

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.31 + 547.35 ≈ 547.25 + 547.491.4 + 547.7 + 547.8

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ И АЛЛЕНОВЫЕ КАРБАНИОНЫ В РЕАКЦИИ С ГЕТЕРОКУМУЛЕНАМИ: ПРОСТОЙ ПУТЬ К ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ¹

© 2023 г. Н. А. Недоля*

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: nina@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 18.08.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Кратко описан синтетический потенциал аддуктов ацетиленовых и алленовых карбанионов с изотиоцианатами и азатриеновых систем на их основе – прекурсоров фундаментальных аза- и тиагетероциклов – пирролов, 2,3-дигидропиридинов, пиридинов, хинолинов, 3*H*-азепинов, 4,5-дигидро-3*H*-азепинов, 2-азабицикло[3.2.0]гепт-2-енов, титанов, тиофенов, тиофен-2(5*H*)-иминов, 1,3-тиазолов, 4,5-дигидро-1,3-тиазолов и других гетероциклических структур с редкими и/или трудновводимыми функциональными и фармакофорными заместителями.

Ключевые слова: ацетиленовые и алленовые карбанионы, изотиоцианаты, азатриеновые системы, сигматропные перегруппировки, металлирование, гетероциклизация

DOI: 10.31857/S051474922310004X, **EDN:** OMGETB

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. РЕАКЦИИ α -ЛИТИИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ТИОФЕНАМ, ПИРРОЛАМ, 2,3-ДИГИДРОПИРИДИНАМ И ХИНОЛИНАМ
2. ОСНОВНО-ИНДУЦИРУЕМАЯ СТРУКТУРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЁННЫХ 2-АЗА-1,3,5-ТРИЕНОВ: ВЫХОД К 3*H*-АЗЕПИНАМ, 4,5-ДИГИДРО-3*H*-АЗЕПИНАМ, 1,3-ТИАЗОЛАМ И 4,5-ДИГИДРО-1,3-ТИАЗОЛАМ
3. РЕАКЦИИ γ -ЛИТИИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ТИОФЕНАМ, ТИОФЕН-2(5*H*)-ИМИНАМ, ПИРРОЛАМ, 2,3-ДИГИДРОПИРИДИНАМ, ХИНОЛИНАМ И 2-АЗАБИЦИКЛО[3.2.0]ГЕПТ-2-ЕНАМ
4. РЕАКЦИИ ЛИТИИРОВАННЫХ АЛКИНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ПОЛИФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ АЗА- И ТИАГЕТЕРОЦИКЛАМ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

¹ Статья посвящается академику РАН Б.А. Трофимову в связи с его 85-летием.

ВВЕДЕНИЕ

Ацетиленовые и алленовые карбанионы, давно занимающие прочные позиции среди уникальных и наиболее перспективных синтонов и строительных блоков для тонкого органического синтеза [1–9], в последние годы всё шире применяются в качестве нового стратегического средства для создания C–C, C–N, C–O и C–S связей в направленном гетероциклическом синтезе, включая синтез фундаментальных азот-, кислород- и серосодержащих гетероциклов – пирролов, тиюфенов, фуранов, пиридинов, хинолинов, азепинов, азетидинов, пирролинов, пиримидинов, пиридазинов, оксазолов, оксазинов, имидазолов, тиепанов, оксепанов и других гетероциклических структур [10–25]. Однако среди различных электрофилов (преимущественно, алкилгалогенидов, альдегидов, кетонов, оксиранов, реже – нитрилов, нитронов, иминов, имидов, азиридинов и таких гетерокумуленов, как $O=C=O$, $S=C=S$, $PhN=C=O$, $PhN=S=O$), вовлекаемых в реакции с полиненасыщенными карбанионами, органические изотиоцианаты ($RN=C=S$), до совместных исследований Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и Утрехтского университета (Утрехт, Нидерланды) [12–20], практически не фигурировали [25]. В то же время реакции изотиоцианатов с ацетиленовыми и алленовыми карбанионами открывают простой и высокоэффективный путь к гетерополиеновым системам, включая 1-аза-1,3,4-триены ($C=C=C-C=N$) и 2-аза-1,3,5-триены ($C=C-C-C=N=C$), от которых, вполне естественно, можно ожидать высокой реакционной способности, и прежде всего, в реакциях гетероциклизации. И как показали дальнейшие исследования, эти прогнозы и ожидания с лихвой оправдались.

Систематическое изучение реакционной пары «металлоацетилен или металлодиен – гетерокумулен» (начиная с 1995 г.) привело к разработке концептуально новой общей стратегии синтеза фундаментальных азот- и серосодержащих гетероциклических структур {пирролов, 2,3-дигидропиридинов, пиридинов, хинолинов, 3*H*-азепинов, 4,5-дигидро-3*H*-азепинов, 2-азабицикло[3.2.0]гепт-2-енов, 1,3-тиазолов, 4,5-дигидро-1,3-тиазолов, тиепанов, тиюфенов, тиюфен-2(5*H*)-иминов} [12–20], а также карбоциклов (например, циклобутенов)

[26, 27] из одних и тех же прекурсоров – аддуктов изотиоцианатов с ацетиленовыми или алленовыми карбанионами. Направление реакции контролируется как строением и природой исходных реагентов (изотиоцианатов, алленов, ацетиленов, алкилирующих агентов), так и условиями реакции (растворителем, природой депротонирующего основания, катализатором, последовательностью операций, температурой и другими параметрами процесса). Фактически представленные в данном обзоре реакции являются классическим примером структурно дивергентных реакций, интерес к которым, особенно в последнее время, заметно повысился, о чём свидетельствует появление целого ряда статей и актуальных обзоров [28–30]. Уникальность этих реакций заключается в том, что они позволяют осуществлять контролируемый синтез разнообразных соединений из одних и тех же стартовых соединений, часто в одну препаративную стадию.

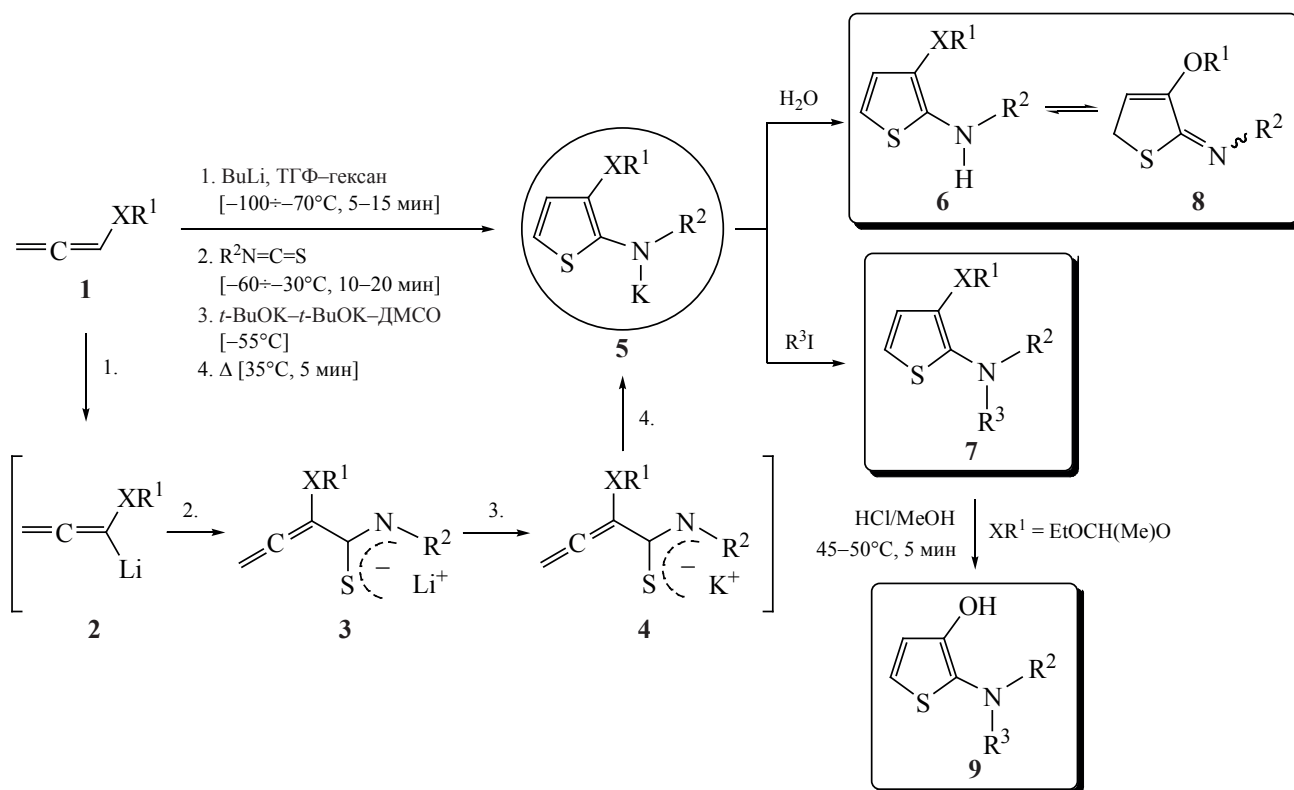
Целью данного обзора является обобщение литературных данных, касающихся синтеза и структурных трансформаций азатриеновых систем, легко получаемых из алленовых или ацетиленовых карбанионов и изотиоцианатов, в важнейшие аза- и тиагетероциклы, как правило, в одну препаративную стадию. Поскольку объём полученных результатов весьма значителен (более 200 публикаций), то здесь будут кратко описаны лишь наиболее значимые из них.

1. РЕАКЦИИ α -ЛИТИИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ТИОФЕНАМ, ПИРРОЛАМ, 2,3-ДИГИДРОПИРИДИНАМ И ХИНОЛИНАМ

Труднодоступные аминопроизводные тиюфена получены в одну препаративную стадию при взаимодействии литиированных алкокси- и 1-(алкилсульфанил)алленов **1** с изотиоцианатами (схема 1) [25, 31–33].

Депротонирование алленов **1** бутиллитием в смешанном растворителе ТГФ–гексан протекает легко и быстро при $-100 \div -70^\circ\text{C}$ и приводит исключительно к α -литиированным интермедиатам **2** [1, 4]. Последние количественно присоединяются к изотиоцианатам при низкой температуре и с высокой скоростью, давая алленилимидотиоаты

Схема 1



R¹ = Alk, EtOCH(Me); R² = Alk, *цикло*-Alk, Ar; R³ = Alk; X = O, S.

Выход тиофенов: **6–8**, до 100%; **9**, 95%.

лития **3** [12, 15, 16]. Дальнейший маршрут реакции зависит от последовательности операций и природы электрофила. После замены катиона лития катионом калия (добавлением раствора *t*-BuOK в *t*-BuOH–ДМСО) и мягкого непродолжительного нагревания интермедиат **4** циклизуется исключительно как *S*-центрированный анион с образованием тиениламида калия **5**, протонирование или алкилирование которого приводит к 3-алкокси- (X = O) или 3-(алкилсульфанил)- (X = S) тиофен-2-аминам **6** и **7** соответственно (схема 1) [31–33].

Впервые получены доказательства реализации постулируемой amino–имино таутомерии в ряду *N*-монозамещённых аминотиофенов. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что 2-(*N*-метиламино)-3-метокситиофен (**6**: X = O, R² = Me) в CCl₄ и 2-(*N*-фениламино)-3-метокситиофен (**6**: X = O, R² = Ph) в CDCl₃ существуют в таутомерном равновесии с иминотиофенами **8** – 2-(*N*-метилямино)- и 2-(*N*-фенилямино)-3-

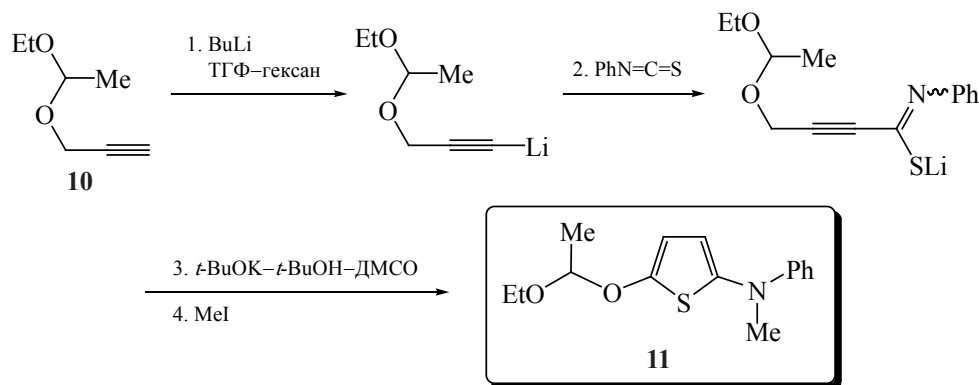
метокси-2,5-дигидротиофеном соответственно. В то же время 3-(метилсульфанил)замещённые тиофен-2-амины (**6**: X = S, R² = Me, Ph) и в CCl₄, и в CDCl₃ существуют исключительно в amino-форме [31, 32].

Катализируемый HCl метанолиз 3-(1-этокситиофен-2-амин) (**7**: R¹X = EtOCH(Me)O, R² = Ph, R³ = Me) приводит к снятию ацетальной защиты и образованию 2-аминотиофен-3-ола **9** (выход 95%), существующего практически исключительно в гидрокси-форме [33].

Использование в реакции с фенилизотиоцианатом вместо 1-литиио-1-(1-этокситиофен)аллена [**2**: R¹X = EtOCH(Me)O] его литиированного прекурсора – 3-(1-этокситиофен)проп-1-ина (**10**) позволяет легко выйти к ранее неизвестному 5-(1-этокситиофен-2-амин) (**11**) (выход 87%), то есть перенаправить ацетальный заместитель из положения C³ в положение C⁵ (схема 2) [34].

При обработке тиофенамина **11** метанолом в присутствии HCl (с целью снятия ацетальной

Схема 2



защиты) вместо ожидаемого 5-аминотиофен-2-ола **12** или его кето-таутомера **13**, с выходом 76% получен первый представитель эфиров 4-амино-4-тиоксобутановой кислоты **14** (схема 3) [34]. При этом тиофены **12** и/или **13** в реакционной смеси не идентифицированы.

S-Алкилирование аддуктов литиированных алленов и изотиоцианатов и последующие трансформации образующихся алленилимитиоатов (1-аза-1,3,4-триенов) ведут преимущественно (но не исключительно) к азотсодержащим гетероциклам [12–20].

Так, реакция 1-лито-1-алкоксиалленов с алифатическими изотиоцианатами открывает простой путь к гетерозамещённым пирролам и 2,3-дигидропиридинам – 1-алкил(циклоалкил)-2-(алкилсульфанил)-3-алкокси-1*H*-пирролам **15** и 6-(алкилсульфанил)-5-алкокси-2,3-дигидропиридинам **16** – с высокими выходами, в одну препаративную стадию (схема 4) [12, 35–41].

Доказано, что пяти- и шестичленные азогетероциклы образуются в результате конкурентных реакций прямой внутримолекулярной [1,5]-циклизации 1-аза-1,3,4-триенов **17** (существующих в виде смеси *син*-(*Z*) и *анти*-(*E*)-изомеров относительно двойной связи углерод–азот [42]) в пирролы **15** и [1,5]-сигматропной перегруппировки в сопряжённые 2-аза-1,3,5-триены **18** с последующим замыканием в дигидропиридиновый цикл (через 6*π*-электроциклизацию). Обнаружена сильная зависимость соотношения гетероциклов от строения изотиоцианата. Из алкил- (за исключением метил- и метоксиметил-) и циклоалкил- (за исключением циклопропил-) изотиоцианатов по схеме 4 получены смеси пирролов **15** и 2,3-дигидропиридинов **16** в соотношении ~30–10:70–90. Основным продуктом циклизации *N*-метилзамещённых 1-аза-1,3,4-триенов **17** (схема 4: $R^2 = R^3 = H$) является пиррол **15** (до 70% в смеси с 2,3-дигидропиридином **16**) [37]. 1-Аза-1,3,4-триен **17**, полученный из 1-лито-1-метоксиаллена и циклопропилизотиоцианата [схема 4: $R^1 = R^4 = Me$, $R^2, R^3 = (CH_2)_2$], не изме-

Схема 3

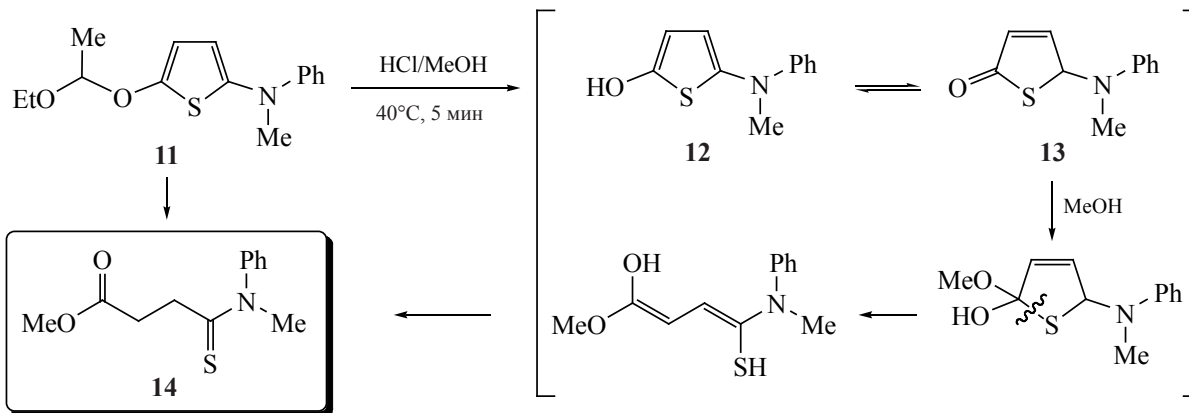
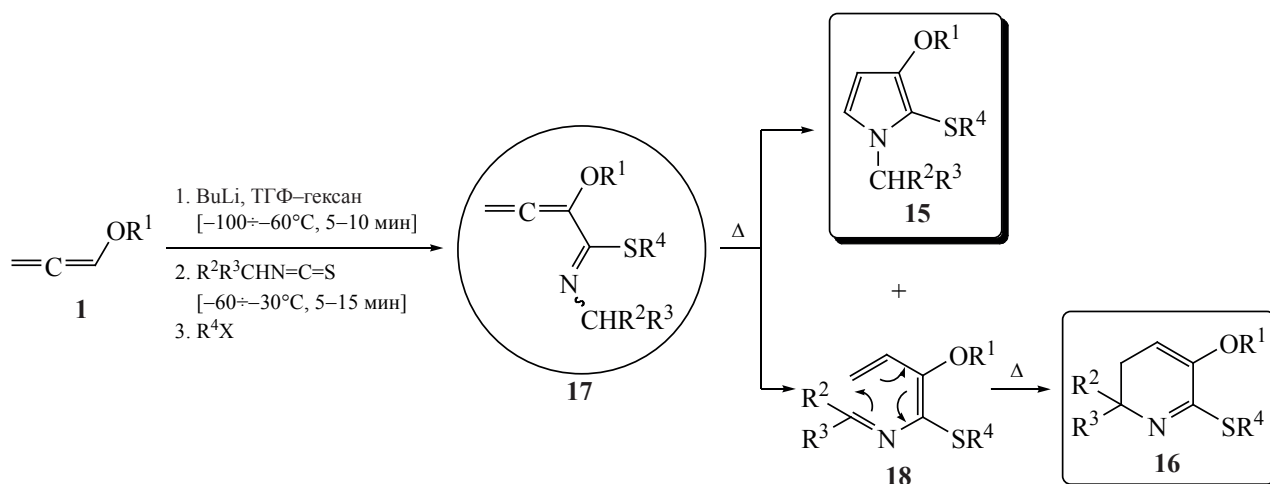


Схема 4



$\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{EtOCH}(\text{Me}), \text{FcCH}_2, \text{All}$; $\text{R}^2\text{R}^3\text{CH} = \text{Alk}, \text{цикло-Alk}, \text{MeOCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2$;
 $\text{R}^4 = \text{Alk}, \text{All}, \text{HC}\equiv\text{CCH}_2, \text{Bn}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$.

ризуется в соответствующий 2-аза-1,3,5-триен **18** даже при нагревании. В итоге образуется исключительно 2-(метилсульфанил)-3-метокси-1-циклопропил-1*H*-пиррол (**19**) (схема 5) [41].

И напротив, при использовании в реакции с 1-лито-1-алкоксиалленами метоксиметилизотиоцианата образующиеся после алкилирования

аддуктов 1-аза-1,3,4-триены **17** [схема 5: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{EtOCH}(\text{Me})$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{MeO}$] уже в условиях реакции {при необычно низкой для [1,5]-сигматропных перегруппировок температуре ($-70\div 0^\circ\text{C}$)} количественно изомеризуются в 2-аза-1,3,5-триены **20**, электроциклизация которых с высоким выходом приводит к 5-алкокси-6-(метилсульфа-

Схема 5

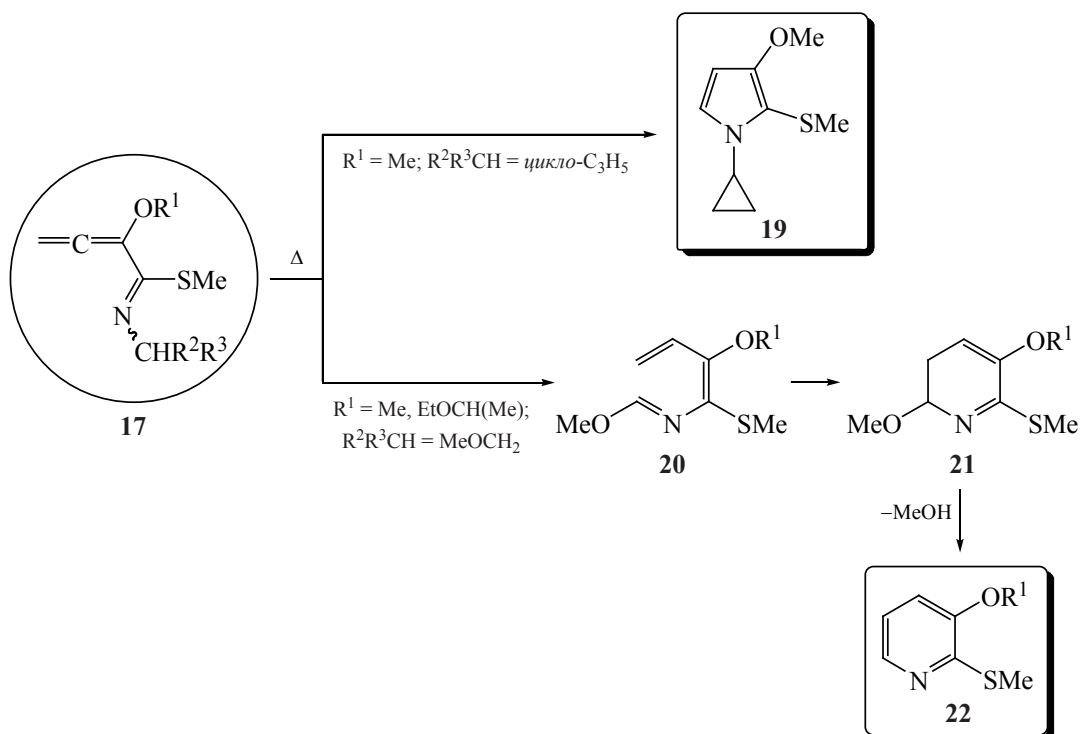
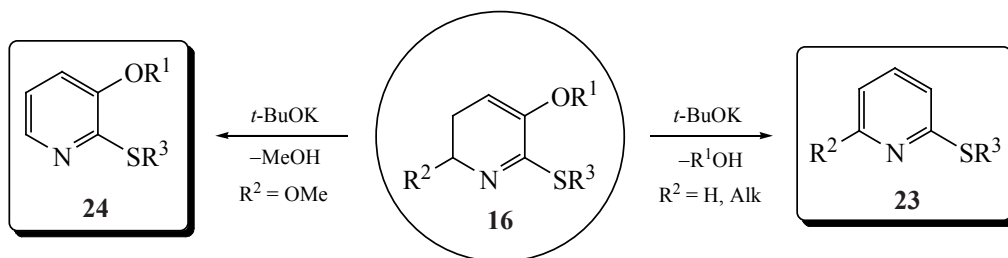


Схема 6



нил)-2-метокси-2,3-дигидропиридинам **21** [43–45]. Соответствующие пирролы среди продуктов реакции не идентифицированы. Более того, обнаружена исключительно лёгкая ароматизация 2,3-дигидропиридинов **21** с элиминированием метанола (схема 5), протекающая без катализатора даже при пониженной температуре (при хранении образца в холодильнике). Количественное элиминирование метанола достигается нагреванием как чистых 2,3-дигидропиридинов **21** при 120–130°C в течение 1–4 часов, так и их растворов в диэтиловом эфире в присутствии конц. HCl (при кипении, 1.5 ч). В обоих случаях пиридины **22** выделены с высокими выходами (72–89%).

Под действием сверхоснования ($t\text{-BuOK}$ – DMSO , $\sim 20^\circ\text{C}$, 30 мин) 5-алкокси-2,3-дигидропиридины **16** подвергаются ароматизации путём элиминирования алканола (R^1OH , когда $\text{R}^2 = \text{Alk}$) или метанола (когда $\text{R}^2 = \text{MeO}$) в зависимости от природы заместителя в положении 2, давая пиридины **23** и **24** с высокими выходами (схема 6) [46–49].

Вовлечение в реакцию с 1-литио-1-метоксиалленом **2** ароматических изотиоцианатов привело к 1-аза-1,3,4-триенам **25**, при нагревании которых (120–130°C) ожидалось образование исключительно пирролов **26**, поскольку конкурентная изомеризация азатриенов **25** в 2-аза-1,3,5-триены (прекурсоры 2,3-дигидропиридинов) в данном случае не возможна. Однако неожиданно была получена смесь пирролов **26** и 4-метил-2-(метилсульфанил)-3-метоксихинолинов **27** (схема 7) [16, 50].

В то же время 1-аза-1,3,4-триен **25** ($\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$), полученный из фенилизотиоцианата и литиированного 1-(метилсульфанил)аллена, после нагревания при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ даёт 4-метил-2,3-бис(метилсульфанил)хинолин **27** ($\text{R} = \text{H}$) с выходом 65% в качестве единственного гетероциклического продукта (схема 7) [50].

Вероятный маршрут структурной перестройки *N*-арил-1-аза-1,3,4-триенов **25** в хинолины

Схема 7

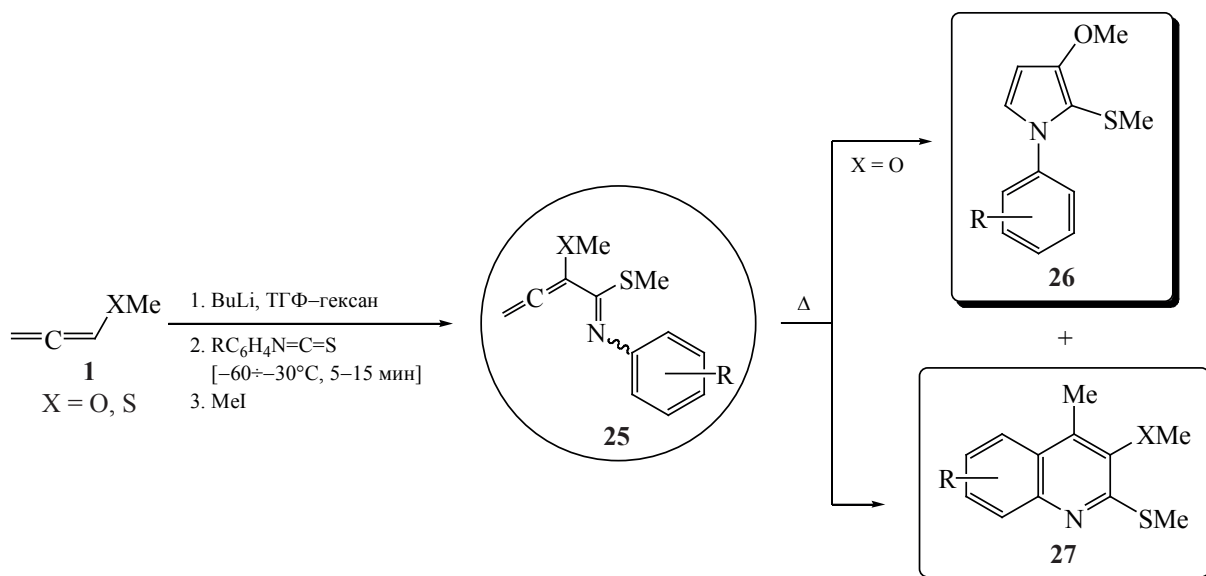
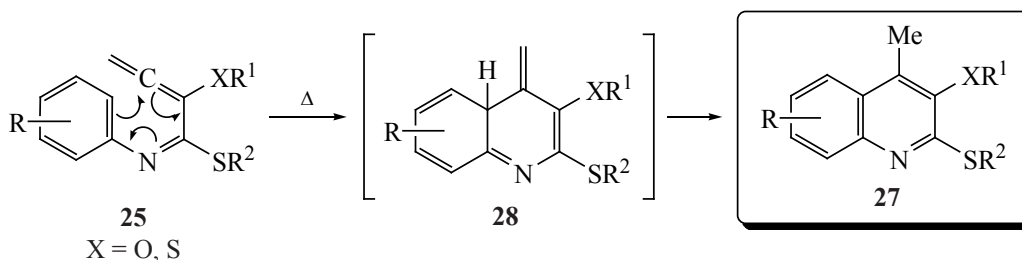


Схема 8



включает термически-индуцируемую 6π -электроциклизацию, но с участием не азатриенового (как при циклизации в пирролы и дигидропиридины), а азадиенового фрагмента молекулы и одной углерод–углеродной двойной связи фенильной группы, то есть, фактически, 3-аза-1,3,5-триена, и изомеризацию первоначально образующегося 4-метил-4,4а-дигидрохинолина **28** (через [1,3]-H сдвиг) в хинолиновое кольцо (схема 8) [12].

Следует отметить, что разделение смесей 3-алкоксизамещённых пирролов **15** и **26** с 2,3-дигидропиридинами **16** или хинолинами **27** (схемы 4 и 7) и выделение продуктов реакции в индивидуальном виде экспериментальных трудностей не представляет [12].

Добавление к алкоксизамещённым 1-аза-1,3,4-триенам (без их выделения из реакционной смеси) CuBr или CuI (специфических катализаторов циклизации 1-аза-1,3,4-триенов в пирролы) позволяет полностью подавить конкурентное образование 2,3-дигидропиридинов **16** (схема 4) и хинолинов **27** (схема 7). В этом случае 1-аза-1,3,4-триены, полученные как из алифатических, так и из ароматических изотиоцианатов, циклизуются ис-

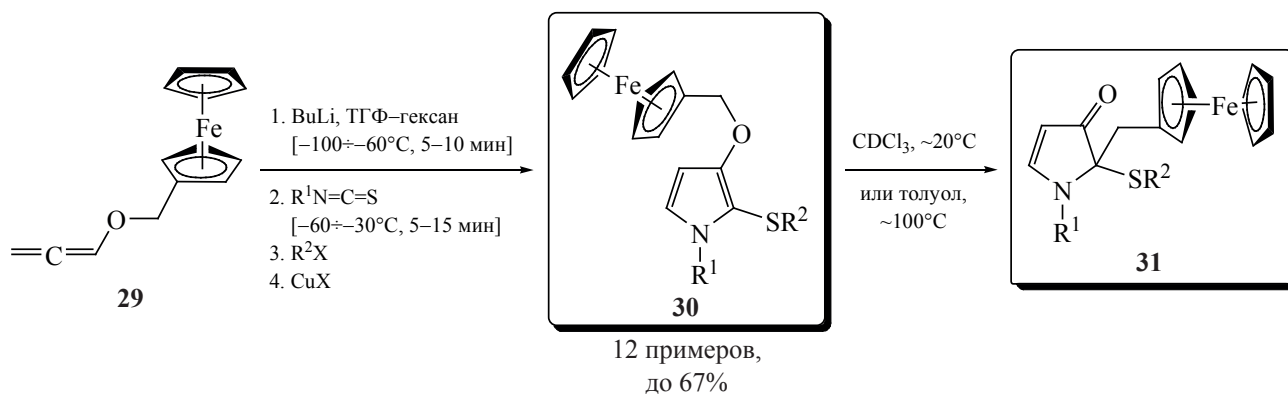
ключительно в пирролы **15** или **26** [12, 16, 51–54]. Процесс ведут в одну препаративную стадию.

В присутствии CuBr или CuI из литиированного 1-(ферроценилметокси)аллена **29** [55], изотиоцианатов и алкилирующих агентов получен представительный ряд 2-сульфанил-3-(ферроценилметокси)-1*H*-пирролов **30** (схема 9) [56].

Процесс осуществляется в одну или в две препаративные стадии в зависимости от природы алкилирующего агента. Синтезированные 3-(ферроценилметокси)-1*H*-пирролы **30** при хранении в растворе CDCl₃ при комнатной температуре или при нагревании в толуоле перегруппировываются в 2-(ферроценилметил)-1,2-дигидро-3*H*-пиррол-3-оны **31** (схема 9). Наиболее вероятно, трансформация пирролов **30** в 3*H*-пиррол-3-оны **31** является результатом формальной [1,3]-О-к-С-перегруппировки (соответственно кислотно- или термически-индуцируемой) [57].

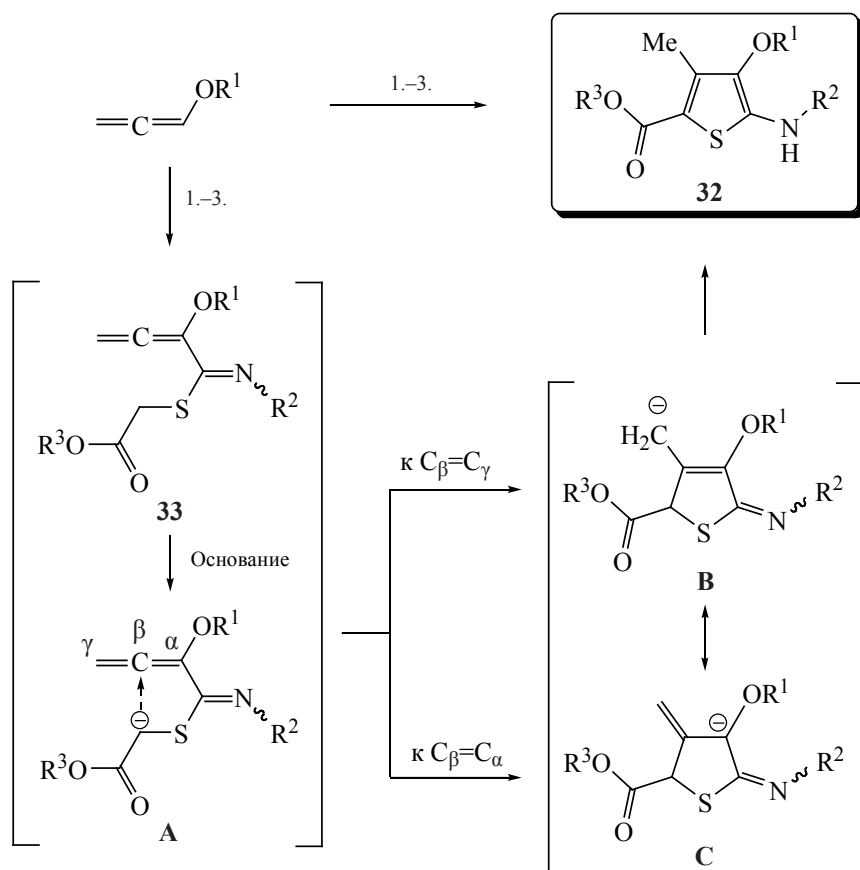
К абсолютно неожиданному результату привело использование алкилбромацетатов в качестве алкилирующих агентов в реакции 1-литиио-1-алкоксиалленов с изотиоцианатами (алифатически-

Схема 9



R¹ = Alk, CH₂=CHO(CH₂)₂, цикло-Alk, Ar; R² = Alk, Bn, HC≡CCH₂, R³OC(O)CH₂; X = Br, I.

Схема 10



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Bu, EtOCH(Me), FcCH}_2$;

$\text{R}^2 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, Bu, } s\text{-Bu, } t\text{-Bu, CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2$,

цикло- C_5H_9 , цикло- C_6H_{11} , цикло- C_7H_{13} , Ph, 6-FPh, 2- CF_3Ph ; $\text{R}^3 = \text{Alk}$.

Реагенты и условия: 1. BuLi, ТГФ–гексан, $-100 \div -40^\circ\text{C}$, 5–10 мин; 2. $\text{R}^2\text{N}=\text{C}=\text{S}$: $-90 \div -15^\circ\text{C}$, 10–20 мин;

3. $\text{R}^3\text{OC(O)CH}_2\text{Br}$: $-80 \div 15 \div 20^\circ\text{C}$, 15 мин.

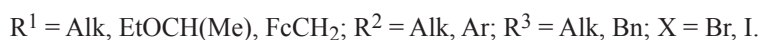
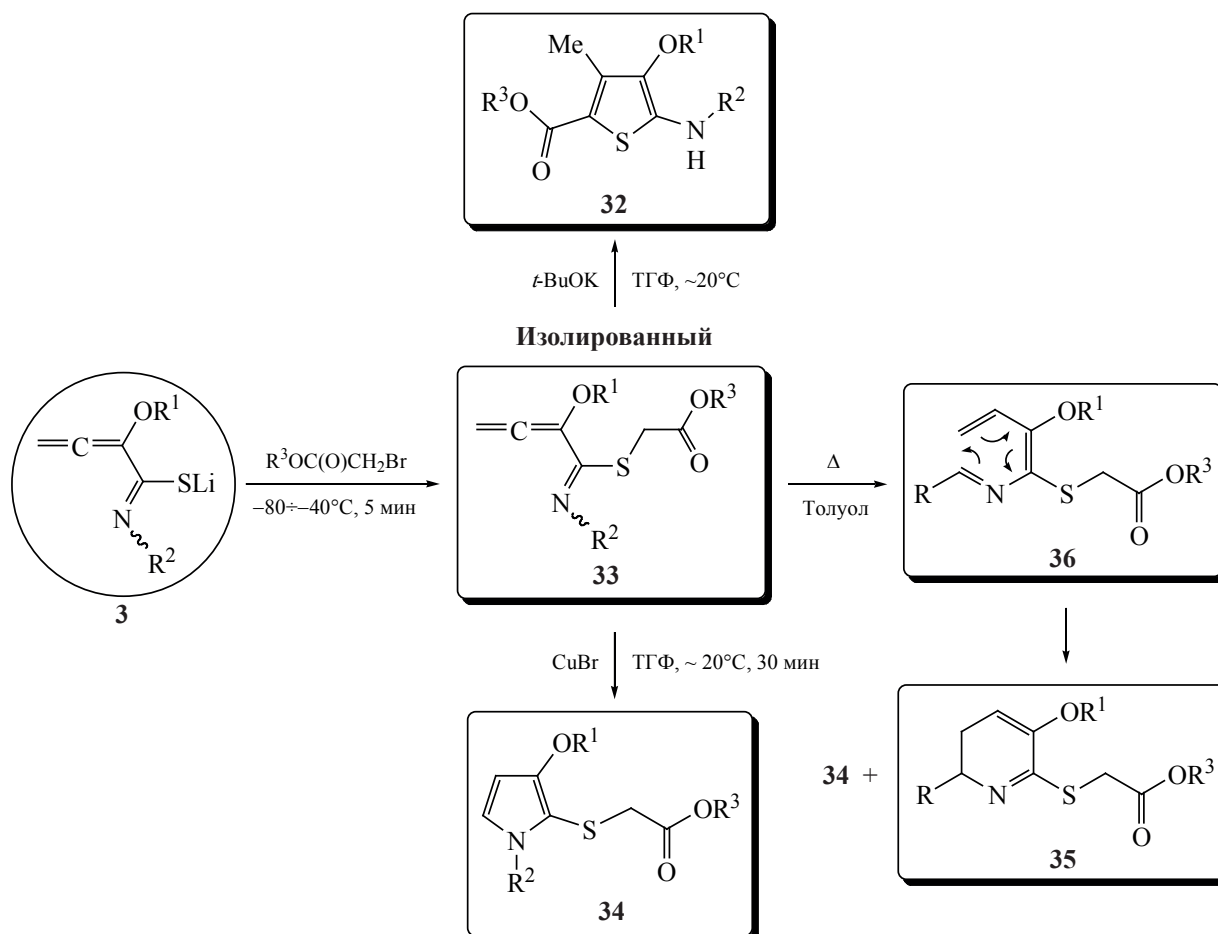
ми, циклоалифатическими и ароматическими). В этом случае вместо пирролов или их смесей с 2,3-дигидропиридинами или хинолинами с высоким выходом (до 92%) получены недоступные известными методами представители тетразамещённых тиофенов, а именно, алкил 4-алкокси-5-амино-3-метилтиофен-2-карбоксилаты **32**, в отличие от тиофен-2-аминов **6** (схема 1), существующие исключительно в амино-форме (схема 10) [58].

Маршрут реакции включает депротонирование генерируемого *in situ* 1-аза-1,3,4-триена **33** по *S*-метиленовому фрагменту, активированному сложноэфирной группой, и присоединение образующегося карбаниона **A** к интернальному атому углерода алленового фрагмента с образованием новой связи C–C. Следует отметить, что в вышеуказанных условиях 1-аза-1,3,4-триены **33** или их

гетероциклические азапроизводные не были идентифицированы в реакционной смеси даже в следовых количествах.

Как оказалось, представленную на схеме 10 реакцию 1-литиио-1-алкоксиалленов с изотиоцианатами и алкилбромацетатами, легко приводящую к тетразамещённым тиофенам **32**, можно перенаправить в сторону образования 1,2,3-замещённых пирролов **34**, если *S*-алкилирование бута-2,3-диенимидотиоатов лития **3** алкилбромацетатом проводить при температуре $-80 \div -40^\circ\text{C}$ в течение 5 мин (вместо 15 мин при $-80 \div 20^\circ\text{C}$, как при синтезе тиофенов **32**), что позволяет выделить образующиеся 1-аза-1,3,4-триены **33** в индивидуальном виде с выходом до 96% и предотвратить их циклизацию в тиофены **32** (схема 11) [59].

Схема 11



В присутствии $CuBr$ 1-аза-1,3,4-триены **33**, синтезированные по схеме 11, количественно превращаются в пирролы **34**, а под действием $t-BuOK$ – исключительно в тиофены **32**. Кратковременное нагревание раствора 1-аза-1,3,4-триена **33** ($R^1 = \text{Et}$, $R = R^3 = \text{Me}$) в толуоле до кипения (без катализатора) приводит к смеси пиррола **34** и 2,3-дигидропиридина **35** в соотношении $\sim 7:93$. При обработке смеси соединений **34** и **35** разбавленным раствором соляной кислоты (с целью выделения их в индивидуальном виде) неожиданно были получены 5,6-дигидропиридин-2(1*H*)-он **37** и 2,3,6,7-тетрагидро-5*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин **38** (схема 12) [60].

Их образование является результатом гидратации 2,3-дигидропиридина **35** по связи $C=N$, сопровождающейся элиминированием молекулы метил-2-сульфанилацетата из аддукта **39**, и синхрон-

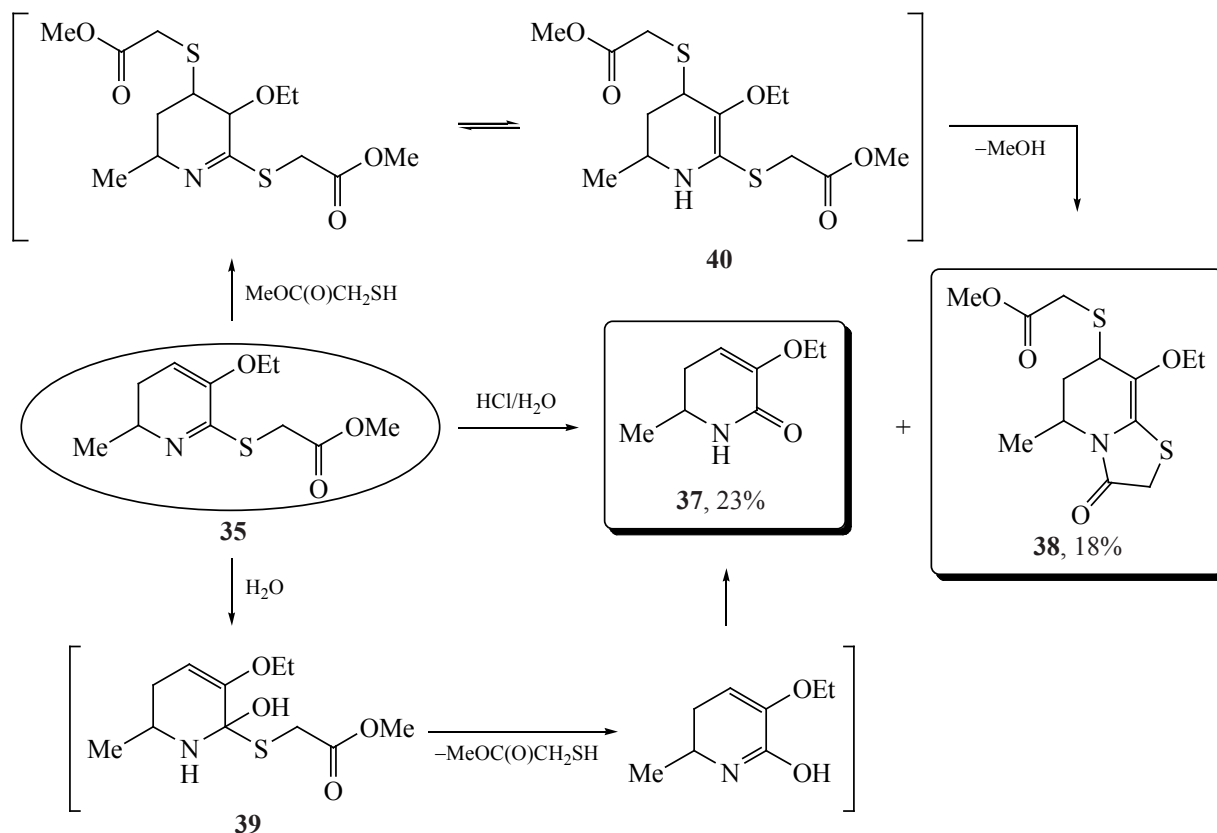
ными процессами присоединения метил-2-сульфанилацетата ко второй молекуле 2,3-дигидропиридина по связи $C^4=C^5$ и элиминирования молекулы метанола из интермедиата **40** с замыканием тиазольного цикла (схема 12).

Использование в представленной на схеме 10 реакции бромацетонитрила (вместо алкилбромацетатов) обеспечило простой выход к 4-алкокси-5-амино-3-метилтиофен-2-карбонитрилам **41** (схема 13) [61].

Аналогично, из литиированного 1-(1*H*-пиррол-1-ил)аллена (**42**), изотиоцианатов и алкилбромацетатов или бромацетонитрила получены высокофункционализированные пиррол-тиофеновые ансамбли **43** и **44** (схема 14) [62].

Попытка получить [(1,3-диоксолан-2-илметил)-сульфанил]замещенные 3-метокси-1*H*-пиррол **45**,

Схема 12

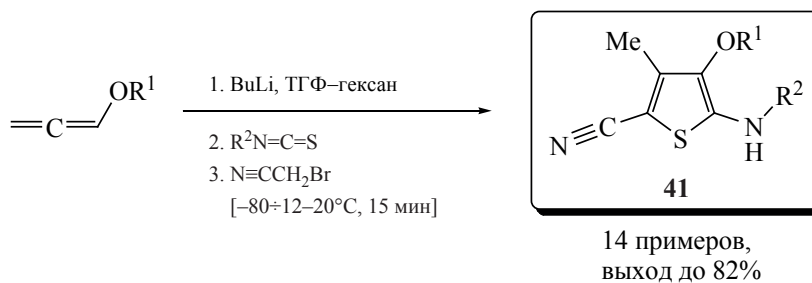


5-метокси-2,3-дигидропиридин **46** или тетразамещённый тиофен **47**, используя в качестве алкилирующего агента 2-(бромметил)-1,3-диоксолан в реакции 1-литий-1-метоксиаллена с метилизотиоцианатом, привела к совершенно неожиданному результату. И в присутствии CuBr (в условиях синтеза пирролов), и без него (при нагревании) был получен *N*-(1,3-диоксолан-2-илметил)-*N*-метил-3-метокситиофен-2-амин (**48**) с выходом 19 и 22% соответственно (схема 15) [63]. Варьирование ус-

ловий реакции не повлияло на её маршрут: во всех случаях единственным продуктом реакции был тиофен-2-амин **48**.

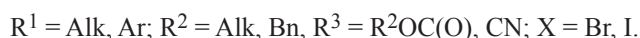
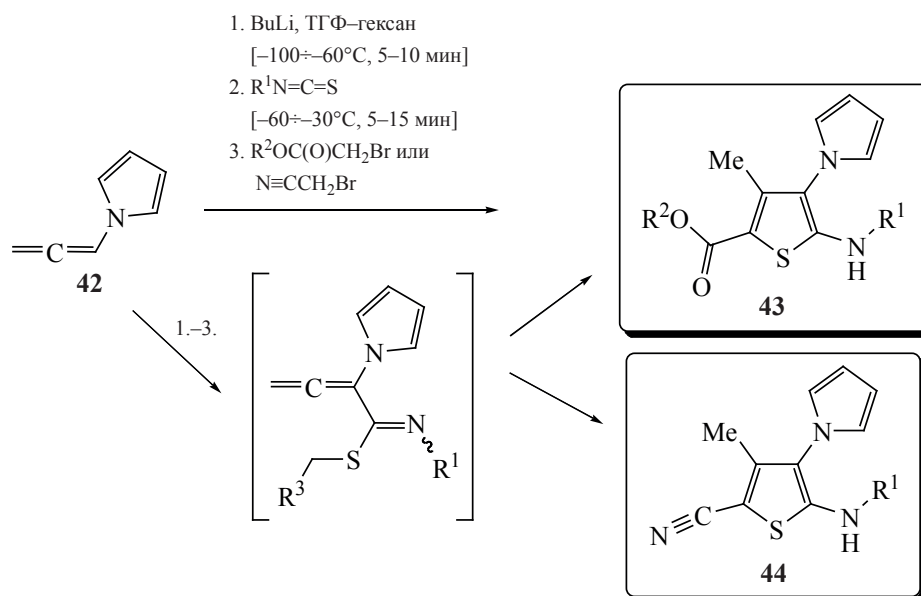
В отличие от представленной на схеме 11 реакции S-алкилирования аддуктов 1-литий-1-алкоксиалленов с изотиоцианатами (интермедиаты **3**) алкилбромацетатами, легко и быстро протекающего при низких температурах (-80 – -40°C , 5 мин), аналогичная реакция с 2-(бромметил)-1,3-диоксоланом не реализуется даже при нагревании.

Схема 13



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Bu, EtOCH(Me), FcCH}_2$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, Bu, } s\text{-Bu, CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2$, цикло- C_5H_9 , цикло- C_6H_{11} , Ph, 4-FPh.

Схема 14



Очевидно, что необходимый для синтеза соединений **45–47** 1-аза-1,3,4-триен в этом случае не образуется. К тиофену **48** приводят последовательные реакции внутримолекулярной циклизации алленилимитиоата лития **3** (см. схему 1) и *N*-алкилирования образующегося тиениламида лития 2-(бромметил)-1,3-диоксоланом.

2. ОСНОВНО-ИНДУЦИРУЕМАЯ СТРУКТУРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЁННЫХ 2-АЗА-1,3,5-ТРИЕНОВ:

ВЫХОД К 3*H*-АЗЕПИНАМ,
4,5-ДИГИДРО-3*H*-АЗЕПИНАМ, 1,3-ТИАЗОЛАМ
И 4,5-ДИГИДРО-1,3-ТИАЗОЛАМ

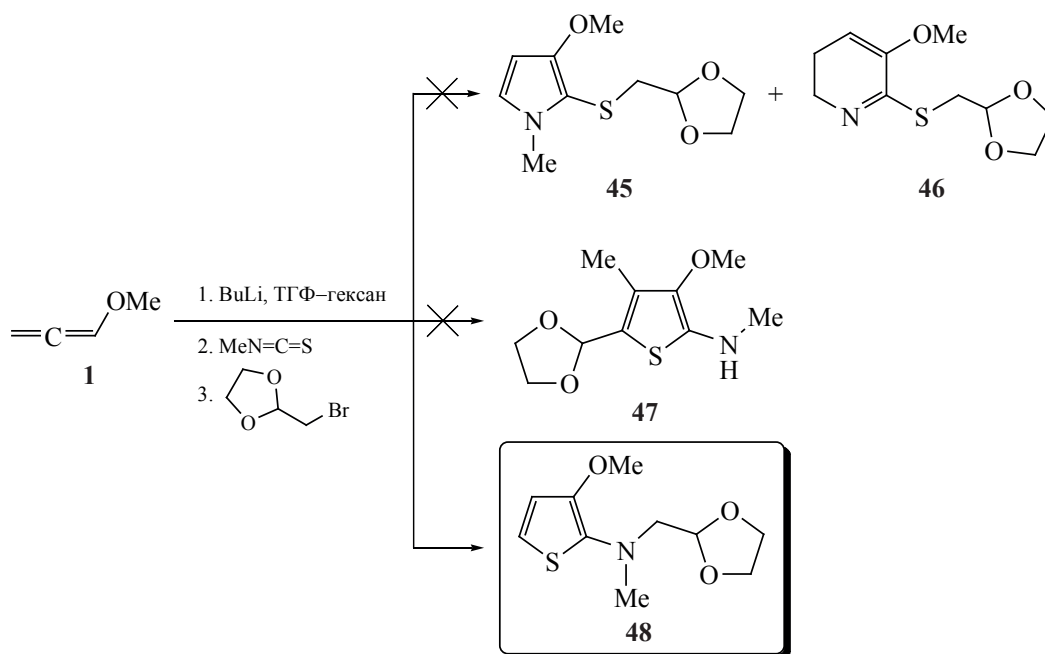
Открыт новый канал трансформации *S*-алкилированных аддуктов литиированных алкокси- (**1**), 1-(1*H*-пиррол-1-ил)- (**42**) алленов и пропаргиларенов и -гетаренов с алифатическими изотиоцианатами (1-аза-1,3,4-триенов) и их изомеров (2-аза-1,3,5-триенов) – в семичленные азотсодержащие гетероциклы [18–20, 64–70] – перспективные интермедиаты для дизайна биоактивных молекул, включая лекарственные препараты. На примере реакции 1-литио-1-алкоксиалленов с изопропилизотиоцианатом показано, что сопряжённые 2-аза-1,3,5-триены **49**, легко образующиеся в результате термически-индуцируемой [1,5]-сигматропной перегруппировки 1-аза-1,3,4-триенов

50 (65–67°C, 10–15 мин), под действием 1–1.3 экв *t*-BuOK практически количественно трансформируются в 2-(алкилсульфанил)-3-алкокси-7-метил-4,5-дигидро-3*H*-азепины **51** и 2-метил-6-алкокси-3*H*-азепины **52**, соотношение которых зависит от условий реакции (схема 16) [18, 19, 64–66].

В ТГФ (~0°C, 10 мин) основным продуктом реакции метоксизамещённого 2-аза-1,3,5-триена **49** является 4,5-дигидро-3*H*-азепин **51** (соотношение дигидроазепин:азепин ~ 3:1, общий выход 70%). В системе ТГФ–ДМСО (~4:1 по объёму, –30÷–25°C, 30 мин) эти продукты образуются в сопоставимых количествах (общий выход 70%). Предполагается, что процесс протекает через тандемные реакции депротонирования 2-аза-1,3,5-триена **49** *трет*-бутоксидом калия по одной из метильных групп азометинового фрагмента и спонтанной [1,7]-электроциклизации образующегося карбаниона **A** в азациклогептадиенил-анион (в общем виде – анион **B**). Протонирование последнего приводит к 4,5-дигидро-3*H*-азепину **51**, а конкурентное элиминирование алкилсульфанил-аниона – к 3*H*-азепину **52**. Разработан простой и удобный метод выделения продуктов реакции в индивидуальном виде (с помощью разбавленных водных растворов HCl).

На примере метокси- и ацетальзамещённых 2-аза-1,3,5-триенов **53**, легко и с высоким выходом

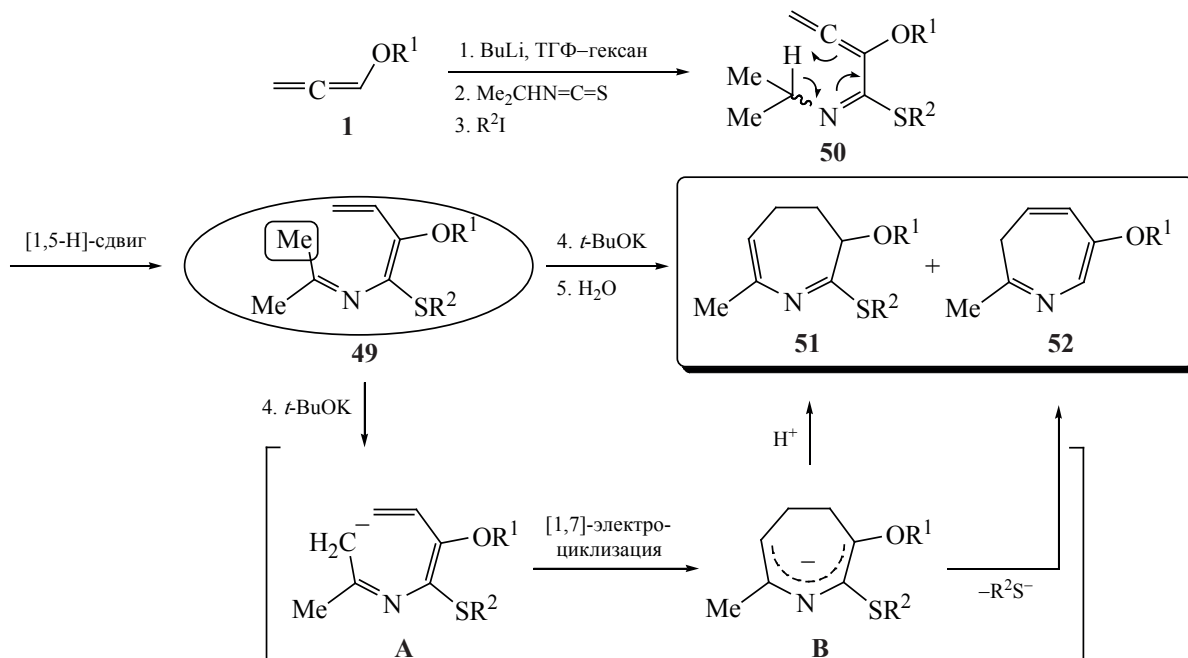
Схема 15



дом получаемых из 1-лито-1-алкоксиалленов, *втор*-бутилизоотиоцианата и метилиодида в одну препаративную стадию, показано, что в отличие от 2-аза-1,3,5-триена **49** реакция с системой *t*-BuOK–ТГФ–ДМСО приводит к смеси дигидро-

азепинов с *эндо*- и *экзо*-циклическими двойными связями, а именно – к 2-этилиден-3,4,5,6-тетрагидро-2*H*-азепинам **54** и 4,5-дигидро-3*H*-азепинам **55** с преобладанием первых (схема 17). В случае метоксизамещённого 2-аза-1,3,5-триена **53** (R =

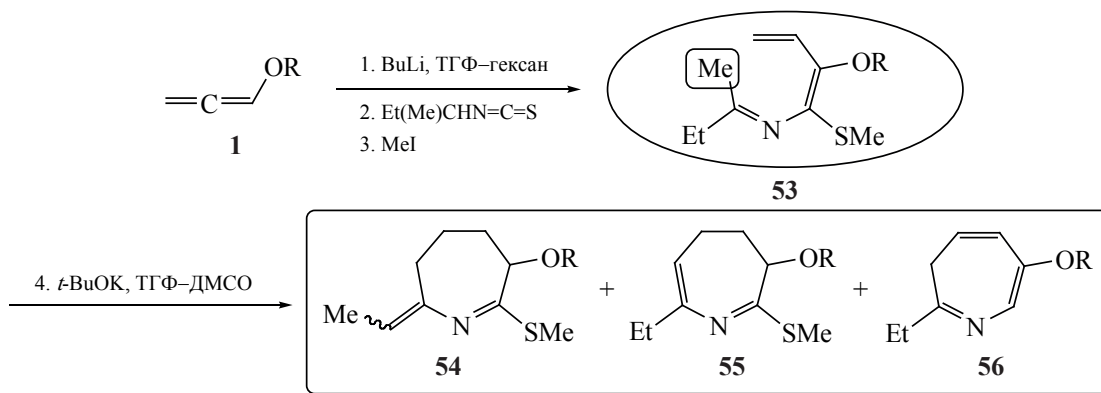
Схема 16



Растворитель: ТГФ или ТГФ–ДМСО.

R¹ = Alk (Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu), EtOCH(Me), CH₂=CHCH₂; R² = Alk (Me, Et, Bu).

Схема 17



R = Me: соотношение **54:55:56** = ~ 9:7:1
 R = EtOCH(Me): соотношение **54:55:56** = ~ 1.1:1:0

Me) в небольшом количестве образуется также и 3*H*-азепин **56** [19, 20, 67].

Представленные на схемах 16 и 17 (алкилсульфанил)замещённые 2-аза-1,3,5-триены **49** и **53** под действием *t*-BuOK в мягких условиях (TGF-ДМСО, -30°C, 30 мин) трансформируются исключительно в семичленные азагетероциклы, а в присутствии *t*-BuONa не претерпевают никаких изменений. Тогда как пропаргилсульфанилзамещённые 2-аза-1,3,5-триены **57** (полученные по аналогичной схеме) под действием основания (как *t*-BuOK, так и *t*-BuONa) в сопоставимых условиях (TGF-ДМСО, -30°C, 15–30 мин) трансформируются в 2-(1-алкоксипроп-1-енил)-5-этилиден-4,5-дигидро-1,3-тиазолы **58** (схема 18). Процесс протекает предположительно через α-депротонирование по S-метиленовому фрагменту с последующим внутримолекулярным [1,5]-замыканием тиазольного цикла [71].

Таким образом, замена в 2-аза-1,3,5-триене SAlk группы на SCH₂C≡CH приводит к полной

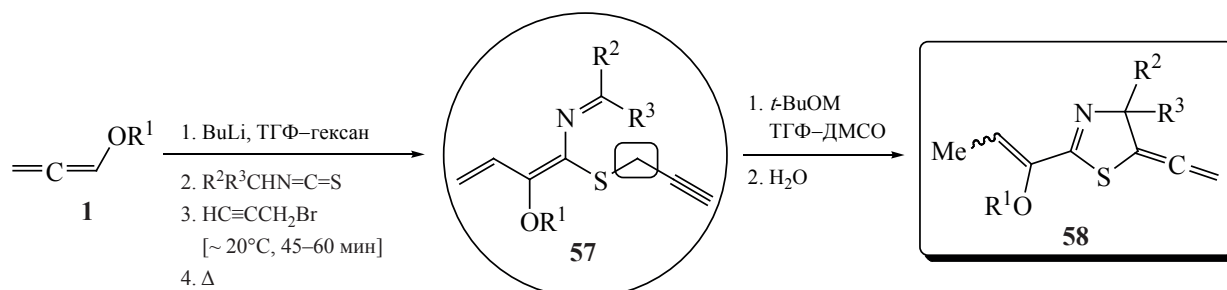
смене маршрута реакции с сверхоснованиями. Депротонированию подвергается не кетиминная функция (N=CR²R³), а метиленовый фрагмент пропаргилсульфанильного заместителя (SCH₂).

Обнаружена необычная низкотемпературная хемо- и стереоселективная [2+2]-циклодимеризация 5-этилиден-4,5-дигидро-1,3-тиазола (**58**: R¹ = R² = R³ = Me) в высокофункционализированный 1,3-бис(метилен)циклобутан **59** (схема 19) [72].

При обработке аллил- и бензилсульфанилзамещённых 2-аза-1,3,5-триенов сверхоснованиями (*t*-BuOK или *t*-BuONa) образуются смеси 4,5-дигидро-1,3-тиазолов, 3*H*-азепинов и/или 4,5-дигидро-3*H*-азепинов в различных соотношениях (в зависимости от природы заместителей и условий реакции) [73–75].

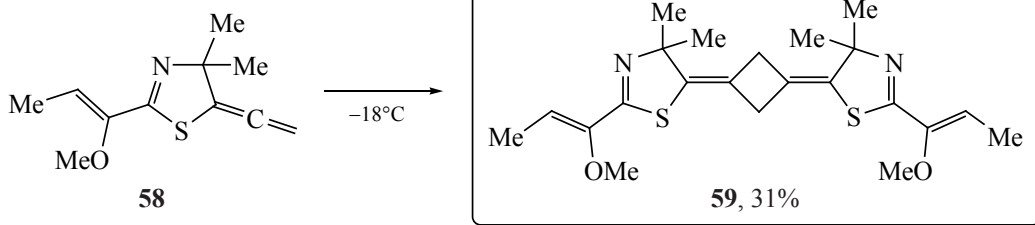
2-Аза-1,3,5-триены **60**, полученные из 1-лито-1-алкоксиалленов, метоксиметилизотиоцианата и пропаргил- или аллилбромиды, под действием

Схема 18



R¹ = Me, Bu, EtOCH(Me); R² = R³ = Me; R² = Me, R³ = Et; R², R³ = (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₅; M = Na, K.

Схема 19



t-BuOK или *t*-BuONa в ТГФ–ДМСО претерпевают аналогичные 2-аза-1,3,5-триенам **57** трансформации, открывая доступ к 2-винил-5-этинил- (**61**) и 2,5-дивинил- (**62**) 1,3-тиазолам (схема 20) [76]. Ароматизация промежуточно образующихся 4,5-дигидро-1,3-тиазолов осуществляется за счёт основно-индуцируемого элиминирования метанола.

3. РЕАКЦИИ γ -ЛИТИИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ТИОФЕНАМ, ТИОФЕН-2(5*H*)-ИМИНАМ, ПИРРОЛАМ, 2,3-ДИГИДРОПИРИДИНАМ, ХИНОЛИНАМ И 2-АЗАБИЦИКЛО[3.2.0]ГЕПТ-2-ЕНАМ

В отличие от алкокси-, алкилсульфанил- (**1**) и 1-(1*H*-пиррол-1-ил)- (**42**) алленов, *трет*-бутилаллен (**63**) литируется бутиллитием не по α -, а по γ -положению, давая 1-*трет*-бутил-3-литоаллен **64**, взаимодействие которого с изотиоцианатами в зависимости от строения и природы последних, а также от условий реакции открывает простой путь к труднодоступным *трет*-бутилзамещённым тиофен-2-аминам **65** и **66** (схема 21) [77], пирролам **67** [78], 4-неопентилхинолинам **68** [78, 79], 2,3-ди-

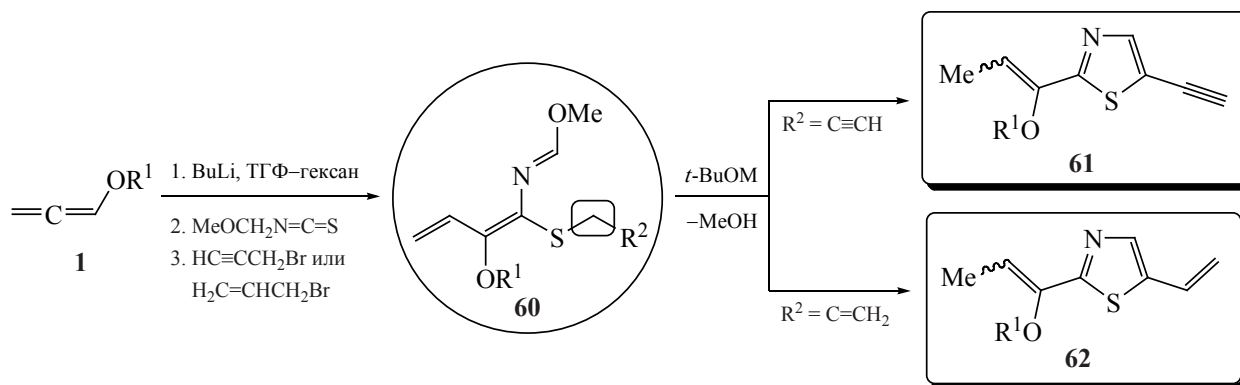
гидропиридинам **69** и пиридинам **70** (схема 22) [80, 81].

При кратковременном нагревании (на воздухе и даже в атмосфере азота, без каких-либо активирующих добавок) 2,3-дигидропиридины **69** претерпевают необычную ароматизацию – отщепляют молекулу R^3H (H_2 , CH_4 или $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$) с образованием 5-(*трет*-бутил)-2-(алкилсульфанил)-пиридинов **70** (схема 22).

На примере реакции γ -литоированного 1,1-диметилаллена **71** с этилизоотиоцианатом (с последующим *S*-алкилированием аддукта) показано, что [1,5]-прототропная изомеризация образующегося 1-аза-1,3,4-триена **72**, ведёт к сопряжённому 2-аза-1,3,5-триену **73**, электроциклизация которого ($\sim 210^{\circ}\text{C}$, 15 мин) завершается образованием 3,3-диметил-6-(метилсульфанил)-2,3-дигидропиридина (**74**) с выходом 70% (схема 23) [82]. 1-Аза-1,3,4-триен **72** ($\text{R} = \text{Ph}$), полученный из фенилизоотиоцианата, при нагревании (толуол, при кипении, 15 мин) трансформируется в 4-изопропилхинолин **75** (выход 74%) (схема 23) [82, 83].

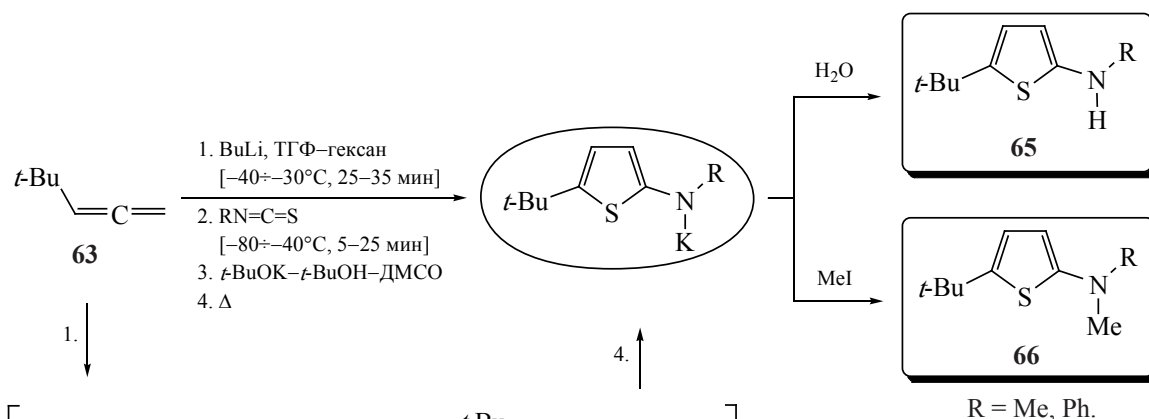
Тогда как нагревание 2-аза-1,3,5-триена **76** ($220\text{--}230^{\circ}\text{C}$, 15 мин) приводит к 2-азабицикло[3.2.0]гепт-2-ену **77** (выход 87%) (через [1,5]-Н

Схема 20



$\text{R}^1 = \text{Alk, EtOCH}(\text{Me}), \text{FcCH}_2$; $\text{M} = \text{Na, K}$.

Схема 21



сдвиг и внутримолекулярное [2+2]-циклоприсоединение) (схема 24) [82, 84, 85].

Термически-индуцируемая перегруппировка *N*-циклогексилзамещённого 2-аза-1,3,5-триена **79**

протекает по двум направлениям (в зависимости от температуры). Кратковременное нагревание при $\sim 230^{\circ}\text{C}$ (10–15 мин) приводит к 3,3а,4,4а,5,6,7,8-октагидробензо[4,1]циклобута[1,2-*b*]пирролу **80** с выходом 75% (схема 25) [86, 87].

Схема 22

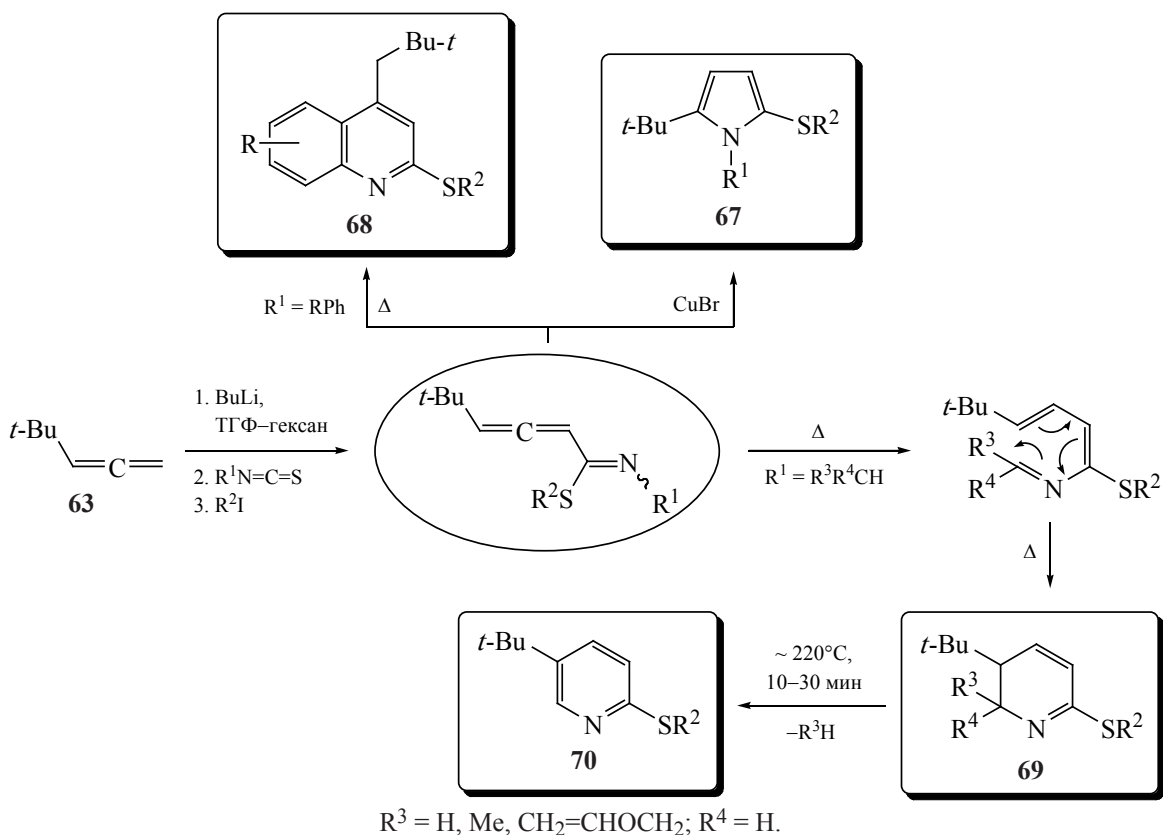
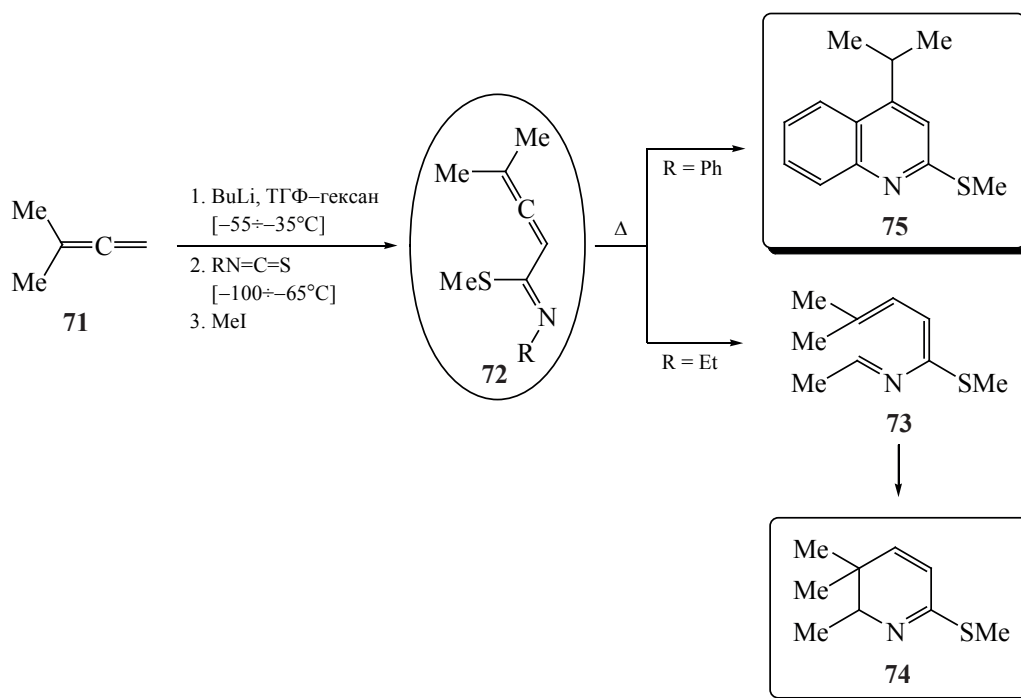


Схема 23



Нагревание 2-аза-1,3,5-триена **79** при более высокой температуре ($280\text{--}285^\circ\text{C}$, 10–15 мин) неожиданно приводит к другому гетероциклу – 5-метил-1-циклогексилпиридин-2(1*H*)-тиону **81** (выход 30%). Возможный маршрут реакции включает перегруппировку 2-аза-1,3,5-триена **79** в 1-аза-1,3,5-триен **82** с последующей электроциклиза-

ей в 1,2-дигидропиридин **83**, сопровождающейся элиминированием метана (схема 25) [87].

1-Аза-1,3,4-триен **84** (смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 9:1), полученный из γ -лито-ванного 1,1-диметилаллена и циклопропилизо-тиоцианата при длительном хранении (даже при пониженной температуре) трансформируется в

Схема 24

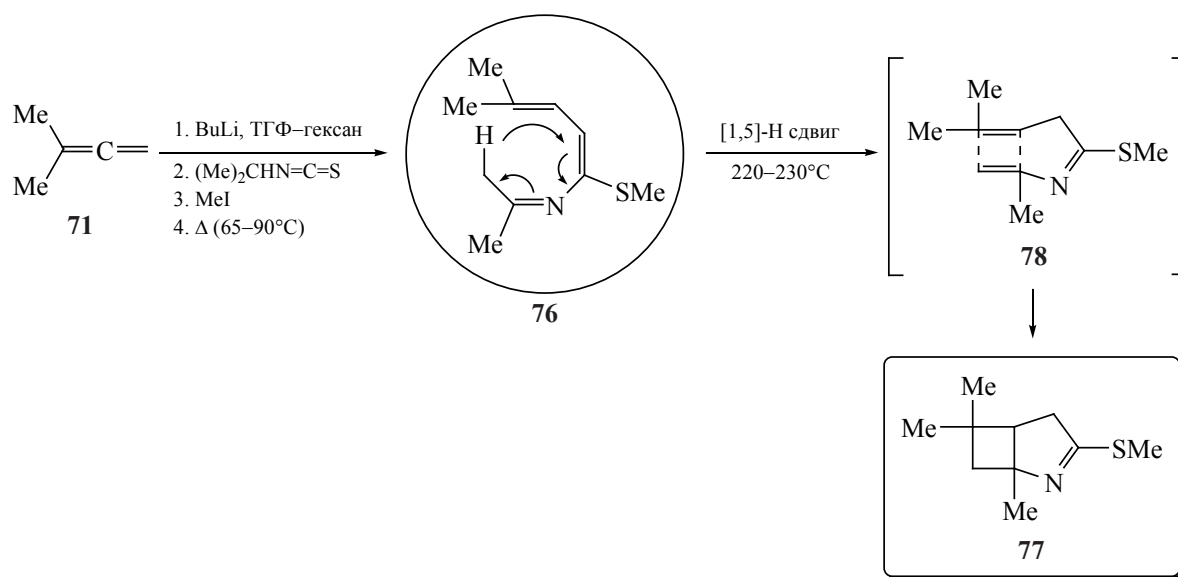
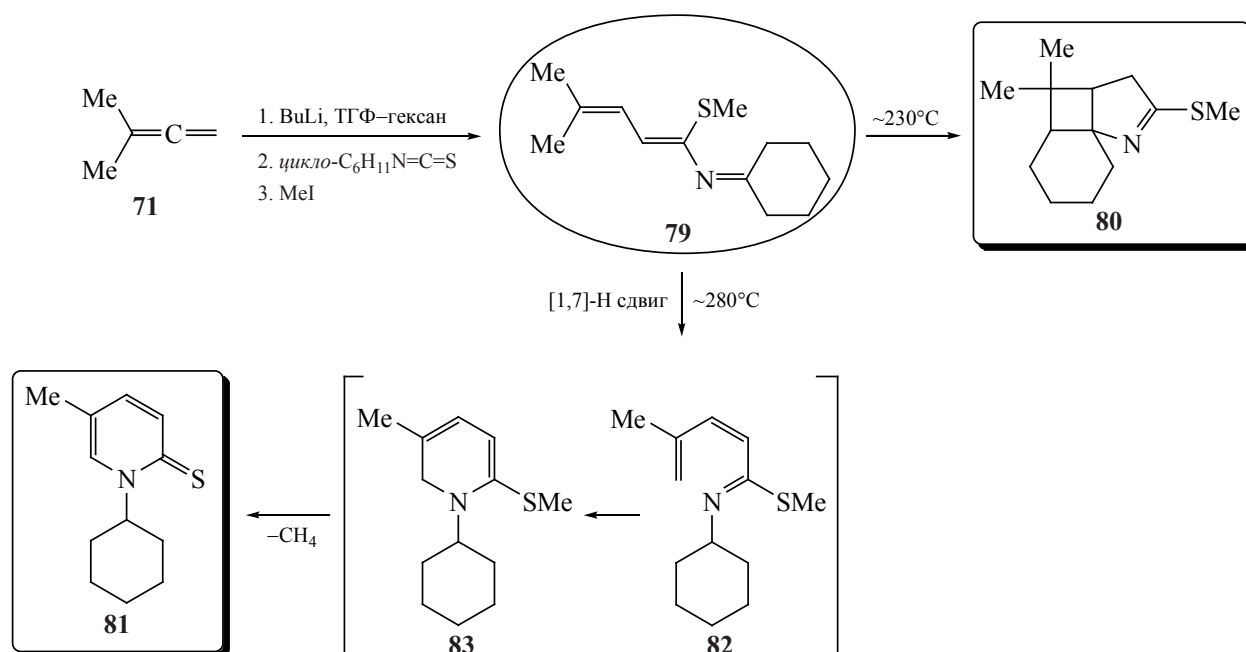


Схема 25



1,2-бис(1-метилэтилиден)циклобутан **85** (через ранее ненаблюдавшуюся для 1-аза-1,3,4-триеновых систем межмолекулярную [2+2]-циклодимеризацию) (схема 26) [88].

2-Аза-1,3,5-триен **86**, получаемый из изопропилизотиоцианата и γ -литиированного винилиденциклогексана (**87**), при нагревании до $\sim 250^\circ\text{C}$ трансформируется в 2-азабицикло[3.2.0]гепт-2-ен **88** с выходом 70% (схема 27) [89].

На примере NEt- и NPh-замещённых 1-аза-1,3,4-триенов **89** показана возможность простого синтеза новых семейств спироциклических 2,3-дигидропиридинов **90** и 4-циклогексилхинолинов **91** (схема 27) [90].

Ряд тиофен-2(5*H*)-иминов **92** и **93**, существующих исключительно в *Z*-форме, был получен с высокими выходами реакцией литиированных 1,1-дизамещённых 1,2-диенов с изотиоцианатами с последующей обработкой аддуктов *t*-BuOH и *t*-BuOK в ДМСО (схема 28) [91].

4. РЕАКЦИИ ЛИТИИРОВАННЫХ АЛКИНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ПОЛИФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫМ АЗА- И ТИАГЕТЕРОЦИКЛАМ

Широкий ряд функционализированных аза- и тиагетероциклов получен из изотиоцианатов и литиированных алкинов, включая пропин, бут-1-ин [77], бут-2-ин [35, 38, 39, 45, 92, 93], пент-2-ин

Схема 26

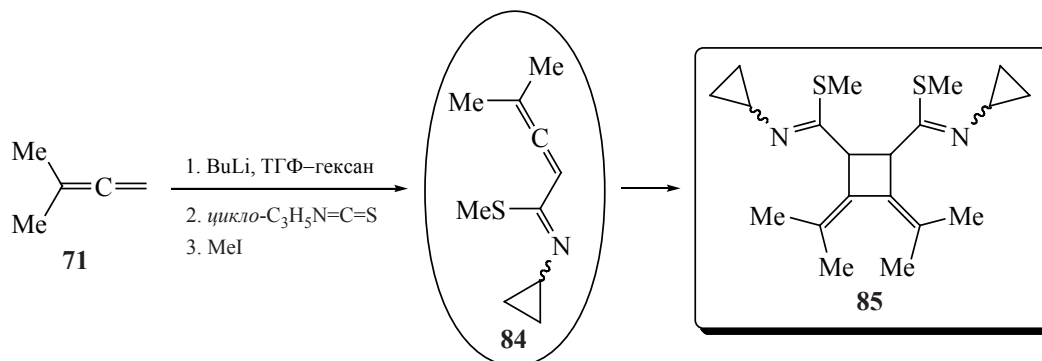
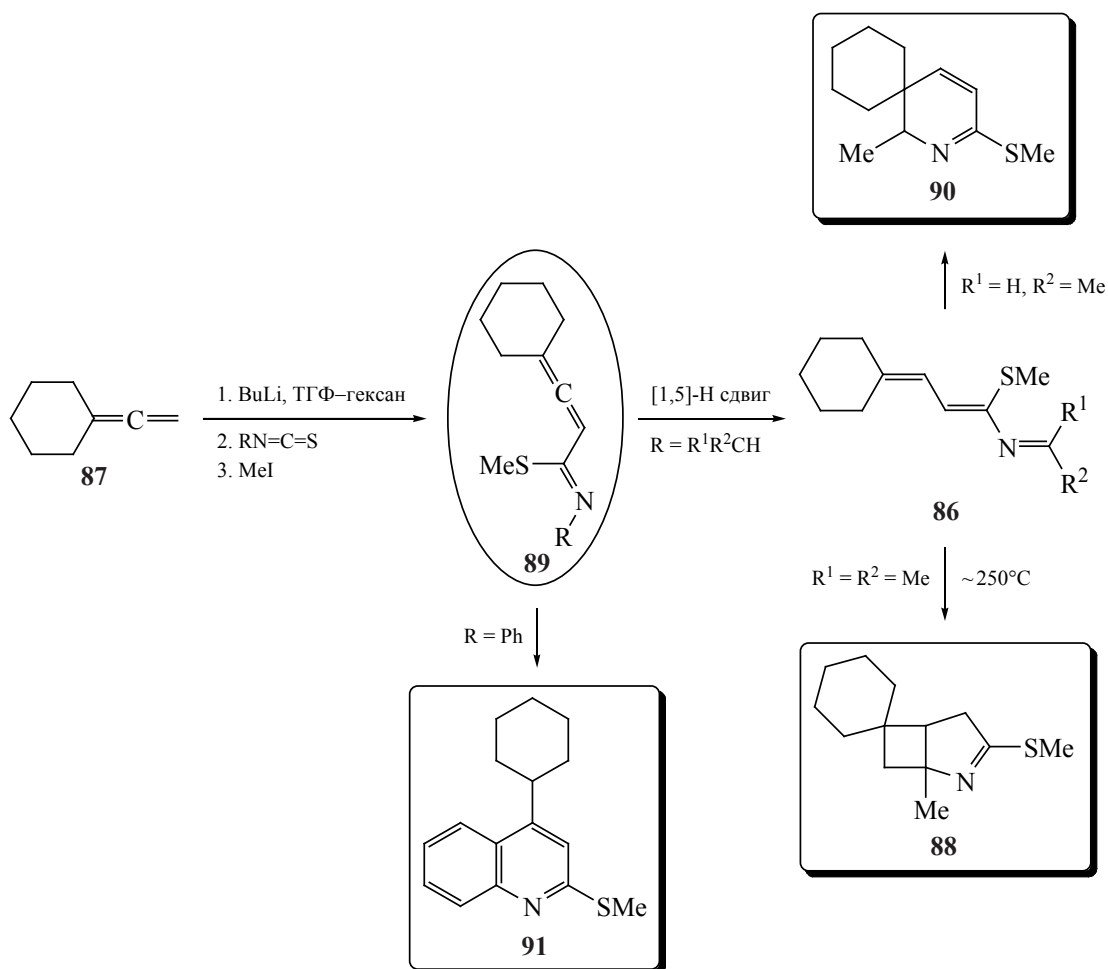


Схема 27



[93], 3-метоксипроп-1-ин [77], 3-(метилсульфанил)проп-1-ин [45], N,N,N',N' -тетраэтилбут-2-ин-1,4-диамин, 2-(3-метоксипроп-1-ин-1-ил)фуран [94] и многие другие.

Реакция 1,3-дилитирированного 1-метил-2-проп-2-инилпиррола (**94**) с изотиоцианатами, например, с метоксиметилизотиоцианатом и изопропилизотиоцианатом, обеспечивает простой и удоб-

Схема 28

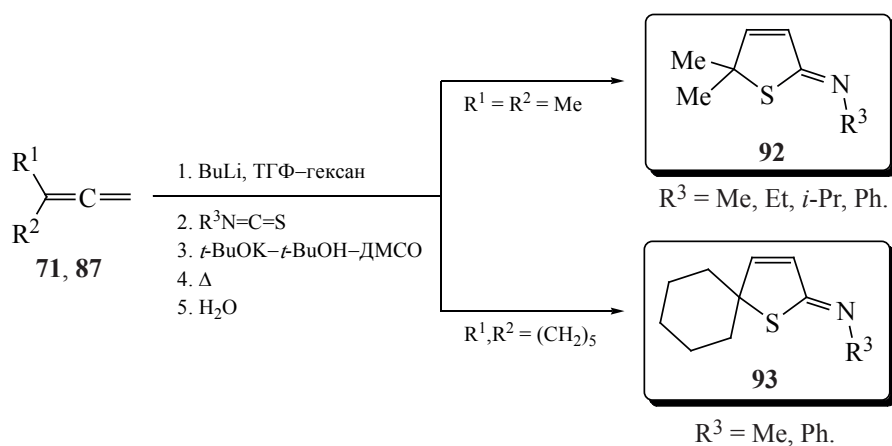
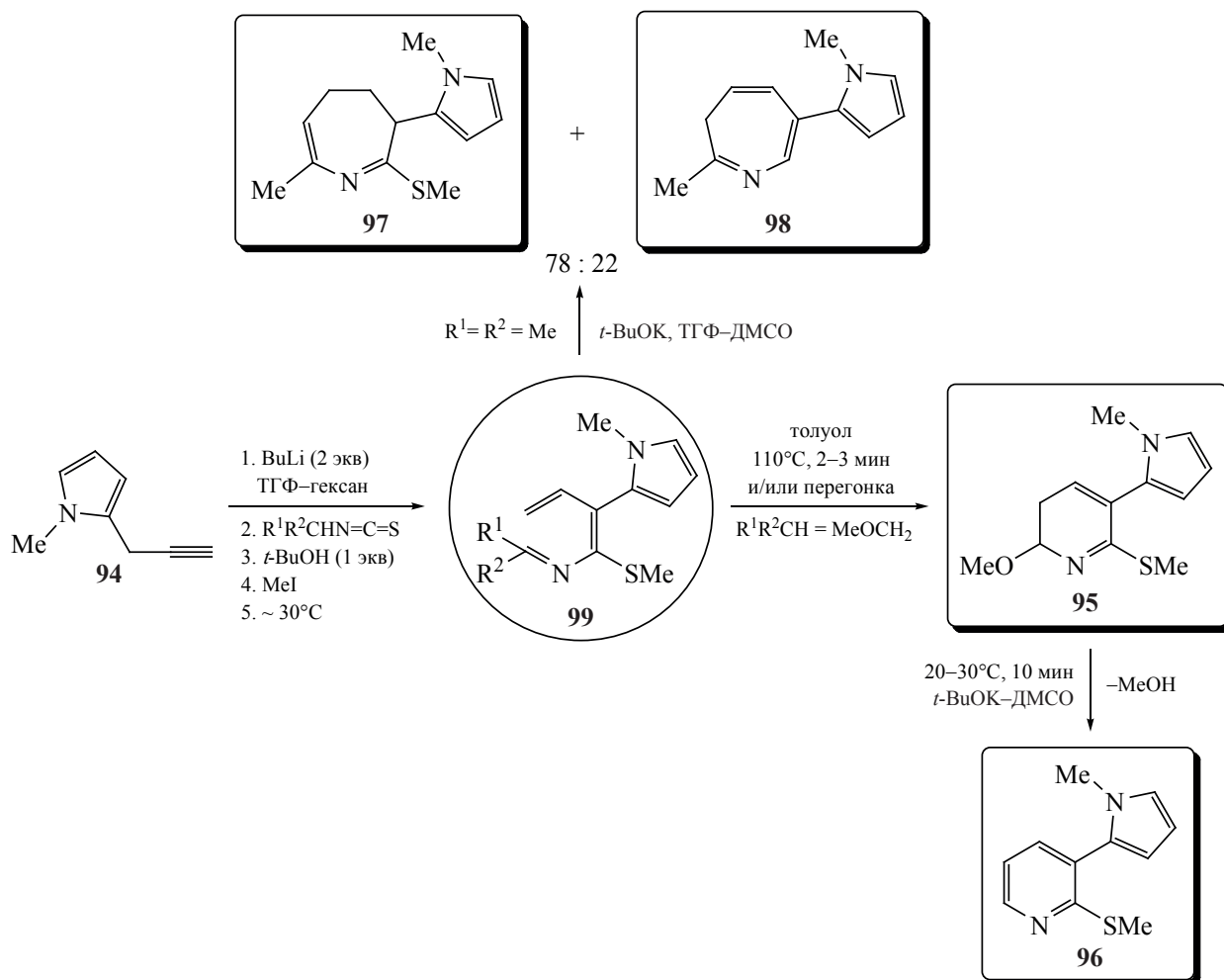


Схема 29



ный выход к 5-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)-6-(метилсульфанил)-2-метокси-2,3-дигидропиридину (**95**), 3-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)-2-(метилсульфанил)пиридину (**96**), 4,5-дигидро-3*H*-азепину **97** и 3*H*-азепину **98**, прекурсором которых является 2-аза-1,3,5-триен **99** (схема 29) [70, 95].

Взаимодействие 1,3-дिलитиированного 2-метил-5-пропаргилтиофена **100** с изотиоцианатами, в зависимости от строения последних и условий реакции, с высокой степенью селективности приводит к экзотическим бициклическим системам — полизамещённым 2,3'-битиофенам **101**, 3-(2-тиенил)тиетанам **102**, 1-(2-тиенил)циклобутанам **103** и тиенил-3*H*-азепинам **104** (схема 30) [68, 70]. Прекурсором бициклов **101**–**103** является дианион **105**, тогда как сопряжённый 2-аза-1,3,5-триен **106** (продукт изомеризации 1-аза-1,3,4-триена **107**) под действием *трет*-бутоксид калия (ТГФ–

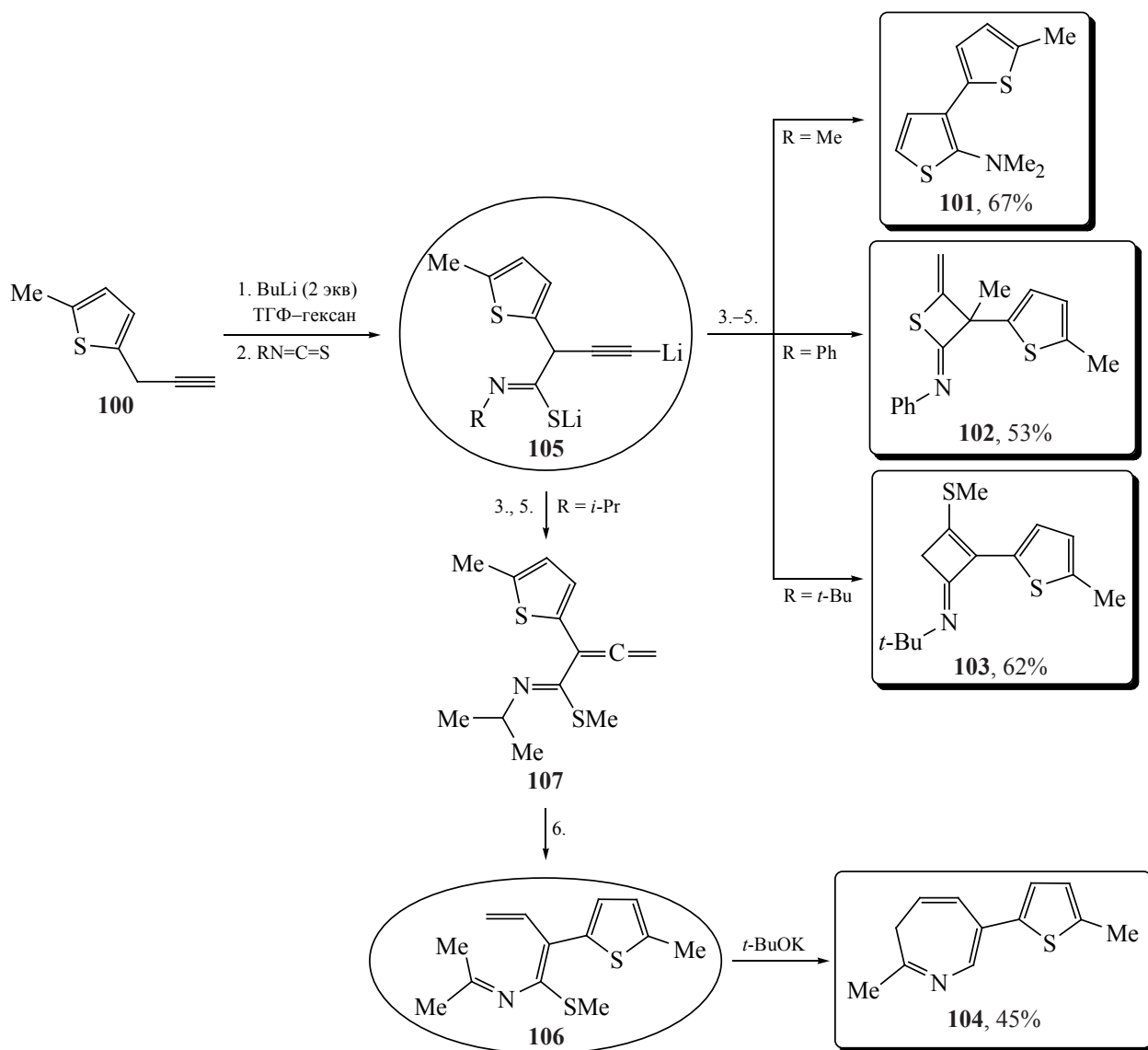
ДМСО, 4.5:1, -30°C , 30 мин) трансформируется в 2-метил-6-(5-метил-2-тиенил)-3*H*-азепин (**104**), неоптимизированный выход которого составляет 45%.

Последовательная обработка *N,N*-диметилпроп-2-ин-1-амина (**108**) бутиллитием, метилизотиоцианатом и раствором t -BuOH и t -BuOK в ДМСО с последующим алкилированием метилиодидом приводит к либо тиофен-2,5-диамину **109**, либо 5-(метилсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амину (**110**), в зависимости от условий реакции (схема 31) [96].

Доказано, что образование пирролов из монолитоированных пропаргиламинов **111** и изотиоцианатов протекает через N- и S-центрированные линейные и циклические анионы **A–D** (схема 32).

Поскольку реакция, представленная на схемах 31 и 32, контролируется температурой,

Схема 30



Реагенты и условия: 3. *t*-BuOH; 4. *t*-BuOH–ДМСО; 5. MeI; 6. Δ.

Схема 31

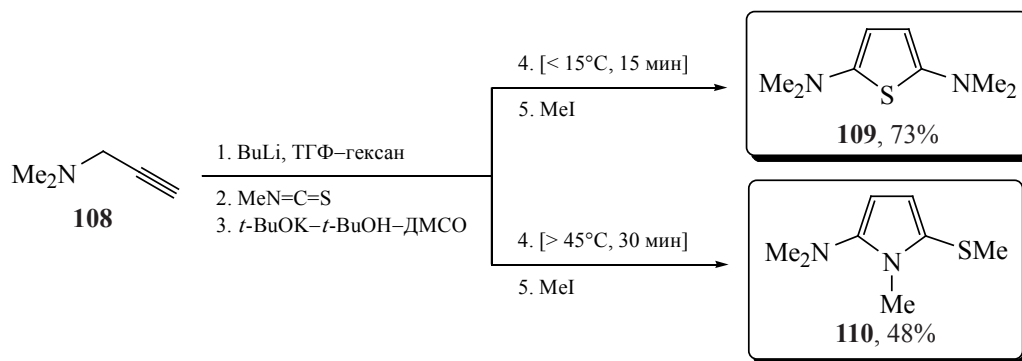
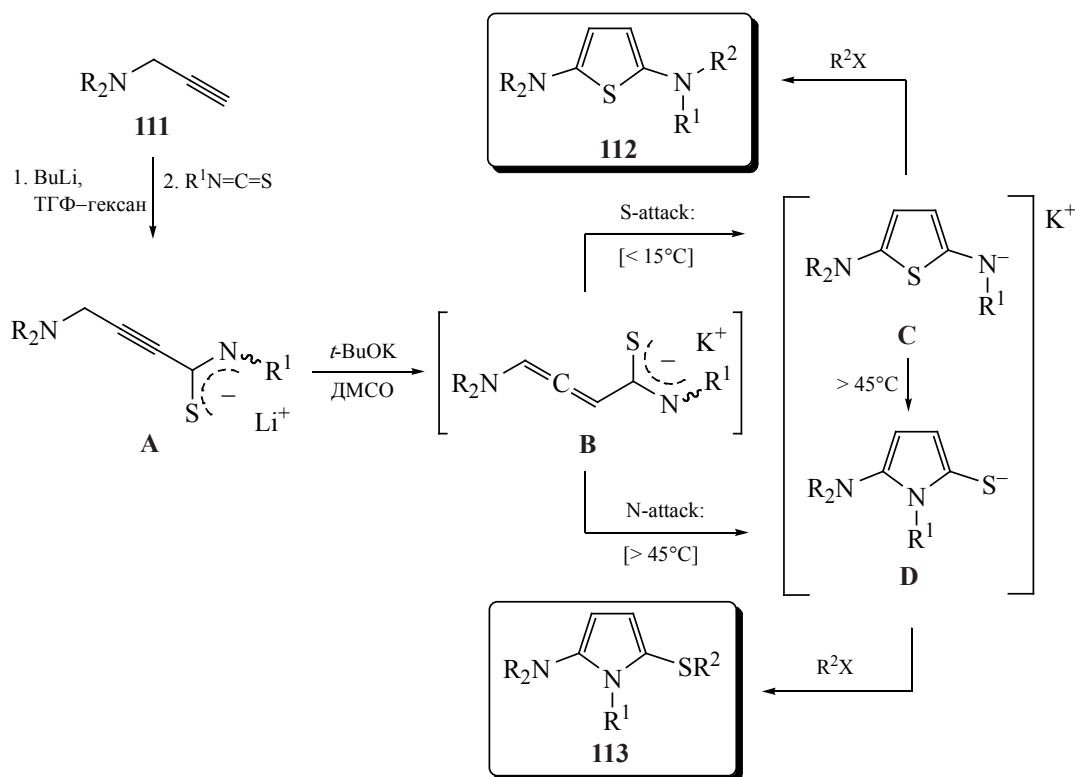


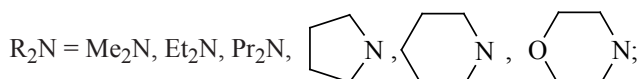
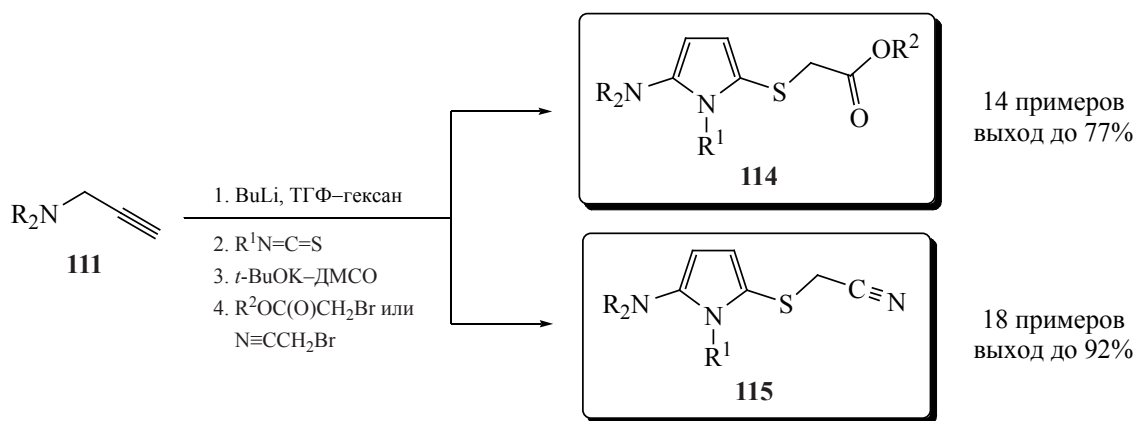
Схема 32



её можно легко переключить с получения тио-
фен-2,5-диаминов **109**, **112** на селективный синтез
пиррол-2-аминов **110**, **113**. Так, третичные пропарги-
ламины (такие, как *N,N*-диалкилпропаргиламины,

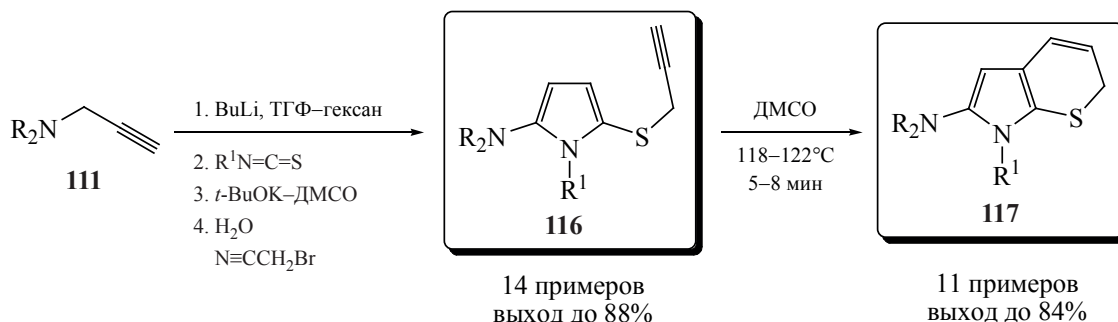
N-пропаргилпирролидин, -пиперидин и -морфо-
лин), изотиоцианаты и алкилбромацетаты или
бромацетонитрил были использованы как легко-
доступные строительные блоки в высокоселектив-

Схема 33



114, $R^1 = Alk$ (Me, Et, *i*-Pr, Bu), $CH_2=CHO(CH_2)_2$; $R^2 = Alk, Bn$;
115, $R^1 = Alk$ (Me, Et, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu), $CH_2=CHO(CH_2)_2$, $MeO(CH_2)_2$,
 цикло- C_5H_9 , цикло- C_6H_{11} , Ph.

Схема 34



ном одnoreакторном синтезе эфиров 2-[(5-амино-1*H*-пиррол-2-ил)сульфанил]уксусной кислоты **114** и 2-амино-5-(цианометилсульфанил)-1*H*-пирролов **115** (схема 33) [97, 98].

Использование пропаргилбромида в качестве алкилирующего агента в реакции литиированных пропаргиламинов с изотиоцианатами обеспечило простой выход как к реакционноспособным 5-(проп-2-инилсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминам **116**, так и продуктам их быстрой термически-индуцируемой перегруппировки, а именно – 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминам **117** (схема 34) [99].

Обработка литированных пропаргиламинов **111** сначала 2-(винилокси)этилизоцианатом, а затем $t\text{-BuOK}$ –ДМСО и алкилирующим агентом приводит к введению высокореакционноспособной 2-(винилокси)этильной группы в положение 1 образованного таким образом пиррольного кольца. По этой методике был получен ряд но-

вых 1-[2-(винилокси)этил]-5-сульфанил-1*H*-пиррол-2-аминов **118** с выходом до 92%. Последние в присутствии системы $t\text{-BuOK}$ –ДМСО (110–120°C, 10–15 мин) отщепляют виниловый спирт с образованием функционализированных 1-винилпирролов, а именно 1-винил-5-сульфанил-1*H*-пиррол-2-аминов **119** (схема 35) [100].

Последовательное добавление к литированному 1-метил-2-(3-метоксипроп-1-ин-1-ил)-1*H*-пирролу (**120**) сначала метилизоцианата, а затем метилиодида и CuBr приводит к 1*H*,1'*H*-2,3'-бипирролу **121** с редкими гетероатомными заместителями (схема 36) [101].

Взаимодействие изотиоцианатов с литированными 1-метоксигепт-2-ином (**122**), 1-(метилсульфанил)-3-метоксипроп-1-ином (**123**), *N,N*-диметил-3-(метилсульфанил)проп-2-ин-1-амином (**124**), *N,N*-диметил-3-фенилпроп-2-ин-1-амином (**125**) и *N,N*-диэтил-3-фенилпроп-2-ин-1-амином (**126**), после *S*-алкилирования и циклизации аддук-

Схема 35

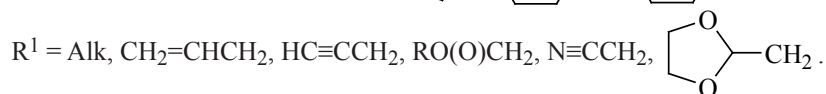
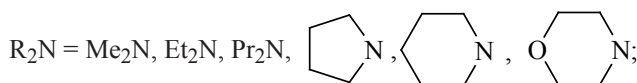
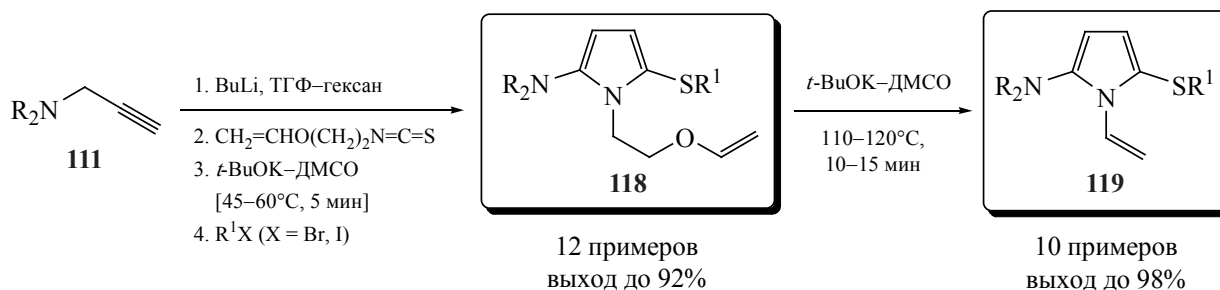


Схема 36

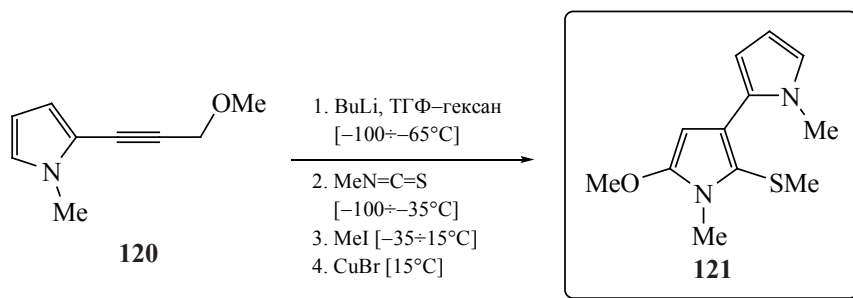
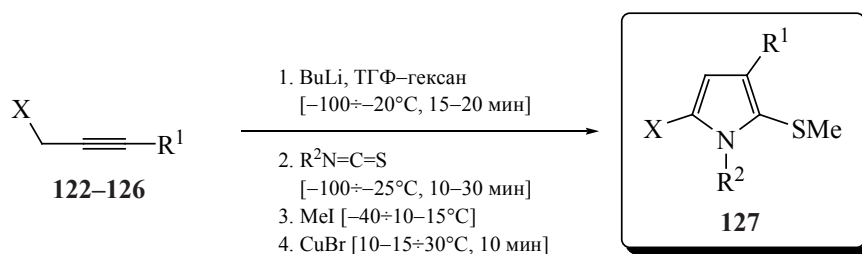


Схема 37



R¹ = Bu, X = OMe (**122**); R¹ = SMe, X = OMe (**123**); R¹ = SMe, X = NMe₂ (**124**);
 R¹ = Ph, X = NMe₂ (**125**); R¹ = Ph, X = NEt₂ (**126**); R² = CH₂=CHO(CH₂)₂ (**127**).

тов (1-аза-1,3,4-триенов) в присутствии CuBr или CuI, приводит к 1,2,3,5-замещённым пирролам **127** (схема 37) [102]. Реакцию ведут в одну препаративную стадию (без выделения интермедиатов из реакционной смеси).

Примером дериватизации пиррольного ядра, контролируемой природой депротонирующего основания, является синтез разномещённых пирролов **127** (схема 37: R¹ = Bu, X = OMe) и **128** (схема 38: R¹ = OMe, X = Bu) из одних и тех же предшественников. Показано, что использование в качестве депротонирующего основания системы BuLi–*t*-BuOK–гексаметапол (вместо BuLi–ТГФ) в

реакции с 1-метоксигепт-2-ином (**122**) с последующей заменой катиона калия в интермедиате **C** на литий (добавлением LiBr), позволяет фактически поменять местами заместители в положениях C³ и C⁵ пиррольного кольца (схема 38) [102].

Использование в реакции с изотиоцианатами литиированного 1-(1-этоксигепт-2-ина) (**129**) открывает новый прямой выход как к 2-(1-этоксигепт-2-ина)-1H-пирролам **130**, так и к труднодоступным 2-гидрокси-1H-пирролам типа **131**, существующим в виде таутомерных им пиррол-2(5H)-онов **132** (схема 39) [103, 104].

Схема 38

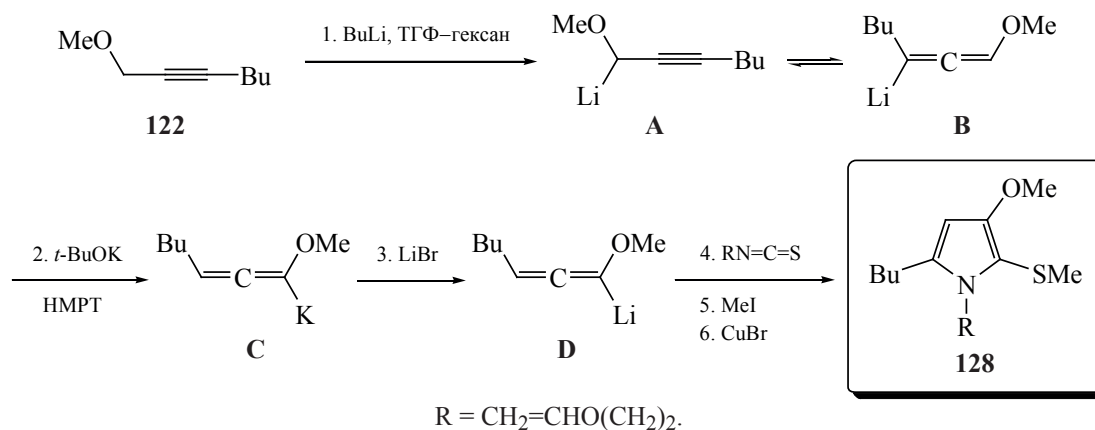
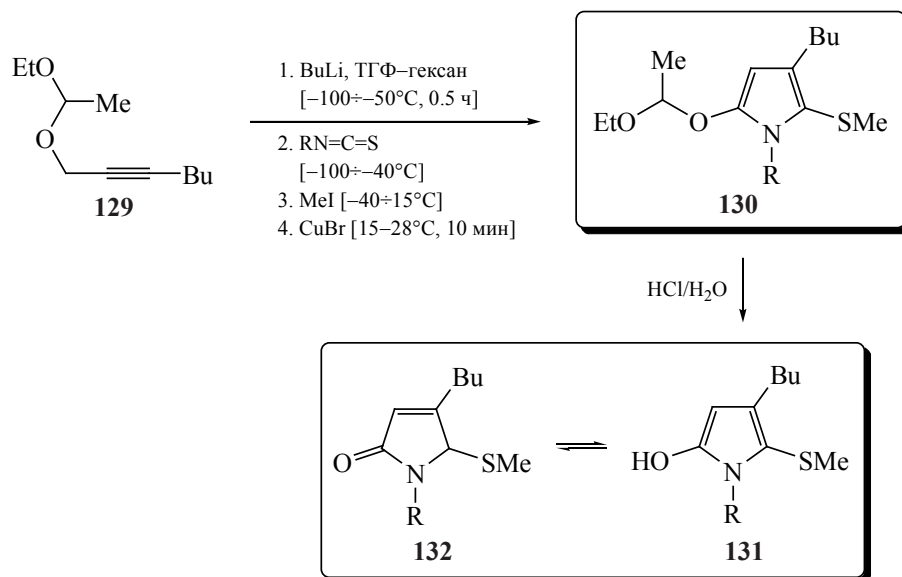


Схема 39



Осуществлена одnoreакторная сборка 3-(бутин-1-ил)-1-метил-2-(метилсульфанил)-5-метокси-1*H*-пиррола (**133**) из гекса-1,3-диина (**134**), метилизотиоцианата, хлор(метокси)метана и MeI

последовательным добавлением к реакционной смеси указанных на схеме 40 реагентов [105].

Вовлечение в реакцию с изотиоцианатами литиированного 1,1,4-триэтоксипут-2-ина (**135**)

Схема 40

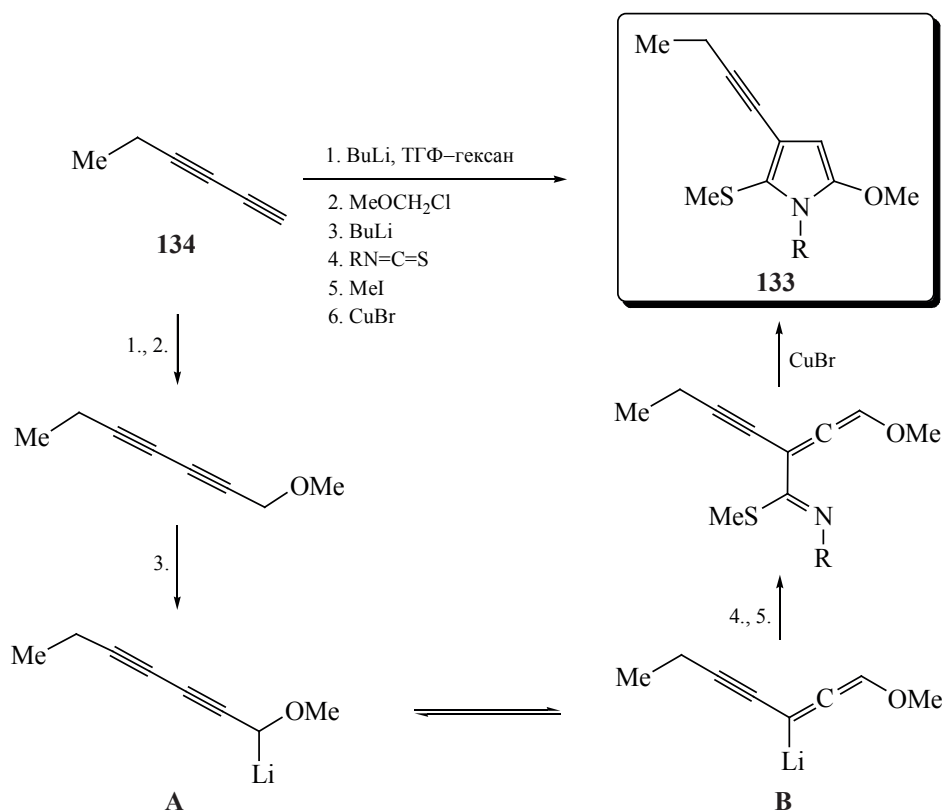


Схема 41

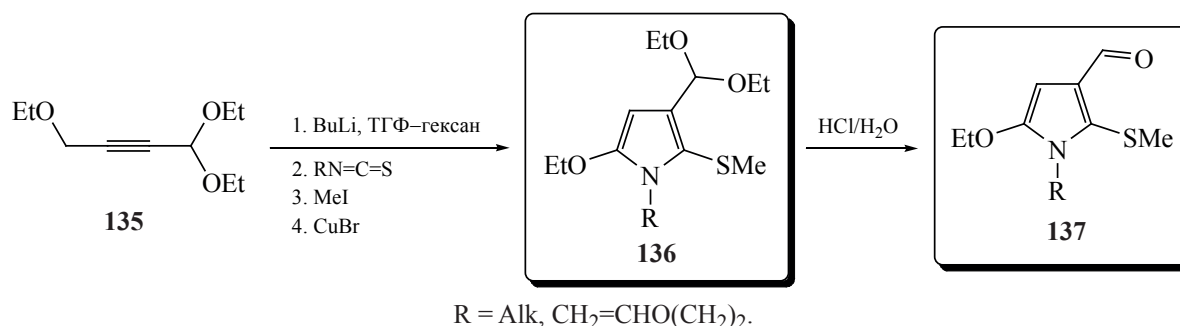
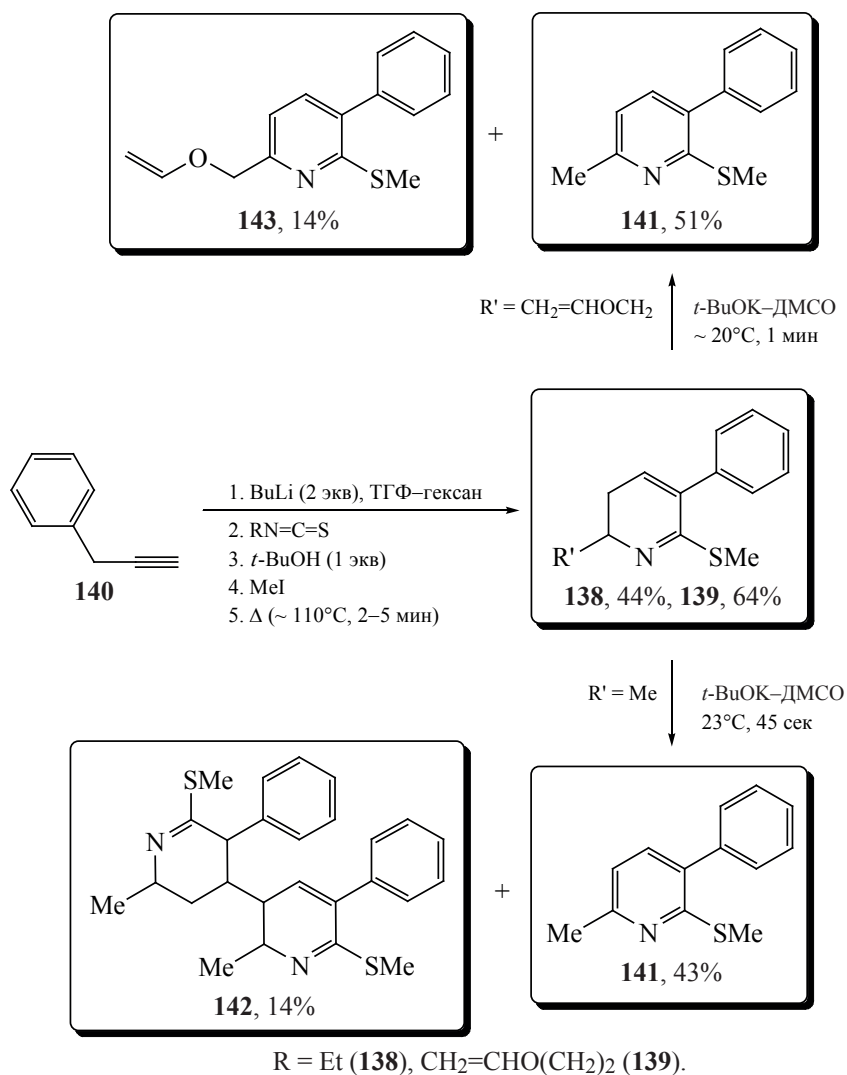


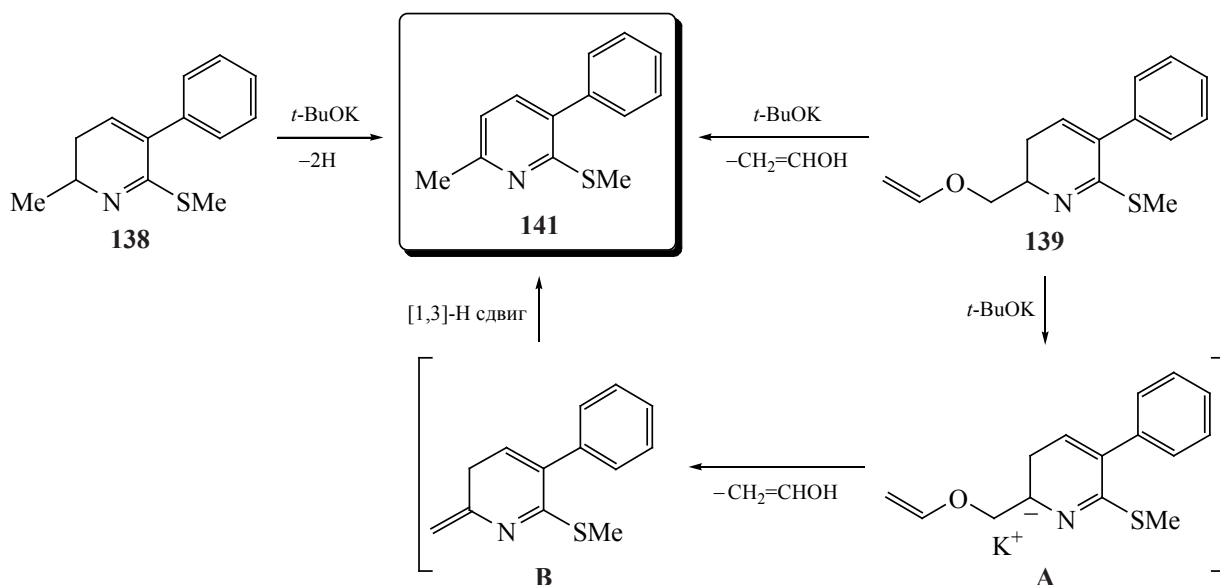
Схема 42



обеспечивает прямой выход к труднодоступным 3-(диэтоксиметил)-1*H*-пирролам **136** и пиррол-3-карбальдегидам **137** (выход 91–96%) с редким сочетанием функциональных заместителей (схема 41) [106, 107].

2-Метил- (**138**) и 2-(винилоксиметил)- (**139**) 6-(метилсульфанил)-5-фенил-2,3-дигидропиридины, полученные в одну препаративную стадию из 1,3-дилитирированного пропаргилбензола (**140**) и этил- и 2-(винилокси)этилизотиоцианата соот-

Схема 43



ветственно, при обработке *t*-BuOK в ДМСО при комнатной температуре в течение 45–60 сек превращаются в пиридины. Так, 2,3-дигидропиридин **138** легко трансформируется в 6-метил-2-(метилсульфанил)-3-фенилпиридин **141** (выход 43%) и 2,2',3,3',4',5'-гексагидро-3,4'-бипиридин **142** (выход 14%) (схема 42) [108].

Ароматизация 2,3-дигидропиридина **139** под действием системы *t*-BuOK–ДМСО протекает через конкурентное элиминирование водорода и винилового спирта и приводит к пиридинам **143** и **141** (схема 42) [109].

Очевидно, что образование пиридина **141** из 2,3-дигидропиридинов **138** и **139** протекает по двум разным механизмам: в первом случае – через элиминирование водорода, во втором – через депротонирование по С²-атому, сопровождающееся расщеплением связи С–О и элиминированием винилового спирта (схема 43).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что систематическое изучение последовательных трёхкомпонентных реакций ацетиленовых и алленовых карбанионов с изотиоцианатами (алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими) и алкилирующими агентами [среди которых алкилиодиды, аллил-, пропаргил- и бензилбромиды, бром-ацетаты, бромацетонитрил, 2-(бромметил)-1,3-ди-

оксолан] привело к открытию концептуально новых общих подходов к высокоселективной одно-реакторной сборке фундаментальных азот- и серо-содержащих гетероциклов с редкими и/или трудновводимыми заместителями. Как оказалось, эти реакции имеют дивергентный характер, то есть позволяют получать гетероциклические структуры разных классов (пирролы, тиофены, тиазолы, пиридины, хинолины, азепины) из одних и тех же стартовых соединений. Очевидно, что синтетические возможности и перспективы реакции ацетиленовых и алленовых карбанионов с изотиоцианатами не ограничиваются представленными в данном обзоре примерами. Варьирование структуры реагентов приводит как к расширению рядов получаемых из них, как правило, ранее неизвестных и недоступных традиционными методами гетероциклов, так и к открытию новых базовых реакций. Следует подчеркнуть, что все рассмотренные в обзоре подходы к синтезу важнейших *N*- и *S*-гетероциклов не имеют альтернатив и приводят к высокофункционализированным гетероциклическим структурам с собственной палитрой полезных свойств, что существенно повышает перспективы их практического применения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность профессору L. Brandsma (Utrecht University, Utrecht, The Netherlands) и к.х.н.

О.А. Тарасовой, выполнившим значительную часть рассмотренных в обзоре исследований, а также своим коллегам, чьи имена упомянуты в списке литературы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Недоля Нина Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2614-7265>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoff S., Brandsma L., Arens J.F. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. **1968**, *87*, 916–924. doi 10.1002/recl.19680870807
2. Brandsma L., Verkruijsse H.D. *Studies in Organic Chemistry. 8. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: A Laboratory Manual*. Amsterdam: Elsevier, **1981**.
3. Epsztein R. *The Formation and Transformations of Allenic-Acetylenic Carbanions. In Studies in Organic Chemistry. 5. Comprehensive Carbanion Chemistry. Part B. Selectivity Carbon–Carbon Bond Forming Reactions*. Eds. E. Buncl, T. Durst. Amsterdam: Elsevier, **1984**.
4. Brandsma L., Verkruijsse H. *Preparative Polar Organometallic Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, **1987**, *1*.
5. Brandsma L. *Studies in Organic Chemistry. 34. Preparative Acetylenic Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, **1988**.
6. Carbanionen. *Meth. Org. Chem.* (Houben–Weyl). **1993**, *Bd E 19 d*.
7. Zimmer R. *Synthesis*. **1993**, 165–178. doi 10.1039/C3CS60429B
8. Brandsma L. *Best Synthetic Methods. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*. Amsterdam: Elsevier, Academic Press, **2004**.
9. Brandsma L., Zwikker J.W. *Sci. Synth*. **2006**, *8a*.
10. de Jong R.L.P., Verkruijsse H.D., Brandsma L. *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur*. Eds. B. Zwanenburg, A.J.H. Klunder. Amsterdam: Elsevier, **1987**, 105–117.
11. Katritzky A.R., Feng D.M., Lang H.Y. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 715–720. doi 10.1021/jo9613971
12. Nedolya N.A. *Novel Chemistry Based on Isothiocyanates and Polar Organometallics*. Ph.D. Thesis, Utrecht University, The Netherlands, **1999**.
13. Trofimov B.A. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1469–1490. doi 10.1002/jhet.5570360609
14. Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Trofimov B.A. *XTC*. **2000**, *36*, 1443–1463. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36*, 1241–1260.] doi 10.1023/A:1017582315266
15. Brandsma L. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4569–4581. doi 10.1002/1099-0690(200112)2001:24<4569::AID-EJOC4569>3.0.CO;2-W
16. Brandsma L., Nedolya N.A. *Synthesis*. **2004**, 735–745. doi 10.1055/s-2004-816005
17. Недоля Н.А. *XTC*. **2008**, *44*, 1443–1502. [Nedolya N.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, *44*, 1165–1219.] doi 10.1007/s10593-009-0176-z
18. Недоля Н.А., Трофимов Б.А. *XTC*. **2013**, *49*, 166–190. [Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 152–176.] doi 10.1007/s10593-013-1236-y
19. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Волостных О.Г. *Структурная реорганизация азатриеновых систем в азепины*. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing. **2014**.
20. Недоля Н.А., Трофимов Б.А. *Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты*. Ред. В.Г. Карцев. М.: МБФНП, **2014**, *1*, 329–335.
21. Lysek R., Chmielewski M. *Wiadomosci Chemiczne*. **2001**, *55*, 657–691.
22. Brasholz M., Reissig H.-U., Zimmer R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 45–56. doi 10.1021/ar800011h
23. Lechel T., Reissig H.-U. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1835–1844. doi 10.1351/PAC-CON-09-09-06
24. Zimmer R., Reissig H.-U. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2888–2903. doi 10.1039/c3cs60429b
25. de Jong R.L.P. Ph.D. Thesis, Utrecht University, The Netherlands, **1990**.
26. Brandsma L., Spek A.L., Trofimov B.A., Tarasova O.A., Nedolya N.A., Afonin A.V., Zinshenko S.V. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4687–4689. doi 10.1016/S0040-4039(01)00787-0
27. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Brandsma L., Albakov A.I. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5881–5883. doi 10.1016/j.tetlet.2004.05.150
28. Lin L., Feng X. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6464–6482. doi 10.1002/chem.201604617
29. Beletskaya I.P., Nájera C., Yus M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5080–5200. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00561
30. Nájera C., Beletskaya I.P., Yus M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4515–4618. doi 10.1039/C8CS00872H

31. Brandsma L., Vvedensky V.Yu., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2433–2436. doi 10.1016/S0040-4039(98)00218-4
32. Брандсма Л., Тарасова О.А., Введенский В.Ю., де Йонг Р.Л.П., Веркрийссе Х.Д., Клыба Л.В., Недоля Н.А., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1999**, 35, 1255–1259. [Brandsma L., Tarasova O.A., Vvedensky V.Yu., de Yong R.L.P., Verkuijsse H.D., Klyba L.V., Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 1228–1233.]
33. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2009**, 45, 639–641. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Brandsma L., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 626–628.] doi 10.1134/S1070428009040289
34. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2009**, 45, 951–953. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Brandsma L., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 939–941.] doi 10.1134/S1070428009060244
35. Nedolya N.A., de Lang R.-J., Brandsma L., Trofimov B.A. *Abstracts of 11th Intern. Conference Org. Synthesis.* June 30–July 4, **1996**, Amsterdam, The Netherlands, 251.
36. Недоля Н.А., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ХТС.* **1996**, 32, 917–918. [Nedolya N.A., Brandsma L., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, 32, 781–782.] doi 0009-3122/96/3207-0781
37. Недоля Н.А., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ЖОХ.* **1996**, 66, 2042–2043. [Nedolya N.A., Brandsma L., Trofimov B.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, 66, 1986–1987.]
38. Недоля Н.А., де Ланг Р.-Ж., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1997**, 33, 87–90. [Nedolya N.A., de Lang R.-J., Brandsma L., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, 33, 76–79.]
39. Недоля Н.А., Брандсма Л., Зиновьева В.П., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1997**, 33, 91–96. [Nedolya N.A., Brandsma L., Zinov'eva V.P., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, 33, 80–85.]
40. Недоля Н.А., Толмачев С.В., Брандсма Л. *ЖОрХ.* **2007**, 43, 477–480. [Nedolya N.A., Tolmachev S.V., Brandsma L. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 478–481.] doi 10.1134/S1070428007030311
41. Недоля Н.А., Брандсма Л., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2011**, 47, 658–676. [Nedolya N.A., Brandsma L., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 659–677.] doi 10.1134/S1070428011050034
42. Krivdin L.B., Nedolya N.A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7367–7371. doi 10.1016/j.tetlet.2005.08.118
43. Недоля Н.А., Брандсма Л., Шляхтина Н.И., Федоров С.В., Клыба Л.В. *ЖОрХ.* **2002**, 38, 957–958. [Nedolya N.A., Brandsma L., Shlyakhtina N.I., Fedorov S.V., Klyba L.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 917–918.] doi 1070-4280/01/3806-917
44. Недоля Н.А., Брандсма Л., Шляхтина Н.И., Федоров С.В. *ХТС.* **2002**, 38, 707–709. [Nedolya N.A., Brandsma L., Shlyakhtina N.I., Fedorov S.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 622–624.] doi 0009-3122/02/3805-0622
45. Nedolya N.A., Schlyakhtina N.I., Klyba L.V., Ushakov I.A., Fedorov S.V., Brandsma L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9679–9681. doi 10.1016/S0040-4039(02)02423-1
46. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ХТС.* **2010**, 46, 1898–1899. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 46, 1536–1538.] doi 10.1007/s10593-011-0706-3
47. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 756–758. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 740–743.] doi 10.1134/S1070428015050279
48. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 291–293. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 281–283.] doi 10.1134/S1070428015020268
49. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 135–137. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 134–136.] doi 10.1134/S1070428017010262
50. Брандсма Л., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Клыба Л.В., Синеговская Л.М., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1999**, 35, 953–956. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Klyba L.V., Sinegovskaya L.M., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 928–932.]
51. Nedolya N.A., Brandsma L., Tarasova O.A., Verkuijsse H.D., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2409–2410. doi 10.1016/S0040-4039(98)00211-1
52. Брандсма Л., Недоля Н.А., Трофимов Б.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2000**, 49, 1645–1647. [Brandsma L., Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 1634–1636.] doi 1066-5285/00/4909-1634
53. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Клыба Л.В., Трофимов Б.А. *ХТС.* **2010**, 46, 72–76. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Klyba L.V., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, 46, 61–65.] doi 10.1007/s10593-010-0470-9

54. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5316–5318. doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.179
55. Tarasova O.A., Tatarinova I.V., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Prozorova G.F., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745–746*, 1–7. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.06.025
56. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Bagryanskaya I.Yu., Trofimov B.A. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *933*, ID 121651. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121651
57. Hou S., Li X., Xu J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10856–10869. doi 10.1021/jo302210t
58. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7519–7528. doi 10.1021/acs.joc.7b01217
59. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5961–5971. doi 10.1002/ejoc.201800987
60. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 690–694. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 691–695.] doi 10.1134/S1070428018050032
61. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2018**, *50*, 1891–1900. doi 10.1055/s-0036-1591905
62. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1953–1963. doi 10.1002/ejoc.201800268
63. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 285–290. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 287–291.] doi 10.1134/S1070428021020214
64. Недоля Н.А., Дмитриева Л.Л., Албанов А.И., Клыба Л.В., Тарасова О.А., Ушаков И.А. *ЖОрХ.* **2006**, *42*, 477–480. [Nedolya N.A., Dmitrieva L.L., Albanov A.I., Klyba L.V., Tarasova O.A., Ushakov I.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 465–468.] doi 10.1134/S1070428006030250
65. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Volostnykh O.G., Albanov A.I., Trofimov B.A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3359–3368. doi 10.1016/j.jorganchem.2011.07.016
66. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Volostnykh O.G., Brandsma L., Trofimov B.A. *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 164–166. doi 10.1016/j.mencom.2008.05.018
67. Недоля Н.А., Волостных О.Г., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2011**, *60*, 2565–2568. [Nedolya N.A., Volostnykh O.G., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 2617–2620.] doi 10.1066-5285/11/6012-2617
68. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Волостных О.Г., Албанов А.И. *ХТС.* **2008**, *44*, 1380–1383. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Volostnykh O.G., Albanov A.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, *44*, 1113–1116.] doi 10.1007/s10593-008-0161-y
69. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Клыба Л.В., Трофимов Б.А. *ЖОХ.* **2009**, *79*, 868–871. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Klyba L.V., Trofimov B.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 1041–1044.] doi 10.1134/S1070363209050314
70. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Volostnykh O.G., Albanov A.I., Klyba L.V., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2011**, 2192–2204. doi 10.1055/s-0030-1260084
71. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Klyba L.V., Trofimov B.A. *Tetrahedron*. **2017**, *73*, 1085–1097. doi 10.1016/j.tet.2016.12.064
72. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 280–284. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 283–286.] doi 10.1134/S1070428021020202
73. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2495–2498. doi 10.1016/j.tetlet.2014.03.015
74. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2015**, *47*, 3593–3610. doi 10.1055/s-0034-1378805
75. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Волостных О.Г., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ХТС.* **2011**, *47*, 1718–1724. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Volostnykh O.G., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *47*, 1430–1435.] doi 10.1007/s10593-012-0930-5
76. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2018**, *50*, 4313–4324. doi 10.1055/s-0037-1609561
77. Tarasova O.A., Klyba L.V., Vvedensky V.Yu., Nedolya N.A., Trofimov B.A., Brandsma L., Verkruijsse H.D. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 253–256.
78. Недоля Н.А., Брандсма Л. *ЖОрХ.* **2003**, *39*, 645–646. [Nedolya N.A., Brandsma L. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 609–610.] doi 10.1023/A:1026032506908
79. Недоля Н.А., Брандсма Л., де Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *ЖОрХ.* **1997**, *33*, 1437–1438. [Nedolya N.A., Brandsma L., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1361–1362.]

80. Недоля Н.А., Брандсма Л., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **1997**, 33, 637–638. [Nedolya N.A., Brandsma L., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, 33, 580–581.]
81. Недоля Н.А., Брандсма Л., Зиновьева В.П., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **1998**, 34, 1559–1564. [Nedolya N.A., Brandsma L., Zinov'eva V.P., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1494–1499.]
82. Brandsma L., Nedolya N.A., Verkruijsse H.D., Owen N.L., Li Du, Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6905–6908. doi 10.1016/S0040-4039(97)01591-8
83. Брандсма Л., Недоля Н.А., де Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **1996**, 45, 3024–3025. [Brandsma L., Nedolya N.A., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 2873–2874.] doi 10.1007/BF01430667
84. Брандсма Л., Недоля Н.А., ван дер Керк А.С.Х.Т.М., Хеерма В., Лутз Е.Т.Х.Г., дэ Ланг Р.-Ж., Афонин А.В., Трофимов Б.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, 46, 865–867. [Brandsma L., Nedolya N.A., van der Kerk A.C.H.T.M., Heerma W., Lutz E.T.H.G., de Lang R.-J., Afonin A.V., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Bull.* **1997**, 46, 832–833.] doi 10.1007/BF02495225
85. Trofimov B.A., Nedolya N.A., Brandsma L., Frolov Yu.L., Larionova E.Yu., Toryashinova D.-S.D., Kobychiev V.B., Vitkovskaya N.M. *Sulfur Lett.* **1999**, 22, 249–256.
86. Брандсма Л., Недоля Н.А., Хеерма В., Ван дер Керк А.С.Х.Т.М., Лутз Е.Т.Х.Г., дэ Ланг Р.-Ж., Афонин А.В., Трофимов Б.А. *ХТС*. **1997**, 33, 572–574. [Brandsma L., Nedolya N.A., Heerma V., van der Kerk A.C.H.T.M., Lutz E.T.H.G., de Lang R.-J., Afonin A.V., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, 33, 493–495.] doi 10.1007/BF02321400
87. Недоля Н.А., Брандсма Л., Трофимов Б.А. *ХТС*. **2002**, 38, 1396–1398. [Nedolya N.A., Brandsma L., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 1230–1232.] doi 0009-3122/02/3810-1230
88. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Ушаков И.А., Брандсма Л. *ЖОрХ*. **2007**, 43, 463–466. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Ushakov I.A., Brandsma L. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 463–467.] doi 10.1134/S1070428007030268
89. Недоля Н.А., Брандсма Л., Ван дер Керк А.С.Х.Т.М., Хеерма В., Лутз Е.Т.Х.Г., Афонин А.В., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **1997**, 33, 1435–1436. [Nedolya N.A., Brandsma L., van der Kerk A.C.H.T.M., Heerma V., Lutz E.T.H.G., Afonin A.V., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, 33, 1359–1360.]
90. Брандсма Л., Недоля Н.А., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *ХТС*. **1997**, 33, 571–572. [Brandsma L., Nedolya N.A., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, 33, 491–492.] doi 10.1007/BF02321399
91. Nedolya N.A., Brandsma L., Schlyakhtina N.I., Lazarev I.M., Albanov A.I., Zinchenko S.V., Klyba L.V. *Arkivoc.* **2001**, ix, 12–18.
92. Тахерирастгар Ф., Недоля Н.А., Брандсма Л., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б.А. *ДАН*. **1997**, 353, 64–65. [Taherirastgar F., Nedolya N.A., Brandsma L., de Lang R.-J., Trofimov B.A. *Dokl. Chem., Int. Ed.* **1997**, 353, 39–40.]
93. Брандсма Л., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Клыба Л.В., Синеговская Л.М., Трофимов Б.А. *ДАН*. **1997**, 357, 350–351. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Klyba L.V., Sinegovskaya L.M., Trofimov B.A. *Dokl. Chem., Int. Ed.* **1997**, 357, 271–272.]
94. Brandsma L., Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2663–2664. doi 10.1002/(SICI)1099-0690(199910)1999:10
95. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **2015**, 51, 134–136. [Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 132–135.] doi 10.1134/S1070428015010261
96. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Vvedensky V.Yu., Brandsma L., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7241–7242. doi 10.1016/S0040-4039(97)01680-8
97. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2019**, 51, 3697–3708. doi 10.1055/s-0037-1611883
98. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *ChemistrySelect*. **2020**, 5, 5726–5731. doi 10.1002/slct.202000577
99. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2016**, 48, 4278–4294. doi 10.1055/s-0035-1561492
100. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2022**, 54, 4033–4048. doi 10.1055/a-1820-6160
101. Брандсма Л., Недоля Н.А., Веркрийссе Х.Д., Трофимов Б.А. *ХТС*. **2000**, 36, 990–991. [Brandsma L., Nedolya N.A., Verkruijsse H.D., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, 36, 876–877.] doi 10.1007/BF02256928
102. Брандсма Л., Недоля Н.А., Толмачев С.В. *ХТС*. **2002**, 38, 60–65. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tolmachev S.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 54–59.] doi 0009-3122/02/3801-0054

103. Брандсма Л., Недоля Н.А., Толмачев С.В., Албанов А.И. *ХГС*. **2001**, 37, 394–395. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tolmachev S.V., Albanov A.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 364–365.] doi 0009-3122/01/3703-0364
104. Недоля Н.А., Брандсма Л., Толмачев С.В. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 948–949. [Nedolya N.A., Brandsma L., Tolmachev S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 907–908.] doi 1070-4280/01/3806-907
105. Недоля Н.А., Брандсма Л., Толмачев С.В. *ХГС*. **2002**, 38, 843–845. [Nedolya N.A., Brandsma L., Tolmachev S.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 745–746.] doi 0009-3122/02/3806-0745
106. Недоля Н.А., Брандсма Л., Шляхтина Н.И., Толмачев С.В. *ХГС*. **2001**, 37, 396–397. [Nedolya N.A., Brandsma L., Shlyakhtina N.I., Tolmachev S.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 366–367.] doi 0009-3122/01/3703-0366
107. Недоля Н.А., Брандсма Л., Шляхтина Н.И. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 1113–1114. [Nedolya N.A., Brandsma L., Shlyakhtina N.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1070–1072.] doi 1070-4280/02/3807-1070
108. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **2017**, 53, 131–134. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 130–133.] doi 10.1134/S1070428017010250
109. Тарасова О.А., Недоля Н.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОХ*. **2016**, 86, 1911–1914. [Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86, 2551–2554.] doi 10.1134/S107036321611024

Acetylenic and Allenic Carbanions in the Reaction with Heterocumulenes: A Simple Way to Fundamental Heterocycles

N. A. Nedolya*

*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: nina@irioch.irk.ru

Received August 18, 2023; revised August 28, 2023; accepted August 29, 2023

The synthetic potential of adducts of acetylenic and allenic carbanions with isothiocyanates and azatrienic systems based on them – precursors of fundamental aza- and thiaheterocycles – pyrroles, 2,3-dihydropyridines, pyridines, quinolines, 3*H*-azepines, 4,5-dihydro-3*H*-azepines, 2-azabicyclo[3.2.0]hept-2-ен, thietanes, thiophenes, thiophene-2(5*H*)-imines, 1,3-thiazoles, 4,5-dihydro-1,3-thiazoles, and other heterocyclic structures with rare and/or difficult-to-build functional and pharmacophore substituents is briefly described.

Keywords: acetylenic and allenic carbanions, isothiocyanates, azatrienic systems, sigmatropic rearrangement, metallation, heterocyclization