

Пиридинилтрифторметансульфонаты: методы получения и использование в органическом синтезе

А. Ж. Касанова, Е. А. Краснокутская,* В. Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050 Томск, просп. Ленина, 43а.
E-mail: eak@tpu.ru

В обзоре представлены методы синтеза пиридинилтрифторметансульфонатов и приведены примеры их использования в органическом синтезе для получения ценных продуктов.

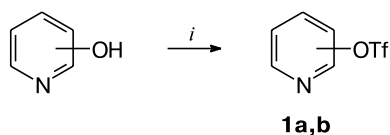
Ключевые слова: пиридинилтрифторметансульфонаты, диазотирование, иодирование, аминирование, Pd-катализируемые реакции C—C-сочетания.

Методы синтеза пиридинилтрифторметансульфонатов

До недавнего времени общим методом синтеза пиридинилсульфонатов (пиридинилтрифлатов, -тозилатов и -мезилатов) являлось ацилирование гидроксипиридинов хлорангидами или ангидами соответствующих сульфокислот (TfCl, Tf₂O, TsCl, MsCl) в присутствии основания. Данный обзор посвящен методам синтеза пиридинилтрифлатов, поскольку именно эти производные находят все большее применение в качестве исходных субстратов для функционализации пиридинового цикла.

Для получения пиридинилтрифлатов в качестве ацилирующего агента, как правило, используют ангидрид трифторметансульфокислоты. Описано несколько модификаций этого синтетического приема. Так, ацилирование 2- и 3-пиридинолов проводили ангидридом трифторметансульфокислоты в среде пиридина¹ с выходами пиридин-2-ил- и пиридин-3-илтрифлатов **1a,b** выше 80% (схема 1).

Схема 1



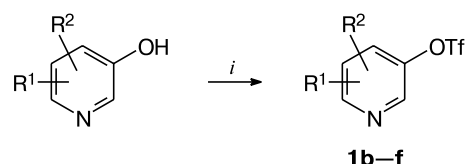
1	Положение OTf	Выход (%)
a	2	96
b	3	87

Реагенты и условия: *i*. 1.1 экв. Tf₂O, Py, 12 ч, 0→20 °С.

В работах^{2,3} показано, что пиридин-3-илтрифлат (**1b**) удобнее получать ацилированием 3-гидроксипиридина ангидридом трифторметансульфокислоты в дихлорметане в присутствии эквимольных количеств пиридина в инертной атмосфере. Подобные условия использовали⁴ для получения ряда производ-

ных пиридин-3-илтрифторметансульфонатов **1b–f** (схема 2).

Схема 2

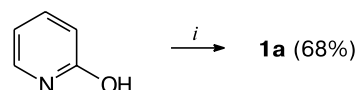


1	R ¹	R ²	Выход (%)	1	R ¹	R ²	Выход (%)
b	H	H	54	e	5-Cl	H	67
c	6-Me	H	89	f	2-NO ₂	6-Me	98
d	2-Cl	H	75				

Реагенты и условия: *i*. 1.1 экв. Tf₂O, 1.5 экв. Py, CH₂Cl₂, N₂, 12 ч, 0→20 °С.

Совершенствование методов ацилирования пиридинолов связано с использованием неорганических оснований и модифицированных ацилирующих агентов. Так, показано⁵, что 2-гидроксипиридин может быть с успехом превращен в соответствующий трифлат **1a** в водно-толуольном растворе под действием ангидрида трифторметансульфокислоты в присутствии K₃PO₄ (схема 3).

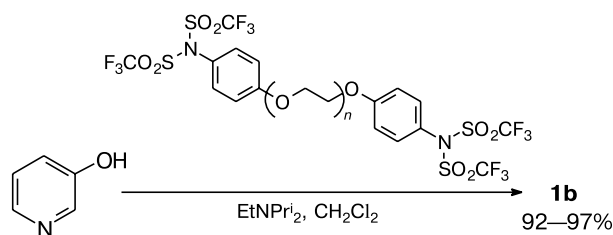
Схема 3



Реагенты и условия: *i*. 1.2 экв. Tf₂O, K₃PO₄, PhCH₃.

В работе⁶ для получения трифлата **1b** использовали трифторметансульфимид полимерной природы в присутствии диизопропилэтиламина, выход оказался практически количественным (схема 4).

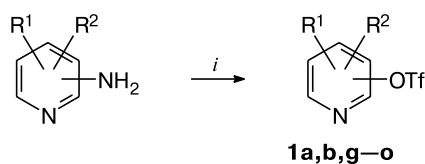
Схема 4



Следует подчеркнуть, что ацилированием пиридинолов получают преимущественно 2- и 3-пиридилтрифлаты.

Недавно⁷ было показано, что диазотирование 2-, 3- и 4-аминопиридинов в присутствии TsOH в одну стадию приводит к соответствующим пиридинилтозилатам. Позже установлено⁸, что диазотирование доступных аминопиридинов в условиях растирания с NaNO₂ и TfOH в пасте ДМСО может служить новым общим методом синтеза пиридинилтрифлатов **1a,b,g–o** (схема 5).

Схема 5



1	R ¹	R ²	Положение OTf	Выход (%)
a	H	H	2	65
b	H	H	3	70
g	2-Cl	H	3	75
h	5-Cl	H	2	89
i	5-Br	H	2	70
j	5-I	H	2	78
k	5-NO ₂	H	2	86
l	4-Me	H	2	90
m	6-Me	H	2	80
n	3-Br	5-Br	2	56
o	H	H	4	60

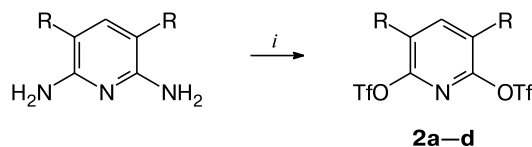
Реагенты и условия: *i*. 2.5 экв. NaNO₂, 3 экв. TfOH, ДМСО, ~20 °С.

К достоинствам метода следует отнести⁸ большую доступность исходных аминопиридинов по сравнению с пиридинолами, возможность получения не только 2- и 3-, но и 4-пиридилтрифлата (**1o**), а также мягкие условия реакции. В то же время процесс растирания в пасте трудно масштабируем, чрезмерно продолжителен (вплоть до 36 ч), его невозможно применять в комбинаторной химии и в условиях проточного реактора. По этим причинам недавно был разработан⁹ метод получения пиридинилтрифлатов **1a,b,g–o** с выходами 75–96% диазотированием аминопиридинов NaNO₂ и TfOH в растворе гексана с добавками ДМСО при комнатной температуре. В этом варианте процесс протекает значительно быстрее, чем в пасте ДМСО (до 1 ч), и его можно успешно осуще-

ствлять с использованием 10 ммоль исходного аминопиридина.

Важно отметить, что этот метод⁹ позволил впервые получить и пиридил-2,6-дифлаты **2a–d** (схема 6).

Схема 6



2	R	Выход (%)	2	R	Выход (%)
a	H	61	c	Br	45
b	F	45	d	I	56

Реагенты и условия: *i*. 5 экв. NaNO₂, 6 экв. TfOH, ДМСО, ~20 °С.

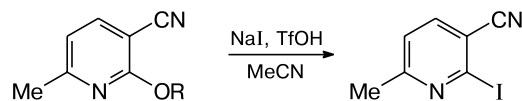
С использованием того же подхода⁹ удалось превратить 2-аминохиолин в хиолин-2-илтрифлат с выходом 83%.

Образование пиридинилтрифлатов и тозилатов при диазотировании аминопиридинов в присутствии TfOH и TsOH (см. лит.^{7–9}) резко отличает аминопиридины от анилинов, которые в подобных условиях дают относительно стабильные диазониевые соли, например тозилаты ArN₂⁺TsO⁻, но не арилсульфонаты¹⁰.

Пиридинилтрифторметансульфонаты — ценные строительные блоки органического синтеза

Как показано в работе¹¹, трифлатная группа обладает лучшей уходящей способностью по сравнению с другими сульфонатными группами (OTs, OMs), что позволяет относительно легко осуществлять дальнейшую функционализацию пиридинового цикла. Так, была определена степень конверсии 6-метил-3-цианопиридинилсульфонатов (трифлата, тозилата и мезилата) в реакции нуклеофильного замещения сульфонатной группы (OTf, OTs, OMs) на иодид-ион в растворе ацетонитрила в присутствии трифторметансульфокислоты (схема 7).

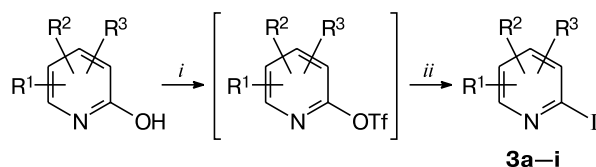
Схема 7



R	Степень конверсии (%)
Tf	100 (10 мин.)
Ts	<5
Ms	<5

Полученные результаты позволили разработать одностадийный синтез разнообразных иодпиридинов **3a–i** из гидроксипиридинов через промежуточное образование пиридинилтрифлатов (схема 8).

Схема 8

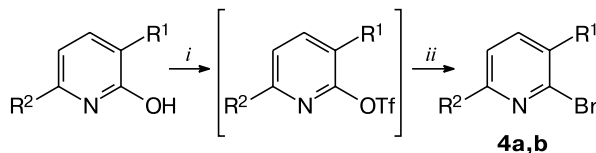


3	R ¹	R ²	R ³	Выход (%)
a	H	H	H	90
b	3-CN	4-Me	6-Me	94
c	3-CN	5-Cl	6-Me	95
d	3-CN	5-Br	6-Me	98
e	3-NO ₂	4-Me	H	92
f	5-CO ₂ Me	H	H	97
g	3-Me	H	H	95
h	5-Cl	H	H	94
i	3-OMe	H	H	90

Реагенты и условия: *i.* 1.1 экв. Tf₂O, 1.15 экв. Py, MeCN или PhCH₃, 2 ч, ~20 °С. *ii.* 1.1 экв. HCl или TfOH, 5 экв. NaI, 2 ч, ~20 °С.

Показано, что замещение трифлатной группы на иодид-ион значительно облегчается при кватернизации пиридинового цикла сильными кислотами. При этом лучшие выходы иодпиридинов получены в присутствии добавок соляной или трифторметансульфокислоты¹¹. Данный подход был успешно использован¹¹ и в синтезах 2-бромпиридина (**4a**) и 2-бром-6-метилникотиннитрила (**4b**) с выходами более 90% (схема 9).

Схема 9



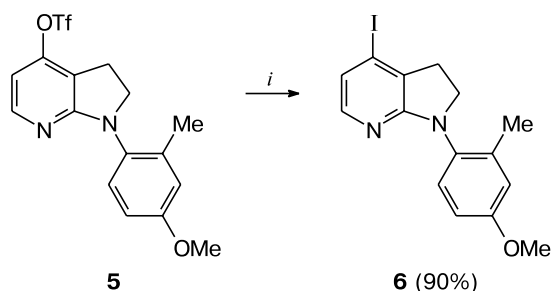
4a: R¹ = R² = H (выход 90%); **4b:** R¹ = CN, R² = Me (выход 98%)

Реагенты и условия: *i.* 1.1 экв. Tf₂O, 1.15 экв. Py, PhCH₃, 2 ч, ~20 °С. *ii.* 1.1 экв. TfOH, 5 экв. LiBr, 18 ч, ~20 °С.

Превращение пиридинилтрифлатов в иодпиридины можно проводить и в традиционных для S_N-реакций условиях — под действием KI в ДМФА,¹² однако наилучшие результаты достигаются все же в присутствии добавок кислот^{13,14}. Так, из трифлата **5** в присутствии MsOH удалось с высоким выходом получить 4-иоддигидропирролопиридин **6** — ключевой полупродукт в синтезе ценных CRF-1-антагонистов (схема 10).

Кватернизацию пиридинового цикла для облегчения замены трифлатной группы в 6-метилпиридин-2-илтрифлате (**7**) на атом иода проводили также с помощью ацетилаида¹⁵. Реакция протекает под воздействием микроволнового облучения с невысоким выходом 2-иод-6-метилпиридина (**8**) (33%).

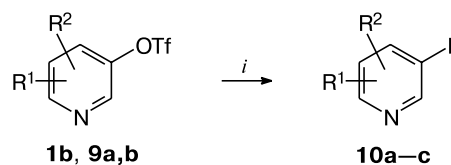
Схема 10



Реагенты и условия: *i.* KI, MsOH, ДМФА, 85 °С, 1.5 ч.

Трифлатный заместитель в соединениях **1b**, **9a,b** способен замещаться также на атом фтора под действием палладиевого катализатора со специфическим фосфиновым лигандом [(cod)(L·Pd)₂], где cod — 1,5-циклооктадиен, L — 2-(ди-1-адамтилфосфино)-3,6-диметокси-2',4',6'-триизопропил-1,1'-бифенил (AdBrettPhos), с образованием 3-фторпиридинов **10a–c** с умеренными выходами (схема 11)¹⁶. Данный метод перспективен и для получения пиридинов, меченных изотопом ¹⁹F, используемых в ПЭТ-диагностике.

Схема 11



Соединение	R ¹	R ²	Выход 10 (%)
1b , 10a	H	H	30
9a , 10b	3-CO ₂ Me	H	44
9b , 10c	2-Et	6-Me	64

Реагенты и условия: *i.* 3 экв. CsF, [(cod)(AdBrettPhos·Pd)₂] (4%), толуол, 120–130 °С, N₂, 14 ч.

Опубликовано несколько примеров замещения трифлатной группы в пиридинах на аминную для получения биологически активных аминопиридинов или их предшественников. В работе¹⁷ описано превращение 5-хлорпиридин-2-илтрифлата (**1h**) в селективный адреноблокатор **11** при нагревании с пиперазином в ацетонитриле в присутствии триэтиламина с незначительным выходом (схема 12).

Более успешно аминирование пиридинилтрифлата **1a** морфолином протекает при нагревании в ДМСО¹⁸, причем выход 4-(пиридин-2-ил)морфолина (**12**) составляет 70%. Для аминирования трифлата **11** 4-метил-имидазолом с образованием соединения **13** требуется использование палладиевого катализа и 2-дитрет-бутилфосфино-3,4,5,6-тетраметил-2',4',6'-триизопропил-1,1'-бифенила (Me₄Bu^tXPhos) в качестве лиганда (схема 13)¹⁹.

Схема 12

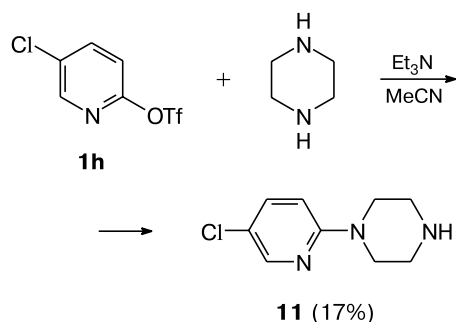
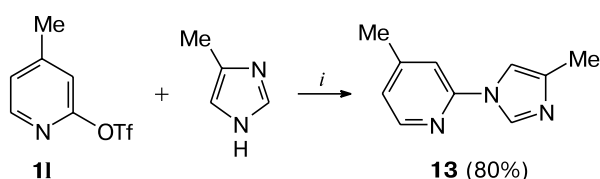


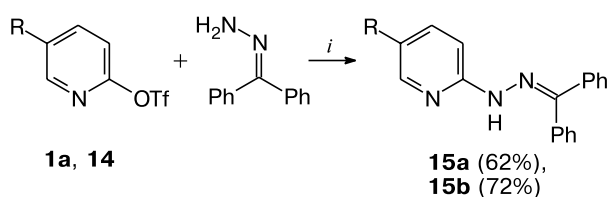
Схема 13



Реагенты и условия: *i.* Pd₂(dba)₃/Me₄Bu^tXPhos/K₃PO₄, толуол—диоксан (5 : 1), 120 °С, 5 ч.

Замещение трифлатной группы в пиридинах **1a**, **14** на (дифенилметил)ен)гидразин под действием Pd(OAc)₂ в присутствии 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтила (BINAP) использовали для получения гидразиноперидинов **15a,b** (схема 14). Важно отметить²⁰, что в описываемых превращениях соответствующие 2-бромпиридины оказались более активными, чем трифлаты **1a**, **14**.

Схема 14



R = H (**1a**, **15a**), CO₂Et (**14**, **15b**)

Реагенты и условия: *i.* Pd(OAc)₂/BINAP, NaOBu^t, толуол, 100 °С.

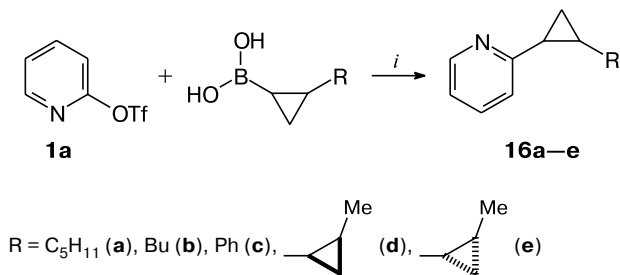
Большая реакционная способность 2-бромпиридина по сравнению с трифлатом **1a** проявилась и при аминировании защищенным гуанидином (H₂N(NH)CNHCH₂C₆H₄OMe-4) в присутствии комплексов меди²¹ — выходы продуктов замещения составили 91 и 45% для 2-бромпиридина и трифлата **1a** соответственно.

Пиридинилтрифлаты наряду с галогенпроизводными пиридина используют в реакциях С—С-сочетания, катализируемых переходными металлами.

Реакциями пиридинилтрифлатов с бороновыми кислотами^{22–27} (реакция Сузуки и ее модификации) получают высокофункционализированные пиридины, многие из которых обладают биологической активностью^{22,23}.

Так, катализируемое палладий-фосфиновым комплексом С—С-сочетание трифлата **1a** с циклопропилбороновыми кислотами²² привело к циклопропилпиридинам **16a–e** с выходами 71–77% (схема 15).

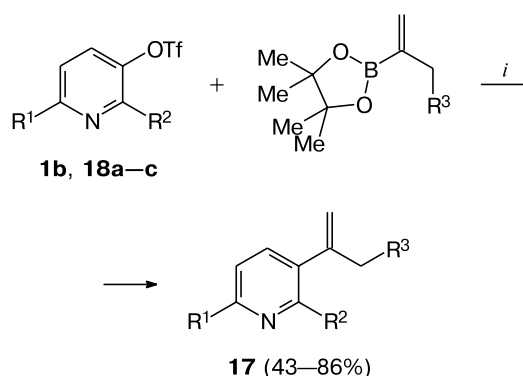
Схема 15



Реагенты и условия: *i.* Pd(PPh₃)₄ (0.03 мол.%), 3.3 экв. KF·2H₂O, 1 экв. NaBr, толуол, 100 °С.

3-Алкенилпиридины **17**, предшественники алкалоидов кананодин и ксестамин С, были получены с хорошими выходами при взаимодействии эфиров неперделных бороновых кислот и пиридин-3-илтрифлатов **1b**, **18a–c** (схема 16)²³.

Схема 16



18: R¹ = H, R² = Me (**a**); R¹ = Me, R² = H (**b**);
R¹ = Me, R² = CH₂OC(O)Bu^t (**c**)

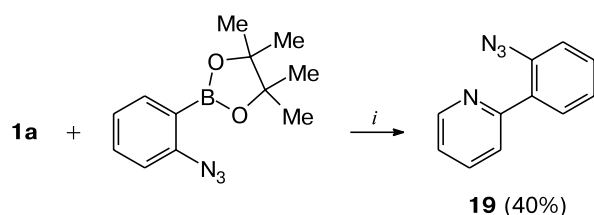
R³ = пренил, Алл, Пр, (2,2,5,5-тетраметил-1,3-диоксолан-4-ил)-метил

Реагенты и условия: *i.* Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%) или Pd(dppf)Cl₂ (10 мол.%), 3 экв. K₃PO₄, диоксан, 80–100 °С.

Реакция Сузуки была использована для получения азидофенилпиридина **19** (схема 17) в инертной атмосфере²⁴.

Сочетание трифтор(гекс-1-ин-1-ил)бората калия с трифлатом **1a** (реакция Сузуки—Мияура) под дей-

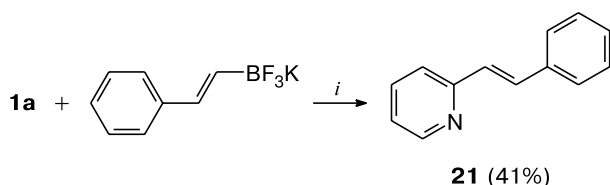
Схема 17



Реагенты и условия: *i*. PdCl₂(PPh₃)₂, NaHCO₃, ТГФ, 80 °С.

ствием PdCl₂(dppf)²⁵ (dppf — 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен) дает умеренный выход 2-(гекс-1-инил)пиридина (**20**). В работе²⁶ показано, что конденсация трифлата **1a** со стирилтрифторборатом калия в присутствии PdCl₂(dppf) приводит к 2-стирилпиридину (**21**) с выходом 41% (схема 18), в то время как 2-бромпиридин в тех же условиях обеспечивает 70%-ный выход соединения **21**.

Схема 18

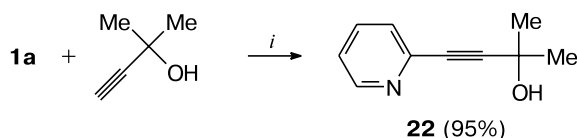


Реагенты и условия: *i*. PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂, Bu^tNH₂, PrⁱOH—H₂O (2 : 1), Δ.

Трифлат **1b** в реакции конденсации с производным 9-BBN под действием Pd(PPh₃)₄ также уступает по активности 3-бром- и 3-йодпиридину²⁷.

Достаточно часто пиридинилтрифлаты используют в Pd-катализируемом кросс-сочетании с алкинами в условиях реакции Соногаширы. Трифлат **1a** был успешно применен для получения этинилпиридина **22** на одной из стадий полного синтеза селективного ионного блокатора ацетилхолина нейронов — (*S*)-(-)-5-этинил-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридина²⁸ (схема 19).

Схема 19

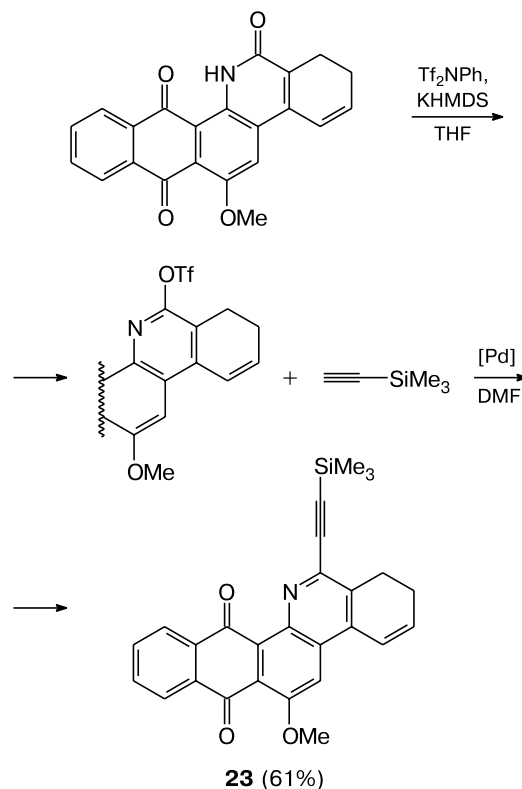


Реагенты и условия: *i*. Pd/C (2 мол.%), PPh₃ (8 мол.%), CuI (4 мол.%), 2.5 экв. K₂CO₃, H₂O—DME (1 : 1), 80 °С, 16 ч.

В работе²⁹ показано, что трифлат **1a**, а также хинолин-2-ил- и изохинолин-1-илтрифлаты легко реагируют с триметилсилилацетиленом под действием Pd₂(dba)₃/P(*o*-Tol)₃ в ДМФА или ТГФ, давая соответствующие алкинильные производные с выходами

52—92%. В найденных условиях²⁹ удалось осуществить синтез соединения **23** как предшественника противоопухолевого препарата динемидина А(1) (схема 20).

Схема 20

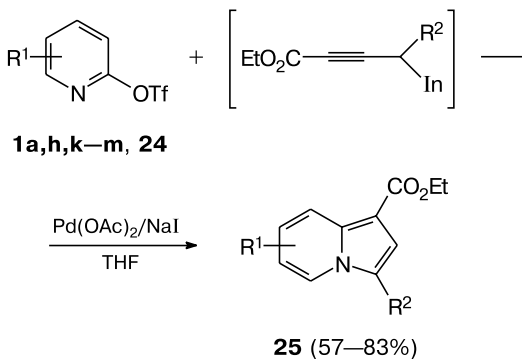


KHMDS — гексаметилдисилазид калия

Использование трифлата **1a** в конденсации Соногаширы—Хагихары³⁰ с триметил(фенилэтинил)силаном при катализе Pd(PPh₃)₄/CuCl в ДМФА позволяет получить 2-(фенилэтинил)пиридин с выходом 68%.

В результате Pd-катализируемой тандемной реакции³¹ пиридин-2-илтрифлатов **1a, h, k—m**, **24** с генерируемыми *in situ* In-производными ацетиленкарбоксилатов образуются высокофункционализированные индолизины **25** с хорошими выходами (схема 21).

Схема 21



R¹ = 5-Me (**24**); R² = Me, Et, Pr, PhCH₂CH₂

Важно отметить, что реакционная способность пиридилтрифлатов в этой реакции оказалась практически такой же, как у иодпиридинов³¹.

Конденсация трифлата **1b** со стиролом в условиях реакции Хека ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , KI, ДМФА, 80 °C)³² обеспечивает количественный выход 3-стирилпиридина (**26**).

Ароматические трифлаты AgOTf очень часто используют в реакциях С—С-сочетания по Стилле. Пиридилтрифлаты наряду с бромпиридинами также используются в данной реакции^{1,33–40}. Основным достоинством реакции Стилле является толерантность к большинству функциональных групп, что позволяет синтезировать сложные молекулярные структуры. В работах^{34,35} 4-формилпиридин-2-илтрифлат (**27**) использовали в полном синтезе

пигмента А2Е. Одна из ключевых стадий этого синтеза — С—С-сочетание с образованием непредельного изоникотинальдегида **28** с высоким выходом — показана на схеме 22.

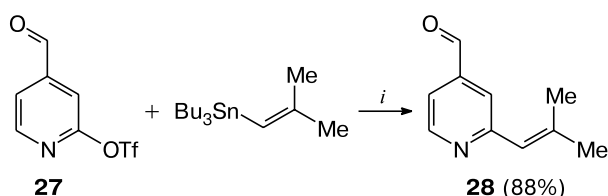
Использование высокофункционализированного пиридин-2-илтрифлата **29** в конвергентном методе синтеза алкалоида стрептонирина³⁶ позволило получить 2-[2-(4-фенил-3-пивалоиламино)пиридинил]-хинолины **30** (схема 23). На первой стадии происходит селективное замещение атома иода в субстрате **29**, а далее С—С-сочетание по Стилле обеспечивает функционализацию пиридинового фрагмента по трифлатной группе.

Уместно также отметить, что пиридилтрифлаты использовались для получения органостанатов для реакций Стилле³⁷, кроме того, описано^{38–40} их использование в качестве лигандов палладий-фосфиновых комплексов.

В работе¹ проведено С—С-сочетание 2- и 3-пиридилтрифлатов **1a,b** с кремнийорганическим реагентом **31**, который является альтернативой Sn -реагентам, с получением 2- и 3-фенилпиридинов **32a,b** (схема 24).

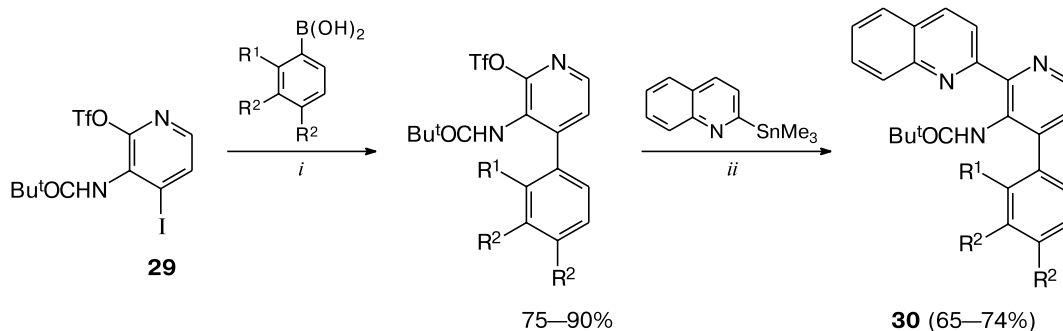
В работе⁴¹ найдено, что метилпиридин-2-илтрифлаты **1l,m, 24** могут вступать в реакцию Негиши с пиридин-2-илцинкбромидом, давая с очень высокими выходами несимметричные 2,2'-бипиридилы **33a—c** (схема 25).

Схема 22



Реагенты и условия: *i*. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, LiCl, CuI, диоксан, Δ .

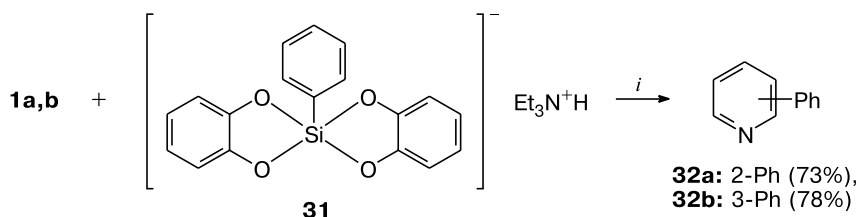
Схема 23



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{OMe}, \text{CONPr}^i_2$

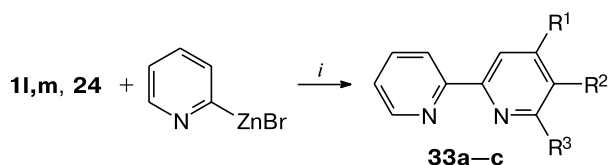
Реагенты и условия: *i*. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.5 мол.%), 2 экв. Na_2CO_3 , аргон, EtOH/толуол, Δ , 12 ч. *ii*. 3 экв. LiCl, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3 мол.%), диоксан, Δ , 15–36 ч.

Схема 24



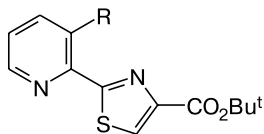
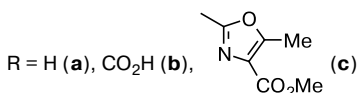
Реагенты и условия: *i*. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (5 мол.%), фосфин Бухвальда (5 мол.%), 1.5 экв. Bu_4NF , диоксан, Δ , 6 ч.

Схема 25

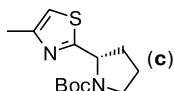


33	R ¹	R ²	R ³	Выход (%)
a	Me	H	H	94
b	H	Me	H	90
c	H	H	Me	95

Реагенты и условия: *i*. Pd₂(dba)₃, PPh₃, LiCl, ТГФ.

**34a—c****35a—c**

R' = CO₂Me (**a**), COMe (**b**),



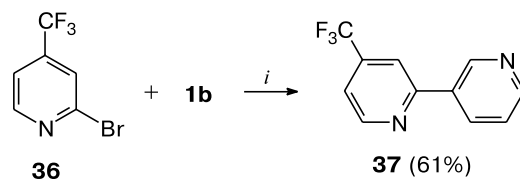
Замещение трифлатной группы в пиридинах на тиазолил-2-цинк(II)бромид в реакции Негиши использовали в синтезах пиридинилтиазолов **34a—c**, **35a—c**, проявляющих биологическую активность⁴².

Кроме приведенных выше реакций кросс-сочетания по Стилле^{36,37} и Негиши^{41,42}, арилирование пиридинилтрифлатов проводят с использованием различных каталитических систем на основе палладия^{43–45}, висмута⁴⁶, индия⁴⁷, как правило, с хорошими выходами арилпиридинов. В качестве примера можно привести работу⁴⁸, где два катализатора на основе никеля и палладия обеспечивают уникальную возможность селективной С—С-конденсации бромпиридина **36** с трифлатом **1b** (схема 26).

Показано⁴⁸, что палладиевый катализатор активирует трифлат **1b**, а никелевый — бромпиридин **36**. Высокой селективности процесса с преимущественным образованием несимметричного бипиридина **37** удалось добиться благодаря точному подбору состава каталитической системы.

Большой интерес представляют Pd-катализируемые реакции карбонилирования пиридинилтрифлатов действием СО. В данных превращениях пириди-

Схема 26

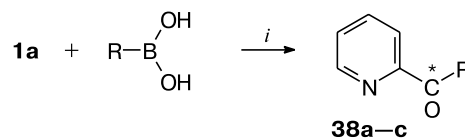
**36****37** (61%)

Реагенты и условия: *i*. NiBr₂ (диглим) (5 мол.%), 2,2'-бипиридин (5 мол.%), PdCl₂ (5 мол.%), 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (5 мол.%), 2 экв. Zn, 1 экв. KF, ДМФА, 40 °С.

нитрилаты не уступают по реакционной способности иодпиридинам.

Так, пиридин-3-илтрифлат (**1b**) способен вступать в Pd-катализируемое алкоксикарбонилирование⁴⁹ в метаноле под давлением СО с образованием 3-пиридинилэтанона **38a** с выходом 72%. В работе⁵⁰ из трифлата **1a** получен ряд пиридинилкетонов **38a—c**, содержащих карбонильный изотоп углерода ¹¹C (схема 27).

Схема 27

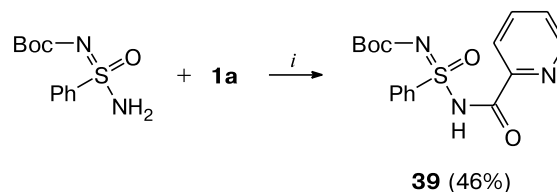


38	R	Выход (%)	38	R	Выход (%)
a	Me	33	c	Ph	74
b	4-FC ₆ H ₄	67			

Реагенты и условия: *i*. Pd(PPh₃)₄ (¹¹CO), ТГФ, LiBr, 0.08 ч, 150 °С.

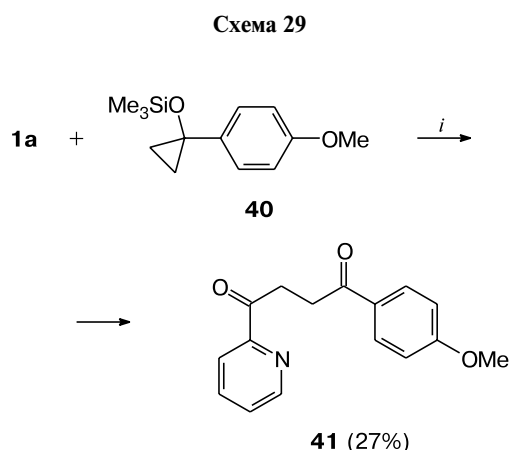
Недавно⁵¹ предложен метод Pd-катализируемого амидокарбонилирования ароматических трифлатов сульфонидамидами. Использование для этих целей трифлата **1a** дает пиколинсульфамид (**39**) с умеренным выходом (схема 28).

Схема 28

**39** (46%)

Реагенты и условия: *i*. Pd(dppf)Cl₂, Mo(CO)₆, Et₃N, DBU, диоксан, 80 °С, 4 ч.

При реакции трифлата **1a** с арилсилоксициклопропаном (**40**) в атмосфере монооксида углерода под давлением 10—20 бар с невысоким выходом получен⁵² 1,4-дикетон **41** (схема 29).



Реагенты и условия: *i.* Pd(PPh₃)₂ (0.005 экв.), CO, HMPA, 90 °C, 10 бар, 40 ч.

Таким образом, представленные данные демонстрируют широкий спектр синтетических превращений пиридинилтрифторметансульфонатов. Лучшая уходящая способность трифлатной группы в ряду других сульфатных групп (тозилатной, мезилатной) обеспечивает возможность дальнейшей функционализации пиридинового цикла с образованием как полупродуктов органического синтеза, так и важных биологически активных веществ.

Определенным фактором, сдерживающим более широкое применение пиридинилтрифлатов, является их высокая стоимость при получении методами ацилирования пиридинов действием Tf₂O. Появившиеся в последние годы методы синтеза пиридинилтрифлатов диазотированием недорогих аминопиридинов в присутствии TfOH делают эти вещества более доступными и расширяют возможности их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание «Наука», проект № 4.1991.2014К) и Российского научного фонда (проект № 15-13-10023).

Список литературы

1. M. W. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1137.
2. O. Rahman, T. Kihlberg, B. Langstrom, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 3558.
3. F. Y. Kwong, C. W. Lai, M. Yu, Y. Tian, K. S. Chan, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 10295.
4. T. L. Draper, T. R. Beiley, *Synlett*, 1995, **2**, 157.
5. D. E. Frantz, D. G. Weaver, J. P. Carey, M. H. Kress, U. H. Dolling, *Org. Lett.*, 2002, **4**(26), 4717.
6. A. D. Wentworth, P. Wentworth, F. U. Mansoor, K. D. Janda, *Org. Lett.*, 2000, **2**(4), 477.
7. A. N. Tretyakov, E. A. Krasnokutskaya, D. A. Gorusheko, V. D. Ogorodnikov, V. D. Filimonov, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 85.
8. E. A. Krasnokutskaya, A. Zh. Kassanova, M. T. Estaeva, V. D. Filimonov, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 3771.
9. A. Zh. Kassanova, E. A. Krasnokutskaya, P. S. Beisembai, V. D. Filimonov, *Synthesis*, 2016, **48**, 256.

10. V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi, *Org. Lett.*, 2008, **18**, 3961.
11. K. M. Maloney, E. Nwakpuda, J. T. Kuethe, J. Yin, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 5111.
12. C.-P. Lin, P. Florio, C. Zhang, D. P. Fredericks, K. Saito, W. R. Jackson, M. T. W. Hearn, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 8520.
13. R. Di Fabio, Y. St-Denis, F. M. Sabbatini, D. Andreotti, R. Arban, G. Bernasconi, S. Braggio, F. E. Blaney, A. M. Capelli, E. Castiglioni, E. Di Modugno, D. Donati, E. Fazzolari, E. Ratti, A. Feriani, S. Contini, G. Gentile, D. Ghirlanda, S. Provera, C. Marchioro, K. L. Riberts, A. Mingardi, M. Mattioli, A. Nalin, F. Pavone, S. Spada, D. G. Trist, A. Worby, *J. Med. Chem.*, 2008, **51**, 7370.
14. A. Ribecai, S. Bacchi, M. Delpogetto, S. Guelfi, M. Manzo, A. Perboni, P. Stabile, P. Westerduin, M. Hourdin, S. Rossi, S. Provera, L. Turco, *Org. Proc. Res. Develop.*, 2010, **14**, 895.
15. A. C. Bissember, M. G. Banwell, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 4893.
16. H. G. Lee, P. J. Milner, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, 2013, **21**, 5602.
17. W. S. Saari, W. Halszenko, S. W. King, J. R. Huff, J. P. Guare, C. A. Hunt, W. C. Randall, P. S. Anderson, V. J. Lotti, D. A. Taylor, B. V. Clineschmidt, *J. Med. Chem.*, 1983, **12**, 1696.
18. S. Cacchi, A. Carangio, G. Fabrizi, L. Moro, P. Pace, *Synlett*, 1997, 1400.
19. S. Ueda, M. Su, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 700.
20. J. B. Arterburn, K. V. Rao, R. Ramdas, B. R. Dible, *Org. Lett.*, 2001, **9**, 1351.
21. H. Hammound, M. Schmitt, F. Bihel, C. Antheaume, J.-J. Bourguignon, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 417.
22. M. L. Yao, M. Z. Deng, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 425.
23. J. R. Vyvyan, J. A. Dell, T. J. Ligon, K. K. Motanic, H. S. Wall, *Synthesis*, 2010, **21**, 3637.
24. N. Jana, Q. Nguyen, T. G. Driver, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 2781.
25. G. A. Molander, B. W. Katona, F. Machrouhi, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 8416.
26. G. A. Molander, C. R. Bernardi, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 8424.
27. T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, 1993, **8**, 2201.
28. L. S. Bleicher, N. D. P. Cosford, A. Herbaut, J. S. McCallum, J. A. McDonald, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 1109.
29. T. Okita, M. Isobe, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 3737.
30. Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J.-I. Ando, A. Mori, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 1780.
31. H. Kim, K. Lee, S. Kim, P. H. Lee, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6341.
32. K. Kanagaraj, K. Pitchumani, *Chem. Eur. J.*, 2013, **5**, 365.
33. Ph. Gros, Y. Fort, *Synthesis*, 1999, **5**, 754.
34. R. X. F. Ren, N. Sakai, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3619.
35. S. Ben-Shabat, C. A. Parich, M. Hashimoto, J. Liu, K. Nakanishi, J. R. Sparrow, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2011, **11**, 1533.
36. A. Godard, J.-C. Rovera, F. Marsais, N. Ple, G. Queguiner, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 4123.
37. S. A. Hitchcock, D. R. Mayhugh, G. S. Gregory, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **50**, 9085.
38. X.-H. Xu, X. Wang, G.-K. Liu, E. Tokunaga, N. Shibata, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 2544.
39. M. Shimada, O. Sugimoto, A. Sato, K.-I. Tanji, *Heterocycles*, 2011, **83**, 837.

-
40. F. Y. Kwong, C. W. Lai, Y. Tian, K. S. Chan, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 10285.
41. S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 10048.
42. X. Just-Baringo, F. Albericio, M. Alvarez, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 6404.
43. D. D. Vachhani, A. Sharma, E. Van der Eycken, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 8768.
44. S. Duric, C. C. Tzschucke, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2310.
45. E. Riguet, M. Alami, G. Cahiez, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **624**, 376.
46. T. Tsuchimoto, M. Iwabuchi, Y. Nagase, K. Oki, H. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 1375.
47. E. Font-Sanchis, F. J. Cespedes-Guirao, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 3589.
48. L. K. G. Ackerman, M. M. Lovell, D. J. Weix, *Nature*, 2015, **524**, 454.
49. R. E. Dolle, S. J. Schmidt, L. I. Kruse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, **5**, 904.
50. O. Rahman, J. Llop, B. Langstrom, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 2674.
51. P. B. Wakchaure, S. R. Borhade, A. Sandstrom, P. I. Arvidsson, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 213.
52. S. Aoki, E. Nakamura, *Tetrahedron*, 1991, **24**, 3935.
- Поступила в редакцию 11 февраля 2016;
после доработки — 11 июля 2016*
-