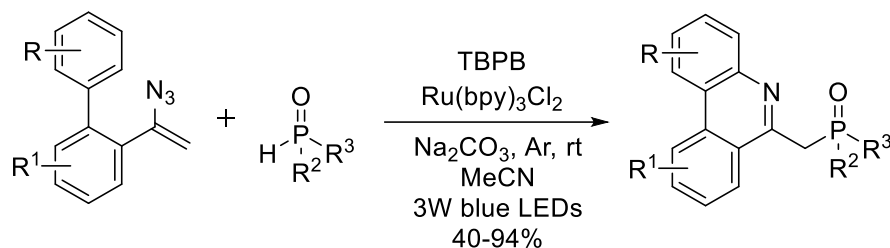


Иминильные радикалы, возникающие промежуточно из винилазидов при присоединении к ним бензильных радикалов, генерируемых из  $\alpha$ -карбонильных бензилбромидов, претерпевают циклизацию в замещенные производные хинолина. Реакция протекает в присутствии  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  в качестве фотокатализатора, основания  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в системе  $\text{MeCN}/\text{MeOH}$  1:1. В реакцию были введены различные винилазиды и бензилбромиды, однако винилазиды, несущие дополнительную алкильную группу, оказались неподходящими субстратами ввиду неустойчивости при облучении видимым светом (**схема 11**) [43].

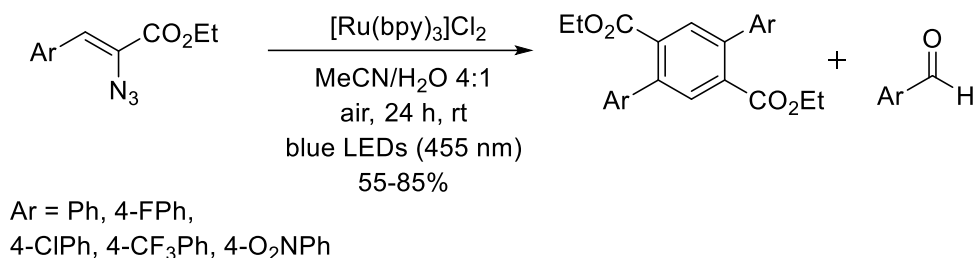
Схема 11



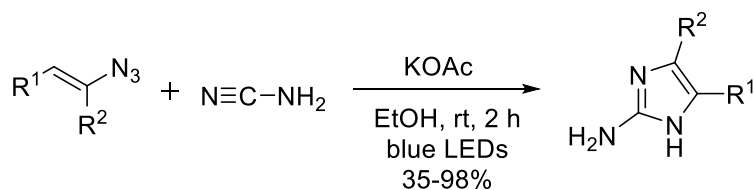
Иминильные радикалы, генерированные из винилазидов, могут быть также использованы для синтеза различных функционализированных гетероциклов. Например, фосфорилированные производные фенантридина были получены из биарильных винилазидов и различных фосфиноксидов как прекурсоров фосфиноильных радикалов. Реакция требует наличия фотокатализатора  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , окислителя *трет*-бутилпероксибензоата и основания (**схема 12**) [44].



Простой и эффективный метод получения полизамещенных пиразинов основан на реакции димеризации ароматических винилазидов, катализируемой видимым светом. Терминальным окислителем в этом процессе является кислород воздуха; стирилазиды с заместителями как акцепторной, так и донорной природы оказались подходящими субстратами для данной трансформации. Примечательно, что винилазиды, содержащие вместо сложноэфирной группы карбонильную, не вступили в реакцию димеризации. Авторами предложен традиционный механизм, включающий перенос энергии от катализатора к винилазиду, вызывая при этом экстрюзию молекулы азота и образования *2H*-азирина. Последний подвергается димеризации путем раскрытия цикла, гидратации и конденсации (схема 13) [45].



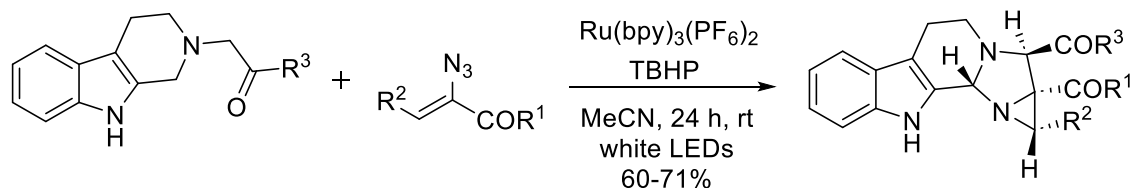
Пригодным для фотокатализируемого сочетания с винилазидами партнером оказался также цианамид; в этом случае реакция приводит к 2-аминоимидазолам. Превращение может быть осуществлено в отсутствие фотокатализатора, но требует наличия основания, депротонирующего цианамид. Границы применимости реакции включали циклические, стерически затрудненные,  $\alpha$ -разветвленные алифатические и ароматические винилазиды (схема 14) [46].



$\text{R}^1 = 3\text{-thienyl, 3-pyridyl, } i\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_3\text{H}_7, c\text{-C}_6\text{H}_{12}$

$\text{R}^2 = \text{H, CO}_2\text{Et}$

Фоторедокс-катализируемое сочетание тетрагидрокарболинов и  $\alpha$ -кетовинилазидов приводит к высокозамещенным азиридинам и протекает при облучении белым светом; трет-бутилгидропероксид выступает в качестве окислителя. Метод проявляет высокую совместимость с широким кругом функциональных групп, содержащихся в тетрагидрокарболине. 1,2,3,4-Тетрагидроизохинолин не вступил в описанную реакцию, равно как и гетероароматические и алифатические винилазиды (схема 15) [47].



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph, 4-OMePh, 4-O}_2\text{NPh, 4-ClPh, 4-CNPh, 3,4,5-(OMe)}_3\text{Ph, 2,6-Cl}_2\text{-Ph}$

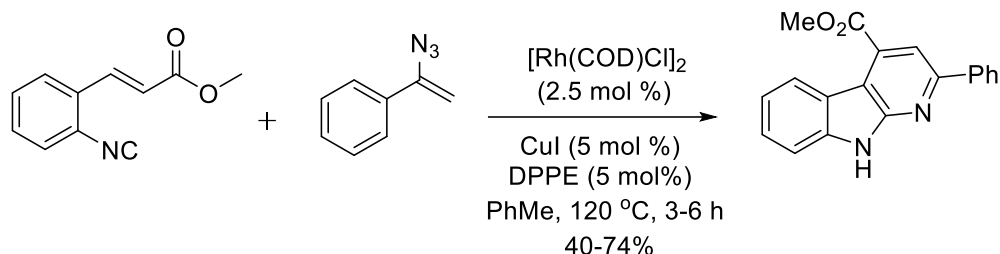
$\text{R}^3 = \text{Ph, 4-ClPh, 4-OMePh, OBn, OMe}$

Механистически, субстрат окисляется активированной формой катализатора Ru(II) одноэлектронным переносом с образованием аминильного катион-радикала, который при депротонировании дает  $\alpha$ -аминорадикальную частицу. Последняя окисляется до иминиевого иона, который также депротонируется с образованием 1,3-диполя. Последний претерпевает ключевую стадию [3+2]-циклоприсоединения с азириновым интермедиатом с образованием конечных продуктов.

Сравнительно недавно группой Жао был показан эффективный одностадийный метод синтеза  $\alpha$ -карболинов путем каскадной последовательности сочетания и циклизации между *орто*-алкенильными арилизоцианидами и винилазидами. В этом процессе, катализируемом комплексами родия (I), *in situ*

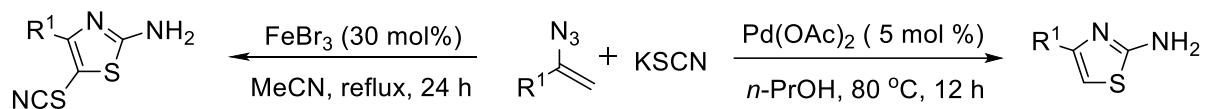
генерируются реакционноспособные винилкарбодиимиды, вступающие во внутримолекулярное [4 + 2]-циклоприсоединение с образованием полизамещенных  $\alpha$ -карболинов с выходами 40–74% (схема 16) [48].

Схема 16



Дивергентный способ получения 4-замещенных 2-аминотиазолов и 4-замещенных 5-тиоциано-2-аминотиазолов, контролируемый катализатором, основан на использовании винилазидов и роданида калия в качестве исходных соединений (схема 17) [49].

Схема 17



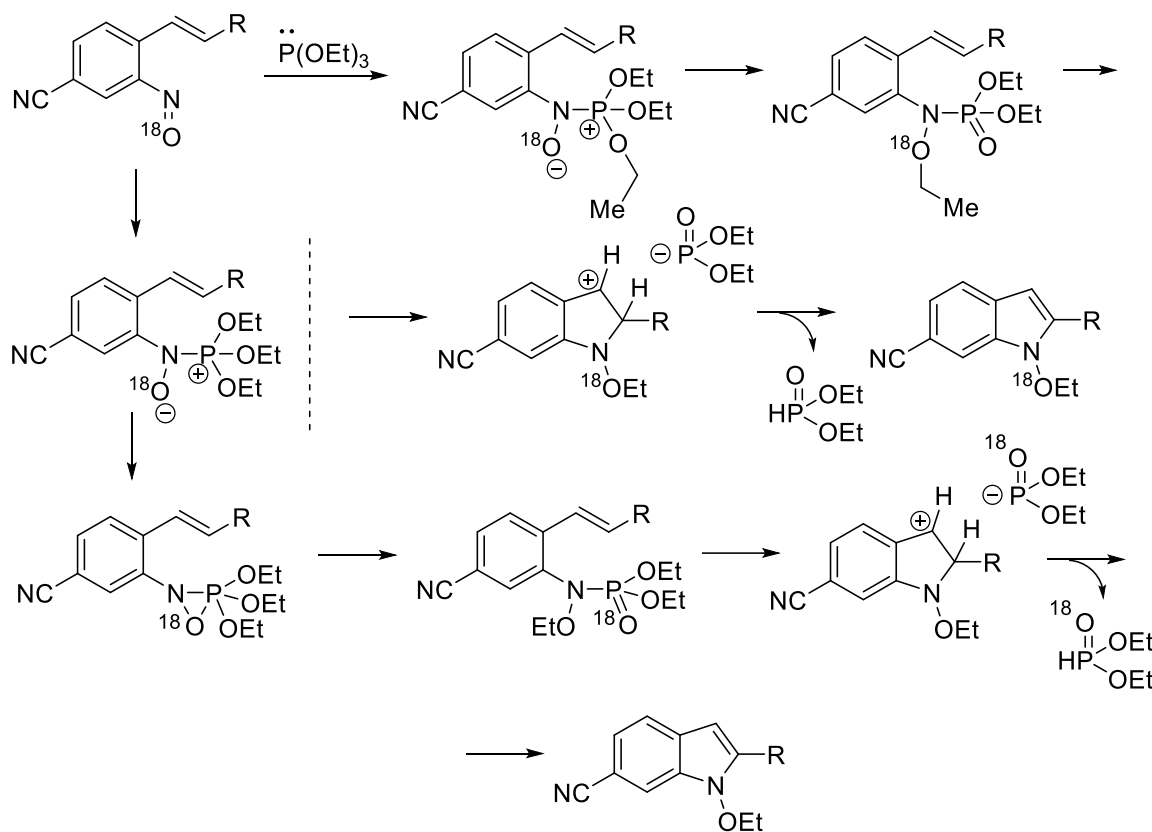
2-Аминотиазолы являются важнейшими гетероциклическими каркасами с широким спектром биологической активности [50, 51]. Механизм реакции, катализируемой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , включает координацию палладия по винилазиду и присоединение роданид-иона по винильному углероду с сопутствующим отщеплением молекулярного азота. Последующие внутримолекулярная нуклеофильная атака и ароматизация приводят к 4-замещенным 2-аминотиазолам. В случае второй реакции последовательность начинается с тиоцианатного радикала, образующегося путем одноэлектронного окисления роданида ионом  $\text{Fe}$  (III).

## 1.2. Реакция Кадогана-Сандберга и связанные процессы

Традиционной реакцией Кадогана-Сандберга является прямая восстановительная циклизация *орто*-нитростильбенов в 2-замещенные индолы под действием триалкилфосфитов [52-55]. В соответствии с механизмом,

предложенным авторами реакции, процесс протекает через последовательные стадии фосфорилирования с промежуточным образованием нитрозогруппы. Кроме того, Пит и сотрудники выяснили, что взаимодействие *орто*-нитrostильбенов с триэтилфосфитом приводит к образованию двух основных продуктов – 2-арилиндолов и 2-арил-N-этоксииндолов. Исследования с мечеными изотопами *орто*-нитрозостильбенами подтвердили промежуточное образование в этой реакции нитрозосоединений; однако, распределение изотопной метки в 2-арил-N-этоксииндолах однозначно показывает, что реакция протекает по двум механизмам (схема 18) [56].

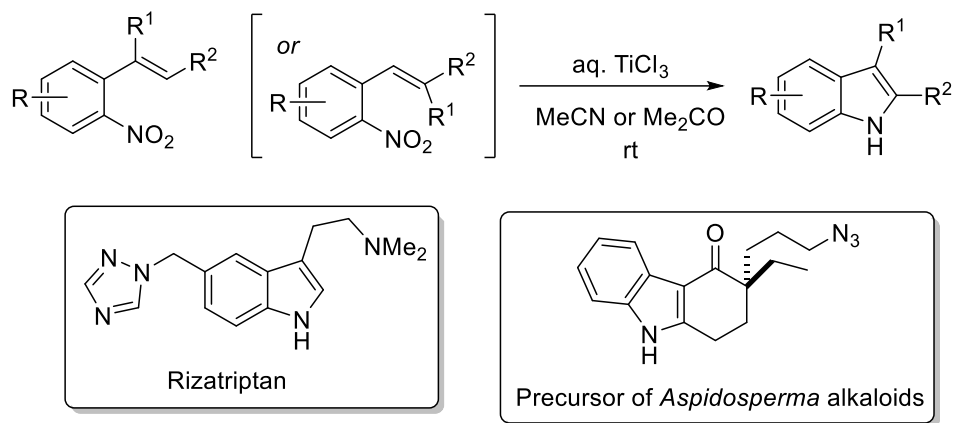
Схема 18



На протяжении 60 лет реакция Кадогана-Сандберга претерпела множество модификаций [57, 58]. Были найдены различные комбинации реагентов, позволяющие проводить превращения широкого круга субстратов в мягких условиях. Часто реакция Кадогана-Сандберга является ключевой стадией последовательностей превращений, приводящих к функционализированным азгетероциклам [59, 60]. Китайские исследователи сообщили о применении водного  $\text{TiCl}_3$  для промотирования восстановительной циклизации *орто*-

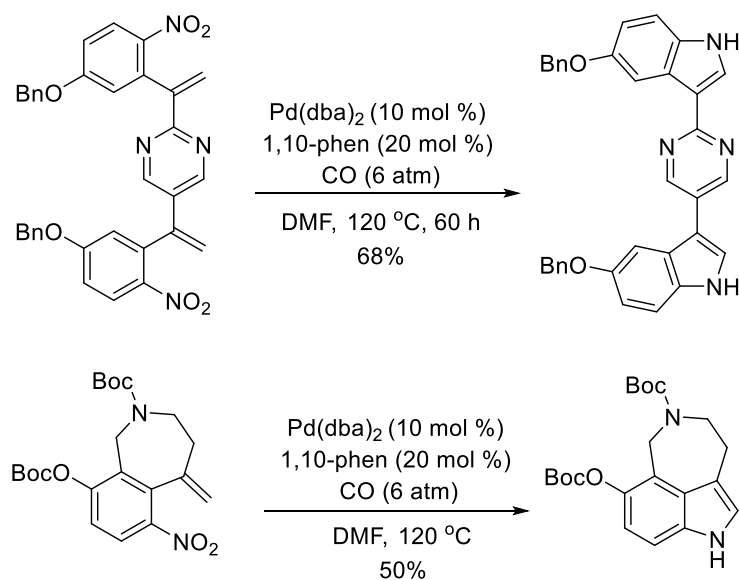
нитростиролов в производные индола. Мягкие реакционные условия оказались толерантны к ряду заместителей, таких как галогены, карбонильные, amino-, циано-, гидроксигруппы. Методология была использована на ключевой стадии короткого синтеза Ризатриптана и Аспидоспермидина (**схема 19**) [61].

Схема 19



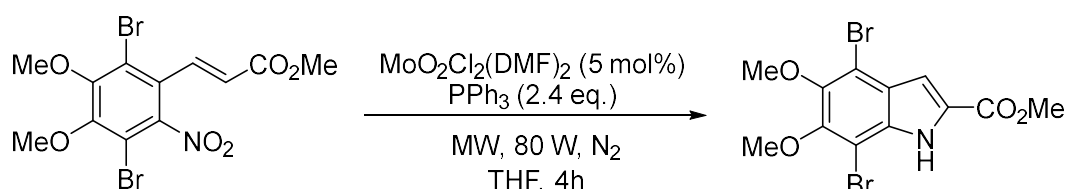
Несколько важных модификаций включают использование монооксида углерода в качестве восстановителя. Группа Содерберга сообщила об успешном превращении замещенных орто-нитростиролов в производные индола в коротком синтезе важных алкалоидов индольного ряда – Гиртинадин *A* и Фаргесин. Реакции катализируются комплексами Pd (0); характерно применение терминальных стиролов в обоих случаях. Единственным побочным продуктом реакций оказывается CO<sub>2</sub>, а методология позволяет легко синтезировать аналоги Цимитрипазепина и других производных азепино[5,4,3-*cd*]индолов, широко распространенных в природе (**схема 20**) [62].

Схема 20



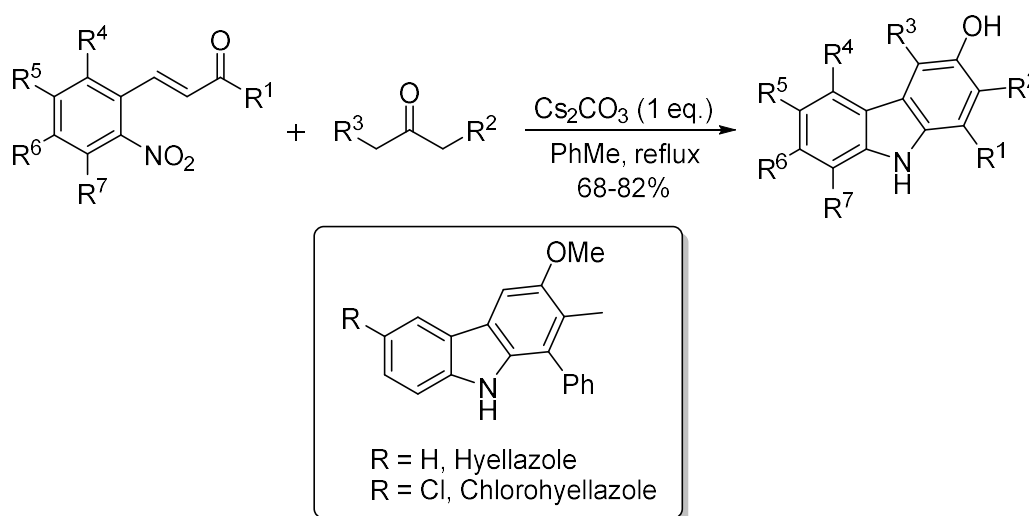
В модификации, введенной группой Арнаиса в 2007 г., используется комбинация стехиометрических количеств  $PPh_3$  и каталитического количества  $[MoO_2Cl_2(DMF)_2]$ . В этих условиях *орто*-нитроциннаматы, полученные из производных ванилина, в микроволновом реакторе превращаются в индолил-2-карбоксилаты (**схема 21**) [63].

Схема 21



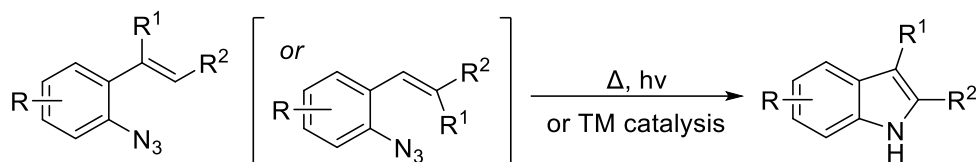
Интересная каскадная последовательность, включающая восстановительную циклизацию во фрагменте *орто*-нитростирола, была проведена корейскими исследователями на примере *орто*-нитрохалконов и различных  $\beta$ -кетоэфиров или 1,3-диарилпропан-2-онов. В ходе превращения, основанного на внутримолекулярном сопряженном присоединении енолята к еналю или халкону, имеющим *орто*-нитрогруппу, образуется 4 связи. Следующей стадией является разрыв связей N-O в невозстановительных условиях. Продуктами каскадной реакции оказываются карбазолы, и примечательно то, что заместители могут быть введены в любое положение образующегося карбазольного ароматического кольца. Авторами синтезированы Хиеллазол и Хлорхиеллазол (**схема 22**) [64].

Схема 22



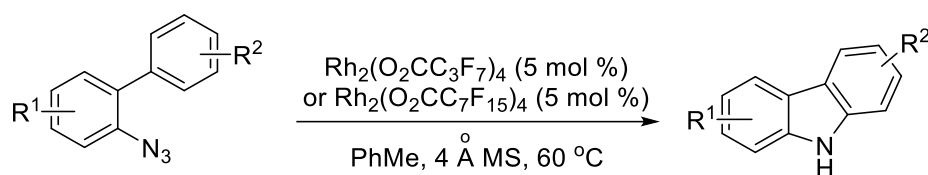
Наряду с восстановительными циклизациями соединений, содержащих фрагмент *орто*-нитростирола, вариацией C(sp<sup>2</sup>)-N-аминирования является генерирование нитренов в *орто*-азидостиролах (а также соединениях, содержащих фрагмент *орто*-азидостирола), широко известное как реакция Сандберга (схема 23) [65].

Схема 23



Некоторые исследователи изучали и описывали соответствующие превращения, в частности, циклизацию 2-азидобифенилов в производные карбазола. Существенные результаты в этой области достигнуты Драйвером и коллегами, которые показали, что карбоксилаты родия способствуют протеканию реакций при более мягких условиях, чем термолитические, причем выходы соответствующих карбазолов оказываются довольно высокими (до 90%). Так, было показано, что нагревание замещенных 2-азидобифенилов в ксилоле в присутствии карбоксилатов родия приводит к образованию карбазолов с высоким выходом (схема 24) [66].

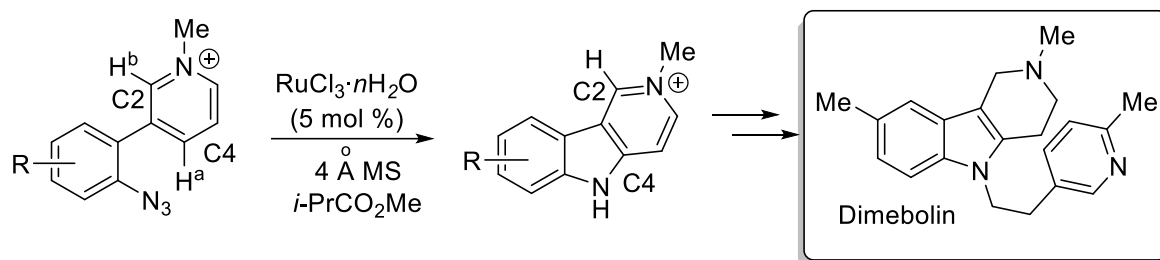
Схема 24



Сообщалось, что данная реакция катализируется также соединениями рутения [67], железа [68] и палладия [69]. В случае применения RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O субстратами служили 3-пиридинильные производные арилазидов, что позволило селективно синтезировать γ-карболины. Отмечается, что прочие каталитические системы, включающие карбоксилаты родия, комплекс [Ir(COD)OMe]<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub> не позволяли достигать желаемой региоселективности, давая смесь изомерных α- γ-карболиниевых ионов. Метод был использован в коротком и эффективном

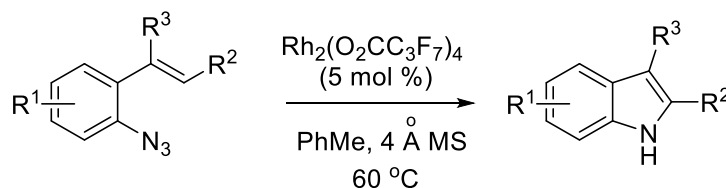
синтезе Димеболина из коммерчески доступных продуктов, состоящем из 6 стадий (схема 25) [67].

Схема 25

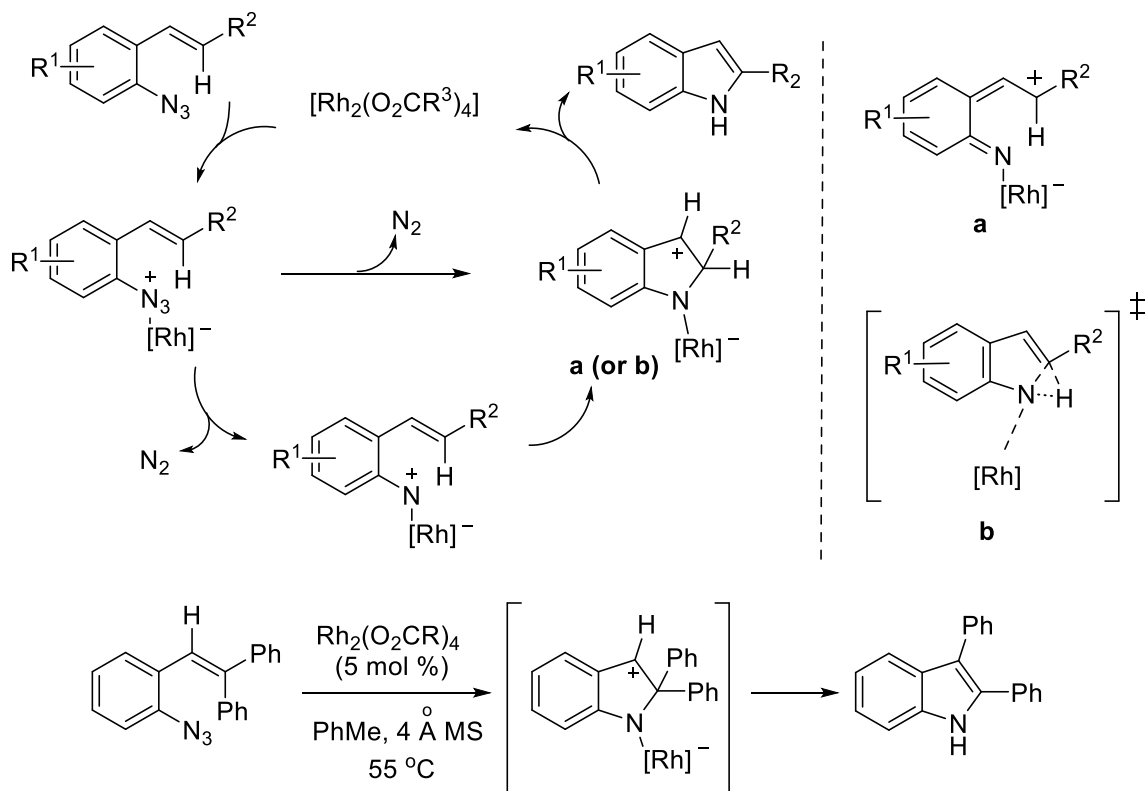


Аналогичным образом карбоксилаты родия катализируют внутримолекулярное  $C(sp^2)$ -N-аминирование в производных *орто*-азидостиролах, приводя с высокими выходами к замещенным индолам. Добавление молекулярных сит позволяет снизить загрузку катализатора до 2 мольных % (схема 26) [70].

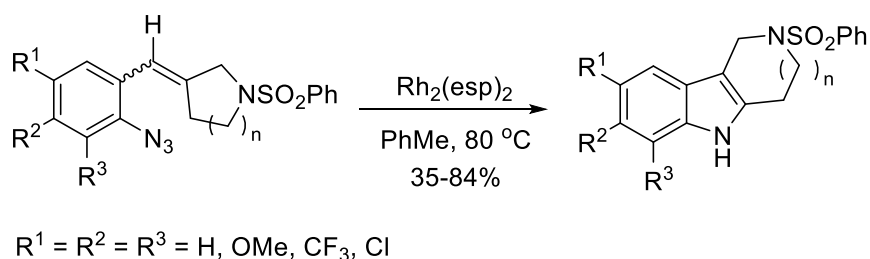
Схема 26



Широкий ряд исходных арилазидов с заместителями различной природы был превращен в соответствующие индолы с высоким выходом (61-96%). Ключевым для успешного проведения реакции фактором являлось наличие заместителя у терминального атома углерода винильной группы, и присутствие в этом положении фенильных групп было более предпочтительным, чем наличие алкильных групп. Авторами выдвинута идея о стадийном протекании данной трансформации, рациональность которой подтверждена поведением *орто*-азидостиролах, содержащих две *геминальные* фенильные группы (схема 27).

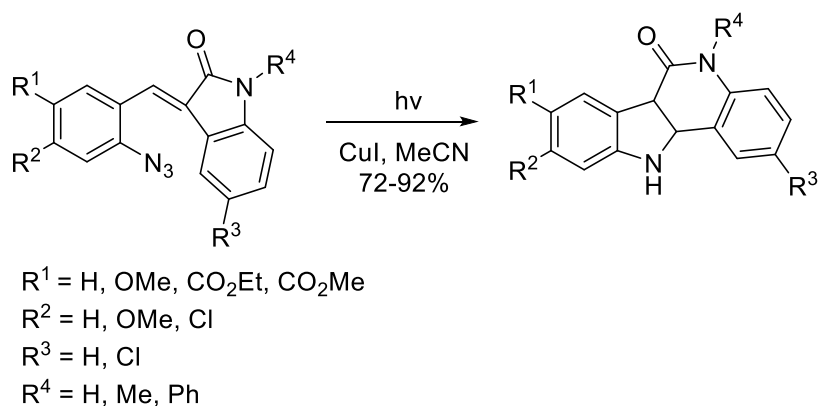


Подобные миграции заместителей в целом характерны для случаев взаимодействия электронодефицитного атома азота с третичным  $sp^2$ -гибридным атомом углерода, что успешно применяется в реакциях арилазидов, несущих в *орто*-положении винильный фрагмент, заключенный в какой-либо цикл. Детально описанные в работах Драйвера перегруппировки с расширением цикла приводят, как правило, к образованию частично гидрированных производных трициклических конденсированных систем. Катализируемое  $Rh_2(esp)_2$   $C(sp^2)$ -N-аминирование производных пирролидинонов и пиридонов сопровождается миграцией исключительно аминометиленового фрагмента, что приводит к образованию каркаса тетрагидрокарболина (схема 28) [71].



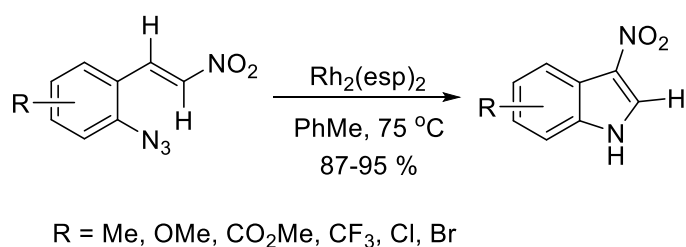
Научная группа Ли сообщала о случае аналогичной миграции при фотохимическом  $C(sp^2)$ -N-аминировании атома углерода, заключенного в индолоновый цикл. В этом случае производные изатина претерпевают превращение в производные карболина, сопровождающееся миграцией атома углерода с сопутствующим расширением цикла. В работе описано превращение различных исходных арилазидов в индоло[3,2-*c*]хинолин-6-оны. Выяснено, что присутствие каталитических количеств иодида меди (I) способствует повышению эффективности фотохимического процесса. Выходы продуктов варьируются от 72 до 92% (схема 29) [72].

Схема 29



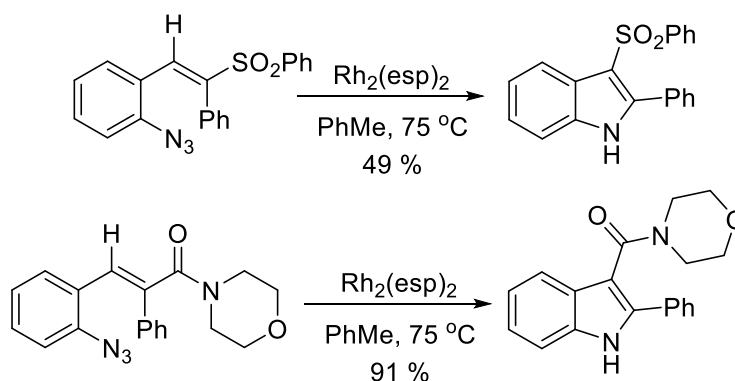
Для нециклических производных орто-стирилазидов, включающих  $sp^2$ -гибридный атом углерода, удалось установить вполне четкую и последовательную шкалу склонности различных заместителей к миграции при образовании 2- и 2,3-замещенных индолов. Исследователи выяснили, что в случае электроциклизации монозамещенных стиролов преимущественно происходит миграция электронодефицитной группы, а не атома водорода. Так, электроциклизация и 1,2-сдвиг нитрогруппы в  $\beta$ -нитростиролах в присутствии карбоксилата родия (II) приводит к образованию 3-нитроиндолов (схема 30) [73].

Схема 30



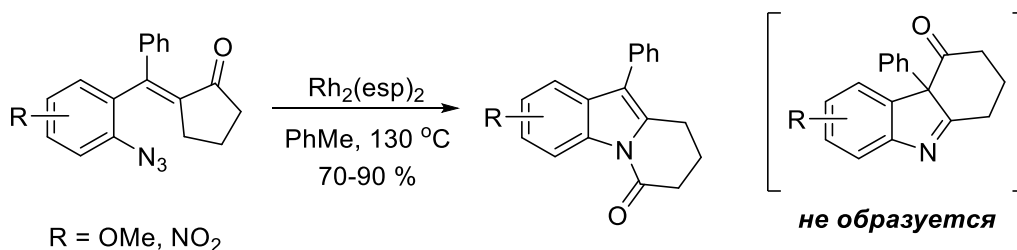
Термолитическая домино-реакция с аналогичными субстратами приводит к 2-нитроиндолам. Приведенное на **схеме 30** превращение не зависит от природы заместителей арилазида R, однако наличие дополнительного заместителя в орто-положении к азидной группе приводило к образованию 2-нитроиндолов. Эксперименты с субстратами, несущими две геминальные электронооттягивающие группы у  $sp^2$ -гибридного атома углерода, подтверждают обнаруженную тенденцию (**схема31**).

Схема 31



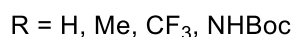
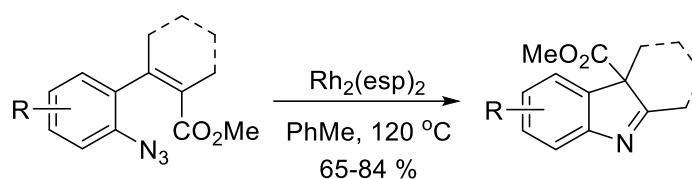
Тризамещенные орто-азидостирола, являющиеся производными бензилиденциклопентана, были также протестированы в качестве исходных субстратов для домино-реакций электроциклизации и 1,2-миграции заместителя. Целью исследователей в этом случае было получение 3Н-индолов посредством миграции одного из  $\beta$ -заместителей в положение 3 образующегося гетероцикла. Предполагалось, что  $\beta$ -ацилированные орто-азидостирола должны претерпеть желаемую трансформацию, поскольку ранее была установлена предпочтительность миграции электроноакцепторных заместителей. Однако, проведение реакции в стандартных условиях привело лишь к образованию 1,2,3-тризамещенных индолов в качестве единственных продуктов (**схема 32**) [74].

Схема 32



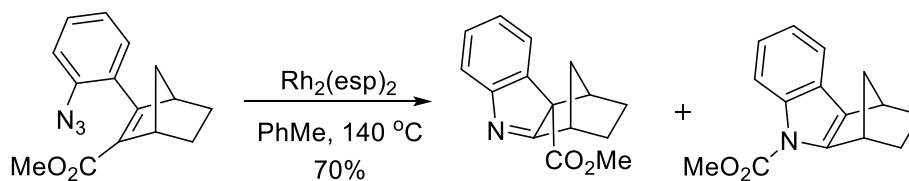
Напротив, 3Н-индолы могли быть получены из тризамещенных орто-азидостиролов путем варьирования β-заместителя. Стиролы, несущие в β-положении сложноэфирную группу, приводили к образованию целевых 3Н-индолы в качестве единственных продуктов. Результат представляет ценность в связи с тем, что таким путем могут быть получены индолы, селективное образование которых невозможно в реакции Фишера. Кроме того, этот путь стал первым примером миграции сложноэфирной группы (**схема 33**) [75].

Схема 33



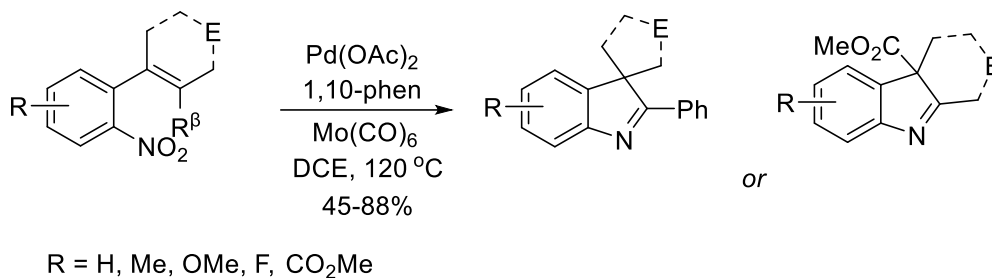
Далее были протестированы стерически нагруженные субстраты в условиях реакции электроциклизации/1,2-сдвига. Показано, что арилазиды, несущие в орто-положении бициклические [2.2.1]-заместители, претерпевали предпочтительную миграцию сложноэфирной группы к атому азота индольного цикла, хотя и обнаруживались продукты традиционного сдвига в положение 3. Наличие мостиковых заместителей в бициклогептановом фрагменте полностью подавляло миграцию метоксикарбонильной группы к атому углерода (**схема 34**) [76].

Схема 34



29:71

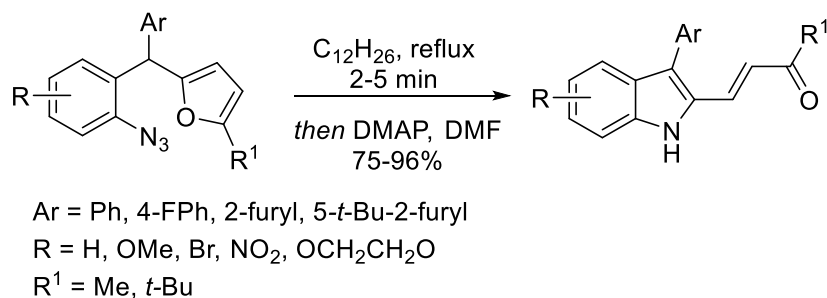
Схожие превращения характерны и для орто-нитростиролов. Преимущества этих субстратов состоят в их доступности и меньшей опасности по сравнению с азидными аналогами. Так, восстановительная электроциклизация орто-нитростиролов ацетатом палладия (II) протекает региодивергентно в зависимости от природы β-заместителя (**схема 35**) [77].



Отклонения от общей тенденции наблюдались вновь в случае метоксикарбонильной группы ( $R^{\beta} = \text{CO}_2\text{Me}$ ), тогда как арильные заместители неизменно приводили к образованию соответствующих спироциклических продуктов. Превращения протекали с высокими выходами, и лишь в случае дополнительного *орто*-заместителя в ароматическом фрагменте эффективность реакций снижалась.

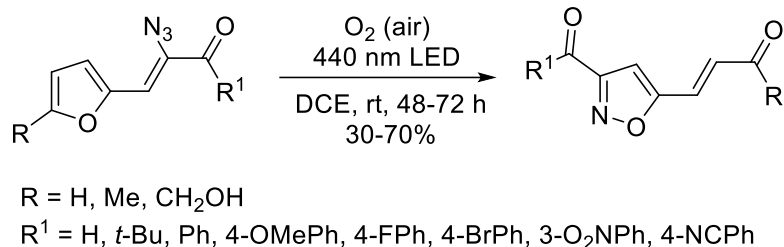
### 1.3. Взаимодействие азидов с фурановым циклом

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что описано лишь считанное количество примеров реакций азидной группы с производными фурана. Это связано, по-видимому, с трудностями функционализации фурана надлежащим образом, а также введения азидной группы и фуранового фрагмента в единый субстрат. Потенциал сочетания двух реакционноспособных компонентов, способного привести к целому ряду привилегированных гетероциклических каркасов, в едином химическом процессе остается нераскрытым. Так, наиболее видным примером подобных взаимодействий служит индуцированная азидной группой рециклизация фурана в *орто*-азидоарил(фурил)метанах, приводящая к функционализированным индолам и дополняющая реакцию Бутина (схема 36) [78].



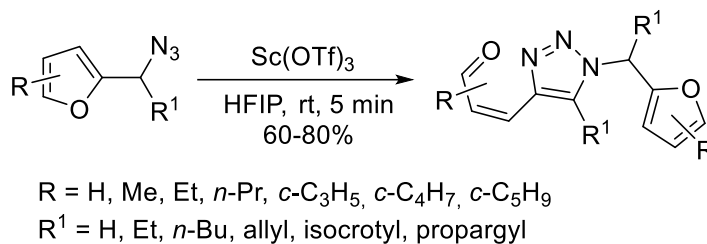
Реакции протекали стереоселективно, выходы индолов приближались к количественным, в том числе, был получен прекурсор Флувастатина. В недавней работе был существенно расширен круг доступных продуктов, были исследованы электрохимические свойства замещенных индолов [79].

Следующим примером внутримолекулярного взаимодействия азидной группы с фурановым ядром, приводящего к производным изоксазола, является фотоокисление  $\alpha$ -азидокетонов, полученных конденсацией фенацилазидов с замещенными фурфууролами (схема 37) [80].

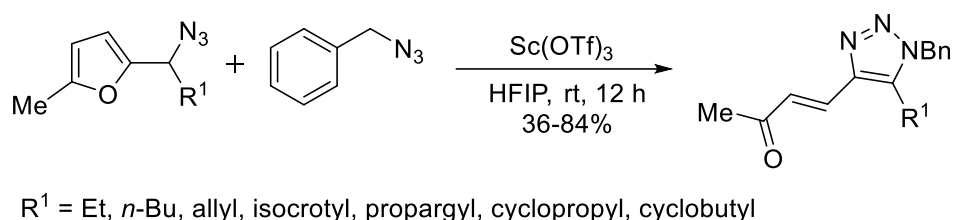


Механизм включает генерирование синглетного кислорода и образование *эндо*-пероксидов из фурановой  $\pi$ -системы, которые затем перегруппировываются в оксазолы по нескольким путям. Некоторые из продуктов оказались эффективными ингибиторами  $\alpha$ -глюкозидазы.

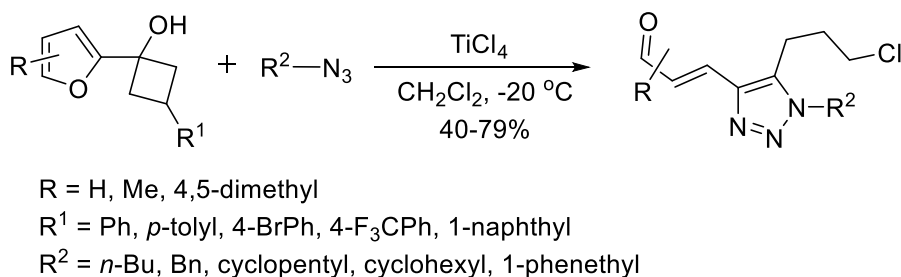
В деаромативном варианте внутримолекулярного взаимодействия азидной группы с кольцом фурана протекает димеризация фурфурилазидов, катализируемая трифлатом скандия (III). Реакция представляет довольно редкий случай, когда азидная группа играет роль уходящей группы, минуя образование нитренов, и генерирует фурфурильный катион, который подвергается дальнейшей димеризации в триазол. Стоит отметить и уникальную способность фурана выступать в качестве скрытого алкина в данной трансформации (схема 38) [81].



Более длительное проведение реакции способствует фрагментации продуктов до NH-триазолов. О вовлечении фурфурильных катионов в процесс свидетельствует и протекание кросс [3+2]-циклоприсоединения фурфурилазидов и бензилазида (схема 39).



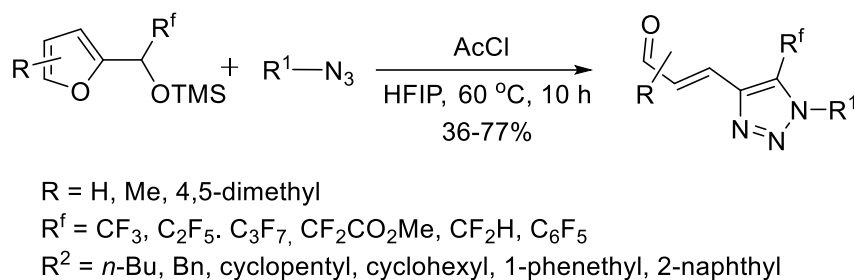
Межмолекулярные каскадные реакции производных фурана с азидной группой, следующие через образование фурфурильного катиона, включают трансформации 2-фурилциклобутанолов и алкил- или арилазидов с последующим хлорированием образующихся триазолов в боковую цепь. Процесс катализируется тетрахлоридом титана и открывает доступ к тризамещенным 1,2,3-триазолам, несущим *транс*-еноновый фрагмент и 3-хлорпропильную группу. Хлорпроизводные могут быть легко трансформированы в прочие соединения (схема 40) [82].



Схожие превращения описаны для силиловых эфиров фурфуриловых спиртов. Последние претерпевают схожую деароматизацию с участием фурфурильного катиона и азидной группы как 1,3-диполя в реакции [3+2]-циклоприсоединения.

Отличительной особенностью метода является применимость фторированных исходных субстратов, что позволяет получить широкий набор фторпроизводных 1,2,3-триазолов, имеющих большое значение в медицинской химии. Реакция индуцируется ацетилхлоридом и гексафторизопропанолом, которые при взаимодействии *in situ* генерируют HCl, запускающий раскрытие фуранового цикла (схема 41) [83].

Схема 41



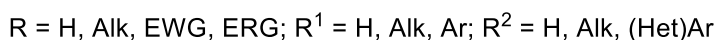
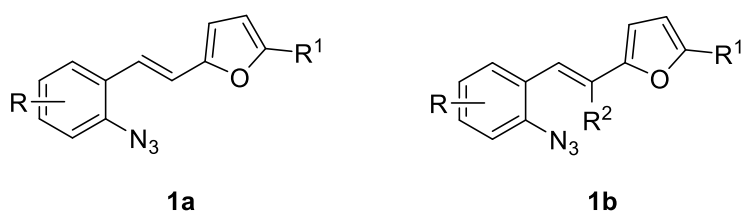
Из анализа имеющихся литературных данных следует несколько выводов. Наличие большого количества свежих публикаций об использовании азидов в синтезе гетероциклических соединений свидетельствует о чрезвычайно большом потенциале и неуклонно растущей актуальности данного направления. Реакция Сандберга – один из простейших ключевых методов получения индолов – все еще претерпевает множество модификаций с выявлением закономерностей поведения различных субстратов в зависимости от их структуры. Тот факт, что течение реакции Сандберга на примере как стирилазидов, так и *орто*-нитростиролов зависит от структуры субстрата, а также природы заместителей в нем, свидетельствует о больших возможностях развития реакции Сандберга и связанных с ней процессов. Введение в реакцию различных субстратов способствует изменению региоселективности процесса, позволяя избирательно синтезировать различные циклические системы. Более того, очевидна большая препаративная ценность реакций, основанных на взаимодействии азидной группы с фурановым ядром. Несмотря на ограниченность известных в литературе примеров, ясно, что возможны как внутри-, так и межмолекулярные превращения, ведущие к структурному разнообразию азотистых гетероциклов. Однако, природа и механизмы таких процессов разительно отличаются, основываясь в одном

случае на участии электронодефицитных нитренов, в другом – фурфурильных катионов. Следовательно, отличаются и продукты таких реакций. Участие фуранового ядра и азидной группы в едином химическом процессе, активными частицами в котором являются нитрены, стало бы привлекательной возможностью для получения гетероциклических систем.

## ГЛАВА 2. Обсуждение результатов

Поскольку целью данной работы являлось установление закономерностей протекания реакции Сандберга на примере фурановых субстратов, содержащих конкурирующий реакционный центр, первой же подзадачей стало определение структуры подходящих для данной трансформации субстратов. Очевидно, что такими исходными соединениями, способными претерпеть как индолизацию, так и потенциально сторонние процессы с участием ядра фурана, являются олефины **1a-b** (схема 42).

Схема 42



Теоретически пригодными для получения таких молекул процессами являются альдольные конденсации между производными 2-азидобензальдегида и различных фуранов. Однако несовместимость сильных оснований и азидной группы накладывает существенные ограничения на круг доступных таким образом веществ, что требует поиска альтернативных путей их получения. Одной из альтернатив является реакция олефинирования по Виттигу [84-87], подразумевающая использование фосфониевых солей в качестве нуклеофилов. Рациональным было бы получение фосфониевых солей, не содержащих каких-либо функциональных групп, что облегчило бы синтез и хранение этих соединений.

Поскольку основной путь синтеза фосфониевых солей состоит в S<sub>N</sub>2 реакции между фосфинами и соответствующими галогенидами, то получение галогенидов становится еще одной синтетической проблемой. Бромирование орто-азидотолуола в боковую цепь вряд ли было бы эффективным в силу наличия азидной группы, а получение бензилбромидов, содержащих в *орто*-положении какой-либо заместитель помимо азидной группы, удлиняло бы цепь превращений.

С другой стороны, фурфурилбромиды являются весьма неустойчивыми соединения, склонными к разложению и олигомеризации [88]. Несмотря на существенный прогресс в этой области [89-92], по-прежнему существует практическая потребность в простом методе синтеза фосфониевых солей, способном обойти существующие ограничения при построении *орто*-азидостирилфуранов **1a-b**.

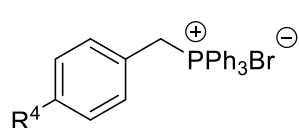
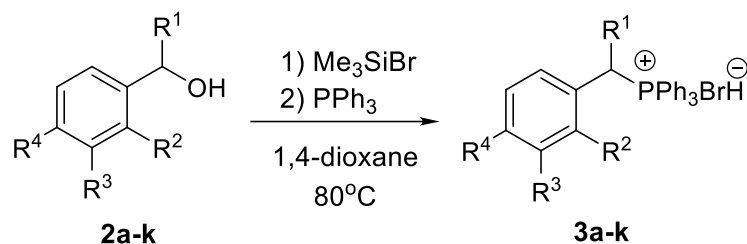
### 2.1. Одностадийный метод синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей

На первом этапе исследований по данному направлению был разработан новый и эффективный одностадийный метод получения (гет)арилметилфосфониевых солей из соответствующих (гет)арилметилкарбинолов. Метод предлагает два взаимодополняющих подхода к получению фосфониевых солей из легкодоступных бензиловых спиртов и их гетероциклических аналогов. К неоспоримым преимуществам предлагаемой методики следует отнести практическую простоту, отсутствие необходимости работы с агрессивными галогенирующими агентами, выделения аллергенных, раздражающих и зачастую канцерогенных органических галогенидов. Более того, применение жестких условий галогенирования малосовместимо со многими чувствительными субстратами.

Поиск новой и эффективной методики синтеза фосфониевых солей чувствительных субстратов начался с подбора галогенирующего агента. В качестве последнего был выбран триметилбромсилан, поскольку галосиланы известны как простые в обращении, мягкие галогенирующие реагенты [93]. Было обнаружено, что нагревание бензилового спирта **2a** с триметилбромсиланом (TMSBr) при 80 °C в 1,4-диоксане привело к образованию соответствующего бензилбромида. Мы предположили, что промежуточный бензилбромид не требуется выделять, поскольку побочные продукты реакции не повлияют на ключевую стадию нуклеофильного замещения трифенилфосфином PPh<sub>3</sub>. Действительно, бензилфосфониевая соль **3a** была получена с выходом 84% после

добавления в реакционную среду трифенилфосфина с последующим нагреванием при 80 °С на протяжении 12 часов (схема 43) [94].

## Схема 43

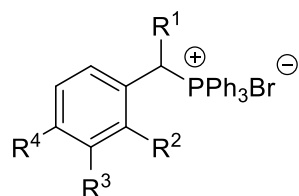


**3a**, R<sup>4</sup> = H, 84%

**3b**, R<sup>4</sup> = NO<sub>2</sub>, 77%

**3c**, R<sup>4</sup> = OMe, 71%

**3d**, R<sup>4</sup> = Br, 86%

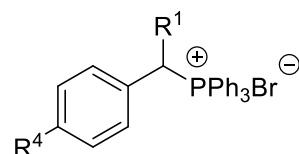


**3e**, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = F, 88%

**3f**, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Cl, R<sup>4</sup> = H, 86%

**3g**, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Cl, 84%

**3h**, R<sup>2</sup> = OH, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, 61%



**3i**, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>4</sup> = H, 83%

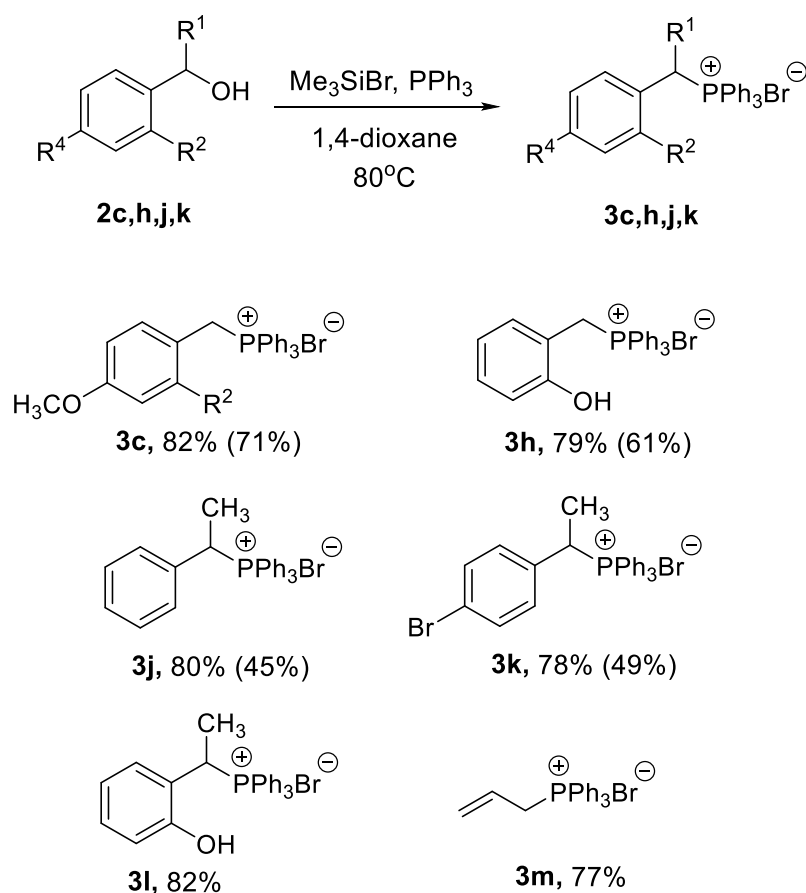
**3j**, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = H, 45%

**3k**, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = Br, 49%

Мы установили, что предлагаемый одnoreакторный метод хорошо подходит для получения с высокими выходами различных бензилфосфониевых солей, несущих в ароматическом ядре такие заместители, как алкокси-, гидроксигруппы, нитрогруппа (**3a-3g**). Несколько более низкий выход соединения **3h** связан, по-видимому, с частичной дегидратацией исходного салицилового спирта с образованием *орто*-хинонметидов, склонного к различным побочным реакциям. Мы также продемонстрировали, что разработанный протокол эффективен для получения вторичных бензилфосфониевых солей. В частности, бензгидрол **2i** в условиях реакции превратился в дифенилметилфосфониевую соль **3i** с выходом 83%. В случае же вторичных метилфосфониевых солей **2j, k** желаемые продукты были получены со средними выходами, сопровождаясь образованием примерно равных количеств соответствующих стиролов. Образование стиролов в качестве

побочных продуктов может быть обусловлено наличием вторичного бензильного карбокатиона как интермедиата при конверсии исходного спирта в бромид. Предположительно, в неполярном растворителе бромид-ион существует в сольватированной форме, что заметно снижает его реакционную способность. Для нейтральных фосфинов, которые известны как сильные нуклеофилы [95], однако, подобная проблема не встречается. Основываясь на этих доводах, мы предположили, что целевые фосфониевые соли могли бы быть синтезированы прямым действием трифенилфосфина на карбинол, активированный триметилбромсиланом, т.е., при добавлении  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  к раствору карбинола и  $\text{PPh}_3$ . Действительно, применение обратной последовательности привело к образованию солей **3j**, **3k** с высокими выходами; побочного образования стиролов не наблюдалось (схема 44).

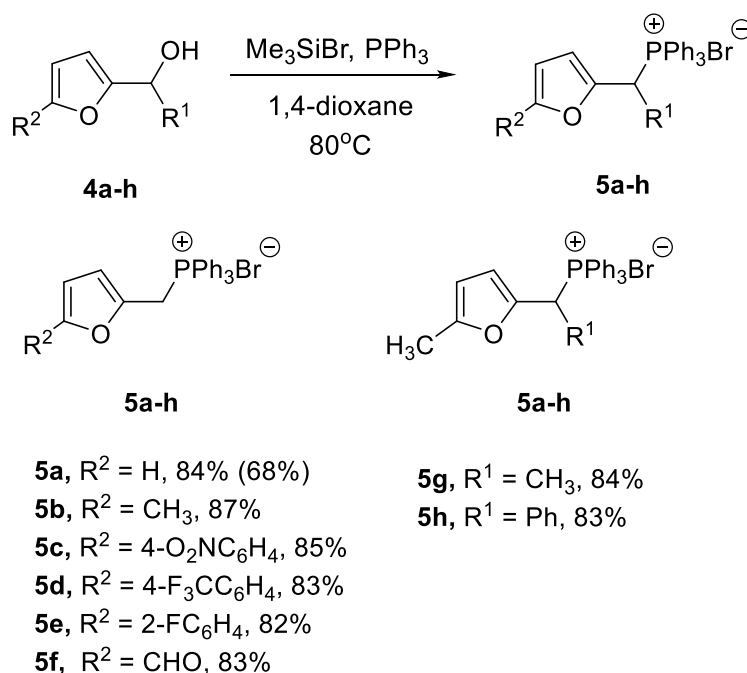
Схема 44



В дополнение к этому мы нашли, что этот синтетический метод оказался более эффективным для спиртов **2c**, **h**, давая соли **3c**, **h** с выходами 82% и 79%, соответственно, тогда как при смешении реагентов в первой последовательности

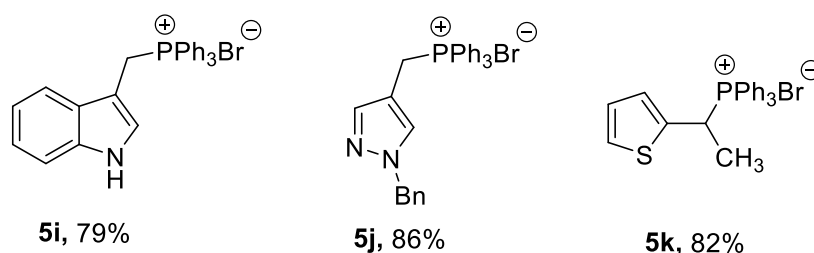
выходы этих солей достигали всего лишь 71% и 61%. Примечательно, что  $\alpha$ -метил-2-гидроксibenзиловый спирт **2l** был превращен в соответствующую фосфониевую соль **3l** с высоким выходом, хотя и является вторичным карбинолом, склонным к образованию *орто*-хинонметида. Аллиловый спирт в этих условиях **2m** мог быть превращен в аллилфосфониевую соль **3m** с очень хорошим выходом. Однако, разработанный метод для синтеза фосфониевых солей **3**, несущих электроноакцепторные заместители, связан с некоторыми отклонениями, поскольку в случае галогензамещенных спиртов наблюдалось небольшое снижение выходов; в случае 4-нитропроизводного **2b** целевая соль **3b** образовалась лишь в следовых количествах.

Далее мы приступили к синтезу различных фурфурилфосфониевых солей, применяя разработанные методики. Как упоминалось выше, синтез фурфурилфосфониевых солей является непростой препаративной задачей, что связано с ацидофобностью многих производных фурана, в том числе фурфурилового спирта. Как следствие, традиционные галогенирующие системы ( $PBr_3$ ,  $HBr$ ,  $Br_2/PPh_3$ ) приводят к низким выходам фурфурилгалогенидов. Очистка и хранение последних также затруднительны, поскольку такие галогениды малостабильны, претерпевая аутокаталитическое разложение. По этой причине мы протестировали однореакторный метод и нашли, что последовательная обработка раствора фурфурилового спирта **4a** в 1,4-диоксане при 80°C триметилбромсиланом и трифенилфосфином привела к целевой фосфониевой соли **5a** с выходом 68%. Однако, лучший результат был достигнут при нагревании смеси фурфурилового спирта **4a**, триметилбромсилана и трифенилфосфина при 80°C в растворе 1,4-диоксана. Более низкий выход фосфониевой соли **5a** при применении первого метода связан, по-видимому, с частичным разложением промежуточного фурфурилбромиды при более длительной второй стадии реакции, длящейся около 6 часов (схема 45).

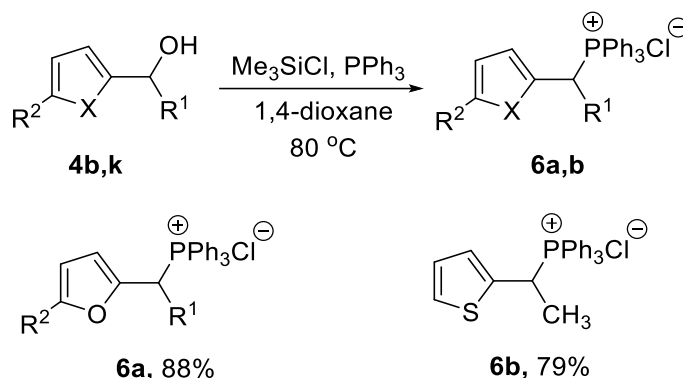


Была синтезирована серия фурфурилфосфониевых солей. 5-Метил- и 5-арилзамещенные фурфуриловые спирты **4b–e**, 5-гидроксиметилфурфурол **3f**, α-метил- и α-фенил-фурфуриловые спирты **4g, h** были гладко превращены в соответствующие фосфониевые соли **5** с выходами 82–87%. Мы показали также, что такие замещенные карбинолы, как индол-3-илметил **4i**, *N*-бензилпиразол-4-ил **4j** и α-метил-2-тиенилметил **4k** легко приводят к соответствующим (гетероарил)метилфосфониевым солям **5j-k** (схема 46).

## Схема 46



В качестве мягкого галогенирующего агента для описываемой реакции возможно использование триметилхлорсилана, что приводит к хлоридам соответствующих фосфониевых солей **6a, b** с высокими выходами (схема 47). Наилучшие результаты достигаются при применении телескопического протокола, то есть, при добавлении галогенирующего агента к смеси исходного карбинола и трифенилфосфина с последующим нагреванием.

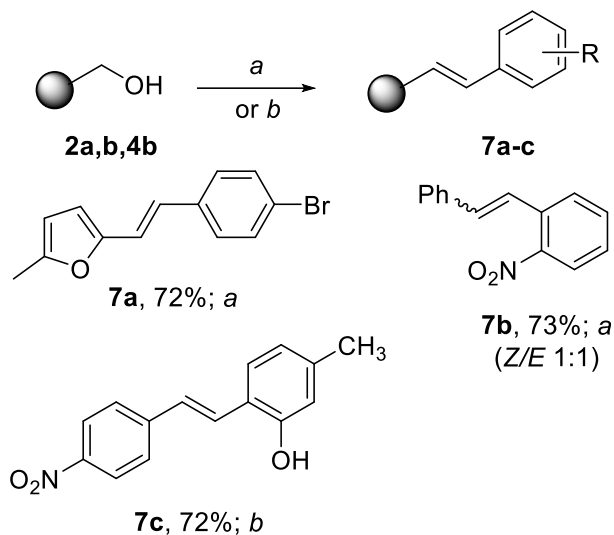


Наконец, мы сравнили разработанные методики с похожими синтетическими протоколами, основанными на использовании гидробромида трифенилфосфина [89]. Было найдено, что желаемые бромиды бензилтрифенилфосфония **3c, d**, замещенные в кольце электронодонорной метокси-группой и атомом брома, а также бромид фурфурилфосфония **4b**, могли быть получены с сопоставимыми выходами (84–86% с использованием  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$ ). При попытке синтеза фосфониевой соли из 4-нитробензилового спирта **2b** и гидробромида трифенилфосфония, однако, выход снизился до 5%. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  в мягких условиях реагирует только со спиртами, образующими стабильные карбокатионы [96-98]. В добавок к этому, к недостаткам  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  следует отнести невозможность генерирования фосфониевых солей из вторичных (и, предположительно, третичных) карбинолов ввиду того, что преимущественно протекает дегидратация.

Поскольку фосфониевые соли главным образом применяются в качестве ключевых реагентов в реакциях олефинирования по Виттигу, мы продемонстрировали возможность получения замещенных алкенов. Так, первоначально мы синтезировали фосфониевые соли **5b** и **3a**, к которым затем прибавили 4-бромбензальдегид и 2-нитробензальдегид, обрабатывая смеси раствором метилата натрия. Целевые алкены **7a, b** были выделены с выходами 72% и 73%, соответственно. Помимо этого, путем последовательной обработки исходного 4-нитробензилового спирта **1b** триметилбромсиланом в 1,4-диоксане при нагревании, трифенилфосфином, и, наконец, 4-метилсалициловым

альдегидом и метилатом натрия, с хорошим выходом был синтезирован стильбен **7c**. Полученные результаты демонстрируют привлекательность разработанных методик для синтеза не только фосфониевых солей, но и различных замещенных стиролов (схема 48).

Схема 48



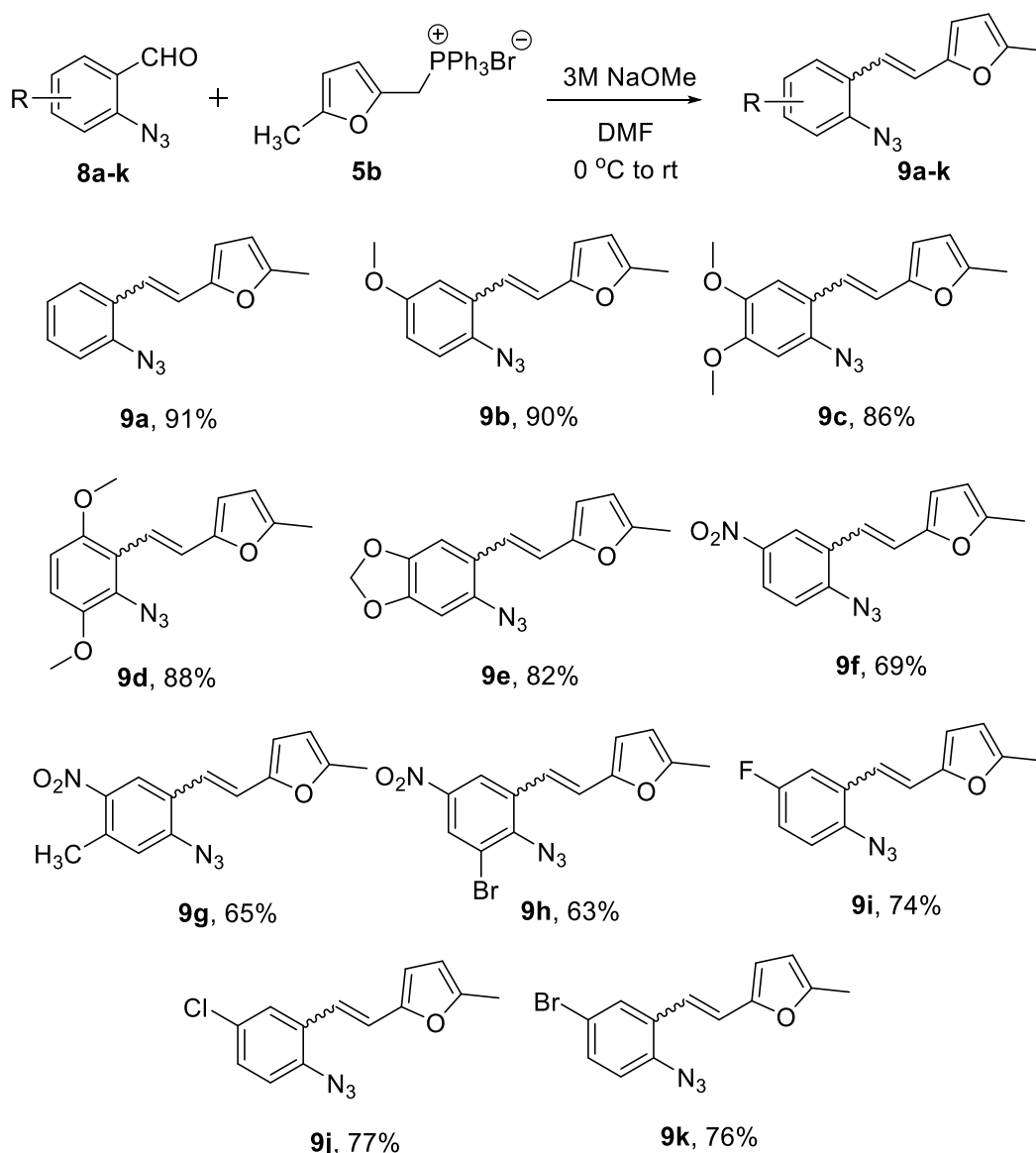
- (a)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ,  $\text{PPh}_3$ , 1,4-dioxane, 80 °C, then aldehyde, NaOMe 1,4-dioxane, 5 °C to rt;  
 (b)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ , 1,4-dioxane, 80 °C, then  $\text{PPh}_3$  1,4-dioxane, 80 °C, then aldehyde, NaOMe, 1,4-dioxane, 5 °C to rt.

В заключение, мы разработали два удобных препаративных экологичных способа получения замещенных фосфониевых солей. Первый метод позволяет трансформировать различные бензиловые спирты и гетарилметанола в соответствующие фосфониевые соли. С помощью второго метода фосфониевые соли могут быть получены из таких ацидофобных субстратов, как фурфуроловые и салициловые спирты. Оба способа основаны на взаимодействии исходных спиртов, триаклилгалосиланов и трифенилфосфина в растворе 1,4-диоксана при нагревании. Методы дополняют друг друга и хорошо подходят для синтеза широкого ряда фосфониевых солей, в том числе имеющих электроакцепторные заместители. Наконец, мы провели одnoreакторный синтез нескольких олефинов путем первоначального получения фосфониевых солей с последующей реакцией Виттига, что подчеркивает важность и практическую значимость предлагаемых методов для различных синтетических потребностей.

## 2.2. Реакция Сандберга на примере 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов

Вторым этапом исследований по данному направлению стало изучение разложения азидной группы в субстратах, содержащих конкурирующие реакционные центры: двойную связь и фурановый цикл. Исходные соединения **9a-k** были синтезированы олефинированием производных 2-азидобензальдегида **8a-k** фурфурилфосфониевой солью **5b** в присутствии метилата натрия в растворе диметилформамида (схема 49).

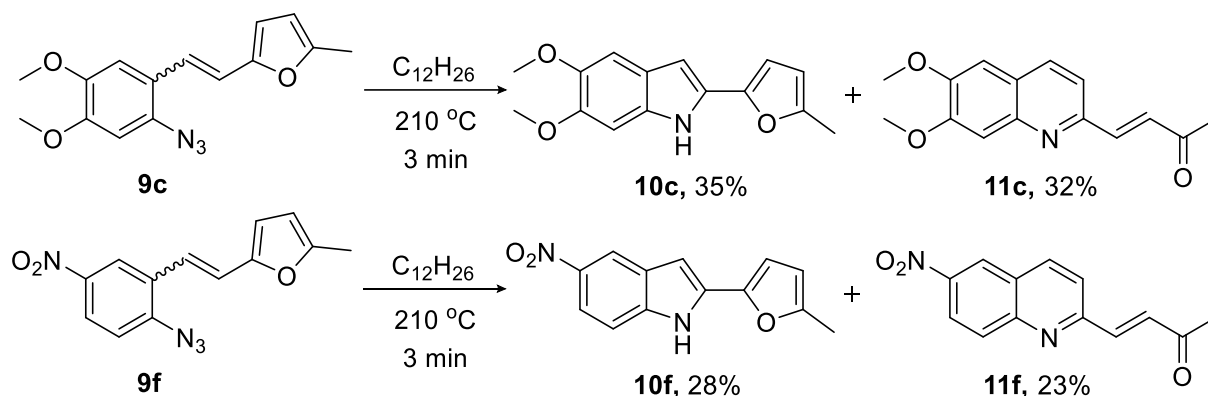
Схема 49



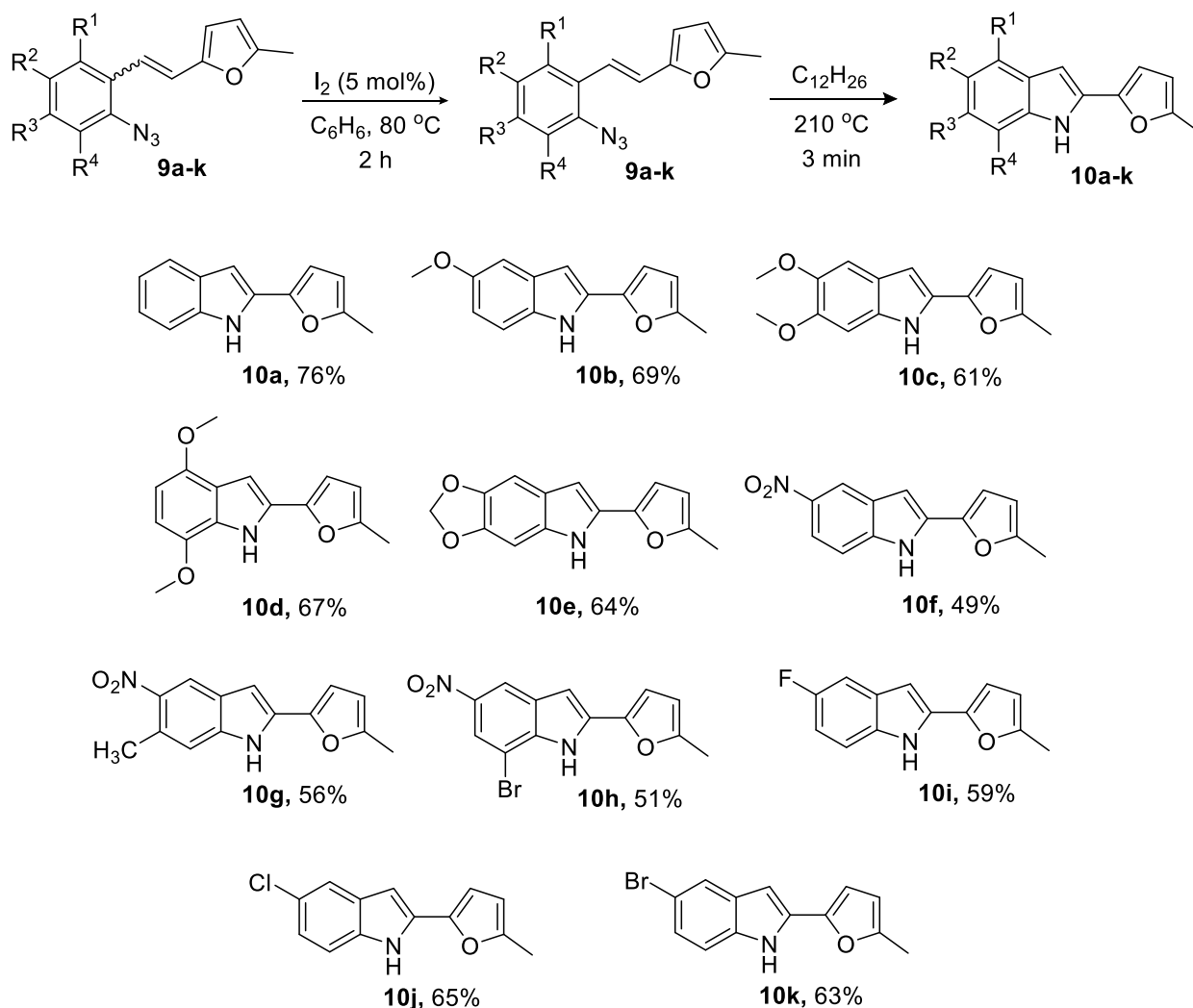
Олефины **9a-k** в целом были синтезированы с высокими выходами в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров. Ожидается, выходы целевых алкенов несколько уменьшались при наличии электроноакцепторных заместителей, как в случае **9f-h**.

После очистки и выделения стильбены **9c**, **f** были подвержены термолизу в додекане, что приводило к приблизительно эквивалентной смеси двух продуктов – производных 2-фурилиндола **10c**, **f** и 2-ацилвинилхинолина **11c**, **f** (схема 50).

Схема 50



Очевидно, выходы продуктов **10c**, **f** и **11c**, **f** коррелировали с количествами *цис*- и *транс*-изомеров в смеси исходных олефинов **9c**, **f**. Следует отметить, что выход продуктов термолиза несколько снизился при наличии нитрогруппы в олефине **9f**, при этом наблюдалось значительное осмоление реакционной массы. Проблема селективизирования термолиза связана, в первую очередь, с возможностью проведения стереоселективной реакции Виттига [99-101]. Желательной была бы возможность избирательного получения соединений **10** и **11** с высокими выходами, что потребовало бы изомеризации смесей исходных *цис*- и *транс*-олефинов. Поскольку термодинамически наиболее стабильной для алкенов является *транс*-конфигурация, то электрофильная изомеризация исходных алкенов с помощью молекулярного йода привела бы к олефину преимущественно *транс*-конфигурации. С другой стороны, известные методы перевода *цис*-алкенов в *транс*-изомеры несовместимы с субстратами, содержащими азидную группу, поскольку подразумевают облучение исходных смесей синим светом различной длиной волны. Попытки селективного получения производных 2-фурилиндола **10** с высокими выходами были успешны в случае термолиза олефинов **9** с предварительным нагреванием последних с каталитическими количествами йода в бензоле (схема 51).

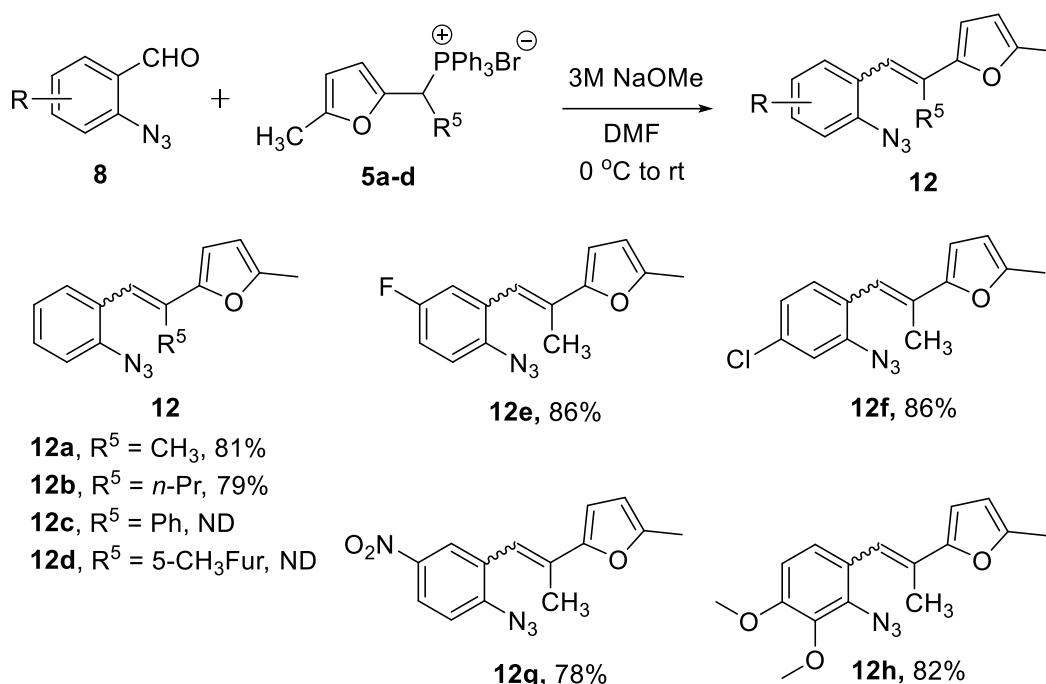


Производные 2-ацилвинилхинолина не были обнаружены даже в следовых количествах. Таким образом, было установлено, что исходные олефины **9** *транс*-конфигурации склонны претерпевать атаку нитрена по двойной связи, приводя к традиционным продуктам реакции Сандберга – 2-фурилиндолам **10**. 2-Ацилвинилхинолинам **11f, c** предшествовали *цис*-изомеры исходных стильбенов – конфигурация, при которой выгодна нитреноидная рециклизация фурана. Именно проблема региоселективности атаки нитрена оставляет вопрос возможности избирательного получения 2-ацилвинилхинолинов **11** открытым.

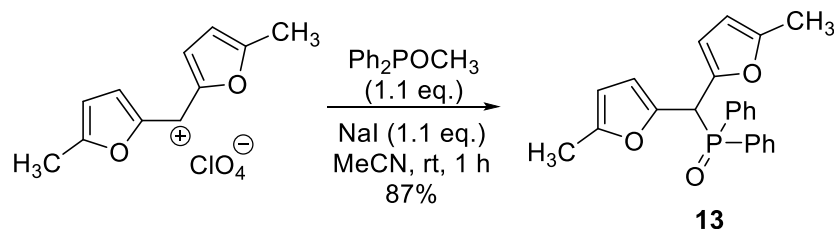
### 2.3. Термолитическое, каталитическое и фотолитическое разложение азидной группы на примере *геминально* замещенных 2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов)

С целью добиться региоселективной атаки нитрена по одному из двух конкурирующих реакционных центров –  $C-sp^2$  атому или фурановому ядру – мы провели систематическое исследование реакций термолитического, каталитического и фотолитического разложения азидной группы в *геминально* замещенных 2-(2-азидостирил)фуранах. Последовавшие за пионерскими работами Кадогана и Сандберга исследования Драйвера однозначно показали, что  $sp^2$ -гибридизованный атом углерода остается предпочтительным реакционным центром, и продуктами реакции всегда оказываются различные производные пиррола. Описанное в предыдущем разделе поведение 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов в условиях реакции Сандберга свидетельствует о том, что наличие группы, наделенной необходимыми стереоэлектронными свойствами, может способствовать изменению течения реакции, приводя в последствии к принципиально другим гетероциклическим системам. В данном случае подобной группой является ядро фурана, который способен выступать в качестве скрытого олефина, способного стать конкурирующим реакционным центром и изменять региоселективность реакции. Предполагается, что введение различных дополнительных геминальных заместителей привело бы к полному изменению региоселективности реакции, исключая C-N-аминирование в пользу нитреноидной рециклизации фурана как единственно возможного направления.

Исследование началось с синтеза ключевых 2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов) с помощью реакции Виттига легкодоступных 2-азидобензальдегидов **8** и фурфурилфосфониевых солей **5** [102]. Выходы целевых олефинов были высоки в случае алкилзамещенных фурфурилфосфониевых солей **5a, b** ( $R^5 = CH_3, n-Pr$ ). Природа заместителей в исходных 2-азидобензальдегидах **8** не оказывала существенного влияния на ход реакции Виттига (схема **52**).



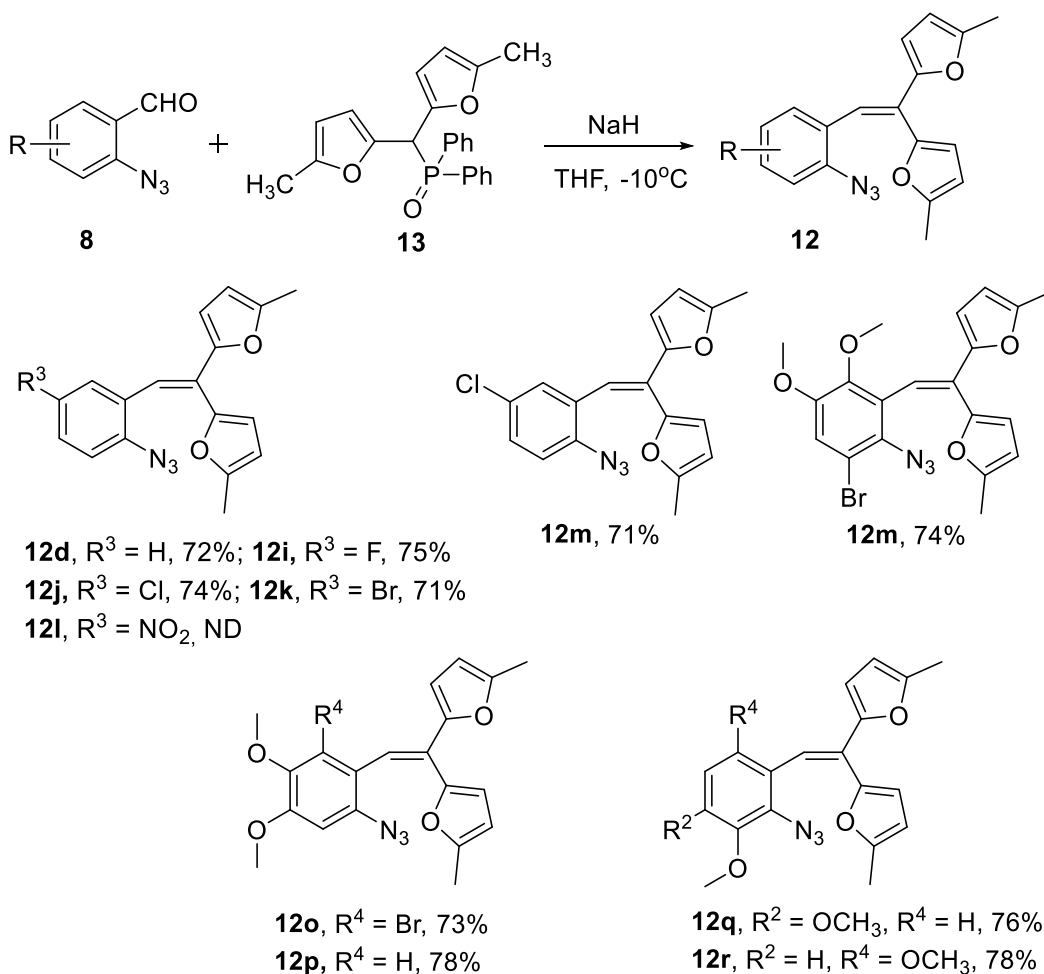
В случае вторичных фосфониевых солей **5c**, **d**, несущих ароматические заместители, образования олефинов **12** не наблюдалось, поскольку исходные соли разлагались под действием оснований. Варьирование условий реакций оказалось безуспешным для получения желаемых продуктов. Для преодоления трудностей, возникших с синтезом олефинов, несущих два геминальных ароматических заместителя, мы использовали одну из модификаций олефинирования Виттига – реакцию Хорнера-Виттига [86, 103]. Для введения дополнительного фурильного заместителя был синтезирован не известный ранее (дифурил)метилфосфиноксид **13**, тогда как получение бензил(фурил)фосфиноксида стало невозможным вследствие недоступности бензил(фурил)перхлората (схема 53).



Соединение **13** затем было введено в реакцию олефинирования по Хорнеру-Виттигу с производными 2-азидобензальдегида **8**. Протестировав различные условия, мы нашли, что оптимальным является применение гидроксида натрия в

растворе тетрагидрофурана при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $\beta,\beta$ -Дифурилстиролы **12d**, **i-r**, замещенные атомами галогенов, метокси-группами и их различными комбинациями, были получены с высокими выходами. Ограничения реакции проявились в случае нитро-замещенного 2-азидобензальдегида **8l** – образования  $\beta,\beta$ -дифурилстирола **12l** в этом случае не наблюдалось (схема 54).

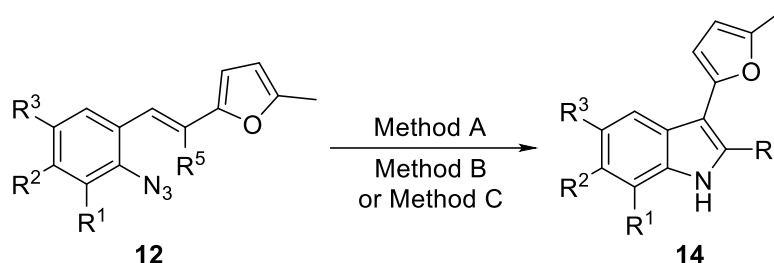
Схема 54



Далее мы изучали общность и ограничения реакций разложения синтезированных  $\beta,\beta$ -дифурилстиролов **12**. Было исследовано три различные методики генерирования нитрена в данных субстратах. Первый метод (А, каталитический) включал кипячение растворов исходных азидов в толуоле в присутствии 5 мольных %  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ . Термический метод (Б) основывался на флэш-термолизе в растворе додекана при  $180^{\circ}\text{C}$ . Фотолитический метод (В) заключался в облучении растворов исходных олефинов в ацетонитриле синим светом длиной волны 455 нм при  $30^{\circ}\text{C}$  на протяжении 30 минут. Первоначально наше внимание было сосредоточено на реакционной способности монофурилзамещенных 2-

азидостиролов **12**. Применение всех трех методик неизменно приводило к образованию 3-фурилиндолов с высокими выходами, при этом не было обнаружено каких-либо других продуктов. Природа заместителей не влияла существенным образом на ход реакций (схема 55, таблица 1).

## Схема 55

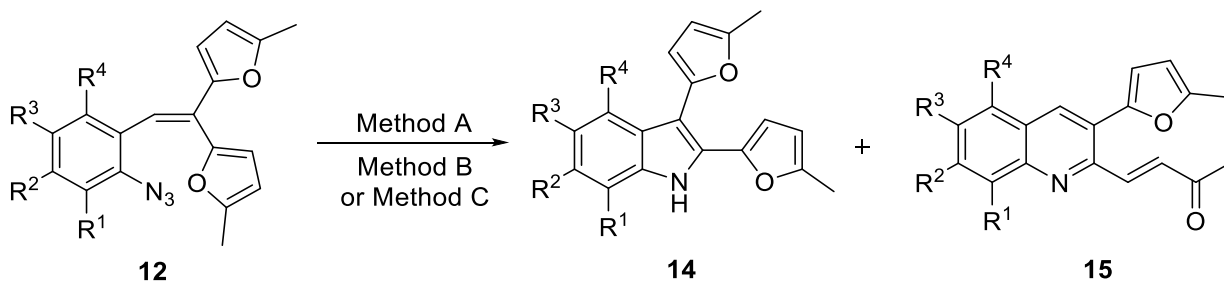
Таблица 1 – Выходы продуктов **14**, полученных по трем методикам

						Выход продукта <b>14</b> , %		
						Метод А	Метод В	Метод С
<b>12</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>	t, ч	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>14</b>
<b>a</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	24	83	82	84
<b>b</b>	H	H	H	<i>n</i> -Pr	48	82	79	83
<b>e</b>	H	H	F	CH <sub>3</sub>	16	85	85	82
<b>f</b>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	18	80	78	79
<b>g</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	48	78	81	78
<b>h</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	16	77	78	81

Полученные результаты могут быть объяснены тандемной циклизацией, сопровождающейся исключительной миграцией фуранового цикла. Приведенные данные хорошо согласуются с литературными данными по каталитическому и термическому разложению [104, 105]. В работах Драйвера установлена шкала склонности различных заместителей к миграции CO<sub>2</sub>R < алкил < арил < CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> < CONR<sub>2</sub> < H < сульфо < кето << NO<sub>2</sub> [73, 75, 106]. Согласно нашим наблюдениям, склонность фурильного заместителя в данной последовательности занимала бы место, близкое к арильным группам.

Далее мы приступили к изучению химического поведения  $\beta,\beta$ -дифурилстиролов **12** в условиях каталитического, термолитического и фотолитического разложения азидной группы (схема 56, таблица 2).

Схема 56

Таблица 2 – Выходы продуктов **14** и **15**, полученных по трем методикам

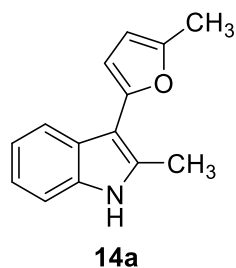
Выход продуктов <b>14</b> , <b>15</b> %											
						Метод А		Метод В		Метод С	
<b>12</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	t, ч	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>d</b>	H	H	H	H	16	74	следы	следы	73	следы	70
<b>i</b>	H	H	F	H	24	70	следы	следы	68	следы	71
<b>j</b>	H	H	Cl	H	22	72	следы	следы	71	следы	68
<b>k</b>	H	H	Br	H	18	74	следы	следы	70	следы	72
<b>m</b>	H	Cl	H	H	20	75	следы	следы	73	следы	69
<b>n</b>	Br	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	36	ND	80	ND	81	ND	78
<b>o</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Br	48	73	следы	следы	72	следы	75
<b>p</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	22	84	следы	следы	82	следы	80
<b>q</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	18	81	следы	следы	79	следы	78
<b>r</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	16	ND	85	ND	81	ND	84

Результатами экспериментов, включающих каталитическое генерирование нитрена (метод А), во всех случаях являлось преимущественное образование продуктов миграции – 2,3-дифурилиндолов **14** по аналогии с монофурилзамещенными олефинами **12** (схема 55, таблица 1). Анализ реакционных смесей показывал наличие следовых количеств хинолинов **15**. Интересно отметить, что наличие стерически объемных заместителей в исходных

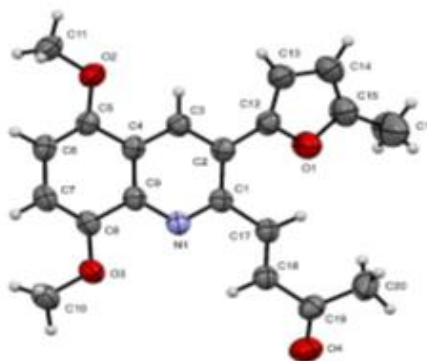
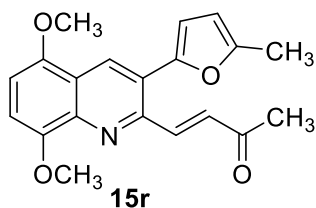
олефинах ( $R^1$ ,  $R^4$ ) способствовало образованию исключительно 2-ацилвинилхинолинов **15n, r**. Наличие в этих положениях заместителей с необходимыми стереоэлектронными свойствами благоприятствовало достижению молекулой субстрата предпочтительной конформации, приводящей к производным хинолина **15**.

Затем были применены термолитический (В) и фотолитический (С) методы генерации нитрена из  $\beta,\beta$ -дифурилстиролов **12**. В этих случаях наблюдалось изменение региоселективности реакций, в результате чего преобладающими продуктами оказывались хинолины **15**, тогда как 2,3-дифурилиндолы **14** были обнаружены лишь в следовых количествах. Электронные факторы исходных  $\beta,\beta$ -дифурилстиролов **12** не оказывали существенного влияния на ход реакций; как 2,3-дифурилиндолы **14**, так и 3-фурил-2-ацилвинилхинолины **15** были выделены с высокими выходами. Стоит отметить, что ацилвинильный заместитель в продуктах **15** имеет *транс*-конфигурацию во всех случаях. По-видимому, изначальные продукты реакции имеют *цис*-конфигурацию, обращающуюся в условиях реакции в *транс*-изомер. Кроме того, нельзя пренебречь и аутокатализом хинолинов **15**, способных изомеризоваться путем обратимой реакции Михаэля [78].

Структура всех соединений подтверждена методами ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Кроме того, для однозначного подтверждения структуры соединений **14a** и **15r** были выращены кристаллы и осуществлен рентгеноструктурный анализ, который в случае хинолина **15r** подтвердил *транс*-конфигурацию кетовинильного фрагмента (Рис. 1, рис. 2).

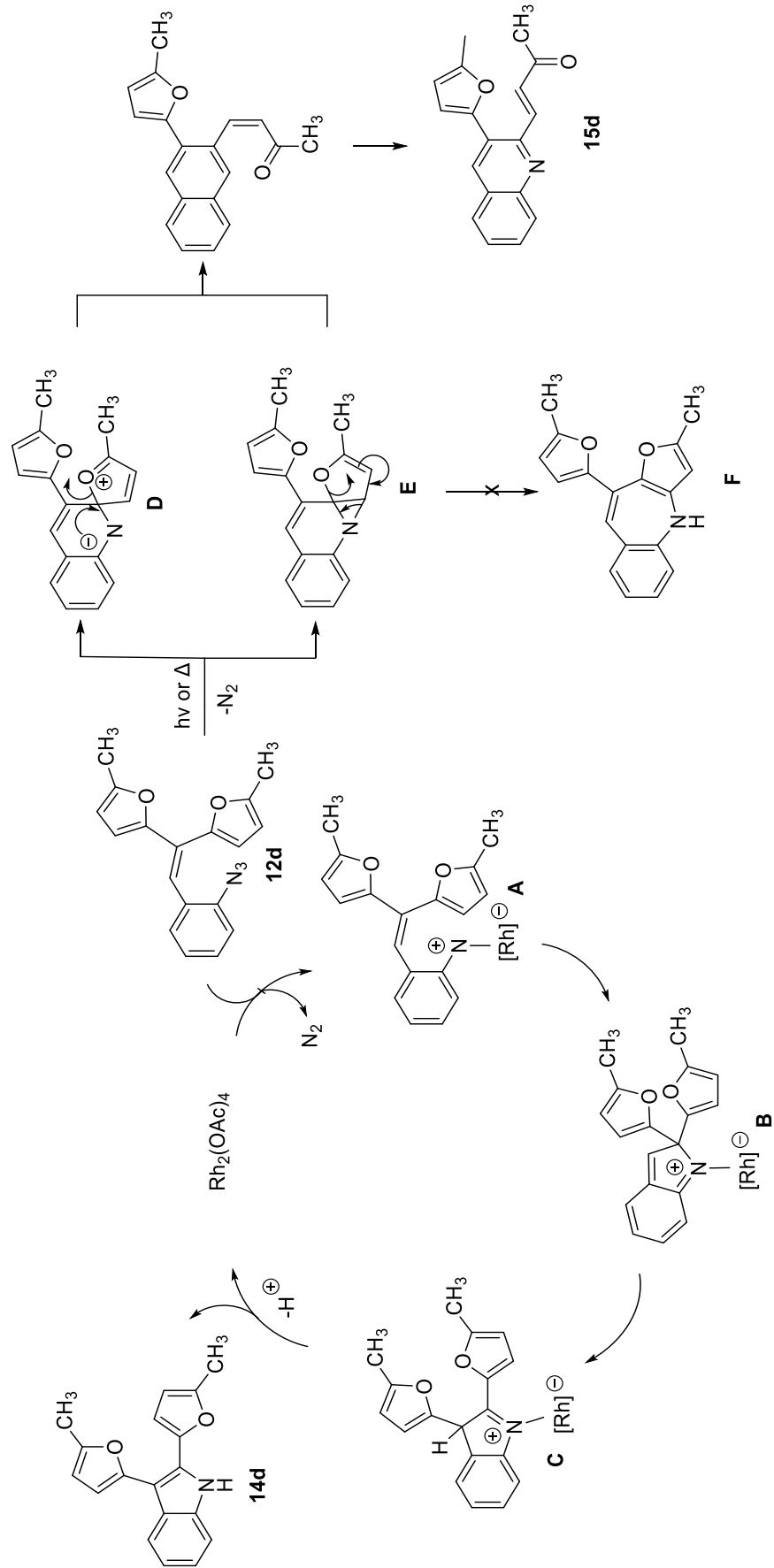


**Рисунок 1** – Структура 2-метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индола (**14a**) по данным РСА.



**Рисунок 2** – Структура (*E*)-4-(5,8-диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)-хинолин-2-ил)бут-3-ен-2-она (**15r**) по данным РСА.

По аналогии с установленными в литературе механизмами для катализируемых Rh(II) реакций индолизации [70-76, 107], нами выдвинуто предположение о пути реакций, представленном на **схеме 57**, как наиболее вероятном. Координирование  $\beta,\beta$ -дифурилстирола **12d** с катализатором приводит к экструзии молекулы азота и образованию нитреноидного интермедиата **A**. Нитреноидная частица атакует двойную связь C=C с образованием катиона **B**, в котором происходит селективный 1,2-фурильный



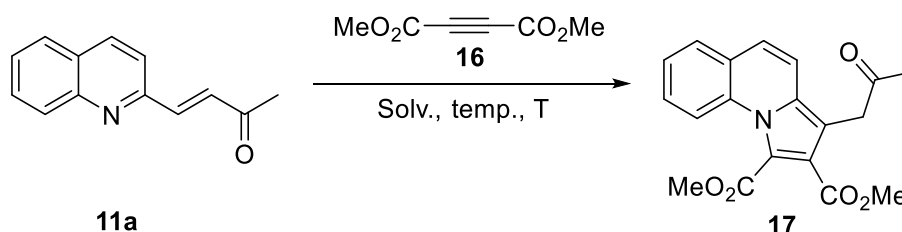
сдвиг, следствием чего является возникновение 2,3-дифурилиндола **14d**. При фотолитическом и термическом разложении азидной группы в  $\beta,\beta$ -дифурилстироле **12d**, наоборот, генерируется нитрен, атакующий атом углерода C(2) фуранового цикла с возникновением спироаннелированного цвиттер-ионного интермедиата **D**. Из интермедиата **D**, претерпевающего раскрытие фурана, образуется (*Z*)-(хинолин-2-ил)бут-3-ен-2-он, который в условиях реакции изомеризуется в более стабильный *E*-изомер **15d**. Важно отметить тот факт, что наличие в исходном арилазиде *орто*-заместителя способствует разложению азидной группы при несколько более низких температурах [108-110]. В описанном выше случае электроноизбыточное ядро фурана является главным фактором, благоприятствующим гладкому разложению азидной группы с образованием целевых производных хинолина. Кроме того, мы предполагаем, что альтернативный механизм, включающий внедрение нитрена по фрагменту фурана C(2)-C(3) с образованием азиридина **E** менее предпочтителен, что подтверждается полным отсутствием в реакционной среде бензо-[*b*]-фуоро-[2,3-*f*]-азепина **F** – продукта, который бы образовывался из промежуточных азиридиновых интермедиатов **E**.

#### 2.4. Модификация полученных соединений; 2-ациливинилхинолины в реакциях [3+2]-циклоприсоединения

В дополнение к основным результатам наших исследований мы предприняли несколько попыток функционализации полученных соединений. Поскольку 2-ацилвинилхинолины можно рассматривать как сопряженные азадиены, способные вступать в реакции циклоприсоединения [111], мы решили проверить возможность получения трициклических конденсированных систем путем взаимодействия 2-ацилвинилхинолинов с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты. Последние, как известно, являются хорошими диполярофилами, склонными к реакциям циклоприсоединения с широким кругом соединений [112]. Первые попытки осуществления реакции циклоприсоединения включали нагревание 2 ммоль хинолина **11a** с диметил- ацетилендикарбоксилатом **16**;

наиболее вероятным продуктом такого взаимодействия являлось бы производное пирроло[1,2-*a*]-хинолина **17** (схема 58). Варьировались такие параметры, как температура и время реакции, растворитель и соотношение реагентов (таблица 3).

Схема 58

Таблица 3 – Попытки оптимизации [3+2]-циклоприсоединения для **11a**

№	Растворитель	<b>16</b> , экв.	T, °C	t, ч	Выход <b>17</b> ,%
1	ТГФ	2	65	4	н/о
2	ТГФ	2	65	12	н/о
3	Дихлорэтан	2	85	12	н/о
4	Толуол	2	110	24	н/у
5	Толуол	4	110	48	н/у
6	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4	150	48	н/у

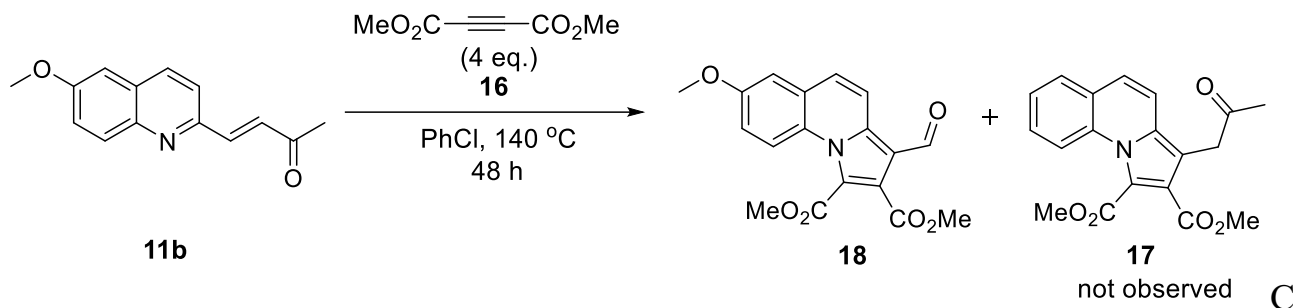
Проведение реакции в таких растворителях, как тетрагидрофуран и 1,2-дихлорэтан (№ 1,2, 3), вовсе не приводило к каким-либо результатам, и исходное вещество **11a** было выделено в неизменном виде во всех трех случаях. Контроль ТСХ показывал, что кипячение в толуоле (№ 4) на протяжении 24 часов привело к образованию сложной смеси продуктов; при хроматографии на силикагеле элюентом петролейный эфир/этилацетат (3:1) удалось выделить лишь два вещества, обладающих очень близкими показателями R<sub>f</sub> (R<sub>f</sub>= 0.7-0.75, PE/EA 1:1). Выход комбинированных фракций, содержащих смеси двух неизвестных соединений, составил около 37%. Наряду со смесевой фракцией были выделены остатки исходного соединения **11a**, составившие примерно 15 % от загрузки. Увеличение количества соединения **16** до 4 эквивалентов с более длительным проведением реакции в толуоле (№ 5) привело к полному израсходованию хинолина **11a**. Реакция вновь сопровождалась образованием сложной смеси продуктов, и при колоночной хроматографии реакционной массы удалось выделить лишь смесь предположительно двух продуктов с близкими

показателями  $R_f$ ; выход комбинированных смесевых фракции, как и в случае эксперимента №4, составил около 40%. При нагревании хинолина **11a** с 4 эквивалентами ацетилендикарбоксилата **16** в 1,2-дихлорбензоле полной конверсии исходного соединения удалось достичь лишь через 48 часов (№ 6), хотя при этом, наряду с образованием сложной смеси продуктов, наблюдалось и значительное осмоление реакционной массы. Аналогично экспериментам № 4, 5, с помощью хроматографии элюентом петролейный эфир/этилацетат (4:1) удалось выделить лишь фракции, содержащие смесь неизвестных продуктов. Смесевые фракции во всех случаях оказывались вязкими темно-красными маслами, длительное хранение которых при температуре 2 °С не приводило к кристаллизации. Попытки получения кристаллических продуктов путем растворения полученных масел в различных растворителях (этанол, тетрагидрофуран, бензол, толуол, смеси петролейного эфира и этилацетата различной полярности) также не увенчались успехом. Кроме того, элюирование смесевых фракций неполярными системами (петролейный эфир/этилацетат 50:1, 100:1; петролейный эфир) не способствовало выделению каких-либо индивидуальных веществ.

С целью получения индивидуальных соединений в описываемую реакцию циклоприсоединения было введено производное хинолина **11b**, содержащее метокси-группу в положении 6. Нагревание 2 ммоль соединения **11b** с 4 эквивалентами ацетилендикарбоксилата **16** в толуоле на протяжении 24 и 48 часов привело лишь к незначительной конверсии исходного вещества. Полной конверсии хинолина **11b** удалось достичь при проведении реакции в хлорбензоле при 140 °С на протяжении 24 часов. Контроль ТСХ свидетельствовал об образовании сложной смеси продуктов, из которой при колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 4:1) удалось выделить лишь смесевую фракцию (41 % относительно исходного вещества **11b**), предположительно состоящую из двух веществ. Хранение выделенной смеси продуктов при температуре 2 °С привело к кристаллизации одного из веществ. Путем перекристаллизации полученной смеси из системы петролейный эфир/этилацетат 9:1 удалось выделить индивидуальное кристаллическое соединение **18**, которое с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии было

идентифицировано как продукт 3+2-циклоприсоединения, претерпевший фрагментацию по углерод-углеродной связи до формильного производного пирроло[1,2-*a*]-хинолина (схема 59).

Схема 59

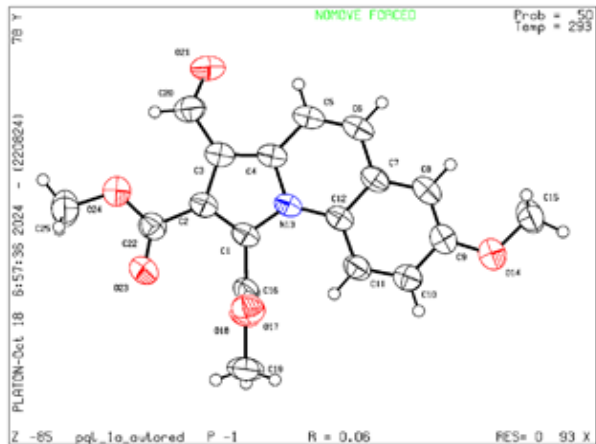
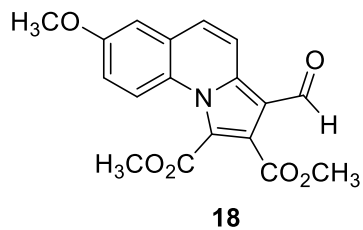


помощью колоночной хроматографии маточного раствора (петролейный эфир/этилацетат 9:1), полученного после кристаллизации производного **18**, было выделено темно-красное маслянистое вещество, претерпевающее побочные процессы при хранении как при комнатной, так и при пониженной температуре, что препятствовало установлению его структуры. Напротив, соединение **18** оказалось стабильным при длительном хранении при комнатной температуре, также плавящимся без разложения. Попытки оптимизировать обнаруженную реакцию включали варьирование растворителя, времени проведения реакции и температуры, а также соотношения реагентов (таблица 4).

Таблица 4 – Оптимизация условий [3+2]-циклоприсоединения для **11b**

№	Растворитель	<b>16</b> , экв.	T, °C	t, ч	Выход <b>17</b> , %	Выход <b>18</b> , %
1	-	4	115	24	н/у	21
2	-	6	115	24	н/у	22
3	-	6	130	24	н/у	17
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	4	140	24	н/у	21
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4	160	24	н/у	18
6	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	6	160	36	н/у	11
7	Дихлорэтан	6	85	36	н/у	20
8	Дихлорэтан	6	85	48	н/у	28
9	Дихлорэтан	6	85	72	н/у	31
10	Дихлорэтан	6	85	96	н/у	39
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	6	110	72	н/у	15
12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	6	110	72	н/у	9

В результате экспериментов, приведенных в таблице 4, удавалось достичь полной конверсии исходного вещества **11b**. Проведение реакции без растворителя приводило к образованию сложных смесей продуктов, из которых с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир/этилацетат 20:1) было выделено производное **18**, тогда как образование продукта **17** установлено не было. Увеличение количеств ацетилендикарбоксилата **16** до 6 эквивалентов (№ 2) не привело к ощутимому росту выхода продукта фрагментации **18**. Проведение реакции без растворителя при несколько более высокой температуре (№ 3) приводило к существенному осмолению реакционной массы, из которой вещество **18** было выделено лишь с выходом 17%. Нагревание хинолина **11b** в хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле с 4 и 6 эквивалентами эфира **16** (№ 4-6) также не привело к увеличению выхода продукта **18**. Несколько лучше реакция протекала в 1,2-дихлорэтаноле при 85°C, и более длительное проведение реакции способствовало увеличению выхода соединения **18** (№ 7-10), которое было выделено с выходом 39% после 96 часов нагревания. Попытки длительного проведения реакции в хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле при более низких температурах приводили к существенному осмолению, и продукт **18** мог быть выделен с выходами 15% и 9%, соответственно (№ 11, 12). Во всех случаях продукт фрагментации **18** оказывался единственным выделяемым веществом, тогда как продукт циклоприсоединения **17** не был обнаружен ни в одном из экспериментов. Структура 3-формил-7-метоксипирроло[1,2-*a*]-хинолина **18** была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 3).



**Рисунок 3** – Структура диметил-3-формил-7-метоксипирроло[1,2-*a*]-хинолин-1,2-дикарбоксилата (**18**) по данным РСА.

Обнаруженная реакция представляет интерес ввиду того, что продуктом оказывается производное, образовавшееся в результате фрагментации неизвестной природы; более того, возникающая при этом формильная группа является исключительно подходящей для дальнейшей функционализации, что может способствовать включению каркаса пирроло[1,2-*a*]-хинолина в более сложные структуры. Актуальность поиска новых подходов к синтезу системы пирроло[1,2-*a*]-хинолина освещена в опубликованной нами ранее обзорной статье [118].

### ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance III HD (400 МГц для  $^1\text{H}$ , 100 МГц для  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), растворители  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-}d_6$ , химические сдвиги приведены в м.д. по шкале  $\delta$  относительно ТМС и остаточных сигналов растворителя. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) получены на приборе Bruker UHR-TOF Maxis, метод ионизации – электроспрей (ESI). PCA проводили на рентгеновском дифрактометре Agilent SuperNova with Atlas S2. Температуры плавления измерены на приборе Stuart SMP30.

Контроль над протеканием реакций и чистотой выделенных соединений посредством тонкослойной хроматографии осуществлялся на пластинках AlugramXtraSILG UV 254, визуализация – УФ 254 нм, растворы сульфата церия (IV), 2,4-динитрофенилгидразина, перманганата калия. Для колоночной хроматографии использовался силикагель Macherey Nagel Silicagel 60 (0.063-0.20 мм).

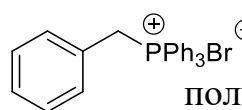
Реакции, протекающие при облучении видимым светом, проводились с помощью фотореактора HepatoChem Lucient 360 Advanced Photoreactor в кварцевых виалах, длина волны – 455 нм.

Исходные фурфуриловые спирты **4c-e**, **g**, **h**, (1-бензил-1*H*-пиразол-4-ил)-метанол **4j** и 1-(тиен-2-ил)-этан-1-ол **4k** были синтезированы в соответствии с описанными методиками [113-117]. Методы синтеза исходных *орто*-азидобензальдегидов **8a**, **d**, **e**, **g**, **i**, **k** можно найти в приложениях статей [78, 79]. Спектральные характеристики этих соединений полностью соответствуют приведенным в литературе. Коммерчески доступные реагенты и растворители были использованы в том виде, в каком они были получены.

Ввиду присущей органическим азидам световой и термической чувствительности, соответствующие соединения были защищены от светового воздействия и хранились при температуре 4 °С.

**Общий метод одностадийного получения фосфониевых солей 3a-k (методика 1).** К раствору бензилового спирта **2** (10 ммоль) в 1,4-диоксане (20 мл)

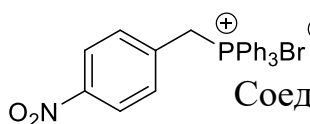
по каплям прибавили триметилбромсилан (1.58 мл, 12 ммоль) и нагревали реакционную массу при 80 °С на протяжении 10-24 часов. После полной конверсии исходного спирта **2** (контроль GC-MS) к раствору добавляли трифенилфосфин (10 ммоль) с последующим нагреванием при 80 °С на протяжении 4-8 часов. Реакционную массу охлаждали до 5-10 °С, образующийся осадок отфильтровывали, промывали 1,4-диоксаном и сушили на воздухе. Продукты кристаллизовали из этанола.



**Бромид бензилтрифенилфосфония (3a).** Соединение было

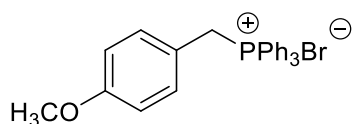
получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл.

298-300 °С. Выход 3.64 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.97–7.85 (м, 3H), 7.81–7.63 (м, 12H), 7.35–7.25 (м, 1H), 7.26–7.18 (м, 2H), 6.99 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.25 (д, *J* = 15.7 Гц, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.1 (д, *J* = 2.8 Гц, 3C), 134.0 (д, *J* = 9.9 Гц, 6C), 130.8 (д, *J* = 5.6 Гц, 2C), 130.1 (д, *J* = 12.4 Гц, 6C), 128.8 (д, *J* = 3.1 Гц, 2C), 128.3 (д, *J* = 3.6 Гц), 128.0 (д, *J* = 8.7 Гц), 117.8 (д, *J* = 85.5 Гц, 3C), 28.1 (д, *J* = 47.3 Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>P<sup>+</sup> 353.1454; найдено 353.1457.



**Бромид (4-нитробензил)трифенилфосфония (3b).**

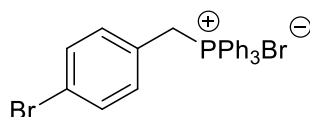
Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка бледно-желтого цвета, т. пл. 273-275 °С. Выход 3.68 г (77%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.10 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.97–7.88 (м, 3H), 7.83–7.69 (м, 12H), 7.29 (дд, *J* = 8.2, 2.1 Гц, 2H), 5.52 (д, *J* = 16.5 Гц, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 147.3 (д, *J* = 4.3 Гц), 136.2 (д, *J* = 8.6 Гц), 135.3 (д, *J* = 2.7 Гц, 3C), 134.1 (д, *J* = 10.1 Гц, 6C), 132.1 (д, *J* = 5.4 Гц, 2C), 130.2 (д, *J* = 12.6 Гц, 6C), 123.8 (д, *J* = 3.0 Гц, 2C), 117.3 (д, *J* = 86.0 Гц, 3C), 28.0 (д, *J* = 47.0 Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>PNO<sub>2</sub><sup>+</sup> 398.1304; найдено 398.1317.



**Бромид (4-метоксибензил)трифенилфосфония (3c).**

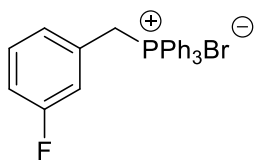
Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 248-250 °С. Выход 3.28 г (71%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц,

DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.96–7.85 (м, 3H), 7.79–7.63 (м, 12H), 6.91 (дд,  $J = 8.5, 2.1$  Гц, 2H), 6.79 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 5.18 (д,  $J = 15.1$  Гц, 2H), 3.68 (с, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  159.1 (д,  $J = 3.7$  Гц), 135.0 (д,  $J = 2.6$  Гц, 3C), 134.0 (д,  $J = 9.8$  Гц, 6C), 132.0 (д,  $J = 5.3$  Гц, 2C), 130.1 (д,  $J = 12.3$  Гц, 6C), 119.1 (д,  $J = 8.6$  Гц), 117.9 (д,  $J = 85.1$  Гц, 3C), 114.2 (д,  $J = 2.8$  Гц, 2C), 55.1, 27.4 (д,  $J = 46.6$  Гц). HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{OP}^+$  383.1559; найдено 383.1567.



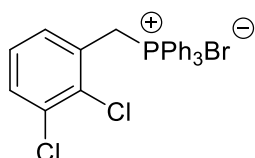
**Бромид (4-бромбензил)трифенилфосфония (3d).**

Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 233-235 °С. Выход 4.38 г (86%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.91–7.85 (м, 3H), 7.81–7.63 (м, 12H), 7.44 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.96 (дд,  $J = 8.0, 2.2$  Гц, 2H), 5.32 (д,  $J = 15.8$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  135.1 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3C), 134.0 (д,  $J = 9.9$  Гц, 6C), 132.9 (д,  $J = 5.5$  Гц, 2C), 131.7 (д,  $J = 3.0$  Гц, 2C), 130.1 (д,  $J = 12.5$  Гц, 6C), 127.5 (д,  $J = 8.6$  Гц), 121.8 (д,  $J = 4.8$  Гц), 117.6 (д,  $J = 85.6$  Гц, 3C), 27.5 (д,  $J = 46.9$  Гц). HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{PBr}^+$  431.0559; найдено 431.0564.



**Бромид (3-фторбензил) трифенилфосфония (3e).**

Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 312-314 °С. Выход 3.96г (88%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.95–7.89 (м, 3H), 7.82–7.68 (м, 12H), 7.30 (дд,  $J = 14.5, 7.6$  Гц, 1H), 7.22–7.05 (м, 1H), 6.88 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1H), 6.79 (д,  $J = 9.9$  Гц, 1H), 5.34 (д,  $J = 15.9$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  161.7 (дд,  $J = 244.8, 3.7$  Гц), 135.2 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3C), 134.0 (д,  $J = 10.0$  Гц, 6C), 130.8 (дд,  $J = 5.1, 3.2$  Гц), 130.7 (д,  $J = 8.4$  Гц), 130.1 (д,  $J = 12.5$  Hz, 6C), 127.0 (дд,  $J = 5.5, 2.7$  Гц), 117.7 (дд,  $J = 22.4, 5.6$  Гц, 3C), 117.6 (д,  $J = 85.7$  Гц), 115.2 (дд,  $J = 20.6, 3.7$  Гц), 27.7 (д,  $J = 46.4$  Гц). HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{PF}^+$  371.1359; найдено 371.1365.

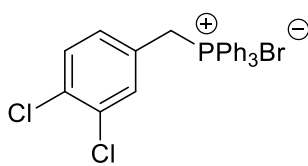


**Бромид (2,3-дихлорбензил)трифенилфосфония (3f).**

Соединение было получено по методике **1** в виде твердого

порошка белого цвета, т. пл. 268-270°C. Выход 4.31 г (86%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  7.97–7.89 (м, 3H), 7.84–7.61 (м, 13H), 7.34–7.25 (м, 1H), 7.20 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1H), 5.33 (д,  $J = 15.0$  Гц, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

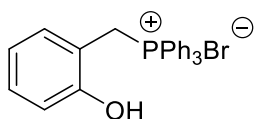
ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  135.4 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3C), 134.0 (д,  $J = 10.1$  Гц, 6C), 133.2 (д,  $J = 6.2$  Гц), 132.7 (д,  $J = 3.5$  Гц), 131.0 (д,  $J = 4.2$  Гц, 2C), 130.2 (д,  $J = 12.6$  Гц, 6C), 128.8 (д,  $J = 8.5$  Гц), 128.5 (д,  $J = 3.4$  Гц), 116.9 (д,  $J = 85.7$  Гц, 3C), 27.5 (д,  $J = 48.6$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{P}\text{Cl}_2^+$  421.0674; найдено 421.0681.



**Бромид (3,4-дихлорбензил)трифенилфосфония (3g).**

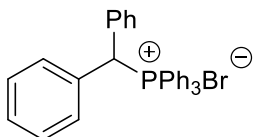
Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 311-313°C. Выход 4.21 г (84%).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  7.96–7.88 (м, 3H), 7.81–7.71 (м, 12H), 7.54 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 7.13 (у.с., 1H), 7.07 (д,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 5.39 (д,  $J = 15.8$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 135.2 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3C), 134.1 (д,  $J = 10.0$  Гц, 6C), 132.7 (д,  $J = 5.4$  Гц), 131.2 (д,  $J = 4.5$  Гц), 131.1 (д,  $J = 3.7$  Гц), 130.9, 130.8 (д,  $J = 3.1$  Гц) 130.2 (д,  $J = 12.5$  Гц, 6C), 129.2 (д,  $J = 8.5$  Гц), 117.3 (д,  $J = 85.8$  Гц, 3C), 27.1 (д,  $J = 47.2$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{P}\text{Cl}_2^+$  421.0674; найдено 421.0681.

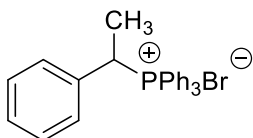


**Бромид (2-гидроксибензил)трифенилфосфония (3h).**

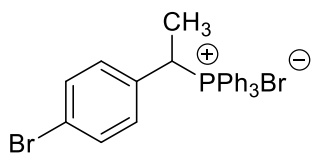
Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 246-248°C. Выход 2.73 г (61%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  9.79 (с, 1H), 7.92–7.83 (м, 3H), 7.77–7.62 (м, 12H), 7.17–7.04 (м, 1H), 6.84 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 6.76 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 6.66–6.55 (м, 1H), 4.94 (д,  $J = 14.8$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  156.1 (д,  $J = 5.5$  Гц), 134.9 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3C), 133.9 (д,  $J = 9.8$  Гц, 6C), 131.6 (д,  $J = 5.2$  Гц), 129.9 (д,  $J = 12.3$  Гц, 6C), 129.8 (д,  $J = 3.5$  Гц), 119.0 (д,  $J = 3.1$  Гц), 118.4 (д,  $J = 85.1$  Гц, 3C), 115.5 (д,  $J = 2.8$  Гц), 113.7 (д,  $J = 8.7$  Гц), 23.2 (д,  $J = 48.5$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{PO}^+$  369.1403; найдено 369.1409.



**Бромид (дифенилметил)триенилфосфония (3i).** Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 236-238 °С. Выход 4.22г (83%). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.95–7.83 (м, 3H), 7.79–7.61 (м, 12H), 7.39–7.26 (м, 11H); <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.2 (д, *J* = 2.7 Гц, 3C), 134.6 (д, *J* = 9.3 Гц, 6C), 133.4 (д, *J* = 3.8 Гц, 2C), 130.3 (д, *J* = 6.8 Гц, 4C), 130.1 (д, *J* = 12.2 Гц, 6C), 129.2 (4C), 128.9 (д, *J* = 1.7 Гц, 2C), 117.8 (д, *J* = 82.4 Гц, 3C), 45.0 (д, *J* = 43.3 Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>P<sup>+</sup> 429.1767; найдено 429.1776.



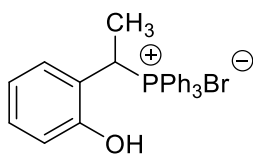
**Бромид (1-фенилэтил)трифенилфосфония (3j).** Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 230-232 °С. Выход 2.01г (45%). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.96–7.84 (м, 3H), 7.82–7.65 (м, 12H), 7.37–7.30 (м, 1H), 7.30–7.22 (м, 2H), 7.00 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 5.88 (д. кв., *J* = 14.3, 7.0 Гц, 1H), 1.71 (дд, *J* = 18.8, 7.0 Гц, 3H); <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.0 (д, *J* = 2.7 Гц, 3C), 134.3 (д, *J* = 9.3 Гц, 6C), 133.7 (д, *J* = 5.2 Гц), 130.2 (д, *J* = 12.1 Гц, 6C), 129.7 (д, *J* = 5.8 Гц, 2C), 128.9 (д, *J* = 3.3 Гц), 128.8 (д, *J* = 2.2 Гц, 2C), 117.2(д, *J* = 82.6 Гц, 3C), 33.9 (д, *J* = 43.6 Гц), 16.7. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>P<sup>+</sup> 367.1610; найдено 367.1616.



**Бромид [1-(4-бромфенил)этил]трифенилфосфония (3k).** Соединение было получено по методике **1** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 218-220 °С. Выход 2.58 г (49%). <sup>1</sup>Н ЯМР(400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.95-7.88 (м, 3H), 7.80-7.72 (м, 12H), 7.49 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.94 (дд, *J* = 8.2, 1.9 Гц, 2H), 5.88 (д. кв., *J* = 14.7, 7.2Гц, 1H), 1.69 (дд, *J* = 18.7, 7.2Гц, 3H); <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.2 (д, *J* = 2.8 Гц, 3C), 134.3 (д, *J* = 9.3 Гц, 6C), 133.1 (д, *J* = 5.2 Гц), 131.8 (д, *J* = 2.8 Гц, 4C), 130.3 (д, *J* = 12.2 Гц, 6C), 122.3 (д, *J* = 4.0 Гц), 116.9 (д, *J* = 82.8 Гц, 3C), 33.2 (д, *J* = 44.1 Гц),

16.5. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>PBr<sup>+</sup> 445.0715; найдено 445.0719.

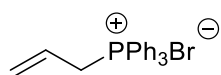
**Общий метод получения фосфониевых солей 3, 5 (методика 2).** К раствору спирта **2** или **4** (10 ммоль) в 1,4-диоксане (20 мл) прибавляли триметилбромсилан (1.58 мл, 12 ммоль) и трифенилфосфин (2.62 г, 10 ммоль), полученный раствор перемешивали при 80 °С на протяжении 8-24 часов до полной конверсии исходного спирта (контроль GC/MS). Реакционную массу охлаждали до 5-10 °С, образующийся осадок отфильтровывали, промывали 1,4-диоксаном и сушили на воздухе. Продукты кристаллизовали из этанола. По методике **2** были получены соединения **3c** (3.80 г, 82%), **3h** (3.54 г, 79%), **3j** (3.56 г, 80%), **3k** (4.10 г, 78%), спектральные характеристики которых приведены выше.



**Бромид [1-(2-гидроксифенил)этил]трифенилфосфония (3i).**

Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 158-160°С. Выход 3.80 г (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 10.13 (с, 1H), 7.93–7.88 (м, 3H), 7.75–7.69 (м, 6H), 7.68–7.60 (м, 6H), 7.21–7.11 (м, 1H), 6.86 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 6.61–6.59 (м, 1H), 6.51 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 5.47 (д. кв., *J* = 14.5, 7.3 Гц, 1H), 1.73 (дд, *J* = 18.6, 7.3 Гц, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 155.3 (д, *J* = 6.1 Гц), 135.0 (д, *J* = 2.8 Гц, 3C), 134.2 (д, *J* = 9.3 Гц, 6C), 130.1 (д, *J* = 12.1 Гц, 6C), 129.2 (д, *J* = 4.8 Гц), 119.6 (д, *J* = 5.0 Гц), 119.4 (д, *J* = 2.4 Гц), 117.6 (д, *J* = 82.4 Гц, 3C), 115.8 (д, *J* = 2.0 Гц), 66.4, 28.1 (д, *J* = 45.6 Гц), 16.7.

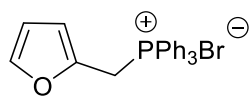
HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>PO<sup>+</sup> 383.1559; найдено 383.1565.



**Бромид трифенил(проп-2-ен-1-ил)фосфония (3m).** Соединение

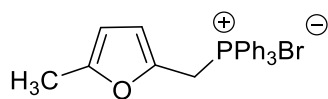
было получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 225-227°С. Выход 2.95 г (77%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.95–7.88 (м, 3H), 7.86–7.75 (м, 12H), 5.84–5.63 (м, 1H), 5.46–5.29 (м, 2H), 4.65 (дд, *J* = 16.7, 7.2 Гц, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.0 (д, *J* = 2.9 Гц, 3C),

133.8 (д,  $J = 10.0$  Гц, 6С), 130.2 (д,  $J = 12.5$  Гц, 6С), 125.0 (д,  $J = 13.4$  Гц), 124.5 (д,  $J = 9.7$  Гц), 118.2 (д,  $J = 85.8$  Гц, 3С), 26.5 (д,  $J = 49.5$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ : [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>P<sup>+</sup> 303.1297; найдено 303.1298.



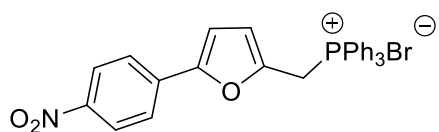
**Бромид (фуран-2-илметил)трифенилфосфония (5a).**

Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка бежевого цвета, т. пл. 274-276 °С. Выход 3.55 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.93–7.89 (м, 3H), 7.82–7.65 (м, 12H), 7.59 (у. с., 1H), 6.41 (у. с., 1H), 6.16 (т,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 5.47 (д,  $J = 14.8$  Гц, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 144.1 (д,  $J = 4.3$  Гц), 141.8 (д,  $J = 11.0$  Гц), 135.2 (д,  $J = 3.5$  Гц, 3С), 133.8 (д,  $J = 10.5$  Гц, 6С), 130.1 (д,  $J = 12.8$  Гц, 6С), 117.9 (д,  $J = 86.1$  Гц, 3С), 112.1 (д,  $J = 8.4$  Гц), 111.4 (д,  $J = 3.8$  Гц), 22.8 (д,  $J = 50.9$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ : [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>OP<sup>+</sup> 343.1246; найдено 343.1248.



**Бромид [(5-фуран-2-ил)метил]трифенилфосфония (5b).**

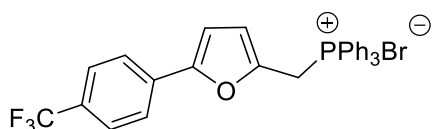
Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка бежевого цвета, т. пл. 215-217 °С. Выход 3.80 г (87%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.97–7.93 (м, 3H), 7.82–7.64 (м, 12H), 6.05 (т,  $J = 3.4$  Гц, 1H), 6.00 (у. с., 1H), 5.38 (д,  $J = 14.5$  Гц, 2H), 2.04 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 152.6 (д,  $J = 4.0$  Гц), 139.6 (д,  $J = 11.3$  Гц), 135.1 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3С), 133.8 (д,  $J = 10.1$  Гц, 6С), 130.1 (д,  $J = 12.5$  Гц, 6С), 118.0 (д,  $J = 85.8$  Гц, 3С), 112.9 (д,  $J = 8.3$  Гц), 107.3 (д,  $J = 3.2$  Гц), 23.0 (д,  $J = 50.4$  Гц), 13.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ : [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>OP<sup>+</sup> 357.1403; найдено 357.1396.



**Бромид {5-(4-нитрофенил)фуран-2-ил}метил}трифенилфосфония(5с).**

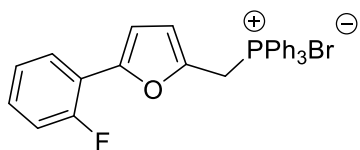
Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка желтого цвета, т. пл. 286-288 °С. Выход 4.56 г (85%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.20 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 8.01–7.88 (м, 3H), 7.84–7.72 (м, 12H), 7.47 (д,  $J$

= 8.8 Гц, 2H), 7.27 (д,  $J = 2.9$  Гц, 1H), 6.53 (т,  $J = 3.4$  Гц, 1H), 5.64 (д,  $J = 15.1$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  151.7 (д,  $J = 3.9$  Гц), 146.1, 144.4 (д,  $J = 12.1$  Гц), 135.3 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3C), 135.0 (д,  $J = 2.0$  Гц), 133.9 (д,  $J = 10.2$  Гц, 6C), 130.2 (д,  $J = 12.6$  Гц, 6C), 124.4 (2C), 124.7 (2C), 117.9 (д,  $J = 86.0$  Гц, 3C), 115.2 (д,  $J = 8.3$  Гц), 111.4 (д,  $J = 3.1$  Гц), 23.5 (д,  $J = 50.5$  Гц). HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{P}^+$  464.1410; найдено 464.1428.



**Бромид** **{[5-[4-(трифторметил)фенил]фуран-2-ил]метил}трифенилфосфония** (**5d**). Соединение

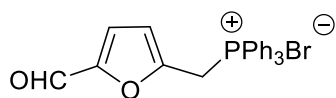
было получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 258-260 °С. Выход 4.70 г (83%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.98–7.91 (м, 3H), 7.83–7.73 (м, 12H), 7.70 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.43 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.14 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.49 (т,  $J = 3.4$  Гц, 1H), 5.61 (д,  $J = 15.0$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  152.1 (д,  $J = 3.6$  Гц), 143.2 (д,  $J = 12.0$  Гц), 135.2 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3C), 133.9 (д,  $J = 10.2$  Гц, 6C), 132.9, 130.2 (д,  $J = 12.6$  Гц, 6C), 127.6 (кв,  $J = 31.8$  Гц), 125.8 (кв,  $J = 3.6$  Гц, 2C), 124.1 (кв,  $J = 271.8$  Гц, 2C), 123.6, 118.0 (д,  $J = 86.0$  Гц, 3C), 114.7 (д,  $J = 8.3$  Гц), 109.6 (д,  $J = 3.0$  Гц), 23.4 (д,  $J = 50.4$  Гц). HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{OP}^+$  487.1433; найдено 487.1451.



**Бромид** **{[5-(2-фторфенил)фуран-2-ил]метил}трифенилфосфония** (**5e**). Соединение было

получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 258-260 °С. Выход 4.23 г (82%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.99–7.87 (м, 3H), 7.85–7.71 (м, 12H), 7.38–7.21 (м, 2H), 7.19–7.09 (м, 1H), 7.96–7.86 (м, 1H), 6.78 (у. с., 1H), 6.47 (т,  $J = 3.4$  Гц, 1H), 5.60 (д,  $J = 15.0$  Гц, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  157.6 (д,  $J = 249.8$  Гц), 147.8 (т,  $J = 3.2$  Гц), 142.3 (д,  $J = 11.3$  Гц), 135.2 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3C), 133.9 (д,  $J = 10.2$  Гц, 6C), 130.1 (д,  $J = 12.6$  Гц, 6C), 129.5 (д,  $J = 8.3$  Гц), 125.2 (д,  $J = 2.3$  Гц), 124.7 (д,  $J = 3.0$  Гц), 117.9 (д,  $J = 86.0$  Гц, 3C), 117.2 (дд,  $J = 12.0, 1.9$  Гц), 116.2 (д,  $J = 21.0$  Гц), 114.6 (д,  $J =$

8.5 Гц), 111.3 (дд,  $J = 10.9, 2.9$  Гц), 23.2 (д,  $J = 50.2$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для  $C_{29}H_{23}FO_2P^+$  437.1465; найдено 437.1476.

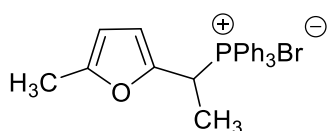


**Бромид**

**[(5-формилфуран-2-**

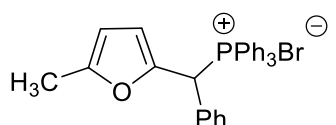
**ил)метил]трифенилфосфония (5f).** Соединение было

получено по методике **2** в виде твердого порошка желтого цвета, т. пл. 261-263 °С. Выход 4.74 г (83%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.43 (с, 1H), 7.99–7.87 (м, 3H), 7.82–7.70 (м, 12H), 7.45 (д,  $J = 3.1$  Гц, 1H), 6.48 (т,  $J = 3.1$  Гц, 1H), 5.69 (д,  $J = 15.7$  Гц, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 177.8, 152.7 (д,  $J = 1.5$  Гц), 148.8 (д,  $J = 10.9$  Гц), 135.3 (д,  $J = 1.2$  Гц, 3C), 133.8 (д,  $J = 10.4$  Гц, 6C), 130.2 (д,  $J = 12.7$  Гц, 6C), 124.1 (д,  $J = 2.7$  Гц), 117.5 (д,  $J = 88.2$  Гц, 3C), 114.9 (д,  $J = 7.8$  Гц), 23.3 (д,  $J = 50.8$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для  $C_{24}H_{20}O_2P^+$  371.1195; найдено 371.1202.



**Бромид [1-(5-метилфуран-2-ил)этил]трифенилфосфония (5g).** Соединение было получено по методике **2** в виде

твердого порошка бежевого цвета, т. пл. 172-173 °С. Выход 3.78 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.93–7.87 (м, 3H), 7.83–7.72 (м, 12H), 6.15 (т,  $J = 3.6$  Гц, 1H), 6.01 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 5.97 (д. кв.,  $J = 14.2, 7.2$  Гц, 1H), 2.02 (д,  $J = 2.0$  Гц, 3H), 1.61 (дд,  $J = 18.2, 7.2$  Гц, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 152.7 (д,  $J = 3.8$  Гц), 144.3 (д,  $J = 8.8$  Гц), 135.0 (д,  $J = 2.9$  Гц, 3C), 134.1 (д,  $J = 9.5$  Гц, 6C), 130.1 (д,  $J = 12.2$  Гц, 6C), 117.4 (д,  $J = 82.9$  Гц, 3C), 112.4 (д,  $J = 7.9$  Гц), 107.2 (д,  $J = 2.9$  Гц), 28.9 (д,  $J = 46.7$  Гц), 14.1–13.0 (д,  $J = 1.2$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для  $C_{25}H_{24}OP^+$  371.1559; найдено 371.1545.



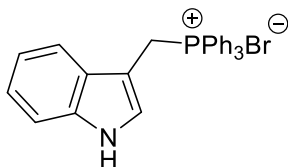
**Бромид**

**[1-(5-метилфуран-2-**

**ил)(фенил)метил]трифенилфосфония (5h).** Соединение

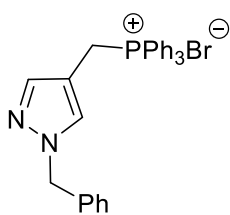
было получено по методике **2** в виде твердого порошка бежевого цвета, т. пл. 210-212 °С. Выход 4.25 г (83%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.96–7.86 (м, 3H), 7.79–7.66 (м, 6H), 7.60–7.47 (м, 6H), 7.44–7.37 (м, 1H), 7.36–7.30 (м, 2H), 7.28–7.15 (м, 3H), 6.26 (т,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.10 (у. с., 1H), 2.10 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100

МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  153.3 (д,  $J = 3.3$  Гц), 143.2 (д,  $J = 7.9$  Гц), 135.3 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3С), 134.5 (д,  $J = 9.4$  Гц, 6С), 130.6 (д,  $J = 6.0$  Гц, 2С), 130.5, 130.0 (д,  $J = 12.3$  Гц, 6С), 129.4 (д,  $J = 2.8$  Гц), 129.1 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2С), 117.1 (д,  $J = 82.6$  Гц, 3С), 113.5 (д,  $J = 7.8$  Гц), 107.5, 41.3 (д,  $J = 44.3$  Гц), 13.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>OP<sup>+</sup> 433.1716; найдено 433.1730.



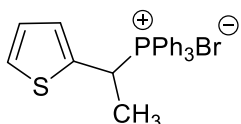
**Бромид (1H-индол-3-илметил)трифенилфосфония (5i).**

Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка бежевого цвета, т. пл. 263-265 °С. Выход 3.72 г (79%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  11.24 (с, 1H), 7.85 (т,  $J = 7.0$  Гц, 3H), 7.78–7.63 (м, 12H), 7.33 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.16 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.02 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 6.84 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 6.77 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 5.28 (д,  $J = 13.7$  Гц, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  135.4, 134.8 (д,  $J = 2.8$  Гц, 3С), 134.0 (д,  $J = 9.7$  Гц, 6С), 131.5 (д,  $J = 9.8$  Гц), 130.0 (д,  $J = 12.2$  Гц, 6С), 128.8 (д,  $J = 11.6$  Гц), 121.6, 118.9, 118.6 (д,  $J = 84.7$  Гц, 3С), 118.4, 111.6, 99.2 (д,  $J = 8.6$  Гц), 20.0 (д,  $J = 48.6$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>PN<sup>+</sup> 392.1563; найдено 392.1568.



**Бромид [(1-бензил-1H-пиразол-4-ил)метил]трифенилфосфония (5j).**

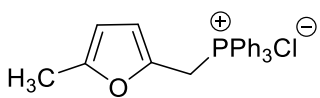
Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 236-237 °С. Выход 4.40 г (86%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.93–7.84 (м, 3H), 7.77–7.62 (м, 12H), 7.38 (д,  $J = 2.2$  Гц, 1H), 7.36–7.20 (м, 3H), 7.06 (д,  $J = 6.6$  Гц, 2H), 7.00 (с, 1H), 5.24 (с, 2H), 5.09 (д,  $J = 14.0$  Гц, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  139.8 (д,  $J = 4.2$  Гц), 137.1, 135.0 (д,  $J = 2.7$  Гц, 3С), 133.8 (д,  $J = 9.8$  Гц, 6С), 131.1 (д,  $J = 5.5$  Гц), 130.1 (д,  $J = 12.4$  Гц, 6С), 128.5, 127.7, 127.4 (2С), 118.1 (д,  $J = 85.4$  Гц, 3С), 106.3 (д,  $J = 7.6$  Гц), 54.7, 18.7 (д,  $J = 50.3$  Гц). HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M - Br]^+$  вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>PN<sub>2</sub><sup>+</sup> 433.1828; найдено 433.1835.



**Бромид (1-тиофен-2-илэтил)трифенилфосфония (5к).**

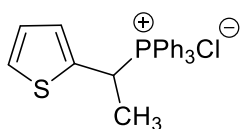
Соединение было получено по методике **2** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 165-167 °С. Выход 3.71 г (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.99–7.85 (м, 3H), 7.87–7.70 (м, 12H), 7.53 (у. д., *J* = 4.3 Гц, 1H), 7.01–6.94 (м, 1H), 6.85 (у. с., 1H), 6.45 (д. кв., *J* = 14.2, 7.0 Гц, 1H), 1.71 (дд, *J* = 18.1, 7.0 Гц, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 135.3 (д, *J* = 6.5 Гц), 135.4 (д, *J* = 2.8 Гц, 3C), 134.3 (д, *J* = 9.3 Гц, 6C), 130.2 (д, *J* = 12.2 Гц, 6C), 129.5 (д, *J* = 7.6 Гц), 127.8 (д, *J* = 3.9 Гц), 127.1 (д, *J* = 2.8 Гц), 117.0 (д, *J* = 82.8 Гц, 3C), 30.4 (д, *J* = 46.4 Гц), 18.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Br]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>PS<sup>+</sup> 373.1174; найдено 373.1178.

**Общий метод одностадийного получения фосфониевых солей ба, в (методика 3).** К раствору карбинола **4b, к** в 1,4 диоксане (20 мл) прибавили триметилхлорсилан (1.52 мл, 12 ммоль) и трифенилфосфин (2.62 г, 10 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 80 °С на протяжении 4-6 часов до полной конверсии исходного карбинола (контроль GC/MS). Реакционную массу охлаждали до 5-10 °С, образующийся осадок отфильтровывали, промывали 1,4-диоксаном и сушили на воздухе. Продукты кристаллизовали из этанола.



**Хлорид [(5-метилфуран-2-ил)метил]трифенилфосфония (6а).**

Соединение было получено по методике **3** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 242-245 °С. Выход 3.57 г (88%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.94–7.86 (м, 3H), 7.80–7.66 (м, 12H), 6.04 (т, *J* = 3.4 Гц, 1H), 6.00 (у. с., 1H), 5.40 (д, *J* = 14.4 Гц, 2H), 2.04 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 152.7 (д, *J* = 4.0 Гц), 139.8 (д, *J* = 11.4 Гц), 135.1 (д, *J* = 2.9 Гц, 3C), 133.9 (д, *J* = 10.1 Гц, 6C), 130.1 (д, *J* = 12.5 Гц, 6C), 118.1 (д, *J* = 85.7 Гц, 3C), 112.9 (д, *J* = 8.3 Гц), 107.3 (д, *J* = 3.2 Гц), 23.0 (д, *J* = 50.4 Гц), 13.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M – Cl]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>OP<sup>+</sup> 357.1403; найдено 357.1408.



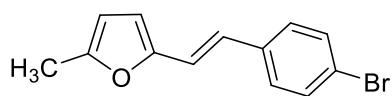
**Хлорид (1-тиофен-2-илэтил)трифенилфосфония (6b).**

Соединение было получено по методике **3** в виде твердого порошка белого цвета, т. пл. 162-164°C. Выход 3.22 г (79%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.94–7.87 (м, 3H), 7.85–7.70 (м, 12H), 7.53 (у. д.,  $J$  = 4.3 Гц, 1H), 7.02–6.95 (м, 1H), 6.82 (у. с., 1H), 6.44 (д. кв.,  $J$  = 14.2, 7.0 Гц, 1H), 1.71 (дд,  $J$  = 18.1, 7.0 Гц, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  135.9 (д,  $J$  = 6.4 Гц), 135.6 (д,  $J$  = 2.8 Гц, 3C), 134.8 (д,  $J$  = 9.3 Гц, 6C), 130.7 (д,  $J$  = 12.2 Гц, 6C), 130.0 (д,  $J$  = 7.4 Гц), 128.3 (д,  $J$  = 3.9 Гц), 127.6 (д,  $J$  = 3.0 Гц), 117.6 (д,  $J$  = 82.8 Гц, 3C), 30.8 (д,  $J$  = 46.7 Гц), 18.5. HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{PS}^+$  373.1174; найдено 373.1187.

**Общий метод альтернативного получения фосфониевых солей 3b-d, 5b (методика 4).** К раствору карбинола **2b-d** или **4b** (10 ммоль) в 1,4-диоксане (20 мл) прибавили гидробромид трифенилфосфина (3.77 г, 11 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 80 °С на протяжении 4-24 часов до полной конверсии исходного карбинола (контроль GC/MS). Реакционную массу охлаждали до 5-10 °С, образующийся осадок отфильтровывали, промывали 1,4-диоксаном и сушили на воздухе. Продукты кристаллизовали из этанола. По методике **4** были получены соединения **3b** (0.24 г, 5%), **3c** (3.98 г, 86%), **3d** (4.35 г, 85%) и **5b** (3.67 г, 84%), спектральные характеристики которых приведены выше.

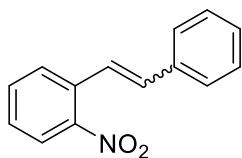
**Общий метод получения стиролов 7 (методика 5).** К раствору карбинола **2a** или **4b** (10 ммоль) в 1,4-диоксане прибавили триметилбромсилан (1.58 мл, 12 ммоль) и трифенилфосфин (2.62 г, 10 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 80 °С на протяжении 6-8 часов. Реакционную массу охлаждали до 5 °С, после чего прибавляли 4-бромбензальдегид или 2-нитробензальдегид (10 ммоль) и метилат натрия (0.43 мл, 13 ммоль, 3 М). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре на протяжении 12 часов, после чего выливали на воду и экстрагировали этилацетатом (3 × 25 мл). Объединенные органические фракции упаривали досуха при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной

хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 9:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.



**2-[(E)-2-(4-бромфенил)этилен]-5-метилфуран (7a).**

Соединение было получено по методике **5** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 91-92 °С (петролейный эфир). Выход 1.88г (72%). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.45 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.30 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 6.89 (д, *J* = 16.2 Гц, 1H), 6.81 (д, *J* = 16.2 Гц, 1H), 6.26 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 6.03 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 2.36 (с, 3H); <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 152.7, 151.5, 136.4, 131.8(2C), 127.7 (2C), 124.2, 120.9, 117.4, 110.7, 108.1, 13.9. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M + H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BrO<sup>+</sup> 263.0066; найдено 263.0063.

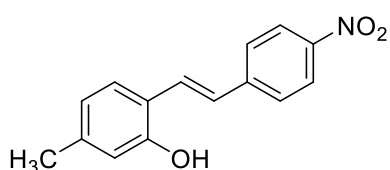


**1-Нитро-2-стирилбензол (7b).**

Соединение было получено по методике **5** в виде масла бледно-оранжевого цвета, (выделено в виде смеси *Z/E*-изомеров с выходом 73%, 1.64 г). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.13–8.06 (м, 1H), 7.97 (дд, *J* = 8.2, 1.2 Гц, 1H), 7.77 (дд, *J* = 7.8, 0.8 Гц, 1H), 7.61 (д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 7.61–7.52 (м, 3H), 7.44–7.36 (м, 5H), 7.35–7.26 (м, 2H), 7.19–7.15 (м, 3H), 7.10 (д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 7.07–7.05 (м, 2H), 6.90 (д, *J* = 12.1 Гц, 1H), 6.78 (д, *J* = 12.1 Гц, 1H); <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 148.3, 148.1, 136.6, 136.0, 134.0, 133.8, 133.2 (2C), 133.1, 132.4, 131.9, 129.2 (2C), 128.9 (2C), 128.7, 128.4 (2C), 128.3, 128.2, 128.0, 127.6, 127.2 (2C), 126.6, 124.9, 124.8, 123.6. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M + Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NNaO<sub>2</sub><sup>+</sup> 248.0682; найдено 248.0678.

**Метод получения of (E)-5-метил-2-(4-нитростирил)фенола (7с) (методика 6).** К раствору бензилового спирта **2b** (1.53 г, 10 ммоль) в 1,4-диоксане (20 мл) по каплям прибавили триметилбромсилан (1.58 мл, 12 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 80 °С на протяжении 8 часов. После полной конверсии исходного карбинола (контроль GC/MS), к раствору прибавили трифенилфосфин (2.62 г, 10 ммоль) и нагревали дополнительные 4 часа при 80 °С. Реакционную массу охладили до 5 °С, прибавили 4-метилсалициловый альдегид (1.36 г, 10

ммоль) и метилат натрия (0.43 мл, 13 ммоль, 3 М). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре на протяжении 12 часов, после чего выливали на воду и экстрагировали этилацетатом (3 × 25 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия, упаривали досуха при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 9:1) и кристаллизовали из смеси петролейного эфира и этилацетата.

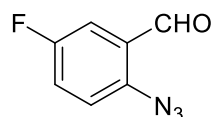


**(E)-5-Метил-2-(4-нитростирил)фенола (7c).**

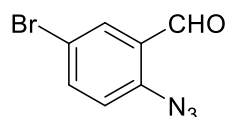
Соединение было получено по методике **6** в виде твердого вещества бледно-оранжевого цвета, т. пл. 163-165°C. Выход 1.84 г (72%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.20 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.62 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.54 (д, *J* = 16.4 Гц, 1H), 7.45 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.15 (д, *J* = 16.4 Гц, 1H), 6.79 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 6.63 (у. с., 1H), 5.17 (у. с., 1H), 2.32 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.6, 146.6, 144.8, 140.6, 128.1, 127.5, 126.8 (2C), 126.2, 124.3 (2C), 122.4, 121.0, 116.9, 21.4. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M + Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> 278.0788; найдено 278.0784.

**Общий метод получения производных орто-азидобензальдегида 8b, c, f, j (методика 7).** К суспензии карбонильного железа (18.5 г, 330 ммоль) в воде (70 мл) при 80 °С по каплям прибавили концентрированную соляную кислоту HCl (3 мл), полученную смесь перемешивали на протяжении 10 минут. Затем, теплый раствор коммерчески доступного орто-нитробензальдегида (100 ммоль) в этилацетате (200 мл) прибавляли по каплям, поддерживая умеренное кипение реакционной массы. После полного прибавления раствора орто-нитробензальдегида реакционную массу перемешивали при той же температуре на протяжении 6 часов до полной конверсии исходного вещества (контроль ТСХ). Реакционную массу охладили до комнатной температуры, затем обработали 2М раствором гидроксида натрия (5 мл) и перемешивали на протяжении 10 минут. Реакционную массу пропустили через бумажный фильтр, осадок промыли

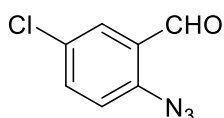
этилацетатом (100 мл), после чего отделили органический слой. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3 × 20 мл), объединенные органические фракции упарили досуха при пониженном давлении. К раствору соответствующего *орто*-аминобензальдегида (100 ммоль) в 2М соляной кислоте (145 мл) по каплям прибавили насыщенный раствор нитрита натрия (8.2 г, 120 ммоль) при 0-5°C. После 30 минут перемешивания при той же температуре, пропустили через бумажный фильтр и обработали мочевиной (3 г). Полученный раствор медленно прибавили к 150 мл охлажденного водного раствора азидата натрия (13 г, 200 ммоль) и ацетата натрия (24 г, 293 ммоль) и перемешивали на протяжении 1 часа. Образовавшийся осадок фильтровали, промыли водой и сушили на воздухе в темноте. Полученное вещество растворяли в смеси петролейный эфир/этилацетат 4:1, пропускали через тонкий слой силикагеля и оставляли кристаллизоваться.



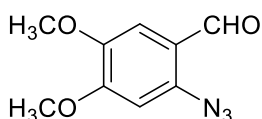
**2-Азидо-5-фторбензальдегид (8b).** Соединение было получено по методике **7** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 41-43°C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 13.5г (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.30 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 7.55 (дд, *J* = 8.1, 2.9 Гц, 1H), 7.35 – 7.31 (м, 1H), 7.27-7.24 (м, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 187.4 (д, *J* = 1.6 Гц), 159.9 (д, *J* = 247.7 Гц), 139.0 (д, *J* = 2.7 Гц), 128.4 (д, *J* = 6.2 Гц), 122.8 (д, *J* = 24.2 Гц), 120.9 (д, *J* = 7.5 Гц), 115.1 (д, *J* = 23.5 Гц). HRMS(ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>FN<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 166.0411; найдено 166.0407.



**2-Азидо-5-бромбензальдегид (8c).** Соединение было получено по методике **7** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 87-89°C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 16 г (71%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.28 (д, *J* = 0.7 Гц, 1H), 7.83 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.26 (д, *J* = 1.8 Гц, 1H), 7.21 (ддд, *J* = 8.4, 1.8, 0.7 Гц, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 187.4, 144.2, 141.8, 130.4, 125.7 (2C), 119.4. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 225.9611; найдено 225.9607.



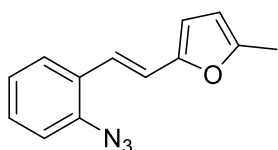
**2-Азидо-5-хлорбензальдегид (8f).** Соединение было получено по методике **7** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 95-97°C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 13.7г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.28 (с, 1H), 7.83 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H), 7.56 (дд, *J* = 8.6, 2.5 Гц, 1H), 7.22 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 187.2, 141.5, 135.3, 131.2, 128.8, 128.1, 120.7. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 182.0116; найдено 182.0113.



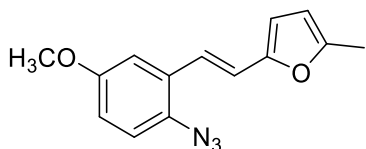
**2-Азидо-4,5-диметоксибензальдегид (8j).** Соединение было получено по методике **7** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 117-119 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 17.8г (86%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.20 (с, 1H), 7.34 (с, 1H), 6.65 (с, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.89 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 186.9, 155.6, 147.2, 137.8, 120.5, 109.5, 101.4, 56.5, 56.4. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 208.0717; найдено 208.0719.

**Общий метод получения производных (Z,E)-2-(2-азидостирил)-5-метилфурана и их превращения в E-изомеры смеси (методика 8).** К суспензии соответствующей фосфониевой соли **5** (8.4 ммоль) и 2-азидобензальдегида **8** (7 ммоль) в диметилформамиде (30 мл) по каплям прибавили раствор метилата натрия в метаноле (4 М, 2.6 мл, 10.5 ммоль) при температуре 0 – 5 °С. Полученный раствор перемешивали на при той же температуре на протяжении 1 часа, затем при комнатной температуре на протяжении 8-12 часов (контроль ТСХ). После полной конверсии исходных веществ реакционную массу обрабатывали водой, экстрагировали этилацетатом (3 × 25 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия и выпаривали досуха при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 20:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.

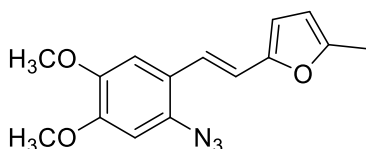
Раствор смеси *Z/E*-изомеров олефинов **9** и элементарного йода (5 моль. %) в бензоле нагревали при 80 °С на протяжении 4-12 часов. Реакционную массу обрабатывали водой, 30%-ным раствором сульфита натрия (15 мл), экстрагировали бензолом (3 × 25 мл) и выпаривали досуха при пониженном давлении. Полученные продукты использовались в дальнейших превращениях без какой-либо очистки. Ниже приведены спектральные характеристики лишь *транс*-изомеров **9а-к**.



**(E)-2-(2-азидотирил)-5-метилфуран (9а).** Соединение было получено по методике **8** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.43 г (91%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 (д, *J* = 7.8, 1.5 Гц, 1H), 7.33 (м, 1H), 7.25 – 7.22 (м, 2H), 7.20 – 7.15 (м, 1H), 6.92 (д, *J* = 16.3 Гц, 1H), 6.33 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 6.09 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 2.43 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.79, 151.84, 137.12, 129.20, 128.31, 126.15, 124.95, 119.73, 118.71, 118.33, 110.66, 108.00, 14.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NO<sup>+</sup> 198.0914; найдено 198.0913.

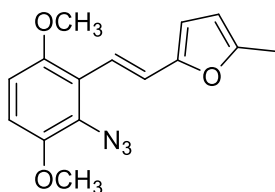


**(E)-2-(2-азидо-5-метоксистирил)-5-метилфуран (9b).** Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 107-109 °С (петролейный эфир/этилацетат) Выход 1.60 г (90%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.15 (д, *J* = 16.2 Гц, 1H), 7.13 – 7.03 (м, 2H), 6.89 – 6.81 (м, 2H), 6.30 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 6.04 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 3.85 (с, 3H), 2.39 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 156.87, 152.80, 151.63, 130.03, 129.88, 119.66, 119.61, 118.38, 114.44, 110.73, 110.61, 107.94, 55.58, 13.85. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 227.0946; найдено 227.0945.



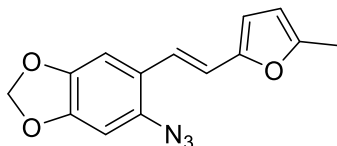
**(E)-2-(2-азидо-4,5-диметоксистирил)-5-метилфуран (9с).** Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества светло-желтого цвета, т. пл. 123-125

°C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.71 г (86%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.13 (д,  $J = 16.4$  Гц, 1H), 7.02 (с, 1H), 6.73 (д,  $J = 16.4$  Гц, 1H), 6.63 (с, 1H), 6.24 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.02 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 3.97 – 3.88 (м, 6H), 2.37 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.79, 151.84, 137.12, 129.20, 128.31, 126.15, 124.95, 119.73, 118.71, 118.33, 110.66, 108.00, 14.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3^+$  308.1010; найдено 308.1006.



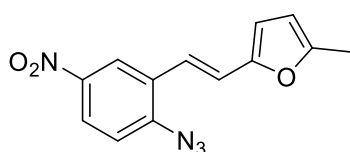
**(E)-2-(2-азидо-3,6-диметоксистирил)-5-метилфуран (9d).**

Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества светло-желтого цвета, т. пл. 73-75 °C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.75 г (88%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.38 (д,  $J = 16.5$  Гц, 1H), 7.22 (д,  $J = 16.5$  Гц, 1H), 6.73 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 6.64 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 6.32 – 6.23 (м, 1H), 6.03 (с, 1H), 3.92 – 3.82 (м, 6H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.66, 152.47, 148.48, 126.85, 122.14, 119.64, 117.07, 110.34, 110.24, 107.83, 107.04, 56.67, 56.00, 13.89. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3^+$  308.1013; найдено 308.1006.



**(E)-5-азидо-6-(2-(5-метилфуран-2-**

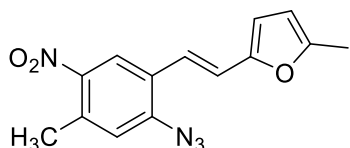
**ил)винил)бензо[*d*][1,3]диоксол (9e).** Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества светло-желтого цвета, т. пл. 81-83 °C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.54 г (82%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.13 (д,  $J = 16.0$  Гц, 1H), 7.02 (с, 1H), 6.65 (д,  $J = 16.0$  Гц, 2H), 6.24 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.07 – 6.01 (м, 1H), 5.99 (с, 2H), 2.38 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.42, 151.81, 147.93, 145.45, 130.74, 122.73, 119.43, 116.30, 109.92, 107.83, 104.63, 101.72, 99.38, 13.83. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NaO}_3^+$  292.0698; найдено 292.0693.



**(E)-2-(2-азидо-5-нитростирил)-5-метилфуран (9f).**

Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества оранжевого цвета, т. пл. 125-127 °C (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.30 г (69%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

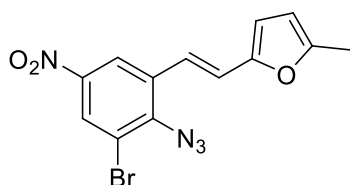
8.40 (у. с., 1H), 8.09 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 7.24 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 7.09 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 6.96 (д,  $J = 16.3$  Гц, 1H), 6.36 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.05 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.37 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.82, 151.03, 144.88, 143.14, 130.28, 122.86, 121.29, 120.61, 119.06, 117.34, 112.69, 108.43, 14.02. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3^+$  241.0620; найдено 241.0619.



**(E)-2-(2-азидо-4-метил-5-нитростирил)-5-метилфуран**

**(9g).** Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества желто-оранжевого цвета, т. пл. 157-159

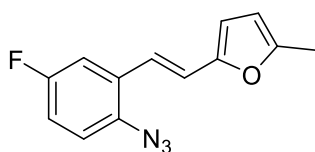
°С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.29 г (65%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.25 (с, 1H), 7.06 (д,  $J = 16.0$  Гц, 2H), 6.93 (д,  $J = 16.0$  Гц, 1H), 6.35 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.06 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.66 (с, 3H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.43, 151.03, 145.49, 141.34, 133.89, 128.04, 122.79, 122.15, 119.77, 117.15, 112.06, 108.20, 20.94, 13.87. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{NaO}_3^+$  307.0794; найдено 307.0802.



**(E)-2-(2-азидо-4-метил-5-нитростирил)-5-метилфуран**

**(9h).** Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 133-135 °С

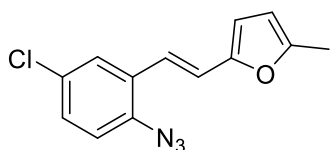
(петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.53 г (63%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.41 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 8.33 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 7.32 (д,  $J = 16.1$  Гц, 1H), 7.00 (д,  $J = 16.1$  Гц, 1H), 6.49 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.15 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.47 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  154.23, 150.53, 145.24, 140.24, 134.50, 126.60, 121.84, 119.76, 118.73, 117.54, 113.48, 108.50, 13.92. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrN}_4\text{NaO}_3^+$  371.0655; найдено 371.0652.



**(E)-2-(2-азидо-5-фторстирил)-5-метилфуран** **(9i).**

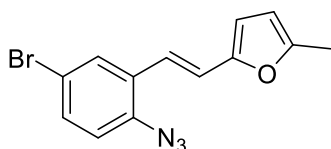
Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества бледно-желтого цвета, т. пл. 108-110 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.26 г (74%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-$

$d_6$ )  $\delta$  7.58 (дд,  $J = 10.3, 3.0$  Гц, 1H), 7.30 (дд,  $J = 8.8, 4.9$  Гц, 1H), 7.15 (д,  $J = 16.0$  Гц, 1H), 7.14 (у. с., 1H), 6.95 (д,  $J = 16.0$  Гц, 1H), 6.45 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.17 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.33 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 МГц DMSO- $d_6$ )  $\delta$  159.53 (д,  $J = 241.3$  Гц), 152.89, 150.89, 132.44 (д,  $J = 2.5$  Гц), 130.01 (д,  $J = 8.2$  Гц), 120.91 (д,  $J = 9.1$  Гц), 119.45, 117.43 (д,  $J = 2.5$  Гц), 115.37 (д,  $J = 24.0$  Гц), 112.18, 111.81 (д,  $J = 23.9$  Гц), 108.50, 13.52. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FNO}^+$  215.0746; найдено 215.0738.



**(E)-2-(2-азидо-5-хлорстирил)-5-метилфуран (9j).**

Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 79-80 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.40 г (77%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52 (у. с., 1H), 7.22 (у. с., 1H), 7.10 (с, 1H), 7.09 (д,  $J = 16.0$  Гц 1H), 6.84 (д,  $J = 16.0$  Гц, 1H), 6.32 (д,  $J = 3.3$  Гц, 1H), 6.08 – 6.03 (м, 1H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.17, 151.32, 135.53, 130.65, 130.34, 127.84, 125.71, 119.80, 119.18, 118.25, 111.51, 108.08, 13.87. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}^+$  258.2803; найдено 258.2796.

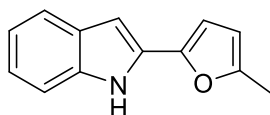


**(E)-2-(2-азидо-5-бромостирил)-5-метилфуран (9k).**

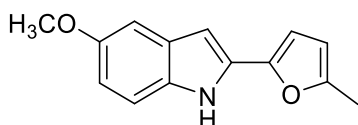
Соединение было получено по методике **8** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 90-92 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.61 г (76%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.67 (с, 1H), 7.36 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.07 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 7.03 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 6.84 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 6.31 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.05 (у. с., 1H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.18, 151.30, 136.09, 131.06, 130.71, 128.70, 120.12, 119.22, 118.14, 118.00, 111.53, 108.07, 13.87. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrNO}^+$  273.9880; найдено 273.9873.

**Общий метод получения соединений 10a-k, 11c, f (методика 9).** Раствор исходного олефина **9a-k** (3 ммоль) в додекане (15 мл, 0.2 М) кипятили на

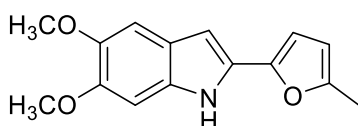
протяжении 4-6 минут до полной конверсии исходного вещества (контроль ТСХ). Растворитель выпаривали при пониженном давлении, осадок хроматографировали на силикагеле подходящим элюентом. Соединения **11с, f** были получены из смеси *цис*- и *транс*-изомеров олефинов **9с, f**.



**2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10a).** Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 123-125 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.45 г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.41 (с, 1H), 7.60 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.37 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.22 – 7.15 (м, 1H), 7.15 – 7.06 (м, 1H), 6.68 (с, 1H), 6.52 (с, 1H), 6.10 (с, 1H), 2.40 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.88, 146.13, 136.09, 129.76, 129.11, 122.23, 120.59, 120.35, 110.86, 107.97, 106.51, 97.99, 13.81. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NO<sup>+</sup> 198.0907; найдено 198.0913.

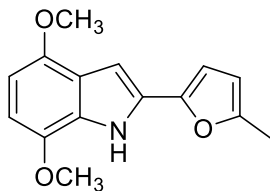


**5-Метокси-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10b).** Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бледно-розового цвета, т. пл. 118-120 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.47 г (69%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.36 (с, 1H), 7.24 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.05 (с, 1H), 6.84 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 6.60 (с, 1H), 6.50 (с, 1H), 6.11 – 6.05 (м, 1H), 3.86 (с, 3H), 2.38 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.51, 151.70, 146.08, 131.22, 130.38, 129.51, 112.29, 111.49, 107.84, 106.27, 102.17, 97.74, 55.84, 13.70. HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 228.2876; найдено 228.2868.



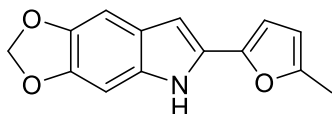
**5,6-диметокси-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10с).** Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 183-185 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.47 г (61%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.35 (с, 1H), 7.03 (с, 1H), 6.84 (с, 1H), 6.56 (с, 1H), 6.41 (с, 1H), 6.05 (с, 1H), 3.94 – 3.80 (м, 6H), 2.36 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.25, 147.19, 146.46,

145.42, 128.57, 121.84, 107.77, 105.17, 102.12, 97.87, 94.38, 56.35, 56.24, 13.75. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> 280.0935; найдено 280.0944.



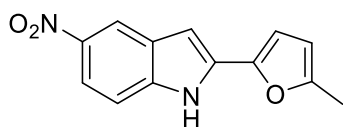
**4,7-диметокси-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10d).**

Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 112-114 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.49 г (67%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.71 (с, 1H), 6.80 (с, 1H), 6.55 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 6.52 (с, 1H), 6.42 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 6.13 – 6.08 (м, 1H), 4.01 – 3.91 (м, 6H), 2.40 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.56, 147.68, 146.08, 140.90, 128.39, 127.50, 121.02, 107.77, 106.02, 101.90, 99.26, 95.79, 55.76, 55.73, 13.67. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> 280.0935; найдено 280.0944.



**6-(5-метилфуран-2-ил)-5H-[1,3]диоксо[4,5-f]индол (10e).**

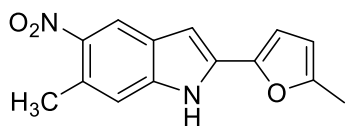
Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 112-114 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.46 г (64%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 11.28 (с, 1H), 6.97 (с, 1H), 6.88 (с, 1H), 6.61 (д, *J* = 3.3 Гц, 1H), 6.48 (с, 1H), 6.18 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 5.94 (с, 2H), 2.34 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 151.17, 146.88, 144.62, 142.84, 131.90, 128.86, 122.59, 108.29, 105.77, 100.62, 98.90, 97.91, 92.42, 13.85. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup> 242.0808; найдено 242.0812.



**2-(5-метилфуран-2-ил)-5-нитро-1H-индол (10f).**

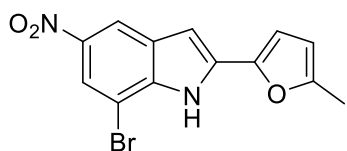
Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества оранжевого цвета, т. пл. 202-205 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.35 г (49%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 12.21 (с, 1H), 8.50 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 7.98 (дд, *J* = 8.9, 2.2 Гц, 1H), 7.50 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H), 6.88 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.87 (с, 1H), 6.28 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 2.38 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 153.15, 145.37, 141.47, 140.34, 133.52,

128.30, 117.39, 117.20, 111.82, 109.13, 108.81, 99.23, 13.89. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup> 242.0808; найдено 242.0812.



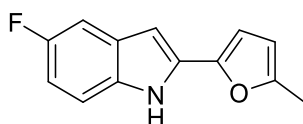
**6-метил-2-(5-метилфуран-2-ил)-5-нитро-1H-индол (10g).**

Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 184-186 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.43 г (56%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.50 (с, 1H), 8.28 (с, 1H), 7.12 (с, 2H), 6.63 (с, 1H), 6.52 (д, J = 3.3 Гц, 1H), 6.05 (д, J = 3.3 Гц, 1H), 2.63 (с, 3H), 2.32 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.77, 144.94, 143.76, 138.47, 132.26, 128.17, 127.05, 118.65, 113.34, 108.32, 108.01, 98.73, 21.95, 13.83. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M-H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 255.0769; найдено 255.0775.



**7-бром-2-(5-метилфуран-2-ил)-5-нитро-1H-индол (10h).**

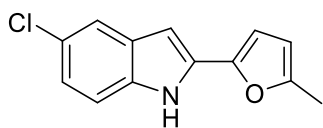
Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 194-196 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.49 г (51%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.77 (с, 1H), 8.47 (у. с., 1H), 8.26 (д, J = 2.0 Гц, 1H), 6.86 (д, J = 2.2 Гц, 1H), 6.70 (д, J = 3.3 Гц, 1H), 6.17 (д, J = 3.3 Гц, 1H), 2.45 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.44, 143.95, 142.63, 137.62, 133.07, 128.65, 119.74, 116.32, 109.08, 108.43, 103.61, 100.23, 13.75. HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M-H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 319.9796; найдено 319.9790.



**5-фтор-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10i).**

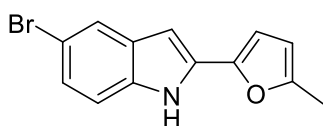
Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества светло-коричневого цвета, т. пл. 142-144 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.38 г (59%). <sup>1</sup>H NMR (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 11.53 (с, 1H), 7.33 (дд, J = 8.8, 4.6 Гц, 1H), 7.24 (дд, J = 10.0, 2.6 Гц, 1H), 6.91 (тд, J = 10.0, 2.6 Гц, 1H), 6.76 (д, J = 3.3 Гц, 1H), 6.60 (д, J = 3.0 Гц, 1H), 6.23 (д, J = 3.0 Гц, 1H), 2.36 (с, 3H). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 157.20 (д, J = 231.4 Гц), 151.78, 145.79, 133.19, 131.46, 128.63 (д, J = 10.6 Гц), 111.95 (д, J = 9.9 Гц), 109.44 (д, J =

26.1 Гц), 108.09, 107.29, 104.41 (д,  $J = 23.4$  Гц), 97.05 (д,  $J = 4.8$  Гц), 13.43. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M-H]^+$  вычислено для  $C_{13}H_9FNO^+$  214.0668; найдено 214.0673.



**5-хлор-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10j).**

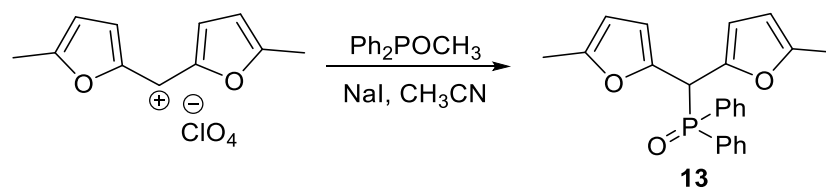
Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 151-153 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.45 г (65%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.42 (с, 1H), 7.59 – 7.47 (м, 1H), 7.25 (д,  $J = 11.2$  Гц, 1H), 7.12 (д,  $J = 10.3$  Гц, 1H), 6.60 (с, 1H), 6.54 (д,  $J = 2.8$  Гц, 1H), 6.10 (д,  $J = 2.3$  Гц, 1H), 2.40 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.26, 145.51, 134.40, 131.07, 130.20, 125.89, 122.37, 119.82, 111.77, 108.09, 107.20, 97.42, 13.77. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M-H]^+$  вычислено для  $C_{13}H_9ClNO^+$  230.0372; найдено 230.0368.



**5-бром-2-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (10k).**

Соединение было получено по методике **9** в виде твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 147-149 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.52 г (63%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.47 (с, 1H), 7.71 (с, 1H), 7.25 (с, 2H), 6.68 – 6.49 (м, 2H), 6.20 – 6.04 (м, 1H), 2.41 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.23, 145.37, 134.60, 130.79, 124.85, 122.83, 113.39, 112.14, 108.02, 107.19, 97.18, 13.71. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[M-H]^+$  вычислено для  $C_{13}H_9BrNO^+$  273.9872; найдено 273.9873.

**Метод получения [бис(5-метилфуран-2-ил)метил]дифенилфосфиноксида (13) (методика 10).**



К суспензии перхлората бис(5-метил-2-фурил)карбеня (27.4 г, 100 ммоль) и иодида натрия (16.5 г, 110 ммоль) в ацетонитриле (100 мл) при комнатной температуре прибавили коммерчески доступный метилдифенилфосфинит (23.8 г,

110 ммоль). Полученную смесь перемешивали на протяжении 1 часа. Реакционную массу обработали 200 мл холодной воды, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. После перекристаллизации из этанола вещество **13** было получено в виде порошка белого цвета, т. пл. 202-204°C (этанол). Выход 32.7 г (87%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7.84 – 7.79 (м, 4H), 7.52 – 7.42 (м, 6H), 6.16 – 6.15 (м, 2H), 5.88 – 5.87 (м, 2H), 5.80 (д, *J* = 12.2 Гц, 1H), 2.05 (с, 6H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 150.73, 150.71, 146.0, 145.9, 132.8, 131.9, 131.64, 131.62, 131.0 (2C), 130.9 (2C), 128.4 (2C), 128.2 (2C), 110.1, 110.0, 106.80, 106.79, 40.6, 13.2 (2C). HRMS(ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>PNaO<sub>3</sub><sup>+</sup> 399.1121; найдено 399.1115.

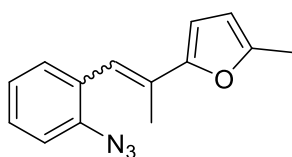
#### **Общий метод получения 2-(2-азидостирил)фуранов 12а, в, е-г (методика 11).**

К суспензии соответствующей фосфониевой соли **5** (8.4 ммоль) и 2-азидобензальдегида **8** (7 ммоль) в диметилформаиде (30 мл) по каплям прибавили раствор метилата натрия в метаноле (4М, 2.6 мл, 10.5 ммоль) при температуре 0 – 5 °С. Полученный раствор перемешивали на при той же температуре на протяжении 1 часа, затем при комнатной температуре на протяжении 8-12 часов (контроль ТСХ). После полной конверсии исходных веществ реакционную массу обрабатывали водой, экстрагировали этилацетатом (3 × 25 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия и выпаривали досуха при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 20:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.

#### **Общий метод получения 2-(2-азидостирил)фуранов 12d, i-к, m-г (методика 12).**

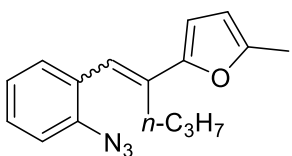
К суспензии гидроксида натрия (60% дисперсия в минеральном масле, 1120 мг, 28 ммоль) в тетрагидрофуране (40 мл) при температуре 0 – 5 °С были добавлены [бис(5-метилфуран-2-ил)метил]дифенилфосфиноксид **13** (3.03 г, 8.05 ммоль) и соответствующий 2-азидобензальдегид **8** (7 ммоль). Реакционную массу перемешивали при той же температуре на протяжении 1 часа, затем при

комнатной температуре на протяжении 12-24 часов (контроль ТСХ). После полной конверсии исходных веществ реакционную массу обрабатывали водой, экстрагировали этилацетатом (3 × 25 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия и выпаривали досуха при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 20:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.



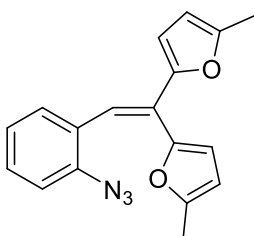
**2-[1-(2-Азидофенил)проп-1-ен-2-ил]-5-метилфуран (12a).**

Соединение было получено по методике **11** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.36 г (81%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.32 – 7.26 (м, 2H), 7.19 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.16 – 7.12 (м, 1H), 7.03 (с, 1H), 6.29 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 6.02 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 2.37 (с, 3H), 2.06 (с, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.2, 152.4, 138.5, 130.8, 129.5, 128.0, 127.7, 124.4, 118.3, 118.0, 108.2, 107.6, 14.8, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sup>+</sup> 212.1070; найдено 212.1069.



**2-[1-(2-Азидофенил)пент-1-ен-2-ил]-5-метилфуран (12b).**

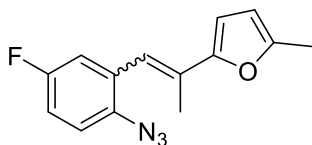
Соединение было получено по методике **11** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.48 г (79%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.31 – 7.27 (м, 2H), 7.18 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.15 – 7.11 (м, 1H), 6.97 (с, 1H), 6.26 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 6.01 – 6.00 (м, 1H), 2.43 – 2.37 (м, 2H), 2.35 (с, 3H), 1.63 – 1.59 (м, 2H), 0.92 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.6, 152.2, 138.5, 133.0, 130.1, 129.7, 128.0, 124.5, 118.4, 118.2, 108.1, 107.6, 30.7, 23.5, 14.5, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>NaO<sup>+</sup> 290.1264; найдено 290.1272.



**5,5'-[2-(2-Азидофенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12d).**

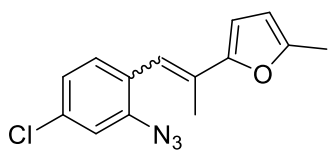
Соединение было получено по методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 70-72 °С (петролейный эфир).

Выход 1.54 г (72%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.24 – 7.20 (м, 1H), 7.14 (дд,  $J = 8.0$ , 1.0 Гц, 1H), 7.07 (с, 1H), 6.94 – 6.90 (м, 1H), 6.82 (дд,  $J = 7.9$ , 1.4 Гц, 1H), 6.30 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.26 (д,  $J = 3.1$  Гц, 1H), 6.04 – 6.03 (м, 1H), 6.02 – 6.01 (м, 1H), 2.38 (с, 3H), 2.19 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.0, 152.1, 152.0, 148.3, 138.3, 130.0, 129.2, 128.1, 124.0, 122.6, 118.8, 118.1, 112.2, 111.0, 108.0, 107.3, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$  278.1176; найдено 278.1161.



**2-[1-(2-Азидо-5-фторфенил)проп-1-ен-2-ил]-5-метилфуран (12e).** Соединение было получено по методике **11** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.55 г (86%).

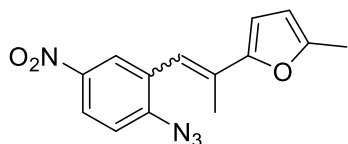
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.11 (дд,  $J = 8.7$ , 4.9 Гц, 1H), 7.04 – 6.99 (м, 2H), 6.96 (у. с., 1H), 6.31 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.03– 6.02 (м, 1H), 2.36 (с, 3H), 2.07 (д,  $J = 1.4$  Гц, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.4 (д,  $J_{\text{C-F}} = 243.7$  Гц), 153.8, 152.7, 134.3 (д,  $J_{\text{C-F}} = 2.7$  Гц), 131.2 (д,  $J_{\text{C-F}} = 8.2$  Гц), 128.6, 119.5 (д,  $J_{\text{C-F}} = 8.9$  Гц), 117.3 (д,  $J_{\text{C-F}} = 23.1$  Гц), 117.0 (д,  $J_{\text{C-F}} = 1.8$  Гц), 114.6 (д,  $J_{\text{C-F}} = 23.4$  Гц), 108.8, 107.8, 14.8, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FN}_3\text{NaO}_2^+$  296.0806; найдено 296.0799.



**2-[1-(2-Азидо-4-хлорфенил)проп-1-ен-2-ил]-5-**

**метилфуран (12f).** Соединение было получено по методике **11** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.66

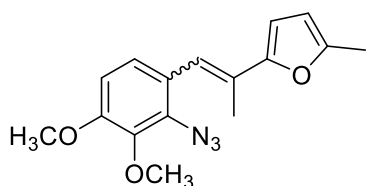
г (87%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.22 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.16 (у. с., 1H), 7.10 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 6.93 (у. с., 1H), 6.29 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.02 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.35 (с, 3H), 2.03 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.9, 152.6, 139.7, 133.2, 131.6, 128.2, 128.1, 124.6, 118.5, 116.9, 108.5, 107.7, 14.8, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClNO}^+$  246.0680; найдено 246.0683.



**2-[1-(2-Азидо-5-нитрофенил)проп-1-ен-2-ил]-5-**

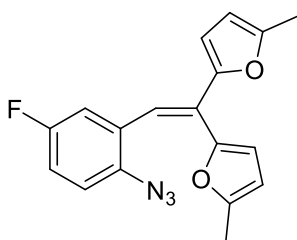
**метилфуран (12g).** Соединение было получено по

методике **11** в виде твердого вещества оранжевого цвета, т. пл. 98-100 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 1.55 г (78%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.19 (д,  $J = 2.5$  Гц, 1H), 8.15 (дд,  $J = 8.7, 2.5$  Гц, 1H), 7.26 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 6.95 (с, 1H), 6.36 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.04 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 2.36 (с, 3H), 2.10 (д,  $J = 1.3$  Гц, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.4, 153.1, 145.0, 144.2, 130.4, 129.8, 125.8, 123.1, 118.6, 115.71, 115.66, 108.0, 14.9, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{NaO}_3^+$  307.0802; найдено 307.0805.



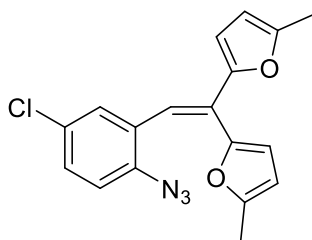
**2-[1-(2-Азидо-3,4-диметоксифенил)проп-1-ен-2-ил]-5-метилфуран (12h).**

Соединение было получено по методике **11** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.72 г (82%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.97 (с, 1H), 6.96 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 6.69 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 6.24 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.01 – 6.00 (м, 1H), 3.92 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 2.35 (с, 3H), 2.04 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  154.4, 152.1, 152.0, 143.3, 132.2, 126.6, 125.3, 123.5, 118.5, 108.1, 107.7, 107.5, 61.7, 56.1, 14.8, 13.9; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3^+$  322.1162; найдено 322.1168.



**5,5'-[2-(2-Азидо-5-фторфенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12i).**

Соединение было получено по методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 79-81 °С (петролейный эфир). Выход 1.70 г (75%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.06 (дд,  $J = 8.8, 4.9$  Гц, 1H), 6.99 (с, 1H), 6.94 – 6.89 (м, 1H), 6.46 (дд,  $J = 10.1, 2.9$  Гц, 1H), 6.32 – 6.31 (м, 2H), 6.06 – 6.03 (м, 2H), 2.38 (с, 3H), 2.22 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.4 (д,  $J_{\text{C-F}} = 242.5$  Гц), 153.4, 152.5, 151.9, 147.7, 134.2 (д,  $J_{\text{C-F}} = 2.6$  Гц), 130.9 (д,  $J_{\text{C-F}} = 8.6$  Гц), 123.4, 119.2 (д,  $J_{\text{C-F}} = 8.8$  Гц), 117.3 (д,  $J_{\text{C-F}} = 2.2$  Гц), 116.3 (д,  $J_{\text{C-F}} = 24.1$  Гц), 115.0 (д,  $J_{\text{C-F}} = 23.9$  Гц), 112.7, 111.7, 108.1, 107.6, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FNO}_2^+$  296.1081; найдено 296.1064.



**5,5'-[2-(2-Азидо-5-хлорфенил)этен-1,1-диил]бис(2-**

**метилфуран) (12j).** Соединение было получено по методике

**12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 81-83 °С

(петролейный эфир). Выход 1.76 г (74%). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц,

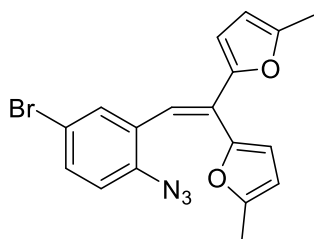
CDCl<sub>3</sub>): δ 7.16 (дд, *J* = 8.6, 2.4 Гц, 1H), 7.04 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H), 6.95 (с, 1H), 6.71 (д,

*J* = 2.4 Гц, 1H), 6.34 – 6.32 (м, 2H), 6.07 – 6.04 (м, 2H), 2.38 (с, 3H), 2.22 (с, 3H); <sup>13</sup>С

{<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.4, 152.5, 151.8, 147.7, 136.9, 130.7, 129.9, 129.4,

127.8, 123.4, 119.2, 116.9, 112.8, 111.7, 108.1, 107.6, 14.0, 13.6; HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*:

[M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClNO<sub>2</sub><sup>+</sup> 312.0786; найдено 312.0767.



**5,5'-[2-(2-Азидо-5-бромфенил)этен-1,1-диил]бис(2-**

**метилфуран) (12k).** Соединение было получено по

методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл.

79-81 °С (петролейный эфир). Выход 1.90 г (71%). <sup>1</sup>Н ЯМР

(400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.30 (дд, *J* = 8.5, 2.3 Гц, 1H), 6.99 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 6.94 (с,

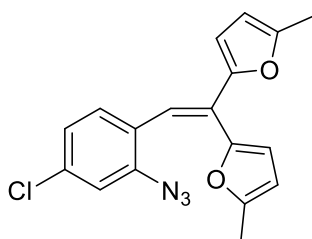
1H), 6.86 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 6.35 – 6.33 (м, 2H), 6.08 – 6.04 (м, 2H), 2.38 (с, 3H),

2.23 (с, 3H); <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.4, 152.5, 151.8, 147.7, 137.4,

132.9, 131.0, 130.6, 123.3, 119.5, 117.0, 116.7, 112.9, 111.7, 108.1, 107.5, 14.0, 13.6;

HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>BrNO<sub>2</sub><sup>+</sup> 356.0281; найдено

356.0264.



**5,5'-[2-(2-Азидо-4-хлорфенил)этен-1,1-диил]бис(2-**

**метилфуран) (12m).** Соединение было получено по

методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл.

76-78 °С (петролейный эфир). Выход 1.68 г (71%). <sup>1</sup>Н ЯМР

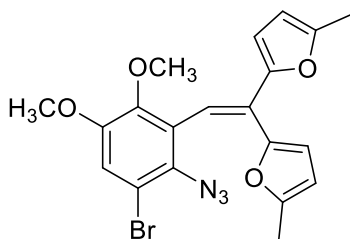
(400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.11 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H), 6.96 (с, 1H), 6.89 (дд, *J* = 8.5, 2.0 Гц,

1H), 6.71 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 6.30 – 6.28 (м, 2H), 6.04 – 6.02 (м, 2H), 2.37 (с, 3H),

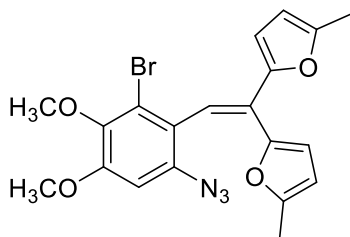
2.20 (с, 3H); <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.2, 152.3, 152.0, 148.0, 139.4,

133.2, 131.0, 127.9, 124.3, 122.9, 118.2, 117.4, 112.5, 111.4, 108.1, 107.4, 14.0, 13.7;

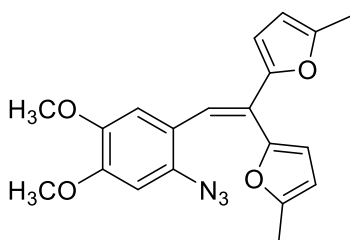
HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClNO<sub>2</sub><sup>+</sup> 312.0786; найдено 312.0767.



**5,5'-[2-(2-Азидо-3-бром-5,6-диметоксифенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12n).** Соединение было получено по методике **12** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 2.30 г (74%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.01 (с, 1H), 6.78 (с, 1H), 6.45 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.23 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.07– 6.06 (м, 1H), 5.96 – 5.95 (м, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.13 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.1, 152.5, 150.8, 150.7, 148.6, 147.2, 129.7, 129.3, 125.7, 115.3, 113.8, 112.5, 111.5, 111.3, 107.9, 107.5, 60.8, 56.3, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub><sup>+</sup> 466.0373; найдено 466.0374.

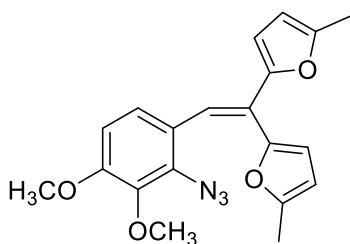


**5,5'-[2-(6-Азидо-2-бром-3,4-диметоксифенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12o).** Соединение было получено по методике **12** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 2.27 г (73%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.01 (с, 1H), 6.78 (с, 1H), 6.46 – 6.45 (м, 1H), 6.23 – 6.22 (м, 1H), 6.07 – 6.06 (м, 1H), 5.96 – 5.95 (м, 1H), 3.85 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 2.38 (с, 3H), 2.13 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.1, 152.5, 150.8, 150.7, 148.7, 147.2, 129.7, 129.3, 125.7, 115.3, 113.8, 112.5, 111.5, 111.3, 107.9, 107.5, 60.8, 56.3, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub><sup>+</sup> 466.0373; найдено 466.0376.

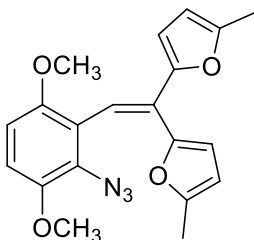


**5,5'-[2-(2-Азидо-4,5-диметоксифенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12p).** Соединение было получено по методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 118-120 °С (петролейный эфир). Выход 2.0 г (78%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.10 (с, 1H), 6.60 (с, 1H), 6.30 (д, *J*

= 3.0 Гц, 1H), 6.29 (с, 1H) 6.20 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.05 – 6.04 (м, 1H), 6.01 – 6.00 (м, 1H), 3.90 (с, 3H), 3.55 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.23 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.8, 152.6, 151.9, 149.2, 148.4, 145.7, 130.8, 121.1, 120.8, 118.7, 111.9, 111.7, 110.4, 107.9, 107.5, 101.2, 56.1, 55.5, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{N}_2+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_4^+$  338.1387; найдено 338.1372.



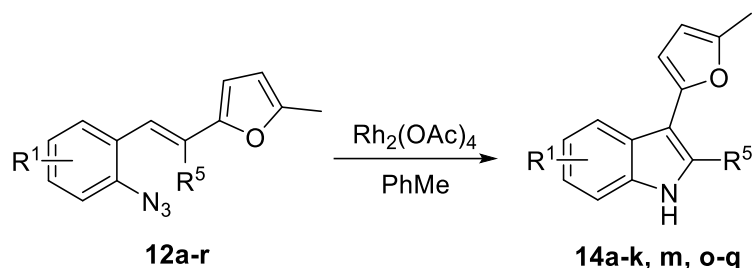
**5,5'-[2-(2-Азидо-3,4-диметоксифенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12q).** Соединение было получено по методике **12** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 1.94 г (76%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.05 (с, 1H), 6.50 (с, 2H), 6.23 – 6.22 (м, 2H), 6.01 – 6.00 (м, 2H), 3.91 (с, 3H), 3.84 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.22 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.7, 152.5, 152.2, 151.8, 148.6, 143.0, 132.3, 124.7, 123.2, 121.3, 119.6, 111.8, 110.4, 108.2, 107.9, 107.2, 61.7, 56.0, 14.0, 13.8; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_4^+$  388.1268; найдено 388.1260.



**5,5'-[2-(2-Азидо-3,6-диметоксифенил)этен-1,1-диил]бис(2-метилфуран) (12r).** Соединение было получено по методике **12** в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 90-92 °С (петролейный эфир). Выход 2.0 г (78%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.79 (с, 1H), 6.74 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 6.53 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 6.37 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.15 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.03 – 6.02 (м, 1H), 5.93 – 5.92 (м, 1H), 3.83 (с, 3H), 3.58 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 2.16 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.6, 152.1, 151.6, 151.4, 149.9, 148.2, 127.6, 124.6, 121.1, 115.4, 111.2, 110.9, 110.5, 107.8, 107.1, 106.5, 56.8, 55.9, 14.0, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_4^+$  388.1268; найдено 388.1255.

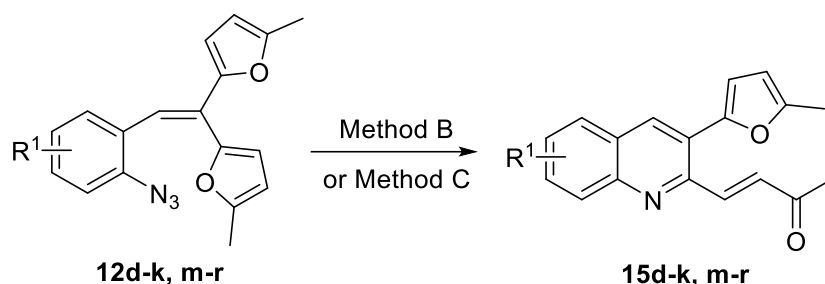
## Методы получения продуктов реакции Сандберга и рециклизации фурана.

### Общий метод получения индолов 14 (методика А).



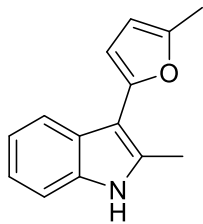
Раствор 2-(2-азидостирил)фурана **12** (3 ммоль) и  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (66 мг, 5 моль. %) в толуоле (15 мл) кипятили на протяжении 16 – 48 часов (контроль ТСХ). Реакционную массу охлаждали, растворитель выпаривали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 9:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.

### Общий метод получения хинолинов 15 (методики В, С).



**Методика В.** Раствор 2-(2-азидостирил)фурана **12** (3 ммоль) в додекане (15 мл) нагревали при 180 °С на протяжении 3 минут (контроль ТСХ). Раствор охлаждали, растворитель выпаривали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 4:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.

**Методика С.** Раствор 2-(2-азидостирил)фурана **12** (0.2 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) облучали видимым светом длиной волны 455 нм на протяжении 30 – 60 минут (контроль ТСХ) в фотореакторе при комнатной температуре (25%-ная интенсивность LED-ламп). Растворитель выпаривали при пониженном давлении, продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 4:1) и кристаллизовали из подходящего растворителя.



**2-Метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14a).** Соединение

было получено по методикам **A** (0.53 г, 83%), **B** (0.52 г, 82%), **C** (0.035 г, 84%) в виде твердого вещества коричневого цвета, т. пл.

80-82 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,

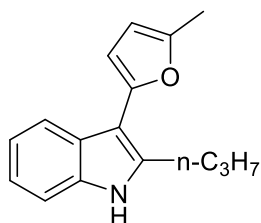
$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.93 – 7.91 (м, 1H), 7.87 (у. с., 1H), 7.28 – 7.27 (м, 1H), 7.21 – 7.15 (м, 2H),

6.33 (у. с., 1H), 6.13 – 6.12 (м, 1H), 2.58 (с, 3H), 2.43 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100

МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.9 (у. с.), 149.4, 135.1, 131.9, 126.5, 121.7, 120.3, 119.9, 110.4,

106.9, 105.6 (у. с.), 105.4 (у. с.), 13.8, 13.5; HRMS ( $\text{ESI}^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено

для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}^+$  212.1070; найдено 212.1079.



**3-(5-Метилфуран-2-ил)-2-пропил-1H-индол (14b).** Соединение

было получено по методикам **A** (0.59 г, 82%), **B** (0.57 г, 79%), **C**

(0.04 г, 83%) в виде маслянистого вещества желтого цвета.  $^1\text{H}$

ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.94 – 7.92 (м, 2H), 7.30 – 7.29 (м, 1H),

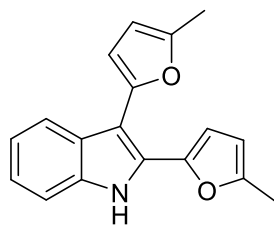
7.21 – 7.19 (м, 2H), 6.34 (у. с., 1H), 6.13 (у. с., 1H), 2.95 (т,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 2.43 (с,

3H), 1.81 – 1.71 (м, 2H), 1.03 (т,  $J = 7.6$  Гц, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

149.9, 149.2, 136.6, 135.1, 126.5, 121.7, 120.3, 120.0, 110.5, 106.9, 105.4, 105.2, 29.5,

22.8, 14.1, 13.8; HRMS ( $\text{ESI}^+$ )  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}^+$  240.1383;

найдено 240.1370.



**2,3-Бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14d).** Соединение

было получено по методике **A** в виде твердого вещества

коричневого цвета, т. пл. 102-104 °С (петролейный

эфир/этилацетат). Выход 0.62 г (74%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,

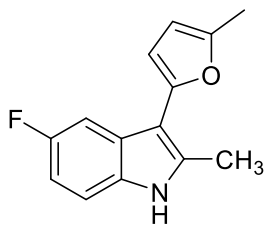
$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.61 (у. с., 1H), 7.81 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.37 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.24 – 7.20

(м, 1H), 7.17 – 7.13 (м, 1H), 6.87 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.53 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.16 –

6.15 (м, 1H), 6.10 – 6.09 (м, 1H), 2.43 (с, 3H), 2.40 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,

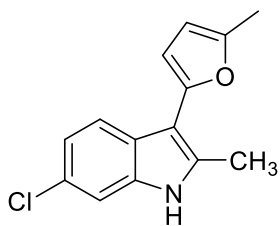
$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.9, 150.6, 147.3, 145.2, 135.4, 127.6, 126.0, 123.0, 120.7, 120.3, 110.8,

109.6, 108.4, 108.3, 107.3, 103.6, 13.90, 13.85; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 278.1176; найдено 278.1168.



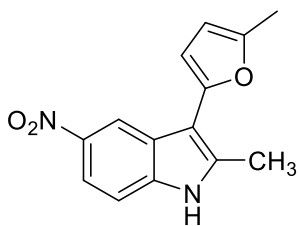
**5-Фтор-2-метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14e).**

Соединение было получено по методикам **A** (0.58 г, 85%), **B** (0.58 г, 85%), **C** (0.038 г, 82%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 102-104 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.94 (у. с., 1H), 7.57 (дд, *J* = 10.0, 2.2 Гц, 1H), 7.18 (дд, *J* = 8.7, 4.4 Гц, 1H), 6.92 – 6.87 (м, 1H), 6.26 (у. с., 1H), 6.10 – 6.09 (м, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.41 (у. с., 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 158.4 (д, *J* = 234.1 Гц), 150.1 (у. с.), 148.9, 138.4, 136.1, 133.7, 131.6, 126.9 (д, *J* = 10.5 Гц), 110.9 (д, *J* = 9.8 Гц), 109.8 (д, *J* = 26.2 Гц), 106.9, 105.2 (д, *J* = 24.4 Гц), 13.8, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+O+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>FNNaO<sub>2</sub><sup>+</sup> 268.0744; найдено 268.0743.



**6-Хлор-2-метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14f).**

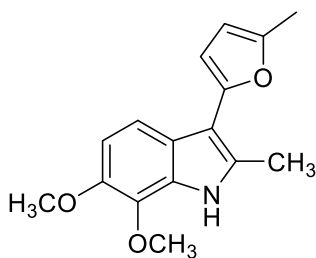
Соединение было получено по методикам **A** (0.58 г, 85%), **B** (0.57 г, 78%), **C** (0.039 г, 79%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 95-97 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.91 (у. с., 1H), 7.79 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.27 (д, *J* = 1.9 Гц, 1H), 7.11 (дд, *J* = 8.5, 1.9 Гц, 1H), 6.28 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 6.10 – 6.09 (м, 1H), 2.58 (с, 3H), 2.40 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 150.3, 148.8, 135.4, 132.4, 127.5, 125.1, 120.9, 120.85, 110.3, 107.0, 105.8, 105.7, 13.9, 13.6; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+O+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClNaNO<sub>2</sub><sup>+</sup> 284.0449; найдено 284.0451.



**2-Метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-5-нитро-1H-индол (14g).**

Соединение было получено по методикам **A** (0.6 г, 78%), **B** (0.62 г, 81%), **C** (0.043 г, 84%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 171-173 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.83 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 8.46 (у. с.,

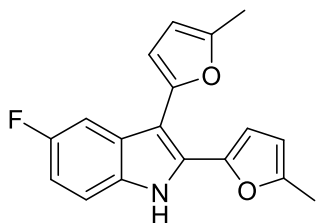
1H), 8.07 (дд,  $J = 8.9, 2.2$  Гц, 1H), 7.32 (д,  $J = 8.9$  Гц, 1H), 6.37 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.14 – 6.13 (м, 1H), 2.62 (с, 3H), 2.43 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.0, 147.6, 142.2, 138.1, 134.8, 125.9, 117.6, 117.4, 110.3, 107.9, 107.2, 106.7, 13.9, 13.6; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NaN}_2\text{O}_3^+$  279.0740; найдено 279.0739.



**6,7-Диметокси-2-метил-3-(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол**

**(14h).** Соединение было получено по методикам **A** (0.63 г, 77%), **B** (0.63 г, 78%), **C** (0.044 г, 81%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 103-105 °С (петролейный эфир/этилацетат).

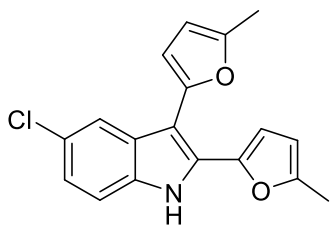
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.01 (у. с., 1H), 7.51 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.86 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.27 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.08 – 6.07 (м, 1H), 4.00 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 2.58 (с, 3H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.9, 149.4, 147.0, 133.8, 131.4, 129.6, 122.9, 114.8, 108.4, 106.9, 105.7, 105.1, 61.1, 57.4, 13.9, 13.6; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NaNO}_3^+$  294.1101; найдено 294.1096.



**5-Фтор-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол** **(14i).**

Соединение было получено по методике **A** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 0.62 г (70%).

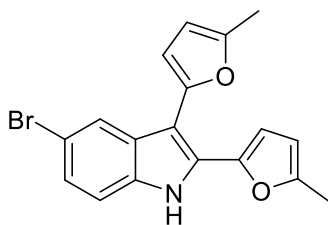
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.58 (у. с., 1H), 7.46 (дд,  $J = 9.8, 2.3$  Гц, 1H), 7.28 – 7.25 (м, 1H), 6.98 – 6.92 (м, 1H), 6.86 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.49 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.15 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.10 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.43 (с, 3H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.6 (д,  $J_{\text{C-F}} = 235.0$  Гц), 152.1, 150.8, 146.8, 144.9, 131.8, 128.2 (д,  $J_{\text{C-F}} = 10.3$  Гц), 127.5, 111.4 (д,  $J_{\text{C-F}} = 9.3$  Гц), 111.1 (у. с.), 110.0 (д,  $J_{\text{C-F}} = 5.3$  Гц), 108.5 (д,  $J_{\text{C-F}} = 1.3$  Гц), 107.29, 107.28, 105.5 (у. с.), 105.3 (у. с.), 103.8 (д,  $J_{\text{C-F}} = 4.8$  Гц), 13.9, 13.8; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+2\text{O}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FNaNO}_4^+$  350.0799; найдено 350.0791.



**5-Хлор-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14j).**

Соединение было получено по методике А в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 0.67 г (72%).

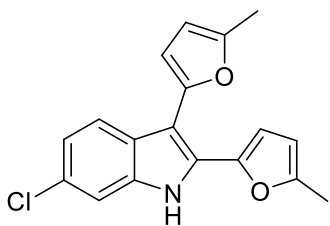
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.63 (с, 1H), 7.76 (с, 1H), 7.28 – 7.26 (м, 1H), 7.16 – 7.14 (м, 1H), 6.86 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.61 – 6.43 (м, 1H), 6.15 – 6.16 (м, 1H), 6.11 – 6.10 (м, 1H), 2.41 (д,  $J = 15.7$  Гц, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.2, 151.0, 146.6, 144.7, 133.7, 128.8, 127.2, 126.4, 123.2, 119.8, 111.7, 110.2, 108.6, 108.5, 107.3, 103.2, 13.9, 13.8; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{O}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClNaNO}_3^+$  350.0554; найдено 350.0541.



**5-Бром-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14k).**

Соединение было получено по методике А в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 0.79 г (74%).

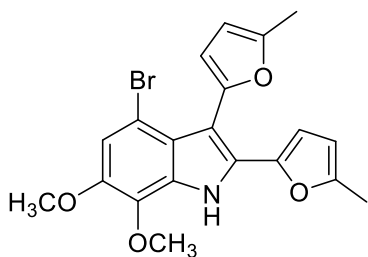
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.63 (с, 1H), 7.90 (с, 1H), 7.29 – 7.21 (м, 2H), 6.85 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.50 (у. с., 1H), 6.15 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.09 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.41 (д,  $J = 15.5$  Гц, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.3, 151.0, 146.5, 144.6, 133.9, 129.4, 127.1, 125.7, 122.8, 113.9, 112.2, 110.2, 108.7, 108.6, 107.3, 103.0, 13.9, 13.8; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{O}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrNaNO}_3^+$  394.0049; найдено 394.0032.



**6-Хлор-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол (14m).**

Соединение было получено по методике А в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход 0.7 г (75%).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.58 (с, 1H), 7.70 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.34 (д,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 7.10 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 6.87 (у. с., 1H), 6.51 (у. с., 1H), 6.14 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.10 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 2.41 (д,  $J = 10.9$  Гц, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.0, 150.8, 146.6, 144.6, 135.6, 128.5, 126.4, 126.1, 121.2, 121.1, 110.5, 109.9, 108.4 (2C), 107.2, 103.4, 13.8, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{O}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClNaNO}_3^+$  350.0554; найдено 350.0541.



**4-Бром-5,6-диметокси-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-**

**1H-индол (14o).** Соединение было получено по методике

**A** в виде маслянистого вещества желтого цвета. Выход

0.91 г (73%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.54 (с, 1H),

7.32 – 7.28 (м, 1H), 7.07 (с, 1H), 6.43 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 6.40 (д, *J* = 3.3 Гц, 1H), 6.13

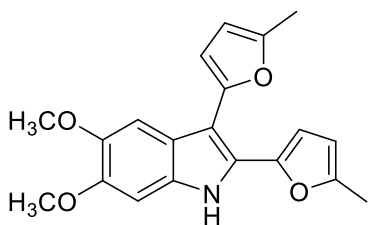
– 6.12 (м, 1H), 6.03 – 6.02 (м, 1H), 3.88 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 2.39 (с, 6H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}

ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.3, 151.3, 147.2, 145.7, 144.3, 142.3, 130.9, 129.6,

128.1, 127.4, 114.1, 111.1, 110.0, 108.5, 107.0, 102.5, 97.7, 61.3, 58.3, 13.9, 13.85;

HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>BrNaNO<sub>4</sub><sup>+</sup> 438.0311; найдено

438.0304.



**5,6-Диметокси-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол**

**(14p).** Соединение было получено по методике **A** в виде

твердого вещества бежевого цвета, т. пл. 130-132 °С

(петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.85 г (84%). <sup>1</sup>H

ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.46 (с, 1H), 7.23 (с, 1H), 6.86 (с, 1H), 6.73 (д, *J* = 3.3 Гц,

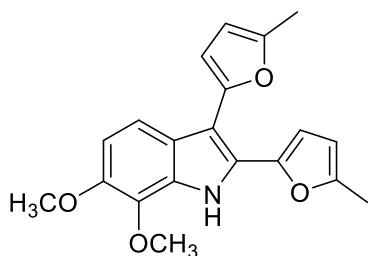
1H), 6.49 (д, *J* = 3.1 Гц, 1H), 6.15 – 6.14 (м, 1H), 6.07 – 6.06 (м, 1H), 3.92 (с, 6H),

2.43 (с, 3H), 2.37 (с, 3H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.3, 150.6, 147.7,

147.5, 145.7, 145.5, 129.8, 124.9, 120.5, 108.2, 107.9, 107.2, 103.6, 101.9, 94.0, 56.4,

56.3, 13.9, 13.8; HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NaNO<sub>4</sub><sup>+</sup> 360.1206;

найдено 360.1199.



**6,7-Диметокси-2,3-бис(5-метилфуран-2-ил)-1H-индол**

**(14q).** Соединение было получено по методике **A** в виде

маслянистого вещества желтого цвета. Выход 0.82 г

(81%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.61 (с, 1H), 7.46 (д, *J*

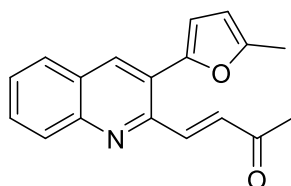
= 8.7 Гц, 1H), 6.87 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 6.84 (д, *J* = 3.3 Гц,

1H), 6.50 (д, *J* = 3.0 Гц, 1H), 6.13 – 6.13 (м, 1H), 6.09 – 6.08 (м, 1H), 4.04 (с, 3H),

3.95 (с, 3H), 2.41 (д, *J* = 6.4 Гц, 6H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.6,

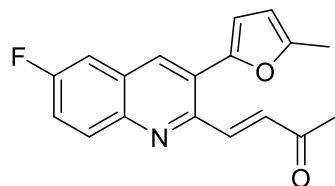
150.5, 147.7, 147.3, 145.2, 133.8, 129.9, 125.6, 123.9, 115.3, 109.0, 108.6, 108.2,

107.9, 107.1, 103.7, 61.1, 57.2, 13.8, 13.7; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NaNO<sub>4</sub><sup>+</sup> 360.1206; найдено 360.1199.



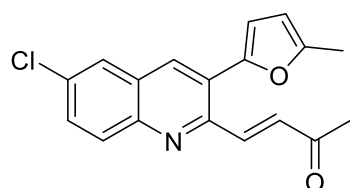
**(E)-4-[3-(5-Метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он**

**(15d).** Соединение было получено по методикам **В** (0.61 г, 73%), **С** (0.058 г, 70%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 114-116 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.39 (с, 1H), 8.14 (д, *J* = 15.6 Гц, 1H), 8.09 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.83 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.73 – 7.69 (м, 1H), 7.58 – 7.53 (м, 1H), 7.45 (д, *J* = 15.6 Гц, 1H), 6.55 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.20 – 6.19 (м, 1H), 2.45 (с, 3H), 2.45 (с, 3H); <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 198.7, 153.9, 149.9, 148.7, 146.9, 140.4, 134.2, 132.6, 130.2, 129.7, 128.1, 127.8, 127.8, 125.3, 112.5, 108.5, 28.7, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>2</sub><sup>+</sup> 300.0995; найдено 300.0991.



**(E)-4-[6-Фтор-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15i).**

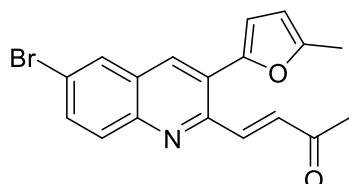
Соединение было получено по методикам **В** (0.6 г, 68%), **С** (0.042 г, 71%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 128-130 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.50 (с, 1H), 8.04 (дд, *J* = 9.3, 5.5 Гц, 1H), 7.99 (д, *J* = 15.6 Гц, 1H), 7.78 (дд, *J* = 9.4, 2.8 Гц, 1H), 7.67 – 7.62 (м, 1H), 7.18 (д, *J* = 15.6 Гц, 1H), 6.77 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.37 – 6.36 (м, 1H), 2.41 (с, 6H); <sup>13</sup>С {<sup>1</sup>Н} ЯМР (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 198.3, 160.4 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 247.5 Гц), 153.8, 148.3, 147.7, 143.3, 139.3, 133.3 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 5.7 Гц), 132.3, 131.9 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 9.6 Гц), 128.3 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 11.0 Гц), 124.9, 120.6 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 26.5 Гц), 113.1, 110.9 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 22.2 Гц), 108.9, 27.9, 13.5; HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: [M+H]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NFO<sub>2</sub><sup>+</sup> 296.1081; найдено 296.1079.



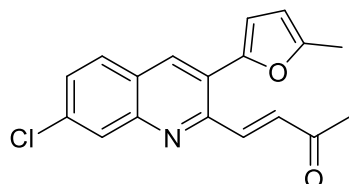
**(E)-4-[6-Бром-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-**

**ил]бут-3-ен-2-он (15j).** Соединение было получено по методикам **В** (0.66 г, 71%), **С** (0.042 г, 68%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 151-153 °С (петролейный эфир/этилацетат). <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.58 (с, 1H), 8.18 (д, *J* = 2.3 Гц,

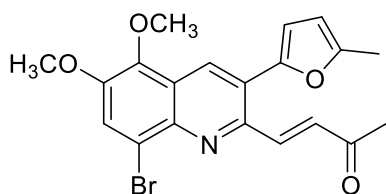
1H), 8.05 (с, 1H), 8.02 (д,  $J = 5.5$  Гц, 1H), 7.78 (дд,  $J = 9.0, 2.3$  Гц, 1H), 7.24 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 6.82 (д,  $J = 3.3$  Гц, 1H), 6.40 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 2.43 (с, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  198.3, 154.0, 149.5, 147.7, 144.5, 139.2, 133.3, 132.7, 132.2, 131.1, 131.0, 128.3, 126.6, 125.2, 113.3, 109.0, 28.0, 13.5; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NClO}_2^+$  312.0786; найдено 312.0782.



**(E)-4-[6-Хлор-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15k).** Соединение было получено по методикам **B** (0.75 г, 70%), **C** (0.051 г, 72%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 146-148 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.29 (с, 1H), 8.11 (д,  $J = 15.5$  Гц, 1H), 8.00 (с, 1H), 7.95 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.76 (д,  $J = 9.0$  Гц, 1H), 7.44 (д,  $J = 16.2$  Гц, 1H), 6.58 (с, 1H), 6.21 (с, 1H), 2.45 (с, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  198.5, 154.4, 150.2, 148.1, 145.1, 139.6, 133.7, 133.0, 131.2, 129.7 (2C), 129.1, 126.0, 121.9, 113.2, 108.7, 28.8, 14.0; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NBrO}_2^+$  356.0281; найдено 356.0276.

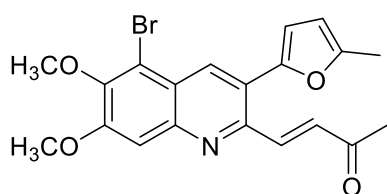


**(E)-4-[7-Хлор-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15m).** Соединение было получено по методикам **B** (0.68 г, 73%), **C** (0.043 г, 69%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 139-141 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.38 (с, 1H), 8.13 (с, 1H), 8.10 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.78 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H), 7.51 (дд,  $J = 8.7, 2.0$  Гц, 1H), 7.47 (д,  $J = 15.5$  Гц, 1H), 6.56 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.20 (д,  $J = 4.2$  Гц, 1H), 2.46 (с, 3H), 2.44 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  198.4, 153.9, 150.2, 147.8, 146.3, 139.2, 135.0, 134.2, 132.9, 130.1, 128.5, 127.6, 126.2, 124.8, 113.0, 108.9, 28.0, 13.5; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NClO}_2^+$  312.0786; найдено 312.0782.



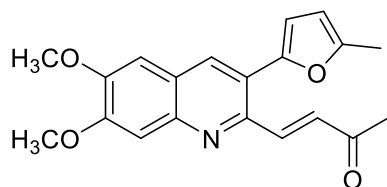
**(E)-4-[8-Бром-5,6-диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15n).** Соединение

было получено по методикам **B** (1.01 г, 81%), **C** (0.065 г, 78%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 157-159 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.59 (с, 1H), 8.13 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.83 (с, 1H), 7.57 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 6.59 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.20 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 4.02 (с, 6H), 2.45 (с, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  198.9, 154.2, 149.1, 148.6, 148.5, 141.7, 139.9, 139.2, 132.9, 128.8, 125.7, 124.6, 122.1, 120.0, 112.9, 108.6, 61.7, 57.1, 28.4, 14.0.; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrNaNO}_4^+$  438.0311; найдено 438.0293.



**(E)-4-[5-Бром-6,7-диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15o).** Соединение было получено по методикам **B** (0.9 г, 72%), **C** (0.062 г, 75%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл.

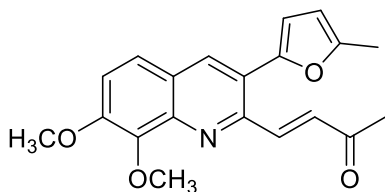
166-168 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.44 (с, 1H), 8.06 (с, 1H), 7.98 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.22 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 6.82 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.36 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 4.00 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 2.42 (д,  $J = 2.7$  Гц, 6H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  198.3, 154.0, 149.0, 147.7, 147.3, 140.8, 139.2, 138., 132.5, 127.7, 124.1, 123.7, 122.6, 118.9, 113.3, 108.9, 61.1, 57.1, 27.1, 13.5; HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrNaNO}_4^+$  438.0311; найдено 438.0302.



**(E)-4-[6,7-Диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15p).** Соединение было получено по методикам **B** (0.83 г, 82%), **C** (0.054 г, 80%) в виде

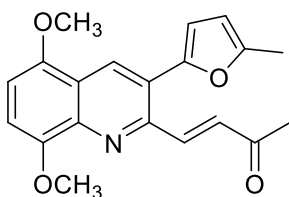
твердого вещества желтого цвета, т. пл. 145-147 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.36 (с, 1H), 8.02 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.39 (с, 1H), 7.35 (с, 1H), 7.24 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 6.70 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.35 – 6.34 (м, 1H), 3.95 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.39 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  198.3, 153.2, 153.1, 150.8, 148.7, 145.9, 143.7, 139.8, 132.5,

131.0, 123.8, 123.0, 111.8, 108.6, 107.3, 105.3, 55.9, 55.8, 27.9, 13.5; HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+H]^+$  вычислено для  $C_{20}H_{20}NO_4^+$  338.1387; найдено 338.1381.



**(E)-4-[7,8-Диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил]бут-3-ен-2-он (15q).** Соединение было получено по методикам **В** (0.8 г, 79%), **С** (0.053 г, 78%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл.

108-110 °С (петролейный эфир/этилацетат).  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.27 (с, 1H), 8.10 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.53 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 7.46 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.34 (д,  $J = 9.1$  Гц, 1H), 6.48 (д,  $J = 3.2$  Гц, 1H), 6.16 – 6.15 (м, 1H), 4.20 (с, 3H), 4.01 (с, 3H), 2.43 (с, 3H), 2.41 (с, 3H);  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  198.9, 153.5, 152.1, 149.3, 148.8, 143.2, 142.0, 140.6, 134.5, 132.7, 124.2, 123.4, 123.2, 117.1, 111.8, 108.3, 62.5, 57.2, 28.2, 13.8; HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[M+H]^+$  вычислено для  $C_{20}H_{20}NO_4^+$  338.1387; найдено 338.1385.

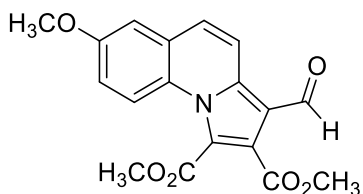


**(E)-4-(5,8-Диметокси-3-(5-метилфуран-2-ил)хинолин-2-ил)бут-3-ен-2-он (15r).** Соединение было получено по методикам **В** (0.82 г, 81%), **С** (0.057 г, 84%) в виде твердого вещества желтого цвета, т. пл. 138-140 °С (петролейный

эфир/этилацетат).  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  8.56 (с, 1H), 8.02 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.21 (д,  $J = 15.6$  Гц, 1H), 7.08 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.95 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.79 (д,  $J = 3.0$  Гц, 1H), 6.36 – 6.35 (м, 1H), 3.94 (с, 6H), 2.42 (с, 6H);  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ЯМР (100 МГц,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  198.4, 153.7, 149.1, 148.0, 147.8, 147.5, 139.6, 138.2, 132.4, 128.0, 123.9, 120.4, 112.8, 108.8 (2C), 105.7, 56.0, 55.9, 27.8, 13.5; HRMS (ESI $^+$ )  $m/z$ :  $[M+H]^+$  вычислено для  $C_{20}H_{20}NO_4^+$  338.1387; найдено 338.1377.

**Метод получения диметил-3-формил-7-метоксипирроло[1,2-а]хинолин-1,2-дикарбоксилата (18).** Раствор (E)-4-(6-метоксихинолин-2-ил)-бут-3-ен-2-она **17** (454 мг, 2 ммоль) и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (6 экв., 1.47 мл) в дихлорэтано (20 мл, 0.1 М) нагревали при 85 °С на протяжении 96 часов

(контроль ТСХ). Растворитель выпаривали при пониженном давлении, образовавшееся масло хроматографировали на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 9:1). Продукт кристаллизовали из смеси петролейный эфир/этилацетат 12:1.



**Диметил-3-формил-7-метоксипирроло[1,2-*a*]хинолин-1,2-дикарбоксилат (18).** Твердое вещество коричневого цвета, т. пл. 201-203 °С (петролейный эфир/этилацетат). Выход 0.26 г (39%)  $^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.41 (с,

1H), 8.33 (д,  $J = 9.3$  Гц, 1H), 7.71 (д,  $J = 9.3$  Гц, 1H), 7.43 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1H), 7.15 – 7.06 (м, 2H), 4.03 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.84 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  187.33, 164.28, 163.88, 157.38, 134.44, 128.27, 127.13, 126.58, 123.08, 121.00, 118.96, 118.47, 118.17, 113.54, 110.24, 55.70, 53.58, 52.50. HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NNaO}_6^+$  364.0806; найдено 364.0792.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

1. Разработан новый препаративный метод получения производных бензилфосфониевых и (гетероарил)метилфосфониевых солей из соответствующих исходных карбинолов, применимый к таким лабильным субстратам, как фурфуриловые и салициловые спирты.
2. Продемонстрирована возможность одnoreакторного превращения (гетероарил)метиловых спиртов в стильбены посредством проведения реакции Виттига без выделения промежуточной фосфониевой соли.
3. Разработан региодивергентный способ получения производных 2-фурилиндола, 2,3-дифурилиндола, 3-фурил-(*E*)-2-ацилвинилхинолина из 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов; продемонстрирован первый пример синтеза пиридинового ядра посредством нитреноидной рециклизации фурана. Установлены закономерности протекания реакции Сандберга на примере субстратов, содержащих конкурирующие центры – кратную связь и ядро фурана.
4. На примере (*E*)-4-(6-метоксихинолин-2-ил)-бут-3-ен-2-она и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты обнаружена реакция [3+2]-циклоприсоединения, сопровождающаяся фрагментацией С-С-связи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schilling, B. *Organic Azides: Synthesis and Applications* / Schilling, B., Jung, N., Bräse, S and Banert, K., editors: *Organic Azides: Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons: Chichester (2010), P. 269.
2. Nayl, A.A. *Azides in the Synthesis of Various Heterocycles* / Nayl A.A., Aly, A. A., Arafa, W. A. A., Ahmed, I. M., Abd-Elhamid, A. I., El-Fakharany, E. M., Abdelgawad, M. A., Tawfeek, H. N., Bräse, S. // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – P. 3716.
3. Nair, V. *Intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reactions in targeted syntheses* / V. Nair, T. D. Suja // *Tetrahedron*. – 2007. – № 63. – pp. 12247-12275.
4. Wong, C.-H. *Orthogonality in organic, polymer, and supramolecular chemistry: from Merrifield to click chemistry* / C.-H. Wong, S. Zimmermann // *Chem. Comm.* – 2013. – V. 49. – pp. 1679-1695.
5. Kolb, H. *Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions* / H. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001 – V. 40, – № 28. – pp. 2004-2021.
6. Cantillo, D. *Mechanistic Insights on Azide–Nitrile Cycloadditions: On the Dialkyltin Oxide–Trimethylsilyl Azide Route and a New Vilsmeier–Haack-Type Organocatalyst* / D. Cantillo, B. Gutmann, C. Oliver Kappe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 12. – pp. 4465-4475.
7. Dequierez, G. *Nitrene Chemistry in Organic Synthesis: Still in Its Infancy?* / G. Dequierez, V. Pons, P. Dauban // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 30. – pp. 7384-7395.
8. Bao, M. *Recent Advances in Nitrene Chemistry with Emerging Precursors* // M. Bao, S. Dong, K. Chen, X. Xu // *Chem. Asian J.* – 2025 – V. 20. – № 10. – e202401521.
9. Fleet, G.W.J. *Enantiospecific synthesis of S-quinuclidinol from D-glucose: A strategy for the synthesis of chiral quinuclidines* / G.W.J. Fleet, K. James, R. J. Lunn // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – V. 27. – № 26. – pp. 3053-3056.

10. Staudinger, H. Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine / H. Staudinger, J. Meyer // *Helv. Chim. Acta* – 1919. – V. 1. – № 2. – pp. 635-646.
11. Gosh, A. K. The Curtius Rearrangement: Applications in Modern Drug Discovery and Medicinal Chemistry / A. K. Gosh, M. Brindisi, A. Sarkar // *Chem. Med. Chem.* – 2018 – V. 13. – № 22. – pp. 2351-2373.
12. Koza, G. Regioselective synthesis of the 3,4-dihydrofuro[3,2-d]pyrimidin-2(1H)-one skeleton: a new class of compound / G. Koza, S. Özcan, E. Şahin, M. Balci // *Tetrahedron* – 2009. – V. 65. – №31. – pp. 5973-5976.
13. Wroblewski, A. The Schmidt Reaction / A. Wroblewski, T. Coombs, C. W. Huh, S.-W. Li, J. Aubé // *Organic Reactions* – 2012. – V. 78 – pp. 1-320.
14. Lang, S. Azide rearrangements in electron-deficient systems / S. Lang, J. Murphy // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35, pp. 146-156.
15. Pearson, W. H. Synthesis of Amines by the Intermolecular Schmidt Reaction of Aliphatic Azides with Carbocations / W.H. Pearson, W.K. Fang // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – № 16. – pp. 4960-4961.
16. Montevecchi, P. C. A Study of Vinyl Radical Cyclization onto the Azido Group by Addition of Sulfanyl, Stannyl, and Silyl Radicals to Alkynyl Azides / P. C. Montevecchi, M. L. Navacchia, P. Spagnuolo // *Eur. J. Org. Chem.* – 1998. – V.6. – pp. 1219-1226.
17. Pudlo, M. First Suzuki–Miyaura type cross-coupling of ortho-azidobromobenzene with arylboronic acids and its application to the synthesis of fused aromatic indole-heterocycles / M. Pudlo, D. Csányi, F. Moreau, G. Hajós, Z. Riedl, J. Sapi // *Tetrahedron* – 2007. – V. 63. – № 41. – pp. 10320-10329.
18. Driver, T. G. Recent advances in transition metal-catalyzed N-atom transfer reactions of azides / T. G. Driver // *Org. Biomol. Chem.* – 2010. – V. 8. – № 17. – pp. 3831-3846.
19. Chiba, S. Application of Organic Azides for the Synthesis of Nitrogen-Containing Molecules / S. Chiba // *Synlett.* – 2012. – V. 1. – pp. 21-44.

20. Hu, B. Reactivities of vinyl azides and their recent applications in nitrogen heterocycle synthesis / B. Hu, S. G. DiMagno // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V. 13. – pp. 3844-3855.
21. Faiz, S. Synthesis and Consecutive Reactions of  $\alpha$ -Azido Ketones: A Review / S. Faiz, A. F. Zahoor, N. Rasool, M. Yousaf, A. Mansha, M. Zia-Ul-Haq, H. Z. E. Jaafar // *Molecules* – 2015. – V. 20. – № 8. – pp. 14699-14745.
22. Wang, Y.-F. Mn(III)-Mediated Formal [3+3]-Annulation of Vinyl Azides and Cyclopropanols: A Divergent Synthesis of Azaheterocycles / Y.-F. Wang, K. K. Toh, E. P. J. Ng, S. Chiba // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 16. – pp. 6411-6421.
23. Sugimori, T. The first total synthesis of (–)-benzomalvin A and benzomalvin B via the intramolecular aza-Wittig reactions / T. Sugimori, T. Okawa, S. Eguchi, A. Kakehi, E. Yashima, Y. Okamoto // *Tetrahedron* – 1998. – V. 54. – № 28. – pp. 7997-8008.
24. Chen, J. Total Synthesis of Apratoxin A / J. Chen, C. J. Forsyth // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 29. – pp. 8734-8735.
25. Bräse, S. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds / S. Bräse, C. Gil., K. Knepper, V. Zimmermann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – № 33. – pp. 5188-5240.
26. Fresneda, P. M. Application of Iminophosphorane-Based Methodologies for the Synthesis of Natural Products / P. M. Fresneda, P. Molina // *Synlett.* – 2004. – № 1. – pp. 1-17.
27. Tanimoto, H. Recent Applications and Developments of Organic Azides in Total Synthesis of Natural Products / H. Tanimoto, K. Kakiuchi // *Nat. Prod. Comm.* – 2013. – V. 8. – № 7. – pp. 1022-1034.
28. Scriven, E. F. V. Azides: their preparation and synthetic uses / E. F. V. Scriven, K. Turnbull // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88. – № 2. – pp. 297-368.
29. Stanovnik, B. Application of organic azides in the synthesis of heterocyclic systems / B. Stanovnik // *Adv. Het. Chem.* – 2020. – V. 130. – pp. 145-194.

30. Soni, J. P. Recent Updates on Azido-reductive Cyclization Approaches: Syntheses of aza-Heterocyclic Frameworks / J. P. Soni, M. Kadagathur, N. Shankaraiah // *Asian J. Org. Chem.* – 2021. – V. 10. – № 12. – pp. 3186-3200.
31. Dong, H. Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Pyrroles from Dienyl Azides / H. Dong, M. Shen, J. E. Redford, B. J. Stokes, A. L. Pumphrey, T. G. Driver // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – № 25. – pp. 5191-5194.
32. Shou, W. G. Ruthenium-Catalyzed Intramolecular Amination Reactions of Aryl- and Vinylazides / W. G. Shou, J. Li, T. Guo, Z. Lin, G. Jia // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – № 24. – pp. 6847–6854.
33. Stokes, B. J. Intramolecular C–H Amination Reactions: Exploitation of the Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Decomposition of Azidoacrylates / B. J. Stokes, H. Dong, B. E. Leslie, A. L. Pumphrey, T. G. Driver // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 24. – pp. 7500-7501.
34. Gorin, D. J. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Acetylenic Schmidt Reaction / D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 32. – pp. 11260-11261.
35. Khlebnikov, A. F. Advances in 2H-azirine chemistry: A seven-year update / A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, N. V. Rostovskii // *Tetrahedron* – 2019. – V. 75. – № 18. – pp. 2555-2624.
36. Xu, F. 2H-Azirines: Recent Progress in Synthesis and Applications / F. Xu, F.-W. Zeng, W.-J. Luo, S.-Y. Zhang, J.-Q. Huo, Y.-P. Li // *Eur. J. Org. Chem.* – 2024. – V. 27. – № 11. – e202301292.
37. Borra, S. Photocatalyst-Free Visible-Light Enabled Synthesis of Substituted Pyrroles from  $\alpha$ -Keto Vinyl Azides / S. Borra, L. Borkotoky, U. D. Newar, B. Das, R. A. Maurya // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – V. 362. – № 16. – pp. 3364-3368.
38. Liu, X. Copper-Catalyzed Azide–Ynamide Cyclization to Generate  $\alpha$ -Imino Copper Carbenes: Divergent and Enantioselective Access to Polycyclic N-Heterocycles / X. Liu, Z.-S. Wang, T.-Y. Zhai, C. Luo, Y.-P. Zhang, Y.-B. Chen, C.

- Deng, R-S.Liu, L.-W. Ye // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – № 41. – pp. 17984-17990.
39. Singam, M.K.R. Ni-Catalyzed electrophile driven regioselective arylation cyclization of ortho-functional diaryl acetylenes for the synthesis of pyridine and indene derivatives / M. K.R. Singam, A. Nagireddy, M. Rajesh, V. Ganesha, M. S. Reddy // *Org. Chem. Front.* – 2020. – V. 7. – № 1. – pp. 30-34.
40. Fischer, D. Synthesis of 1,3,4-Trisubstituted Isoquinolines by Iodine-Mediated Electrophilic Cyclization of 2-Alkynyl Benzyl Azides / D. Fischer, H. Tomeba, N. K. Pahadi, N. T. Patil, Y. Yamamoto // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – № 25. – pp. 4764-4766.
41. Minozzi, M. From Azides to Nitrogen-Centered Radicals: Applications of Azide Radical Chemistry to Organic Synthesis / M. Minozzi, D. Nanni, P. Spagnuolo // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – № 32. – pp. 7830-7840.
42. Li, D. Denitrogenative Imidoyl Radical Cyclization: Synthesis of 2-Substituted Benzoimidazoles from 1-Azido-2-isocyanoarenes / D. Li, T. Mao, J. Huang, Q. Zhu // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – № 12. – pp. 3223-3226.
43. Wang, C. Synthesis of Quinolines by Visible-Light Induced Radical Reaction of Vinyl Azides and  $\alpha$ -Carbonyl Benzyl Bromides / C. Wang, J. Huang, L. Zhou // *Adv. Synth. Catal.* – 2015. – V. 357. – № 11. – pp. 2479-2484.
44. Li, Y. Visible-light-induced tandem phosphorylation cyclization of vinyl azides under mild conditions / Y. Li, Y. Zhua, S-D.Yang // *Org. Chem. Front.* – 2018. – V. 5. – pp. 822-826.
45. Hossain, A. Visible-Light-Mediated Synthesis of Pyrazines from Vinyl Azides Utilizing a Photocascade Process / A. Hossain, S. K. Pagire, O. Reiser // *Synlett.* – 2017. – V. 28. – № 14. – pp. 1707-1714.
46. Man, L. Thermal and photochemical annulation of vinyl azides to 2-aminoimidazoles / L. Man, R. C. B. Copley, A. L. Handlon // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V. 27. – pp. 6566-6569.
47. Chandrasekhar, D. Visible Light Driven Photocascade Catalysis: Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>/TBHP-Mediated Synthesis of Fused  $\beta$ -Carbolines in Batch and

- Flow Microreactors / D. Chandrasekhar, S. Borra, J. B. Nanubolu, R. A. Maurya // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – № 12. – pp. 2974-2977.
48. Yang, M. Rhodium/copper-cocatalyzed coupling-cyclization of *o*-alkenyl arylisocyanides with vinyl azides: one-pot synthesis of  $\alpha$ -carbolines / M. Yang, X-H. Meng, Z. Wang, Y. Gong, Y-L. Zhao // *Org. Chem. Front.* – 2020. – V. 21. – pp. 3493-3498.
49. Chen, B. Selective Access to 4-Substituted 2-Aminothiazoles and 4-Substituted 5-Thiocyano-2-aminothiazoles from Vinyl Azides and Potassium Thiocyanate Switched by Palladium and Iron Catalysts / B. Chen, S. Guo, X. Guo, Y. Yu // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – № 19. – pp. 4698-4701.
50. Annadurai, S. Design and synthesis of 2-aminothiazole based antimicrobials targeting MRSA / S. Annadurai, R. Martinez, D. J. Canney, T. Eidem, P.M. Dunman, M. Abou-Gharbia // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – V. 22. – № 24. – pp. 7719-7725.
51. Smith, B. Synthesis and biological activity of 2-aminothiazoles as novel inhibitors of PGE2 production in cells / B. Smith, H-H. Chang, F. Medda, V. Gokhale, J. Dietrich, A. Davis, E. J. Meuillet, C. Hulme // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – V. 22. – № 10. – pp. 3567-3570.
52. Sundberg, R. J. Deoxygenation of Nitro Groups by Trivalent Phosphorus. Indoles from *o*-Nitrostyrenes / R. J. Sundberg // *J. Org. Chem.* – 1965. – V. 30. – № 11. – pp. 3604-3610.
53. Cadogan, J. I. G. The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIX. Reduction of nitro-compounds by triethyl phosphite: a convenient new route to carbazoles, indoles, indazoles, triazoles, and related compounds / J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle // *J. Chem. Soc.* – 1965. – pp. 4831-4837.
54. Sundberg, R. J. A Study of the Deoxygenation of Some *o*-Alkylnitro- and *o*-Alkylnitrosobenzenes in Triethyl Phosphite / *J. Am Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – № 16. – pp. 3781-3789.

55. Sundberg, R. J. Rearrangements and ring expansions during the deoxygenation of  $\beta,\beta$ -disubstituted o-nitrostyrenes / *J. Org. Chem.* – 1967. – V. 32. – № 2. – pp. 290-294.
56. Majgier-Baranowska, H. Studies on the mechanism of the Cadogan–Sundberg indole synthesis / H. Majgier-Baranowska, J. D. Williams, B. Li, N. P. Peet // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – № 35. – pp. 4785-4788.
57. Kaur, M. A Minireview on the Scope of Cadogan Cyclization Reactions Leading to Diverse Azaheterocycles / M. Kaur, R. Kumar // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – V. 11. – № 6. – e202200092.
58. Chandra, A. A review on indole synthesis from nitroarenes: classical to modern approaches / A. Chandra, S. C. Yadav, S. R. Cheekatla, A. Kumar // *Org. Biomol. Chem.* – 2025. – V. 29. – pp. 6853-6887.
59. Yamamoto, Y. Synthesis of 3-Aryl-2-(trifluoromethyl)indoles via Copper-Catalyzed Hydroarylation and Subsequent Cadogan Cyclization / Y. Yamamoto, E. Ohkubo, M. Shibuya // *Adv. Synth. Catal.* – 2017. – V. 359. – № 10. – pp. 1747-1751.
60. Liu, X. Synthesis of Aza-Heterocyclic Compounds with N-Tosylhydrazones: Formation of Bi-Indoles via Reductive Molybdenum Catalysis / X. Liu, O. Provot, R. Franco, P. Retailleau, M. Alami, V. Gandon, C. Tran, A. Hamze // *Adv. Synth. Catal.* – 2023. – V. 365. – № 18. – pp. 3155-3161.
61. Tong, S. Aqueous Titanium Trichloride Promoted Reductive Cyclization of o-Nitrostyrenes to Indoles: Development and Application to the Synthesis of Rizatriptan and Aspidospermidine / S. Tong, Z. Xu, M. Mamboury, Q. Wang, J. Zhu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – № 40. – pp. 11809-11812.
62. Ghimire, G. Short syntheses of the tricyclic indole alkaloids cimitrypazepine and fargesine / G. Ghimire, B. C.G. Söderberg // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57. – № 34. – pp. 3873-3876.
63. Sanz, R. Dioxomolybdenum(VI)-Catalyzed Reductive Cyclization of Nitroaromatics. Synthesis of Carbazoles and Indoles / R. Sanz, J. Escribano, M.

- R. Pedrosa, R. Aguado, F. J. Arnáiz // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – V. 349. – № 4-5. – pp. 713-718.
64. Poudel, T. N. Construction of highly functionalized carbazoles via condensation of an enolate to a nitro group / T. N. Poudel, Y. R. Lee // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6 – pp. 7028-7033.
65. Liu, Z-K. Organic Azides: Versatile Synthons in Transition Metal-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Amination/Annulation for N-Heterocycle Synthesis / Z-K. Liu, Q-Q. Zhao, Y. Gao, Y.-X. Hou, X-Q. Hu // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – V. 363. – № 2. – pp. 411-424.
66. Stokes, B. J. Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Synthesis of Carbazoles from BiarylAzides / B. J. Stokes, B. Jovanović, H. Dong, K. J. Richert, R. D. Riell, T. G. Driver // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – № 8. – pp. 3225-3228.
67. Dong, H. Ruthenium-Catalyzed  $\gamma$ -Carbolinium Ion Formation from Aryl Azides; Synthesis of Dimebolin / H. Dong, R. T. Latka, T. G. Driver // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – № 10. – pp. 2726-2729.
68. Alt, I. T. Iron-Catalyzed Intramolecular C(sp<sup>2</sup>)-H Amination / I. T. Alt, B. Plietker // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 4. – pp. 1519-1522.
69. Yang, L. Palladium-Catalyzed Intramolecular C-H Amination in Water / L. Yang, H. Li, H. Zhang, H. Lu // *Eur. J. Org. Chem.* – 2016. – V. 34. – pp. 5611-5615.
70. Shen, M. Dirhodium(II)-Catalyzed Intramolecular C-H Amination of Aryl Azides / M. Shen, B. E. Leslie, T. G. Driver // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – № 27. – pp. 5056-5059.
71. Kong, C. Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Selective Aminomethylene Migration from Styryl Azides / C. Kong, N. Jana, T. G. Driver // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – № 4. – pp. 824-827.
72. Shi, Z. CuI-catalyzed photochemical or thermal reactions of 3-(2-azidobenzylidene)lactams. Application to the synthesis of fused indoles / Z. Shi, Y. Ren, B. Li, S. Lua, W. Zhang // *Chem. Comm.* – 2010. – V. 22 – pp. 3973-3976.

73. Stokes, B. J. Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Nitro-Group Migration Reactions: Selective Synthesis of 3-Nitroindoles from β-Nitro Styryl Azides / B. J. Stokes, S. Liu, T. G. Driver // *J. Am Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 13. – pp. 4702-4705.
74. Jones, C. Dirhodium(II) Carboxylate Catalyzed Formation of 1,2,3-Trisubstituted Indoles from Styryl Azides / C. Jones, Q. Nguyen, T. G. Driver // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 3. – pp. 785-788.
75. Kong, C. Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Ester Migration to Afford 3H-Indoles from Trisubstituted Styryl Azides / C. Kong, T. G. Driver // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – № 4. – pp. 802-805.
76. Kong, C. Probing the origin of carboxylate migration selectivity in Rh<sub>2</sub>(II)-catalyzed N-heterocycle formation from trisubstituted styryl azides / C. Kong, N. Su, F. Zhou, N. Jana, T. G. Driver // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V. 56. – № 23. – pp. 3262-3264.
77. Jana, N. Promoting Reductive Tandem Reactions of Nitrostyrenes with Mo(CO)<sub>6</sub> and a Palladium Catalyst To Produce 3H-Indoles / N. Jana, F. Zhou, T. G. Driver // *J. Am Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 21. – pp. 6738-6741.
78. Abaev, V. T. A Simple Route to Polysubstituted Indoles Exploiting Azide Induced Furan Ring Opening / V. T. Abaev, A. T. Plieva, P. N. Chalikidi, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, A. V. Butin // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – № 16. – pp. 4150-4153.
79. Chalikidi, P. N. Azide-Induced Furan Ring Opening for the Synthesis of Functionalized Indoles / P. N. Chalikidi, T. T. Magkoev, D. I. Egorov, A. A. Kolodina, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, V. T. Abaev // *Asian J. Org. Chem.* – 2024. – V. 13. – № 12. – e202400373.
80. Newar, U. D. Access to Isoxazoles via Photo-oxygenation of Furan Tethered α-Azidoketones / U. D. Newar, S. Kumar, A. Borah, S. Borra, P. Manna, S. Gokulnath, R. A. Maurya // *J. Org. Chem.* – 2024. – V. 89. – № 17. – pp. 12378-12386.

81. Hao, Z. Dual Roles of Azide: Dearomative Dimerization of Furfuryl Azides / Z. Hao, P. Zhao, Q. Xing, A. Wahab, Z. Gao, J. Gou, B. Yu // *J. Org. Chem.* – 2022. – V. 87. – № 15. – pp. 10185-10198.
82. Guo, J. Furfuryl Cation Induced Cascade Formal [3 + 2] Cycloaddition/Double Ring-Opening/Chlorination: An Approach to Chlorine-Containing Complex Triazoles / J. Guo, X. Xu, Q. Xing, Z. Gao, J. Gou, B. Yu // *Org. Lett.* – 2018. – V. 20. – № 23. – pp. 7410-7414.
83. Cheng, G. Furan Dearomatization: A Route to Diverse Fluoroalkyl/Aryl Triazoles / G. Cheng, P. Zhao, H. Su, A. Wahab, Z. Gao, J. Gou, B. Yu // *J. Org. Chem.* – 2024. – V. 89. – № 7. – pp. 4349-4365.
84. Wittig, G. Über Triphenyl-phosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien (I. Mitteil.) / G. Wittig, U. Schöllkopf // *Chem. Berichte.* – 1954. – V. 87. – № 9. – pp. 1318-1330.
85. Wittig, G. Über Triphenyl-phosphinmethylene als olefinbildende Reagenzien (II. Mitteil.) / G. Wittig, W. Haag // *Chem. Berichte* – 1955. – V. 88. – № 11. – pp. 1654-1666.
86. Maryanoff, B. E. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects / B. E. Maryanoff, A. B. Reitz // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89. – № 4. – pp. 863-927.
87. Byrne, P. A. The modern interpretation of the Wittig reaction mechanism / P. A. Byrne, D. G. Gilheany // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – pp. 863-927.
88. Zanetti, J. E.  $\alpha$ -Furfuryl Bromide (2-Bromomethylfuran) / J. E. Zanetti, J. T. Bashour // *J. Am Chem. Soc.* – 1939. – V. 61. – № 8. – pp. 2249-2251.
89. Hamanaka, N. Simple and Facile Synthesis of Phosponium Salts / N. Hamanaka, S. Kosuge, S. Iguchi // *Synlett.* – 1990. – V. 1990. – № 3. – pp. 139-140.
90. Xu, C. Practical synthesis of phosphonium salts with orthoformates and their application as flame retardants in polycarbonate / C. Xu, T. Li, P. Jiang, Y. J. Zhang // *Tetrahedron* – 2020. – V. 76. – № 16. – P. 131107.

91. Lei, M. Homogeneous and Heterogeneous Pd-Catalyzed Selective C–P Activation and Transfer Hydrogenation for “Group-Substitution” Synthesis of Trivalent Phosphines / M. Lei, X. Chen, Y. Wang, L. Zhang, H. Zhu, Z. Wang // *Org. Lett.* – 2022. – V. 24. – № 15. – pp. 2868-2872.
92. Liu, J. Efficient late-stage synthesis of quaternary phosphonium salts from organothianthrenium salts via photocatalysis / J. Liu, Z. Feng, H. Li, Z. Yu, H. Wang, B. Tang // *Chem. Comm.* – 2024. – V. 60. – № 66. – pp. 8760-8763.
93. Andrianov, K. A. Halogen Derivatives of Alkyl(or aryl)halogenosilanes and Tetrasubstituted Silanes / K. A. Andrianov, A. I. Petrashko // *Russ. Chem. Rev.* – 1969. – V. 38. – № 3. – pp. 211-236.
94. Chalikidi, P. N. One-Step Synthesis of Triphenylphosphonium Salts from (Het)arylmethyl Alcohols / P. N. Chalikidi, T. T. Magkoev, A. V. Gutnov, O. P. Demidov, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, V. T. Abaev // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – № 14. – pp. 9838-9846.
95. Pearson, R. G. Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-dichlorodi(pyridine)platinum(II) / R. G. Pearson, H. R. Sobel, J. Songstad // *J. Am Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – № 2. – pp. 319-326.
96. Zhang, J.-X. An Improved Preparation Method of Benzyl and Thenyl Triphenylphosphonium Salts / J.-X. Zhang, P. Dubois, R. Jérôme // *Synth. Comm.* – 1968. – V. 26. – № 16. – pp. 3091-3095.
97. Xia, J. Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 2H-Chromenes: A Highly Enantioselective Approach to Isoflavan Derivatives / J. Xia, Y. Nie, G. Yang, Y. Liu, W. Zhang // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – № 18. – pp. 4884-4887.
98. Sun, B. Synthesis of riccardin D derivatives as potent antimicrobial agents / *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2016. – V. 26. – № 15. – P. 3617-3620.
99. Stępień, M. Anomalous Stereoselectivity in the Wittig Reaction: The Role of Steric Interactions / M. Stępień // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – № 18. – pp. 9512-9516.
100. Sreenivas, K. Intramolecular CH-Hydrogen Bonding During the Dissociation of the Oxaphosphetane Intermediate Facilitates Z/E-Selectivity in Wittig Olefination

- // K. Sreenivas, C. N. Rao, F. A. Khan // *ChemistryOpen*. – 2024. – V. 13. – № 3. – e202300171.
101. Baumann, J. E. Stereoselective Copper-Catalyzed Olefination of Imines / J. E. Baumann, C. P. Chung, G. Lalic // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. – V. 63. – № 6. – e202316521.
102. Magkoev, T. T. Unveiling Orthogonal Reactivity of Substituted 2-(2-Azidostyryl)furans: Thermolysis and Photolysis versus Catalysis / T. T. Magkoev, O. P. Demidov, V. T. Abaev, M. G. Uchuskin, P. N. Chalikidi // *J. Org. Chem.* – 2024. – V. 89. – № 8. – pp. 5778-5782.
103. Buss, A. D. Cis-olefins from the Horner-Wittig reaction; origin and optimization of stereochemistry / A. D. Buss, S. Warren // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – № 36. – pp. 3931-3934.
104. Sun, K. Rhodium-Catalyzed Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles from  $\beta,\beta$ -Disubstituted StryrylAzides / K. Sun, S. Liu, P. M. Bec, T. G. Driver // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – № 7. – pp. 1702-1706.
105. Smith, P. A. Stereochemistry in the cyclization of o-azidophenylalkenes to indoles/ P. A. Smith, C. D. Rowe, D. W. Hansen Jr. // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – № 47. – pp. 5169-5172.
106. Driver, T. G. Unlocking Electrophilic N -Aryl Intermediates from Aryl Azides, Nitroarenes, and Aryl Amines in Cyclization-Migration Reactions / *Synlett.* – 2022. – V. 33. – № 19. – pp. 1890-1901.
107. Harrison, J. G. Mechanism of Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Indole Formation: The Catalyst Does Not Control Product Selectivity / J. G. Harrison, O. Gutierrez, N. Jana, T. G. Driver, D. J. Tantillo// *J. Am Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – № 2. – pp. 487-490.
108. Dyall, L. Oxidative and Thermal Routes to Novel Isoxazolopyridines / L. Dyall, D. Maloney, J. Harvey, B. Fulloon // *Aust. J. Chem.* – 1996. – V. 49. – № 7. – pp. 761-765.
109. Dyall, L. Pyrolysis of aryl azides. III. Steric and electronic effects upon reaction rate / L. Dyall // *Aust. J. Chem.* – 1975. – V. 28. – № 10. – P. 2147-2159.

110. Dyll, L. Neighbouring-group participation in pyrolysis of aryl azides / L. Dyll, J. Kemp // *J. Chem. Soc.* – 1968. – V. 0. – pp. 976-979.
111. Jian, T-Y. Enantioselective [4+2]-cycloaddition of ketenes and 1-azadienes catalyzed by N-Heterocyclic carbenes / T-Y. Jian, P-L. Shao, S. Ye // *Chem. Comm.* – 2011. – V. 47. – pp. 2381-2383.
112. Neochoritis, C. G. Dimethyl Acetylenedicarboxylate: A Versatile Tool in Organic Synthesis / C. G. Neochoritis, T. Zarganes-Tzitzikas, J. Stephanidou-Stephanatou // *Synthesis* – 2014. – V. 46. – pp. 537-585.
113. Ren, D. Catalytic Formal Benzylic C-H Bond Functionalization of 2,5-Dialkylfuran Derivatives with Ferrocenyl Alcohols as Alkylation Reagents / C D. Ren, L. Xu, L. Wang, S. S. Li // *Org. Lett.* – 2019. – V. 21.–№ 3. – pp. 627-631.
114. Oswald, J. P. Cobalt-Catalyzed Oxygenation/De aromatization of Furans / J. P. Oswald, K. A. Woerpel // *J. Org. Chem.* –2018. – V. 83.– № 16. – pp. 9067-9075.
115. Jung, M. E. Synthesis and evaluation of compounds that induce readthrough of premature termination condons / M. E. Jung, J. M. Ku, L. Du, H. Hu, R. A. Gatti // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* –2011. – V. 21. – № 19. – pp. 5842-5848.
116. Steves, J. E. Copper(I)/ABNO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Alleviating Steric and Electronic Constraints of Cu/TEMPO Catalyst Systems / J. E. Steves, S. S. Stahl // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 42. – pp. 15742-15745.
117. Jones, R. G. Studies on Imidazoles. IV. The Synthesis and Antithyroid Activity of Some 1-Substituted-2-Mercaptoimidazoles / R. G. Jones, E. C. Kornfeld, K. C. McLaughlin, R. C. Anderson // *J. Am. Chem. Soc.* –1949. – V. 71. – № 12. – pp. 4000-4002.
118. Magkoev, T. T. Recent advances in the synthesis of pyrrolo[1,2-*a*]quinolines / T. T. Magkoev, V. T. Abaev, A. A. Arutyunyants, P. N. Chalikidi // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2023. – V. 59. – pp. 723-729.