А. В. Васильев (д.х.н., проф.)^{1,2}, Г. Н. Сахабутинова (асп.)³

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В СИЛЬНЫХ КИСЛОТАХ

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9; e-mail: aleksvasil@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии

194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., 5, тел. (812)6709352, e-mail: a.vasilyev@spbu.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,

кафедра общей, аналитической и прикладной химии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)2420854, e-mail: gulya06111992@mail.ru

A. V. Vasilyev, G. N. Sakhabutdinova

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF SOME FIVE- AND SIX-MEMBERED HETEROCYCLES IN STRONG ACIDS MEDIA

¹ Saint Petersburg State University

7/9, Universitetskaya nab., 199034, Saint Petersburg, Russia; e-mail: aleksvasil@mail.ru

² Saint Petersburg State Forest Technical University

5, Institutskiy per., 194021, Saint Petersburg, Russia; ph. (812)6709352, e-mail: a.vasilyev@spbu.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420854, e-mail: gulya06111992@mail.ru

Обобщены и систематизированы сведения о методах синтеза и превращениях в кислых средах различных пяти- и шестичленных гетероциклов рядов фурана, кумарина, пиранона, хинолинона, тетразола, оксадиазола и др. Такие реакции эффективно протекают под действием суперкислот Бренстеда (H_2SO_4 , CF_3SO_3H , FSO_3H), сильных кислот Льюиса (AlX_3 , $X = Cl, Br$), сопряженных кислот Бренстеда-Льюиса ($CF_3SO_3H-SbF_5$, FSO_3H-SbF_5), а также кислотных цеолитов (HUSY). Синтез и реакции данных гетероциклов в кислотах протекают через промежуточное образование катионов или катион-радикалов.

Ключевые слова: суперкислоты Бренстеда; катионы; катион-радикалы; кислоты Льюиса; кумарины; образование связи углерод-углерод; оксадиазолы; пираноны; реакция Фриделя-Крафтса; тетразолы; фосфорсодержащие гетероциклы; фураны; хинолиноны.

Data on the methods of synthesis and transformations of various five- and six-membered heterocycles of the series of furan, coumarine, pyranone, quinolinone, tetrazole, oxadiazole, etc. in acidic media have been generalized and systematized. These reactions proceed efficiently under the action of Bronsted superacids (H_2SO_4 , CF_3SO_3H , FSO_3H), strong Lewis acids (AlX_3 , $X = Cl, Br$), conjugated Bronsted-Lewis acids ($CF_3SO_3H-SbF_5$, FSO_3H-SbF_5), and acidic zeolites (HUSY). Synthesis and reactions of these heterocycles in acids proceed via the intermediate formation of cations or cation-radicals.

Key words: Bronsted superacids; cations; cation-radicals; coumarines; formation of carbon-carbon bond; Friedel-Crafts reaction; furans; Lewis acids; oxadiazoles; phosphorus-containing heterocycles; pyranones; quinolinones; tetrazoles.

Работа выполнена за счет финансирования гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 17-303-50017)

The work was funded by a grant from Russian Foundation for Basic Research (project № 17-303-50017).

Дата поступления 15.12.17

Реакции, протекающие через промежуточное образование катионных частиц, занимают одно из ведущих мест в органической химии. Такие процессы широко используются в тонком лабораторном и промышленном органическом синтезе. Генерирование положительно заряженных интермедиатов — карбокатионов, гетероатом-центрированных катионов или катион-радикалов — обычно протекает под действием на органические субстраты кислот Бренстеда или Льюиса. Электрофильной активации органических соединений, приводящей к получению катионов, посвящены недавние монографии ^{1,2} и обзоры ^{3–6}. Вопросы химии катион-радикалов органических соединений отражены в монографии ⁷ и обзоре ⁸.

В настоящем обзоре представлены последние сведения о синтезе и химических реакциях гетероциклов рядов фурана, кумарина, пиранона, хинолинона, тетразола, оксадиазола, а также некоторых фосфорсодержащих систем в условиях суперэлектрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда, Льюиса или кислотных цеолитов.

Одноэлектронное окисление арилацетиленов **1** (схема 1), сопряженных с сильными электроноакцепторами COCF_3 , COCO_2Et , в системе $\text{PbO}_2\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H-CH}_2\text{Cl}_2$ приводит к продуктам окислительной димеризации — фуранам **2** ^{9–11}. Реакция протекает через промежуточное образование катион-радикалов 1^+ , при этом формирование новой связи углерод-углерод идет исключительно по ацетиленовым атомам C^1 исходных алкинов ¹¹. Катион-радикалы различных ацетиленовых производных были всесторонне исследованы методами спектроскопии ЭПР и циклической вольтамперометрии для определения их электронного строения и реакционной способности ⁸.

Схема 1

Схема 3

В аналогичном процессе из N-метиламида *para*-метоксикоричной кислоты **3** получены фуран **4** и тетрагидрофуранон **5** (схема 2) ¹².

Схема 2

На основе реакций получаемых из растительных углеводов (глюкозы, фруктозы, целлюлозы) ¹³ 5-гидроксиметилфурфуrolа **6** и 2,5-диформилфурана **7** с аренами в условиях суперэлектрофильной активации ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ или AlBr_3 , или цеолит HUSY) реализован синтез большой группы новых фурановых производных **8–11** (схема 3) ¹⁴. Реакционноспособными интермедиатами в этих превращениях являются протонированные (в случае кислот Бренстеда) или координированные (в случае кислот Льюиса и цеолитов) по атомам кислорода альдегидной и гидроксиметильной групп формы соединений **6** и **7**. Такие O-протонированные формы фуранов **6** и **7** охарактеризованы с помощью ЯМР в суперкислоте $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ¹⁴.

Внутримолекулярная циклизация по Фриделю-Крафтсу ариловых эфиров ацетиленкарбоновых кислот **12** под действием различных кислот Бренстеда или Льюиса дает производные кислородсодержащих шестичленных гетероциклов — кумарина и тиокумарина **13** ^{15,16}. Реакция протекает через стадию протонирования ацетиленовой связи и образование соответствующих винильных катионов (схема 4).

Кросс-сопряженные ениноны **14** присоединяют молекулы кислот ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ или H_2SO_4) по ацетиленовой связи с получением диеноновых структур **15**, которые в условиях реакции переходят в дигидропиран-4-оны **16** (схема 5) ¹⁷.

Схема 4

Схема 5

Суперэлектрофильная активации амидов **17** является эффективным методом синтеза 4-арилхинолинонов **18** — шестичленных азот-содержащих гетероциклов (схема 6) ^{18–21}.

Схема 6

В присутствии аренов эта реакция имеет другое направление ²². Промежуточный винильный катион **19** реагирует с ароматическим соединением, приводя к веществу **20**. Последнее, в

Схема 7

Схема 8

свою очередь, дипротонируется в суперкислых условиях с образованием дикатиона **21**, который циклизуется в конечный продукт реакции **22**. Следует отметить, что хинолиноны **18** не взаимодействуют с аренами в данных условиях и не дают вещества **22** (схема 7).

Дополнительно осуществлено формилирование субстратов **22** до N-формилдигидрохинолинонов **23**. Протонирование карбонильной и формильной групп в структурах **23** приводит к генерированию реакционноспособных дикатионов **24**, которые в реакции с бензолом дают N-дифенилметильные производные **25** (схема 8) ²². Данное превращение аналогично активации формильной группы в 5-гидроксиметилфурфуроле **6** и 2,5-диформилфуране **7** (схема 3).

В суперкислоте CF₃SO₃H можно проводить химическую модификацию различных гетероциклических систем и заместителей в их боковых цепях. Так, N-алкилирование 5-замещенных NH-тетразолов **26** протекает в CF₃SO₃H региоселективное и дает 2-алкил производные **27** (схема 9) ²³.

Схема 9

5-Стирилтетразолы **28** подвергаются гидроарилрованию по двойной связи боковой цепи с образованием веществ **31** ^{24–27}. При этом монокатионы — N-протонированные формы **29** — являются нереакционноспособными,

а N,C-дипротонированные частицы **30** реагируют с аренами ²⁷. В аналогичное превращение вступает и N-стирилтетразол **32**, дающий в реакции с бензолом тетразол **33** (схема 10) ²⁴.

Схема 10

5-Стирил-1,2,4-оксадиазолы **34** постепенно протонируются в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ с образованием монокатионов **35** и дикатионов **36**. Последние взаимодействуют с аренами, приводя к оксадиазолам **37** (схема 11) ²⁸. Нереакционноспособные катионы **35** исследованы методом низкотемпературного ЯМР в суперкислотах.

Схема 11

На основе превращений алленов, содержащих фосфорные группы, под действием кислот Бренстеда или Льюиса реализованы синтезы разнообразных фосфорсодержащих веществ ²⁹⁻³³. Так, в кислотах Бренстеда ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, FSO_3H , H_2SO_4) дифенилфосфорил-аллены **38** протонируются по атому кислорода группы $\text{P}=\text{O}$ и алленовой системе с образованием дикатионов **39**. Последние переходят в стабильные циклические катионы **40**, которые всесторонне охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ при комнатной температуре ³⁰. Частицы **40** являются кинетическими продуктами этих превращений, гидролиз реакционных растворов дает спирты **41**. При выдерживании растворов катионов **40** в кислотах в течение более длительного (до нескольких суток), времени они превращаются в термодинамически более стабильные катионы **42**, которые при гидролизе превращаются в гетероциклы **43** (схема 12). Мониторинг трансформации частиц **40** в **42** осуществлен методом ЯМР *in situ* в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ³⁰. Соединения **43** также могут быть получены при проведении реакции алленов **38** в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ при повышенной температуре 100–120 °C ^{29,30}.

При проведении реакций алленов **38** с кислотой Льюиса AlCl_3 получаются исключительно гетероциклы **43**, а не спирты **41** ^{29,30}. В этом случае координация AlCl_3 по группе $\text{P}=\text{O}$ ведет к значительному снижению нуклеофильности атома кислорода этой группы, что делает невозможным получение катионов типа **40**. Как следствие этого, промежуточные частицы **44** циклизуются по фенильному кольцу (схема 13).

Схема 12

Схема 13

Схема 14

Наличие ароматических заместителей при алленовой системе приводит к тому, что промежуточные катионные частицы могут внутримолекулярно реагировать по таким арильным фрагментам. Например, аллен **45** дает два диастереомерных бициклических фосфиноксида **49** и **50** в результате превращений серии промежуточных катионов **46**, **47**, **48** (схема 14) ³¹.

Алленилфосфонаты **51** в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ образуют стабильные циклические катионы **52**, которые при гидролизе присоединяют гидроксильную группу по атому фосфора (соединения **53**) и в конечном итоге дают производные 1,2-оксафосфола **54** (схема 15) ³².

Схема 15

Реакции частиц **52** с разнообразными нуклеофилами (спирты, амины, бензол) приводят к продуктам нуклеофильной атаки по электрофильному атому фосфора **55** (схема 16) ³².

Схема 16

Аналогично превращению алленов **38** в гетероциклы **43**, аллены **51** под действием AlCl_3 превращаются в соединения **56** (схема 17) ³².

Схема 17

Таким образом, проведенный анализ литературных данных показывает, что суперэлектрофильная активация органических субстратов, как синтетическая методология, представляет собой эффективный инструмент для построения разнообразных гетероциклов и модификации их структуры. При этом многие гетероциклические системы являются стабильными (не разрушают) в суперкислотах Бренстеда или под действием сильных кислот Льюиса. Это открывает новые возможности для синтеза гетероциклических соединений.

Литература

1. Olah G. A., Prakash G. K. S., Molnar A., Sommer J. *Superacid Chemistry*.— New York: Wiley, 2009.
2. Olah G. A., Klumpp D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*.— Hoboken: Wiley-Interscience, 2007.
3. Васильев А.В. Алкенилирование ароматических соединений // ЖОрХ.— 2009.— Т. 45, вып.1.— С.9-24.

References

1. Olah G. A., Prakash G. K. S., Molnar A., Sommer J. [*Superacid Chemistry*]. New York, Wiley Publ., 2009.
2. Olah G. A., Klumpp D. A. [*Superelectrophiles and Their Chemistry*]. Hoboken, Wiley-Interscience Publ., 2007.
3. Vasilyev A.V. [Alkenylation of aromatic compounds]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol.45, no.1, pp.1-17.

4. Васильев А.В. Электрофильная активация ацетиленовых соединений в суперкислотах. Реакции катионов винильного типа // *Успехи химии*.— 2013.— Т.82, №3.— С.187-204.
5. Рябухин Д.С., Васильев А.В. Синтез производных (изо)хинолина, (изо)кумарина и (изо)хромена из ацетиленовых соединений // *Успехи химии*.— 2016.— Т.85, №6.— С.637-665.
6. Boyarskiy V.P., Ryabukhin D.S., Bokach N.A., Vasilyev A.V. Alkenylation of arenes and heteroarenes with alkynes // *Chemical Reviews*.— 2016.— V.116, №10.— Pp.5894-5986.
7. Todres Z.V. Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications.— London, New-York: CRC Press, 2008.— 496 p.
8. Vasilyev A.V. Acetylene radical-cations in carbon-carbon bond forming reactions // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*.— 2017.— V.14, №3.— Pp.204-216.
9. Руденко А.П., Аристов С.А., Васильев А.В. Окислительная гетероциклизация 4-(4-метоксифенил)-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-она в системе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{PbO}_2$ // *ЖОрХ*.— 2004.— Т.40, вып.8.— С.1268.
10. Аристов С.А., Васильев А.В., Руденко А.П. Окисление арилэтинилкетонов в системе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{PbO}_2$ // *ЖОрХ*.— 2006.— Т.42, вып.1.— С.74-80.
11. Васильев А.В., Аристов С.А., Фукин Г.К., Кожанов К.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К. Катион-радикалы ацетиленовых соединений с электроноакцепторными группами: реакции и характеристика методом спектроскопии ЭПР // *ЖОрХ*.— 2008.— Т.44, вып.6.— С.802-813.
12. Закусило Д.Н., Юзихин О.С., Васильев А.В. Окислительная димеризация N-метиламида 3-(4-метоксифенил)пропеновой кислоты в системе $\text{PbO}_2-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // *ЖОрХ*.— 2014.— Т.50, вып.11.— С.1709-1711.
13. Kompanec M.O., Kusch O.V., Litvinov Yu.E., Pliekhov O.L., Novikova K.V., Novokhatko A.O., Shendrick A.N., Vasilyev A.V., Opeida L.O. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide // *Catalysis Communications*.— 2014.— V.57.— Pp.60-63.
14. Ryabukhin D.A., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., Tarakanov A.A., Boyarskaya I.A., Artamonova T.O., Khohodorkovskiy M.A., Opeida I.O., Vasilyev A.V. Superelectrophilic activation of 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-diformylfuran: organic synthesis based on biomass-derived products // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*.— 2016.— V.12.— Pp.2125-2135.
15. Рябухин Д.С., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Васильев А.В. Циклизация фенил-3-арилпропиоатов под действием HSO_3F или AlBr_3 // *ЖОрХ*.— 2009.— Т.45, вып.8.— С.1260-1262.
16. Рябухин Д.С., Васильев А.В., Гриненко Е.В. Внутримолекулярная циклизация S-фенил-3-арилпропантиоатов под действием кислот Бренстеда и Льюиса // *ЖОрХ*.— 2011.— Т.47, вып.4.— С.612-614.
17. Saulnier S., Lozovskiy S.V., Golovanov A.A., Ivanov A. Yu., Vasilyev A.V. Bronsted acid promoted cyclization of cross-conjugated enynones into dihydropyran-4-ones // *European*
4. Vasilyev A.V. [Electrophilic activation of acetylene compounds in Bronsted superacids. Reactions of vinyl type cations]. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol.82, no.3, pp.187-204.
5. Ryabukhin D. S., Vasilyev A. V. [Synthesis of (iso)quinoline, (iso)coumarin and (iso)chromene derivatives from acetylene compounds]. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol.85, no.6, pp.637-665.
6. Boyarskiy V.P., Ryabukhin D.S., Bokach N.A., Vasilyev A.V. [Alkenylation of arenes and heteroarenes with alkynes]. *Chemical Reviews*, 2016, vol.116, no.10, pp.5894-5986.
7. Todres Z.V. [Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications]. London, New-York, CRC Press Publ., 2008.
8. Vasilyev A.V. [Acetylene radical-cations in carbon-carbon bond forming reactions]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2017, vol.14, no.3, pp.204-216.
9. Rudenko A.P., Aristov S.A., Vasilyev A.V. [Oxidative heteocyclization of 4-(4-methoxy-3-fluorophenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-yn-2-one in a system $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{PbO}_2$]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004, vol.40, no.8, pp.1221.
10. Aristov S.A., Vasilyev A.V., Rudenko A.P. [Oxidation of aryletynylketones in the system $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{PbO}_2$]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, vol.42, no.1, pp.66-72.
11. Vasilyev A.V., Aristov S.A., Fukin G.K., Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. [Radical cations derived from acetylenic compounds with electron-withdrawing groups: reactions and ESR parameters]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol.44, no.6, pp.791-802.
12. Zakusilo D.N., Yuzikhin O.S., Vasilyev A.V. [Oxidative dimerization of N-methyl amide of 3-(4-methoxyphenyl)propenoic acid in the system $\text{PbO}_2-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol.50, no.11, pp.1699-1701.
13. Kompanec M.O., Kusch O.V., Litvinov Yu.E., Pliekhov O.L., Novikova K.V., Novokhatko A.O., Shendrick A.N., Vasilyev A.V., Opeida L.O. [Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide]. *Catalysis Communications*, 2014, vol.57, pp.60-63.
14. Ryabukhin D.A., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., Tarakanov A.A., Boyarskaya I.A., Artamonova T.O., Khohodorkovskiy M.A., Opeida I.O., Vasilyev A.V. [Superelectrophilic activation of 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-diformylfuran: organic synthesis based on biomass-derived products]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2016, vol.12, pp.2125-2135.
15. Ryabukhin D.S., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Vasilyev A.V. [Cyclization of phenyl-3-arylpropynoates under the action of HSO_3F or AlBr_3]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol.45, no.8, pp.1252-1254.
16. Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V., Grinenko E.V. [Intramolecular cyclization of S-phenyl 3-arylpropynethioates by the action of Bronsted and Lewis acids]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol.47, no.4, pp.619-621.

- Journal of Organic Chemistry.— 2017.— №25.— Pp.3635-3645.
18. Рябухин Д.С., Васильев А.В. Внутримолекулярная циклизация N-ариламинов 3-фенилпропиновой кислоты // ЖОрХ.— 2008.— Т.44, вып.12.— С.1875-1877.
 19. Рябухин Д.С., Васильев А.В., Вязьмин С.Ю. Взаимодействие N-фениламида, фениловых эфира и тиоэфира 3-фенилпропиновой кислоты с бензолом в условиях суперэлектрофильной активации // Известия Академии наук. Серия химическая.— 2012.— №4.— С.840-843.
 20. Ryabukhin D.S., Gurskaya L.Yu., Fukin G.K., Vasilyev A.V. Superelectrophilic activation of N-aryl amides of 3-arylpropynoic acids: synthesis of quinolin-2(1H)-one derivatives // Tetrahedron.— 2014.— V.70, №37.— Pp.6428-6443.
 21. Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. A synthesis of 4-aryl quinolin-2(1H)-ones by acidic zeolite promoted intramolecular cyclization of N-aryl amides of 3-arylpropynoic acids // Tetrahedron Letters.— 2015.— V.56, №17.— Pp.2200-2202.
 22. Gurskaya L. Yu., Belyanskaya D. S., Ryabukhin D. S., Nilov D. I., Boyarskaya I. A., Vasilyev A. V. Reactions of N,3-diarylpropiolamides with arenes under superelectrophilic activation: synthesis of 4,4-diaryl-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-ones and their derivatives // Beilstein Journal of Organic Chemistry.— 2016.— V.12.— Pp.950-956.
 23. Lisakova A. D., Ryabukhin D. S., Trifonov R. E., Ostrovskii V. A., Vasilyev A. V. Alkylation of 5-substituted NH-tetrazoles by alcohols in the superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ // Tetrahedron Letters.— 2015.— V.56, №50.— Pp.7020-7023.
 24. Алешунин П.А., Васильев А.В., Островский В.А. Первый пример реакции C- и N-стирилтетразолов с бензолом в суперкислоте $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ // ЖОрХ.— 2013.— Т.49, вып. 5.— С.799-800.
 25. Лисакова А.Д., Рябухин Д.С., Трифонов Р.Е., Островский В.А., Васильев А.В. Реакция Хека 2-метил-5-винил-2Н-тетразола с иодаренами // ЖОрХ.— 2015.— Т.51, вып.2— С.300-301.
 26. Лисакова А.Д., Рябухин Д.С., Трифонов Р.Е., Островский В.А., Васильев А.В. Гидроарилрование (Е)-2-метил-5-(2-фенилэтен-1-ил)-2Н-тетразола в условиях суперэлектрофильной активации // ЖОрХ.— 2015.— Т.51, вып.9.— С.1382-1384.
 27. Lisakova A.D., Ryabukhin D.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. Hydroarylation of (E)-5-(2-arylethenyl)-2-methyl-2H-tetrazoles under superelectrophilic activation // Synthesis.— 2017.— V.49, №3.— Pp.579-586.
 28. Zalivatskaya A.S., Ryabukhin D.S., Tarasenko M.V., Ivanov A.Yu., Boyarskaya I.A., Grinenko E.V., Osetrova L.V., Kofanov E.R., Vasilyev A.V. Metal-free hydroarylation of side chain carbon-carbon double bond of 5-(2-arylethenyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles in triflic acid // Beilstein Journal of Organic Chemistry.— 2017.— V.13.— Pp.883-894.
 29. Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Boyarskiy V.P., Vasilyev A.V. Acid-promoted transformations of 1-(diphenylphosphoryl)allenes: synthesis of novel 1,4-dihydroposphinoline 1-oxides // Saulnier S., Lozovskiy S.V., Golovanov A.A., Ivanov A. Yu., Vasilyev A.V. [Bronsted acid promoted cyclization of cross-conjugated enynones into dihydropyran-4-ones]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, no.25, pp.3635-3645.
 18. Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. [Intramolecular cyclization of N-aryl-3-phenylprop-2-ynamides]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol.44, no.12, pp.1849-1851.
 19. Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V., Vyazmin S.Yu. [Reactions of N-phenylamide, phenyl and thiophenyl esters of 3-phenylpropionic acid with benzene under superelectrophilic activation]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, vol.61, no.4, pp.843-846.
 20. Ryabukhin D.S., Gurskaya L.Yu., Fukin G.K., Vasilyev A.V. [Superelectrophilic activation of N-aryl amides of 3-arylpropynoic acids: synthesis of quinolin-2(1H)-one derivatives]. *Tetrahedron*, 2014, vol.70, no.37, pp.6428-6443.
 21. Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. [A synthesis of 4-aryl quinolin-2(1H)-ones by acidic zeolite promoted intramolecular cyclization of N-aryl amides of 3-arylpropynoic acids]. *Tetrahedron Letters*, 2015, vol.56, no.47, pp.2200-2202.
 22. Gurskaya L. Yu., Belyanskaya D. S., Ryabukhin D. S., Nilov D. I., Boyarskaya I. A., Vasilyev A. V. [Reactions of N,3-diarylpropiolamides with arenes under superelectrophilic activation: synthesis of 4,4-diaryl-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-ones and their derivatives]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2016, vol.12, pp.950-956.
 23. Lisakova A. D., Ryabukhin D. S., Trifonov R. E., Ostrovskii V. A., Vasilyev A. V. [Alkylation of 5-substituted NH-tetrazoles by alcohols in the superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$]. *Tetrahedron Letters*, 2015, vol.56, no.50, pp.7020-7023.
 24. Aleshunin P.A., Vasilyev A.V., Ostrovsky V.A. [First example of a reaction of C- and N-styryltetrazols with benzene in superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol.49, no.5, pp.784-785.
 25. Lisakova A.D., Ryabukhin D.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A., Vasilyev A.V. [Heck reaction of 2-methyl-5vinyl-2H-tetrazole with iodoarenes]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol.51, no.2, pp.290-291.
 26. Lisakova A.D., Ryabukhin D.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A., Vasilyev A.V. [Hydroarylation of (E)-5-(2-phenylethenyl)-2H-tetrazole under superelectrophilic activation]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol.51, no.9, pp.1356-1358.
 27. Lisakova A.D., Ryabukhin D.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. [Hydroarylation of (E)-5-(2-arylethenyl)-2-methyl-2H-tetrazoles under superelectrophilic activation]. *Synthesis*, 2017, vol.49, no.3, pp.579-586.
 28. Zalivatskaya A.S., Ryabukhin D.S., Tarasenko M.V., Ivanov A.Yu., Boyarskaya I.A., Grinenko E.V., Osetrova L.V., Kofanov E.R., Vasilyev A.V. [Metal-free hydroarylation of side chain carbon-carbon double bond of 5-(2-arylethenyl)-

- Organic and Biomolecular Chemistry.— 2015.— №5.— Pp. 1333-1338.
30. Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Boyarskaya I.A., Boyarskiy V.P., Vasilyev A.V. Synthesis of 1,4-dihydrophosphinoline 1-oxides by acid-promoted cyclization of 1-(diphenylphosphoryl)allenes // *Organic and Biomolecular Chemistry*.— 2016.— №4.— Pp.1370-1381.
31. Lozovskiy S.V., Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Vasilyev A.V. Acid-promoted transformations of aryl substituted diphenylphosphoryl allenes // *Tetrahedron Letters*.— 2016.— V.57, №29.— Pp.3167-3170.
32. Lozovskiy S.V., Ivanov A.Yu., Bogachenkov A.S., Vasilyev A.V. 2,5-Dihydro-1,2-oxaphosphol-2-ium ions, as highly reactive phosphorus-centered electrophiles: generation, NMR study, and reactions // *Chemistry Select*.— 2017.— V.2, №16.— Pp.4505-4510.
- 3-aryl-1,2,4-oxadiazoles in triflic acid]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol.13, pp.883-894.
29. Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Boyarskiy V.P., Vasilyev A.V. [Acid-promoted transformations of 1-(diphenylphosphoryl)allenes: synthesis of novel 1,4-dihydrophosphinoline 1-oxides]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2015, no.5, pp.1333-1338.
30. Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Boyarskaya I.A., Boyarskiy V.P., Vasilyev A.V. [Synthesis of 1,4-dihydrophosphinoline 1-oxides by acid-promoted cyclization of 1-(diphenylphosphoryl)allenes]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2016, no.4, pp.1370-1381.
31. Lozovskiy S.V., Bogachenkov A.S., Dogadina A.V., Vasilyev A.V. [Acid-promoted transformations of aryl substituted diphenylphosphoryl allenes]. *Tetrahedron Letters*, 2016, vol.57, no.29, pp.3167-3170.
32. Lozovskiy S.V., Ivanov A.Yu., Bogachenkov A.S., Vasilyev A.V. [2,5-Dihydro-1,2-oxaphosphol-2-ium ions, as highly reactive phosphorus-centered electrophiles: generation, NMR study, and reactions]. *Chemistry Select.*, 2017, vol.2, no.16, pp.4505-4510.