

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИИНОВ

Аннотация. В обзоре рассматриваются примеры внутримолекулярных циклизаций с участием функционализированных диацетиленов. Циклизации протекают с участием одной из тройных связей с образованием этинилзамещенных гетероциклов или двух тройных связей, что используется в синтезе поликонденсированных гетероциклических систем и ансамблей.

Ключевые слова: бута-1,3-диины, внутримолекулярные циклизации, бисциклизации, этинилзамещенные гетероциклы, индолы, бензофураны, бензотиофены, индзолы, аннелированные поли гетероциклы.

Внутримолекулярные циклизации функциональных производных ацетилена хорошо известны с середины прошлого века [1]. В первых упоминаниях эти реакции были использованы в синтезе производных бензофурана [2] и индола [3]. В настоящее время функционализированные ацетиленовые соединения активно используются в синтезе карбо- и гетероциклов, что обусловлено уникальной способностью тройных связей участвовать в реакциях электрофильного, нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения и др. [4, 5]. За последнее десятилетие появилось заметное число публикаций, в которых в аналогичные превращения вовлекаются соединения, содержащие сопряженную систему тройных связей [6-8]. В случае внутримолекулярных циклизаций функционализированных диацетиленов, которым посвящен настоящий обзор, в зависимости от условий реакции и строения субстрата, реакции могут протекать как с сохранением одной из тройных связей, так и с участием в циклизации обеих тройных связей.

Анализ литературных данных показывает, что в подавляющем большинстве работ циклизации диацетиленов протекают как реакции присоединения к тройной связи нуклеофильной функциональной группы, находящейся в соседнем положении. Как и для аналогичных реакций ацетиленовых соединений для активации молекулы используются два основных подхода. В первом варианте активируется функциональная группа под действием оснований (I) или при использовании металлокомплексов (II). Во втором случае электрофильной активации подвергается тройная связь, главным образом, при использовании металлокатализа (III), или при действии электрофильных реагентов (IV). Рассмотрению реакций этого типа посвящена первая часть обзора.

Во второй части приведены немногочисленные примеры внутримолекулярных циклизаций диацетиленов, протекающих как согласованные процессы.

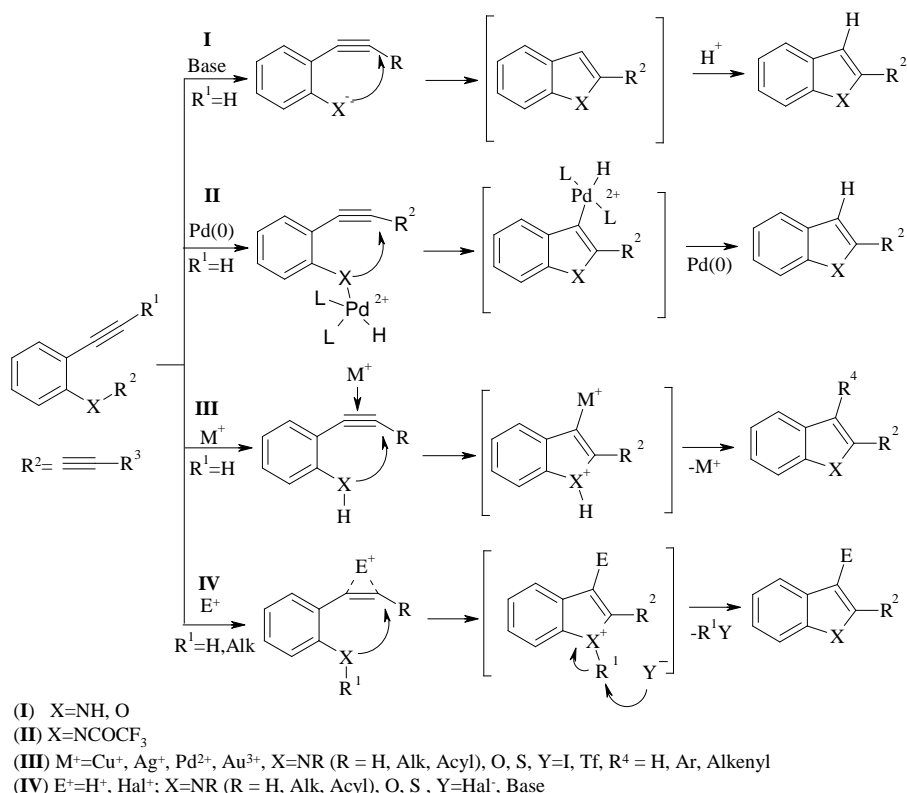
1. Внутримолекулярное присоединение к тройной связи

Все примеры циклизаций функционализированных диацетиленов в результате внутримолекулярного присоединения к тройной связи реализуются по *endo-dig* типу и, в зависимости от природы функциональной группы, приводят к образованию пяти и шестичленных гетероциклов, аннелированных с исходным ароматическим ядром.

Если циклизация протекает по механизмам I, II, III (Схема 1) или при

электрофильной активации (IV, E=H⁺) – продуктами циклизации являются 2-замещенные гетероциклы. Введение дополнительного алкенильного (арильного) заместителя в положение 3 возможно при электрофильной активации тройной связи в случае металлокатализа комплексами палладия (III, M = Pd), когда образующийся палладиевый интермедиат задействован в образовании новой связи С–С. Продукт циклизации получает дополнительный заместитель и в том случае, когда для активации используется галоген (IV, E=Hal⁺).

Схема 1



В этом разделе в первую очередь будут рассмотрены реакции, в которых на стадии гетероциклизации образуются связи С–гетероатом и С–Н, а далее – реакции, для которых при формировании гетероциклического кольца также имеет место образование новой связи С–галоген или С–С.

1.1. Получение 2-замещенных гетероциклов

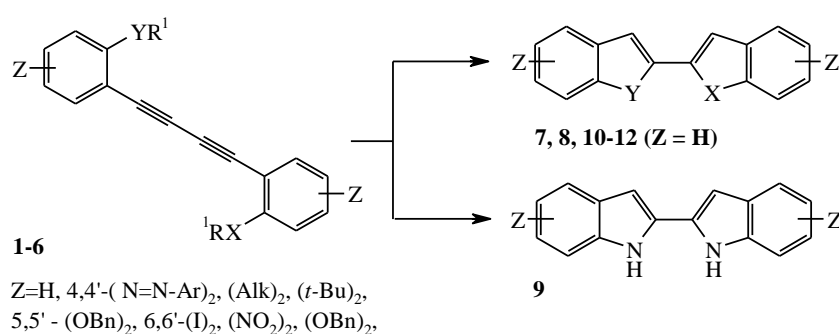
Наиболее типичными функциональными группами, участвующими в замыкании цикла в результате присоединения по тройной связи, являются амино- и гидроксильная группа. Эти однотипные реакции внутримолекулярной циклизации протекают с участием одной или двух тройных связей и приводят к образованию 2-этинилиндолов(бензофуранов) или бисиндолов(бензофуранов), соответственно.

Одним из первых способов получения 2,2'-бисиндола **7** - ключевого фрагмента синтетических аналогов природных антибиотиков, антисепти-

ков и противоопухолевых препаратов была циклизация симметричного бута-1,3-диина **1** (схема 2) под действием этилата натрия, при кипячении в этаноле [9]. Позднее синтез незамещенного ($Z=H$) бисиндола **8** был реализован также под действием основания [10]. Использование катализа солями Au^{+3} позволило осуществить циклизацию при комнатной температуре, в водном этаноле - в соответствии с принципами «зеленой химии» [11].

Металлокатализ солями одновалентной меди для активации тройной связи в бута-1,3-диинах **3** при кипячении в ДМФ применялся для получения серии бисиндолов **9** (схема 2), которые нашли широкое применение в супрамолекулярной химии как чувствительные сенсоры и рецепторы на разнообразные анионы [12-18].

Схема 2



Диин	X	Y	R ¹	Продукт реакции	Условия
1	NCO ₂ Et	NCO ₂ Et	H	7 (86%)	NaOEt , EtOH, reflux [9]
2	NH	NH	H	8 (68%)	KH , NMP, 80 °C [10]
3	NH	NH	H	8 (70%)	NaAuCl₄·2H₂O , EtOH, r.t. [11]
4	O	O	Me	9 (50-93%)	CuI , DMF, t °C [12-18]
5	S	O	Me	10 (58%)	PTSA , EtOH, 160 °C, MWI [19]
6	Si(Me) ₂	Si(Me) ₂	H	11 (76%)	PTSA , EtOH, 160 °C, MWI [19]
				12 (35%)	LiNaph , THF, r.t. [20, 21]

Реакция циклизации с образованием бисбензофурана **10** протекала при электрофильной активации тройной связи симметричного бис(2-метоксифенил)бута-1,3-диина **4** под действием *n*-толуолсульфокислоты (PTSA) [19]. В этих же условиях несимметричный 2-((2-метоксифенил)бута-1,3-диинил)тиоанизол **5** подвергался циклизации с образованием фуранового и тиофенового циклов, что привело к несимметричному продукту реакции **11**.

В случае бисциклизации силанов **6**, по мнению авторов, на первой стадии под действием нафталида лития реализовывался двухэлектронный перенос по тройной связи, и последующее замыкание цикла происходило при нуклеофильной атаке карбанионом атома кремния, что давало соответствующий биссилол **12** [20, 21].

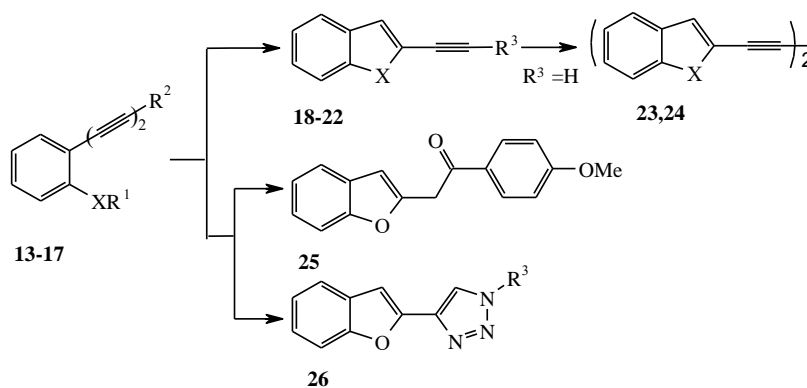
Циклизации, проходящие с участием одной из тройных связей, приводят к образованию этинилзамещенных гетероциклов (схема 3). Так в условиях основного катализа при комнатной температуре соединения **13,14** превращались в соответствующие 2-этинилиндолы **18, 19** [22, 23]. Эти же

авторы показали, что циклизации *O*-TBDMS-*o*-бута-1,3-диинилфенола **15** протекали с образованием 2-этинилбензофуранов **20**, **21** и **24** под действием солей меди (II), при обработке раствора соединения **15** тетрабутиламмоний фторидом и в условиях реакции кросс-сочетания, соответственно. Так при попытке получения *o*-(4-арилбута-1,3-диинил)фенолов кросс-сочетанием соединения **15** с йодаренами с использованием Pd/Ag каталитической системы в присутствии карбоната калия в метаноле происходило удаление не только TMS, но и TBDMS защитной группы, и образующиеся *in situ* фенолы циклизовались в бензофураны **20** [22].

Имеются примеры моноциклизации, в которых не участвующая в циклизации тройная связь подвергалась превращениям в ходе реакции.

При использовании в каталитической системе солей меди, в тех случаях, когда сопряженные тройные связи имели триметилсильный заместитель, наблюдался процесс десилилирования и димеризации первоначально образующихся 2-этинилиндола **19** или -бензофурана **21**, в результате чего были выделены соединения **23**, **24** [23].

Схема 3



Диин	X	R ¹	R ²	R ³	Продукт реакции (Выход)	Условия
13	NH	H	Alk, Ar	Alk, Ar	18 (50-68%)	KH , NMP, r.t. [22]
14	NH	H	TMS	H	19 (68%)	KH , NMP, r.t. [23]
14	NH	H	TMS	-	23 (50%)	CuCl , DMF, 70 °C [23]
15	O	TBDMS	TMS	-	24 (82%)	Cu(OAc)₂ , DMF, 70 °C [23]
15	O	TBDMS	TMS	Alk, Ar	20 (40-65%)	Pd/Ag , K ₂ CO ₃ , MeOH R ³ Hal, DMF, 40 °C [22]
15	O	TBDMS	TMS	H	21 (70%)	TBAF , DMF, 40 °C [23]
15	O	TBDMS	TMS	Alk, Ar	26 (56-72%)	CuI , TBAF , base, R ³ N ₃ [24]
16	O	Me	2-Naph	R ² =R ³	22 (28%)	PTSA , EtOH, 160 °C, MWI[19]
17	O	Me	4-MeOPh	См. схему 3	25 (94%)	PTSA , EtOH, 160 °C, MWI[19]

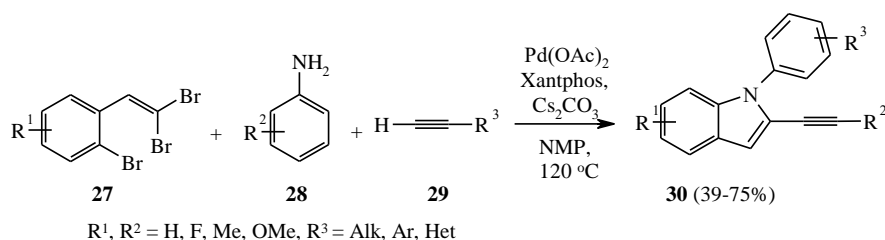
При активации тройной связи соединения **17** PTSA, наличие донорного 4-метоксифенильного заместителя приводило к гидратации тройной связи с образованием 2-фенацилбензофурана **25**, в то время как соединение **22** представляло собой продукт исключительно моноциклизации субстрата **16** (схема 3) [19].

Следует отметить интересный пример одновременного протекания

двух различных гетероциклизаций силилового эфира *o*-(бута-1,4-диинил)фенола **15** при использовании в качестве катализатора CuI в присутствии TBAF и алкил- или арилазидов. В этих условиях наблюдалось одновременное образование бензофуранового и 1,2,3-триазольного циклов в результате click-реакции 2-этинилбензофурана **21**, образующегося *in situ* под действием TBAF, с органическими азидами [24] (схема 3).

В работе [25] синтез *N*-арил-2-арилэтилиндолов (**30**) (схема 4) был осуществлен под действием комплексов палладия в результате трехкомпонентной реакции замещенных *o*-бром(2,2-дибромвинил)бензолов (**27**), анилинов **28** и терминальных ацетиленов **29**.

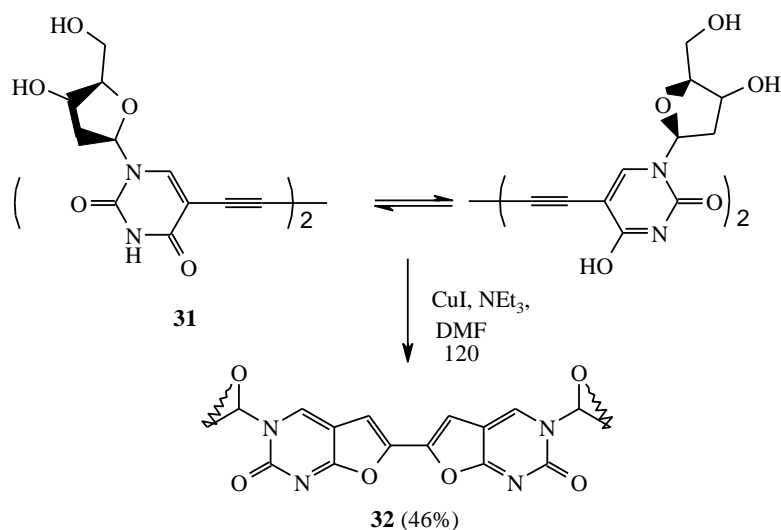
Схема 4



Одним из предполагаемых авторами механизмов является образование *o*-бромфенилдиацетилена и последующая реакция Бухвальда-Хартвига, приводящая к анилину, который циклизуется в конечный индол под действием Pd(OAc)₂.

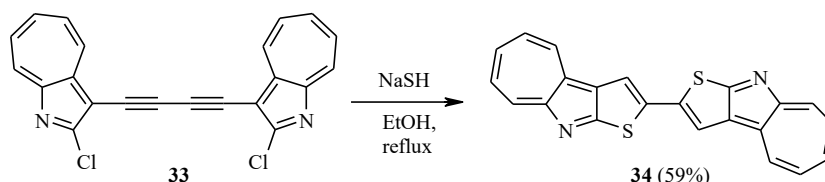
Среди реакций с участием функционализированных диацетиленов можно выделить циклизации, описывающие построение симметричных полигетероциклических структур. Синтез замещенных фуropyримидинов **32** в присутствии солей меди(I) и основания из соответствующих производных бута-1,3-диина **31** был использован как способ получения модельных соединений для изучения биохимических процессов (схема 5) [26].

Схема 5



Реакция, протекающая как тандемный процесс нуклеофильного замещения хлора на тиольную группу с последующим замыканием тиофенового цикла, была описана в работе [27] как метод получения бистиофеназазуленов **34** (схема 6).

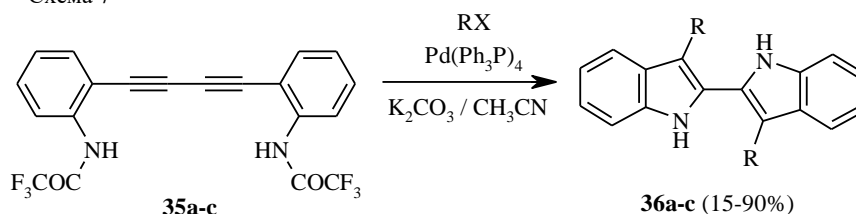
Схема 6



1.2. Синтез галогенозамещенных гетероциклов, и гетероциклов с новой связью C–C

Электрофильная активация тройной связи комплексами палладия в присутствии арилгалогенидов или арил/винил трифлатов использована для получения 3-замещенных бисиндолов (схема 7) [28]. При циклизации 1,4-[*o*-(трифторацетиламино)фенил]бутадиенов **35**, катализируемой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, на первой стадии возможно протекание конкурентных процессов образования σ -комплексов с палладием в результате окислительного присоединения $\text{Pd}(0)$ по связи N–H исходных соединений **35** или X–R связи трифлатов/йодидов. В первом случае циклизация реализуется по механизму II (схема 1) и приводит к незамещенным бисиндолам. Во втором случае образующийся комплекс палладия активирует тройную связь (путь III, схема 1) и после циклизации восстановительное элиминирование образующегося палладиевого интермедиата дает бисиндолы, содержащие заместители в третьем положении.

Схема 7



X=I (**35a**, **36a**); R=Ph, 4-MeO₂CC₆H₄, 3-MeO₂CC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2,4-Me₂C₆H₃, 2-MeOC₆H₄, 4-MeOC₆H₄

X=Br (**35b**, **36b**); R=4-MeO₂CC₆H₄

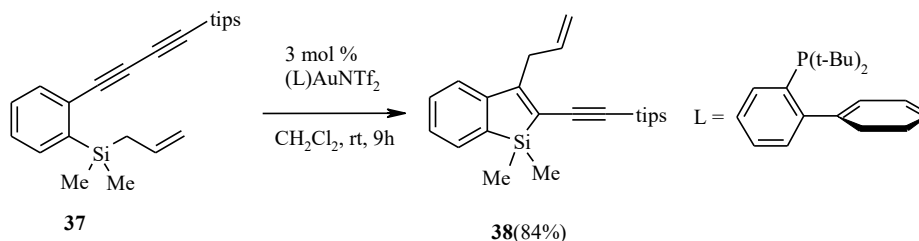
X=OTf (**35c**, **36c**); R=4-MeC₆H₄, 1-Naph, 4-Phcyclohex-1-en-1-yl, 4-tret-Bucyclohex-1-en-1-yl

В случае винилтрифлатов и арилийодидов/трифлатов с акцепторными заместителями в ароматическом кольце в реакции выделяли только 3,3'-замещенные бисиндолы **36**. В случае донорных заместителей наблюдалось образованию смеси моно- и дизамещенных бисиндолов.

Другим примером реакций данного типа является циклизация аллилдиметил[2-(бута-1,3-динил)фенил]силанов **37** под действием комплексов золота (I) [29], предложенной как метод синтеза силолов, перспективных

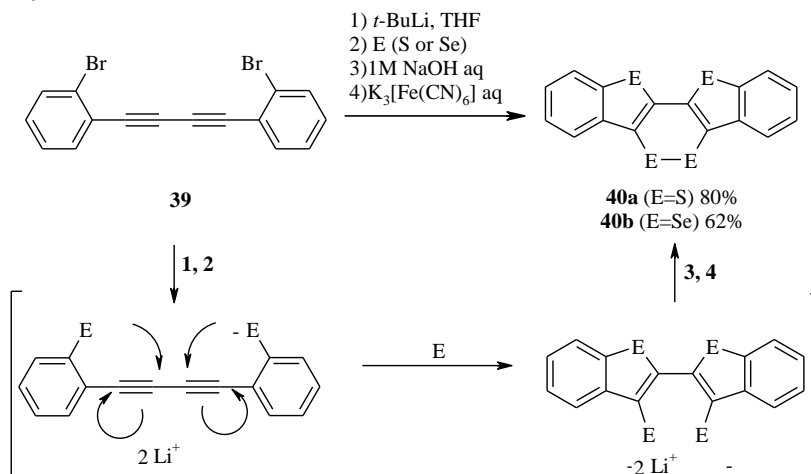
соединений для разработки новых фотоматериалов. В присутствии комплексов золота (I) проходило внутримолекулярное *транс*-аллилсилилирование тройной связи в соединениях **37**, приводящее к 2-замещенным 3-аллил-1-силаиנדенам **38** (схема 8). Оптимальным катализатором для этой реакции оказался бистрифлимида золота (I), содержащий 2-ди-*трет*-бутилфосфинобифинильный лиганд.

Схема 8



Еще один интересный пример использования бута-1,3-динов в *one pot* синтезе полианнелированных тиофен- **40a** и селенофенгетероценов **40b** в результате нуклеофильного замещения, нуклеофильного присоединения и окислительного циклоприсоединения описан в работе (схема 9) [30].

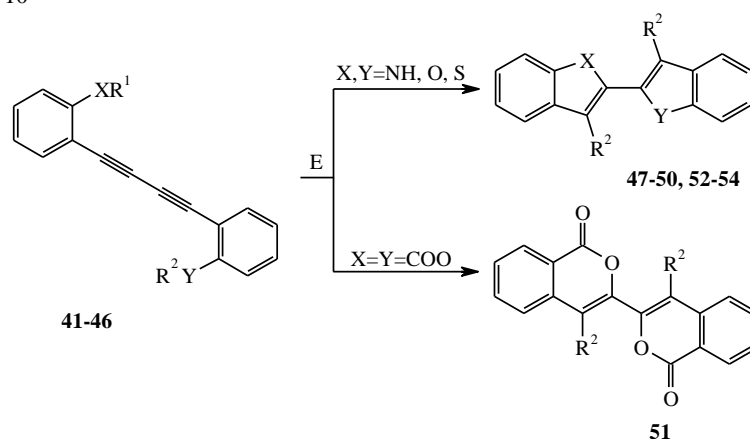
Схема 9



Реакции электрофильной циклизации функционализированных ацетиленов [4], в которых одновременно с формированием гетероциклического кольца, происходит образование новой связи С-галоген являются чрезвычайно важными с точки зрения возможности дальнейшей модификации гетероцикла при помощи широкого арсенала реакций кросс-сочетания. Совсем недавно опубликованы примеры подобных циклизаций и для сопряженных диацетиленов.

Использование йода [31], а также бис(пиридин)йодоний тетрафторбората [32] и бис(коллидин)йодоний гексафторфосфата [33] оказалось чрезвычайно эффективным в синтезе йодзамещенных симметричных **48-50** и несимметричного **47** бисгетероциклических соединений (схема 10).

Схема 10



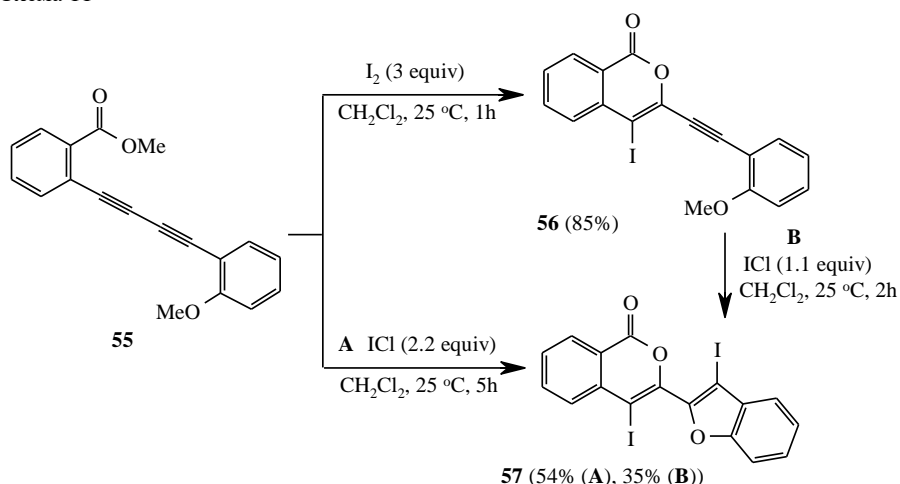
Диин	X(R)	Y(R)	E (экв)	R	Продукт реакции (выход, %)
41	O(Me)	S(Me)	I ₂ (4.0)	I	47 (94) [31]
42	O(Me)	O(Me)	I ₂ (4.0)	I	48 (76) [31]
43	S(Me)	S(Me)	I ₂ (4.0)	I	49 (98) [31]
44	NBoc(H)	NBoc(H)	IPy ₂ BF ₄ (2.0)	I	50 (63) [32]
45	O(EE)	O(EE)	I(coll) ₂ PF ₆ (4.0)	I	48 (51) [33]
46	COO(Me)	COO(Me)	ICl	I	51 (90) [34]
41	O(Me)	S(Me)	MPHT (4.2)	Br	52 (99) [35]
42	O(Me)	O(Me)	MPHT (4.2)	Br	53 (96) [35]
43	S(Me)	S(Me)	MPHT (4.2)	Br	54 (97) [35]

В случае синтеза бис(4-йодбензохромена) **51** циклизация диэфира **46** протекала под действием более сильного электрофильного агента – йод-моноклорида [34].

Кроме этого, бис(2-бромбензофуран) **53**, -бензотиофен **54**, а также ди-бромзамещенный бензотиофенилбензофуран **52** были получены с использованием мягкого и эффективного электрофильного агента – *N*-метилпирролидин-2-он гидротрибромида (MPHT) [35].

Электрофильная циклизация функциональных производных диацетиленов, затрагивающая лишь одну тройную связь, является особенным случаем. Она позволяет получать гетероциклы, содержащие при соседних атомах углерода этинильный фрагмент и атом галогена. Впервые возможность такой реакции была продемонстрирована недавно для метил *o*-(*o*-метоксифенилбута-1,3-диинил)бензоата **55**, циклизация которого под действием йода протекала с образованием 4-йод-3-этинилизохромена **56** (схема 11) [31]. Метоксигруппа в реакциях данного типа проявляет меньшую реакционную способность по сравнению с метоксикарбонильной [36] и ее участие в циклизации требует использования ICl, в этом случае авторами был получен бензофурилизохромен **57** [31].

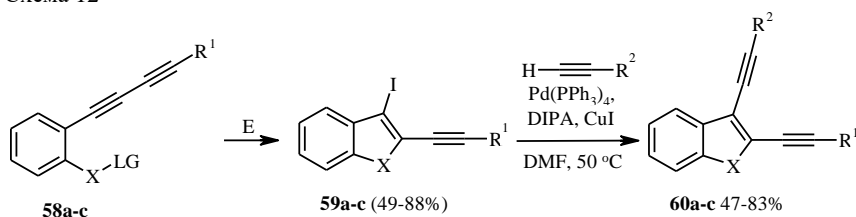
Схема 11



Кроме этого возможность проведения монобromoциклизации была продемонстрирована на примере получения 3-бromo-2-(4-метоксифенилэтинил)бензофурана под действием МРНТ [35].

В работе [37] электрофильная циклизация диацетиленовых производных была предложена в качестве ключевой стадии в синтезе эндиновых систем **60a-c**, конденсированных с бензофураном, бензотиофеном и индолом (схема 12), представляющих интерес в качестве субстратов в циклизации Бергмана [38].

Схема 12



X=O, LG = Bn, R¹=Ph (**58a-60a**) (E=ICl (1.5 equiv), MeCN, rt, overnight) R²=Alk, Ar, TMS, (CH₂)₃OH
 X=NMe, LG = Me, R¹=Alk, Ar (**58b-60b**) (E=I₂ (1 equiv), MeCN, 40°C,
 X=S, LG = Me, R¹ = Ar, Alk, (CH₂)₂OH (**58c-60c**)(E=I₂ (1 equiv), MeCN, rt, 3h

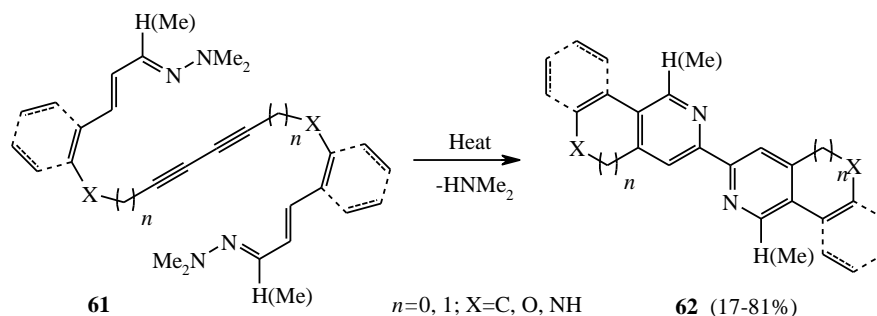
Было показано, реакционная способность *o*-бута-1,3-диинильных производных фенола **58a**, анилина **58b** и тиофенола **58c** по отношению к йоду возрастает в ряду в соответствии с нуклеофильностью гетероатома функциональной группы. Для получения 2-(фенилэтинил)-3-йодбензофурана **59a** понадобилось использовать более сильный электрофильный агент – ICl.

2. Согласованные циклизации функционализированных диенов

Получение шестичленных гетероциклов через гетеро реакцию Дильса-Альдера (ДА) с азидами является общим подход в органическом синтезе [39]. В работе [40] авторы использовали внутримолекулярную циклизацию ДА бис(азида)бута-1,3-диенов **61** для построения ароматических

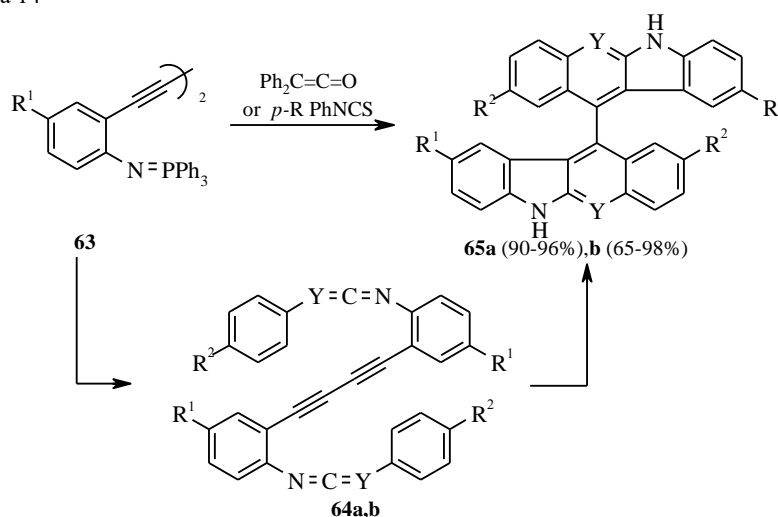
бипиридинов **62**, аннелированных с различными циклическими системами (схема 13). В результате двойного внутримолекулярного [2+4] циклоприсоединения были получены биспиридины, аннелированные с пяти и шестичленными циклами и гетероциклами различной природы.

Схема 13



Взаимодействие дифенилдиациленов **63**, содержащих в *орто*-положении фосфазеновую группу, с дифенилкетеном или арилизотиационатами, и циклизации образующихся *in situ* бис-кетениминов **64a** или бискарбодиимидов **64b** приводили к соответствующим бисбензокарбазолам **65a** и бисхининдолинам **65b** (схема 14). Этот пример уникален, поскольку в ходе реакции образуется полианнелированные полигетероциклические соединения. Целевые конденсированные гетеробииарилы были выделены в виде рацемической смеси двух энантимеров в соотношении 1:1, хиральная структура была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа [41].

Схема 14

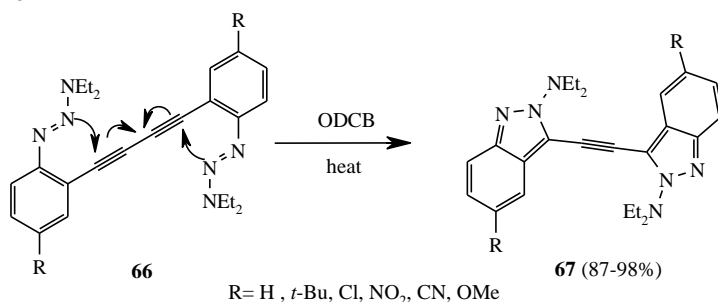


- a) $Ph_2C=C=O$, PhMe, 50°C, 1h; Y = C(Ph): $R^1=R^2=H$, $R^1=Me$, $R^2=H$
 b) $p-R^2PhNCS$, PhMe, reflux, 20h; Y = N: $R^1=H$, $R^2=Me$,
 $R^1=H$, $R^2=OMe$, $R^1=R^2=Me$, $R^1=Me$, $R^2=OMe$

Nerges et al. изучали термическую циклизацию диациленовых производных арилтриазенов **66** в высококипящих растворителях (спирт, толуол,

o-дихлорбензол). Из симметричных бистриазеновых производных бутадина были получены бисиндазолилацетилены **67** (Схема 15) [42].

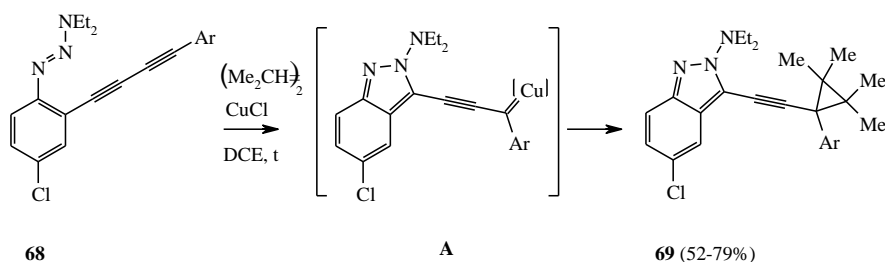
Схема 15



Циклизация *o*-(бута-1,3-диинил)арилтриазенов **68** в присутствии CuCl приводила к этинилндазолам **69**, содержащим циклопропильный фрагмент, образующийся в результате [2+1] циклоприсоединения 2,3-диметил-2-бутена и карбеноида **A** [43] (схема 16).

На основании полученных экспериментальных данных и данных квантово-химических расчетов авторы сделали вывод о том, что циклизация катализируется за счет электрофильной активации ионами Cu⁺ тройной связи, удаленной от триазеновой группы.

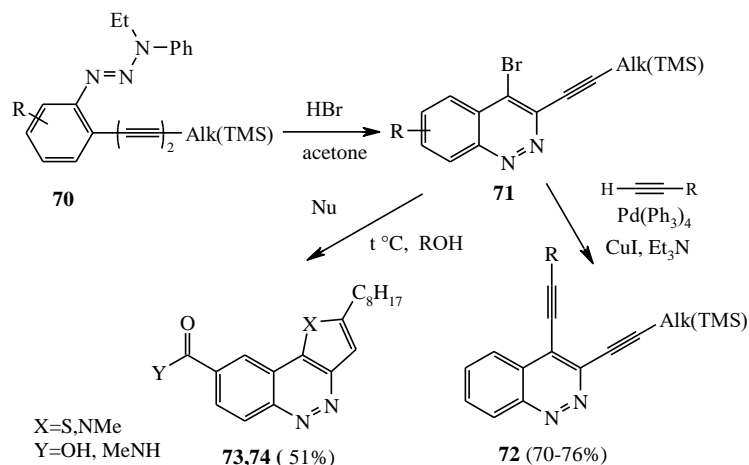
Схема 16



Эти превращения являются немногочисленными примерами *exo*-циклизации. Переходное состояние в описываемых процессах носит название «сжатого», поскольку в его образовании участвуют две тройные связи исходного триазена, из которых в продукте реакции формируется одна новая тройная связь.

Циклизация солей *o*-(бута-1,3-диинил)арендиазония (реакция Рихтера), генерируемых при кислотном разложении *o*-(бута-1,3-диинил)арилтриаз-1-енов **70** [44], была предложена как метод синтеза 4-бром-3-этинилциннолинов **71** (схема 17). Хотя в ранних работах механизм реакции Рихтера обсуждался как присоединение иона диазония по тройной связи [45], вероятным механизмом может являться электроциклизация. Полученные соединения были использованы в синтезе циннолинов, конденсированных с тиофеновым **73** и пиррольным **74** циклами и при получении эндиновых систем **72** [44,46].

Схема 17



Таким образом, использование функционализированных диацетиленов в циклизациях позволяет в одну стадию получать симметричные и несимметричные полигетероциклические системы. Циклизации, протекающие с участием лишь одной тройной связи могут применяться как альтернативный подход к этинилзамещенным гетероциклам. Синтезы гетероциклических систем, основанные на циклизации диацетиленов с использованием электрофильных реагентов или катализа комплексами переходных металлов в присутствии дополнительных реагентов или внутримолекулярных фрагментов, способных взаимодействовать с интермедиатами, представляются самыми перспективными среди рассмотренных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Org. Chem.*, **28**, 2163 (1963).
2. F. Wessely, E. Zbiral, *Liebigs Ann.*, **605**, 98 (1957).
3. С. Шварцберг, С. Ф. Василевский, Т. А. Приходько, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2524 (1982).
4. R. C. Larock in *Acetylene Chemistry*, F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski (Ed.), Wiley-VCH: Weinheim, 2005, 51–99.
5. B. Godoi, R. F. Schumacher, G. Zeni, *Chem. Rev.*, **111**, 2937 (2011).
6. I. Ueda, K. Miyawaki, T. Sugane, Y. Sacurai, Y. Wada, M. Futai, *Pharmazie*, **55**, 192 (2000).
7. D. Rodriguez, A. Navarro, L. Castedo, D. Dominguez, C. Saa, *Org. Lett.*, **2**, 1497 (2000).
8. M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5818 (2006).
9. K. Shin, K. Ogasawara, *Synlett*, 859 (1995).
10. C. Koradin, W. Dohle, A. Rodriguez, B. Schmid, P. Knochel, *Tetrahedron*, **59**, 1571 (2003).
11. A. Arcadi, G. Bianchi, F. Marinelli, *Synthesis*, 610 (2004).
12. G. W. Lee, N-K. Kim, K-S. Jeong, *Org. Lett.*, **12**, 2634 (2010).
13. L. Capelli, P. Manini, A. Pezzella, A. Napolitano, M. D'Ischia, *J. Org. Chem.*, **74**, 7191 (2009).
14. U-I. Kim, J-M. Suk, V. R. Naidu, K-S. Jeong, *Chem. Eur. J.*, **14**, 11406 (2008).
15. J-Y. Lee, M-H. Lee, K-S. Jeong, *Supramol. Chem.*, **19**, 257 (2007).

16. K.-J. Chang, M. K. Chae, C. Lee, J.-Y. Lee, K.-S. Jeong, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6385 (2006).
17. K.-J. Chang, B.-N. Kang, M.-H. Lee, K.-S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12214 (2005).
18. K.-J. Chang, D. Moon, M. S. Lah, K.-S. Jeong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7926 (2005).
19. M. Jacubert, O. Provot, J.-F. Peyrat, A. Hamze, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron*, **66**, 3775 (2010).
20. S. Yamaguchi, C. Xu, H. Yamada, A. Wakamiya, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5365 (2005).
21. C. Xu, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **6**, 3707 (2004).
22. V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron*, **64**, 7301 (2008).
23. V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron*, **64**, 53 (2008).
24. V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzim, M. R. Quarta, M. Fittipaldi, *Synthesis*, 3853 (2009).
25. Y. Liang, T. Meng, H.-J. Zhang, Z. Xi, *Synlett*, 911 (2011).
26. A. Sniady, M. D. Sevilla, S. Meneni, D. Khanduri, J. M. Finke, R. Dembinski, T. Lis, S. Szafert, *Chem. Eur. J.*, **15**, 7569 (2009).
27. N. Abe, Y. Harada, Y. Imachi, H. Fujii, A. Kakehi, M. Shiro, *Heterocycles*, **72**, 459 (2007).
28. G. Abbiati, A. Arcadi, E. Beccalli, G. Bianchi, F. Marinelli, E. Rossi, *Tetrahedron*, **62**, 3022 (2006).
29. T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chem. Commun.*, 2744 (2008).
30. O. Toshihiro, K. Kenichi, W. Atsushi, Y. Sigehiro, *Org. Lett.*, **7**, 5301 (2005).
31. S. Mehta, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **75**, 1653 (2010).
32. J. Barluenga, M. Trincado, E. Rubio, J. M. Gonzalez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2406 (2003).
33. T. Okitsu, D. Nakazawa, R. Taniguchi, A. Wada, *Org. Lett.*, **10**, 4967 (2008).
34. T. Yao, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **68**, 5936 (2003).
35. M. Jacubert, A. Ticad, O. Provot, A. Hamze, J.-D. Brion, M. Alami, *Eur. J. Org. Chem.* 4492 (2010).
36. S. Mehta, J. P. Waldo, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **74**, 1141 (2009).
37. N. A. Danilkina, S. Bräse, I. A. Balova, *Synlett*, 517 (2011).
38. N. J. Kerrigan in *Name Reactions for Carbocyclic Ring Formations*, J. J. Li, (Ed.), John Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey, 2010, 209-222.
39. F. Fringuelli, A. Taticchi, *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*, John Wiley and Sons: Chichester, 2002, 66-70.
40. N. Bushby, C. J. Moody, D. A. Riddick, I. R. Waldron, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2183 (2001).
41. M. Alajaryn, B. Bonillo, B. Vidal, D. Bautista, *J. Org. Chem.*, **73**, 291 (2008).
42. L. D. Shirlcliff, A. G. Hayes, M. M. Haley, F. Koehler, K. Hess, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9711 (2006).
43. L. D. Shirlcliff, M. M. Haley, R. Herges, *J. Org. Chem.*, **72**, 2411 (2007).
44. O. V. Vinogradova, V. N. Sorokoumov, I. A. Balova, *Tetrahedron Lett.* **50** 6358 (2009).
45. S. F. Vasilevsky, E. V. Tretyakov, H. D. Verkruijsse, *Synth. Commun.*, **24**, 1733 (1994).
46. O. V. Vinogradova, I. A. Balova, V. V. Popic, *J. Org. Chem.*, **76**, 6937 (2011).