

Синтез 5,6-индоло-12-краун-4-эфиров

С. В. Кляцкая,* Е. В. Третьяков, С. Ф. Василевский

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.
Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: vasilev@ns.kinetics.nsc.ru

o-Алкильные производные *N*-ацетиламинобензо-12-краун-4-эфиров **4a–f** получены катализируемым Pd–Cu алкинированием 5'-*N*-ацетиламино-4'-иодбензо-12-краун-4-эфира (**2**). Их циклизацией синтезированы замещенные 5,6-индоло-12-краун-4-эфиры **5a–c**.

Ключевые слова: реакция кросс-сочетания, бензокраун-эфиры, ацетиленовые производные, *N*-ацетиламины, циклизация, индолокраун-эфиры.

Бензокраун-эфиры привлекают внимание своей способностью с высокой специфичностью связывать катионы¹. В связи с тем, что функциональная группа в бензольном цикле оказывает влияние на комплексообразование и позволяет получать полимерные и иммобилизованные краун-соединения, проводятся интенсивные исследования в области синтеза и изучения свойств функционально замещенных краун-эфиров. В литературе описано множество примеров применения производных бензокраун-эфиров в органическом синтезе² и аналитической химии³. Важное направление использования краун-соединений связано с легкостью их проникновения через биологические мембраны². Если с краун-эфиром ковалентно связать другую молекулу, входящую в состав лекарственных препаратов и пестицидов, то ее транспорт через клеточную мембрану будет значительно облегчен². К таким молекулам, несомненно, можно отнести производные индола, которые встречаются в природе⁴ и проявляют разнообразную биологическую активность^{5,6}.

Целью настоящей работы являлось проведение синтеза замещенных 5,6-индоло-12-краун-4-эфиров циклизацией *o*-алкинильных производных 4'-*N*-ацетиламинобензо-12-краун-4-эфира. Этот тип циклизации известен для *o*-алкиниланилинов^{7–13} и амидов *виц*-алкинилпиразолкарбоновых кислот¹⁴. Кроме того, возможность осуществления этой реакции в ряду бензокраун-эфиров была далеко не очевидна в силу пассивирующего влияния донорных алкоксигрупп на электрофильность тройной связи (+M-эффект).

Обсуждение полученных результатов

Поскольку эффективно иодировать 4'-аминобензо-12-краун-4-эфир в различных условиях (I₂, KI, Na₂CO₃ в H₂O; I₂ в ДМСО; I₂, HIO₃, H₂SO₄ в AcOH) не удалось, в качестве исходного соединения в синтезе использован 4'-*N*-ацетиламинобензо-12-краун-4-эфир (**1**). Последний при обработке I₂, HIO₃ в

смеси разбавленной H₂SO₄ и уксусной кислоты (ср. лит.¹⁵) при 65 °С полностью реагирует за 10 ч с образованием 5'-*N*-ацетиламино-4'-иодбензо-12-краун-4-эфира (**2**) с выходом 65%.

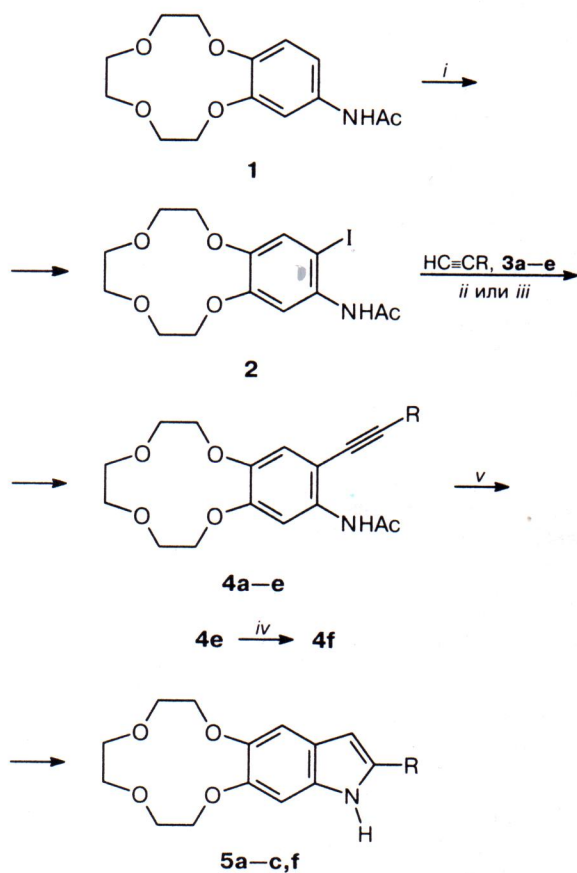
Иодид **2** конденсировали с алкинами **3a–c, e** в бензоле в присутствии PhPdI(PPh₃)₂, CuI и NEt₃ при 70–75 °С в атмосфере аргона¹⁶. Реакция полностью завершалась за 20–40 мин; выходы эфиров **4a–c, e** составляли 40–80%. Эти условия оказались неэффективными для кросс-сочетания иодида **2** с *n*-этинилбензальдегидом (**3d**). В ходе реакции наблюдалось образование мелкого черного осадка, который, по-видимому, представляет собой металлический палладий, образовавшийся в результате разрушения его комплекса.

Ранее¹⁷ кросс-сочетание изомерных бромбензальдегидов с триметилсилацетиленом осуществляли в присутствии каталитических количеств Pd(OAc)₂ и PPh₃, однако иодид **2** в этих условиях не реагировал с алкином **3d**. Известно¹⁸, что активация алкинильной компоненты добавлением CuI значительно ускоряет реакцию кросс-сочетания арилгалогенидов с терминальными ацетиленами. Мы нашли, что в системе Pd(OAc)₂, PPh₃, NEt₃ в присутствии CuI соединения **2** и **3d** реагируют с образованием эфира **4d** с выходом 60%. Этинильное производное **4f** получено удалением триметилсилильной группы в соединении **4e** под действием K₂CO₃ (схема 1).

Впервые¹⁹ индол был синтезирован термической циклизацией *o*-этиниланилина при 600 °С. Вскоре было обнаружено, что при катализе CuCl циклизация *o*-этиниланилина протекает уже при 170–180 °С²⁰. Позже реакцию этого типа проводили в присутствии CuI в ДМФА^{8,10}, CuI и CaCO₃ в ДМФА⁹, CuC≡CPh в ДМФА⁷, PdCl₂ в MeCN^{11–13}. В случае, если R является электроноакцепторным заместителем, возможна циклизация производных *o*-алкиниланилина под действием основания, например NaOEt²¹.

Циклизацию *N*-ацетиламинофенилалкинов **4a–f** осуществляли при действии КОН в EtOH по аналогии с циклизацией амидов ацетиленилпиразолкарбоновых кислот¹⁴, поскольку, как показали пробные

Схема 1



R = Ph (a); 4-MeOC₆H₄ (b); 4-O₂NC₆H₄ (c); 4-(CHO)C₆H₄ (d); SiMe₃ (e); H (f)

Реагенты и условия: *i.* I₂, HNO₃, 30%-ная H₂SO₄, 80%-ный AcOH, 65 °С; *ii.* (для 3a-c, e) PhPdI(PPh₃)₂, CuI, NEt₃, 70–75 °С; *iii.* (для 3d) Pd(OAc)₂–2.5 PPh₃, CuI, NEt₃, 70–75 °С; *iv.* K₂CO₃, EtOH, 20 °С; *v.* KOH, EtOH, 80 °С.

эксперименты, в этих условиях по сравнению с методом Кастро⁷ (CuC≡CPh или CuI, ДМФА) выход и чистота образующихся продуктов циклизации были выше. Кроме того, при циклизации в присутствии КОН одновременно происходит удаление защитной ацетильной группы, что согласуется с литературными данными⁸. Выход индолокраун-эфиров **5a–c,f** составил 30–75%. Соединение **4d** в различных вариантах циклизации (CuC≡CPh в ДМФА или КОН в EtOH) осмолялось.

Таким образом, *o*-алкинильные производные *N*-ацетиламинобензо-12-краун-4-эфиров под действием КОН в EtOH циклизуются в соответствующие 5,6-индоло-12-краун-4-эфиры с одновременным снятием ацетильной группы.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-300» (отнесение сигналов протонов в аро-

матических циклах выполнено на основе расчетов их химических сдвигов по аддитивной схеме). ИК-спектры записывали на спектрометре «Bruker IFS-66» в таблетках с KBr, масс-спектры получали на приборе «Finnigan SSQ-710» методом прямого ввода (ЭУ, температура ионизационной камеры 220–270 °С, ионизирующее напряжение 70 эВ). Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки «КСК» (60/200 мкм). Контроль за ходом реакции и чистотой полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластине Silufol UV-254. 4-Этилбензалдегид²², 4-нитрофенилацетилен²³, комплекс PhPdI(PPh₃)₂,²⁴ 4-метоксифенилацетилен^{25,26}, 4'-аминобензо-12-краун-4-эфир²⁷ были получены по известным методикам. Фенилацетилен фирмы «Aldrich», триметилсилацетилен («Fluka»), CuI, PPh₃, Pd(OAc)₂ («Lancaster») использовали без дополнительной очистки. Другие реагенты и органические растворители готовили по стандартным методикам²⁸.

***N*-(2,3,5,6,8,9-Гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклодецен-12-ил)ацетамид (1).** К раствору 4.1 г (17 ммоль) 4'-аминобензо-12-краун-4-эфира в 30 мл сухого бензола при ~20 °С прибавили 4.0 мл (43 ммоль) Ac₂O. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси бензол–гексан. Выход **1** 4.75 г (99%), т.пл. 102.5–104.5 °С. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.12 (с, 3 H, Me); 3.71–3.79 (м, 8 H, 4 OCH₂); 4.05–4.15 (м, 4 H, 2 ArOCH₂); 6.90–6.98 (м, 2 H, H(13), H(14)); 7.14 (уш.с, 1 H, NH); 7.31 (с, 1 H, H(11)). ИК-спектр, ν/см⁻¹: 1655 (C=O); 3330 (NH). Найдено (%): C, 59.57; H, 6.80; N, 4.99. C₁₄H₁₉NO₅. Вычислено (%): C, 59.78; H, 6.81; N, 4.98.

***N*-(13-Иод-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклодецен-12-ил)ацетамид (2).** К раствору 1.4 г (5 ммоль) **1** в 15 мл 80%-ной AcOH и 5 мл 30%-ной H₂SO₄ прибавили смесь 0.56 г (2 ммоль) I₂ и 0.19 г (1 ммоль) HIO₃. Реакционную массу перемешивали 10 ч при 65 °С, разбавили 30 мл воды и экстрагировали CHCl₃. Экстракт промыли водой, 10%-ным раствором NaHSO₃ и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из смеси бензол–гексан. Выход **2** 1.3 г (65%), т.пл. 145–147 °С. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.19 (с, 3 H, Me); 3.59–3.87 (м, 8 H, 4 OCH₂); 4.09–4.18 (м, 4 H, 2 ArOCH₂); 7.25 (уш.с, 1 H, NH); 7.39 (с, 1 H, H(11)); 7.87 (с, 1 H, H(14)). ИК-спектр, ν/см⁻¹: 1650 (C=O); 3238 (NH). Найдено (%): C, 41.25; H, 4.29; N, 3.43. C₁₄H₁₈INO₅. Вычислено (%): C, 41.29; H, 4.46; N, 3.44.

***N*-(13-(2-Фенилэтинил)-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклодецен-12-ил)ацетамид (4a).** Смесь 1.0 г (2.5 ммоль) иодида **2**, 0.33 г (3.3 ммоль) фенилацетилена (**3a**), 40 мг (0.044 ммоль) PhPdI(PPh₃)₂ и 15 мг (0.15 ммоль) CuI в 2 мл Et₃N и 10 мл бензола в атмосфере Ar перемешивали 20 мин при 70–75 °С. Охлажденную реакционную смесь профильтровали через слой SiO₂ (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из смеси бензол–гексан. Выход **3a** 0.6 г (65%), т.пл. 145–146 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.27 (с, 3 H, Me); 3.82–3.95 (м, 8 H, 4 OCH₂); 4.18–4.31 (м, 4 H, 2 ArOCH₂); 7.18 (с, 1 H, H(14)); 7.39–7.47 (м, 3 H, H(3'), H(4'), H(5')); 7.51–7.59 (м, 2 H, H(2'), H(6')); 7.92 (уш.с, 1 H, NH); 8.19 (с, 1 H, H(11)). ИК-спектр, ν/см⁻¹: 1659 (C=O); 2213 (C≡C); 3285 (NH). Найдено (%): C, 69.27; H, 6.06; N, 3.74. C₂₂H₂₃NO₅. Вычислено (%): C, 69.27; H, 6.08; N, 3.67.

Аналогично **4a** получили соединения **4b,c,e**.

***N*-(13-[2-(4-Метоксифенил)этинил]-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклодецен-12-ил)ацетамид (4b).** Выход 82%, т.пл. 85–87 °С (бензол–гексан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.26 (с, 3 H, Me); 3.80–3.95 (м, 11 H, 4 OCH₂, OMe); 4.18–4.29 (м, 4 H, 2 ArOCH₂); 6.95 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J = 8.3); 7.15 (с, 1 H, H(4)); 7.49 (д, 2 H, H(2'), H(6'), J = 8.3); 7.91 (уш.с, 1 H, NH); 8.18 (с, 1 H, H(11)). ИК-спектр, ν/см⁻¹: 1660 (C=O); 2218 (C≡C);

3287 (NH). Найдено (%): С, 66.71; Н, 5.80; N, 3.47. $C_{23}H_{25}NO_6$. Вычислено (%): С, 67.14; Н, 6.12; N, 3.40.

N-{13-[2-(4-Нитрофенил)этинил]-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен-12-ил}ацетамид (4с). Выход 66%, т.пл. 199—200.5 °С (бензол— $CHCl_3$). Спектр ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., J/Гц): 2.22 (с, 3 Н, Me); 3.75—3.89 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.13—4.24 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 7.18 (с, 1 Н, H(14)); 7.69 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J = 8.6); 7.69 (уш.с, 1 Н, NH); 8.09 (с, 1 Н, H(11)); 8.25 (д, 2 Н, H(3'), H(5'), J = 8.6). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 1664 (C=O); 2212 (C≡C); 3278 (NH). Найдено (%): С, 61.77; Н, 5.45; N, 6.21. $C_{22}H_{22}N_2O_7$. Вычислено (%): С, 61.96; Н, 5.20; N, 6.57.

N-{13-[2-(Триметилсилил)этинил]-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен-12-ил}ацетамид (4е). Выход 41%, т.пл. 130—131.5 °С (бензол—гексан). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0.32 (с, 9 Н, SiMe₃); 2.23 (с, 3 Н, Me); 3.75—3.89 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 3.77—3.95 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 7.08 (с, 1 Н, H(14)); 7.92 (уш.с, 1 Н, NH); 8.15 (с, 1 Н, H(11)). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 1694 (C=O); 2141 (C≡C); 3388 (NH). Найдено (%): С, 60.89; Н, 7.30; N, 3.89. $C_{19}H_{27}NO_5Si$. Вычислено (%): С, 60.45; Н, 7.21; N, 3.71.

N-{13-[2-(4-Формилфенил)этинил]-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен-12-ил}ацетамид (4д). Смесь 0.2 г (0.5 ммоль) иодида 2, 60 мг (0.5 ммоль) 4-этилбензальдегида (3д), 20 мг (0.089 ммоль) Pd(OAc)₂, 60 мг (0.23 ммоль) PPh₃ и 10 мг (0.053 ммоль) CuI в 0.5 мл Et₃N и 5 мл бензола в атмосфере Ar перемешивали 1 ч при 70—75 °С. По окончании реакции охлажденную смесь профильтровали через слой SiO₂ (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из смеси бензол—гексан. Выход 4д 0.12 г (60%), т.пл. 129—131 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 2.29 (с, 3 Н, Me); 3.80—3.95 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.18—4.30 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 7.19 (с, 1 Н, H(14)); 7.68 (д, 3 Н, H(2'), H(6'), J = 8.3); 7.83 (уш.с, 1 Н, NH); 7.97 (д, 3 Н, H(3'), H(5'), J = 8.3); 8.17 (с, 1 Н, H(11)); 10.08 (с, 1 Н, CHO). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 1697 (CHO); 1661 (NHC=O); 2205 (C≡C); 3275 (NH). Найдено (%): С, 67.34; Н, 6.66; N, 4.01. $C_{23}H_{23}NO_6$. Вычислено (%): С, 67.46; Н, 6.66; N, 3.42.

N-(13-Этинил-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,4,7,10-тетраоксабензоциклододецен-12-ил)ацетамид (4ф). К раствору 0.13 г (0.8 ммоль) 4е в 5 мл 95%-ного EtOH прибавили 14 мг (0.1 ммоль) K₂CO₃, перемешивали 3 ч при -20 °С, разбавили 30 мл воды и экстрагировали $CHCl_3$ (3×15 мл). Органические экстракты сушили Na₂SO₄, профильтровали через слой Al₂O₃ (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из бензола. Выход 4ф 0.2 г (83%), т.пл. 151—152.5 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 2.24 (с, 3 Н, Me); 3.47 (с, 1 Н, C≡CH); 3.78—3.97 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.15—4.29 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 7.12 (с, 1 Н, H(14)); 7.83 (уш.с, 1 Н, NH); 8.16 (с, 1 Н, H(11)). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 1666 (C=O); 2095 (C≡C); 3263 (≡C—H); 3337 (NH). Найдено (%): С, 62.89; Н, 6.21; N, 4.84. $C_{16}H_{19}NO_5$. Вычислено (%): С, 62.94; Н, 6.27; N, 4.59.

13-Фенил-2,3,5,6,8,9-гексагидро-12H-[1,4,7,10]тетраоксациклододецен[2,3-f]индол (5а). К суспензии 0.1 г (0.26 ммоль) 4а в 5 мл 95%-ного EtOH прибавили 10 мг (0.17 ммоль) KOH, кипятили 3 ч, разбавили 15 мл воды и экстрагировали $CHCl_3$ (3×10 мл). Органические экстракты сушили Na₂SO₄, профильтровали через слой Al₂O₃ (2.5×2 см). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовали из смеси бензол—гексан. Выход 5а 70 мг (70%), т.пл. 48—49 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.78—3.95 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.15—4.29 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 6.36 (с, 1 Н, H(14)); 7.09 (с, 1 Н, H(15)); 7.18 (с, 1 Н, H(11)); 7.34—7.41 (м, 3 Н, H(3'), H(4'), H(5')); 7.50—7.56 (м, 2Н, H(2'), H(6')). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3347 (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 339.9 [M]⁺ (22), 338.8 (100), 251.0 (31), 195.0 (39), 126.0 (9). Масс-спектр высокого разрешения. Найдено: m/z 339.1465 [M]⁺. $C_{20}H_{21}NO_4$. Вычислено: M = 339.14705.

Аналогично 5а получили соединения 5b,c,f.

13-(4-Метоксифенил)-2,3,5,6,8,9-гексагидро-12H-[1,4,7,10]тетраоксациклододецен[2,3-f]индол (5b). Выход 55%, т.пл. 218—220 °С (бензол). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 3.73—3.95 (м, 11 Н, 4 OCH_2 и OMe); 4.17—4.26 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 6.63 (с, 1 Н, H(14)); 6.96—7.5 (м, 3 Н, H(3'), H(5'), H(15)); 7.23 (с, 1 Н, H(11)); 7.57 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J = 8.4); 8.12 (уш.с, 1 Н, NH). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3424 (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 369.0 [M]⁺ (100), 281.1 (38), 225.1 (41), 140.5 (15). Масс-спектр высокого разрешения. Найдено: m/z 369.1580 [M]⁺. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено: M = 369.15761.

13-(4-Нитрофенил)-2,3,5,6,8,9-гексагидро-12H-[1,4,7,10]тетраоксациклододецен[2,3-f]индол (5с). Выход 70%, т.пл. 251—253 °С (AcOEt). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 3.68—3.95 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.15—4.28 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 7.07 (с, 1 Н, H(14)); 7.55 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J = 8.5); 7.61 (с, 1 Н, H(15)); 8.02 (с, 1 Н, H(11)); 8.25 (д, 2 Н, H(3'), H(5'), J = 8.5). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3385 (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 384.0 [M]⁺ (65), 378.8 (100), 236.0 (31), 175.0 (39), 116.0 (9). Масс-спектр высокого разрешения. Найдено: m/z 384.1320 [M]⁺. $C_{20}H_{20}N_2O_6$. Вычислено: M = 384.13412.

2,3,5,6,8,9-Гексагидро-12H-[1,4,7,10]тетраоксациклододецен[2,3-f]индол (5f). Получили из 4е, выход 75%, из 4f — 33%, т.пл. 180—182 °С (бензол—гексан). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 3.75—4.00 (м, 8 Н, 4 OCH_2); 4.15—4.22 (м, 4 Н, 2 $ArOCH_2$); 6.47 (д, 1 Н, H(14), J = 2.5); 7.04 (с, 1 Н, H(15)); 7.16 (д, 1 Н, H(13), J = 2.5); 7.27 (с, 1 Н, H(11)); 8.05 (уш.с, 1 Н, NH). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3347 (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$ (%)): 263.0 [M]⁺ (100), 175.1 (81), 119.0 (77), 91.0 (21). Масс-спектр высокого разрешения. Найдено: m/z 263.1149 [M]⁺. $C_{14}H_{17}NO_4$. Вычислено: M = 263.11575.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32877), Гражданского фонда развития исследований США (USA Civilian Research and Development Foundation) (No. Rec-008). ИК-, ЯМР- и масс-спектры получены в Аналитическом центре коллективного пользования СО РАН (проект РФФИ № 33-03-40135).

Список литературы

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017.
2. М. Хираока, *Краун-соединения*, Пер. с англ. под ред. Н. М. Эмануэля, Мир, Москва, 1986, 363 с. [M. Hiraoka, *Crown Compounds*, Kodansha Ltd., Tokyo; Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—Oxford—New York, 1982].
3. J. S. Bradshaw and R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 338.
4. J. E. Saxton, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York, 1983, **25**, Part IV.
5. K. C. Joshi and P. Chand, *Pharmazie*, 1982, **37**, 1.
6. С. И. Жунгетту, *Оксииндол и его производные*, под ред. Г. В. Лазурьевского, Штиинца, Кишинев, 1973, 195 с.
7. C. E. Castro, E. J. Gaughan, and D. S. Owsley, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 4071.
8. С. Ф. Василевский, Т. В. Анисимова, М. С. Шварцберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, 688 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1983, **32**, 626 (Engl. Transl.)].
9. J. Fujiwara, Y. Fukutani, H. Sano, K. Maruoka, and H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7177.
10. J. Ezquerro, C. Pedregal, C. Lamas, J. Barluenga, M. Perez, M. A. Garcia-Martin, and J. M. Gonzales, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 5804.
11. E. C. Taylor, A. H. Katz, H. Salgado-Zamora, and A. McKillop, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 5963.

12. A. Arcadi, S. Cacchi, and F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 2581.
13. D. Rudisill and J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 5856.
14. С. Ф. Василевский, М. С. Шварцберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1990, 2089 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1990, **39**, 1901 (Engl. Transl.)].
15. E. M. Hyde, B. L. Shaw, and I. Shepherd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1696.
16. N. A. Bumagin, A. B. Ponomaryov, and I. P. Beletskaya, *Synthesis*, 1984, 728.
17. W. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, and K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 2280.
18. K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. A. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **50**, 4467.
19. S. Horie, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1958, **79**, 227.
20. J. Reisch, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 2717.
21. T. Sakamoto, Y. Kondo, and H. Yamanaka, *Heterocycles*, 1986, **24**, 31.
22. Е. В. Третьяков, С. В. Кляцкая, С. Ф. Василевский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2000, 1415 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2000, **49**, 1409].
23. М. С. Шварцберг, А. А. Мороз, И. Л. Котляревский, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1971, 1306 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1971, **20**, 1209 (Engl. Transl.)].
24. P. Fitton and E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **28**, 277.
25. A. T. Allen and C. D. Cook, *Can. J. Chem.*, 1963, 1984.
26. L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, and H. D. Verkuijse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Heidelberg—Berlin—New York, 1998, 335 pp.
27. В. П. Городнюк, Р. Я. Григораш, Г. Н. Чуприн, С. А. Котляр, *Журн. общ. химии*, 1998, **68**, 1051 [*Russ. J. Gen. Chem.*, 1998, **68** (Engl. Transl.)].
28. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541 с. [A. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion. The Handbook of Practical Data, Techniques and References*, New York—London—Sydney—Toronto, 1972].

Поступила в редакцию 6 февраля 2001;
после доработки — 10 сентября 2001