

Реакция МакМурри в синтезе фотохромных дигетарилэтенон

М.М.Краюшкин, М.А.Калик, В.А.Мигулин

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135 – 5328

Рассмотрено применение реакции МакМурри для получения термически необратимых фотохромных дигетарилэтенон, в которых гетарильные кольца связаны с вицинальными sp^2 -атомами углерода циклоалкенов и гетероциклических соединений.

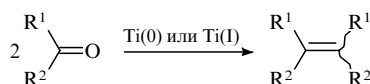
Библиография — 66 ссылок.

Оглавление

I. Введение	355
II. Синтез фотохромных дигетарилэтенон по реакции МакМурри	356
III. Заключение	362

I. Введение

Реакция восстановительного сочетания карбонильных соединений с образованием олефинов, протекающая в присутствии низовалентного титана, была открыта в 70-х годах прошлого столетия практически одновременно тремя независимыми исследовательскими группами — французской,¹ японской² и американской.³ Впоследствии этой реакции было присвоено имя одного из ее открывателей — Джона МакМурри.

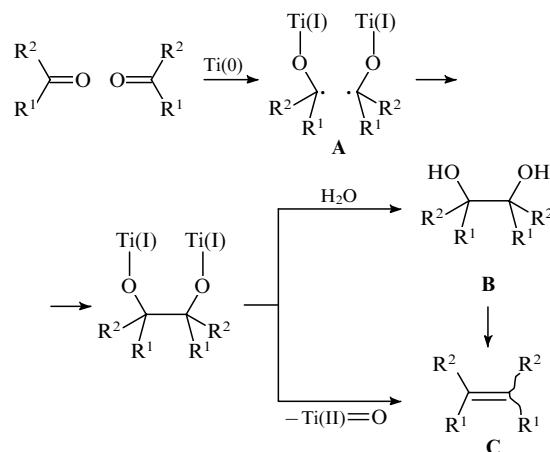


$R^1, R^2 = H, Alk, Ar$.

Известны как меж-, так и внутримолекулярный варианты этой реакции. Предположительный механизм реакции МакМурри с участием дикарбонильных соединений (схема 1), протекающей на поверхности титана, включает координа-

цию обеих карбонильных групп атомами титана с образованием бирадикала **A** и последующую его димеризацию в соответствующие пинаконы **B**, которые могут быть выделены при охлаждении. При более высоких температурах пинаконы в результате дезоксигенирования легко превращаются в целевые алкены **C**.⁴

Схема 1



М.М.Краюшкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гетероциклических соединений ИОХ РАН. Телефон: (499)137 – 6939, e-mail: mkray@ioc.ac.ru
М.А.Калик. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. e-mail: mary@ioc.ac.ru
В.А.Мигулин. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (916)319 – 9665, e-mail: vmiguli@mail.ru
Область научных интересов авторов: органический синтез, химия гетероциклических соединений, серосодержащие соединения, синтез в условиях высокого давления, фотохромные материалы, оптическая память, биологически активные вещества, энергоёмкие продукты.

Дата поступления 19 декабря 2008 г.

Существуют два способа проведения реакции МакМурри. Согласно первому, сначала готовят металлический титан восстановлением хлоридов высоковалентного титана $TiCl_x$ ($x = 3, 4$) с помощью сильных восстановителей (K, Na, Li, Mg, Zn, $LiAlH_4$ и др.) и только после этого к полученной суспензии $Ti(0)$ медленно добавляют дикарбонильное соединение (карбонильное соединение или смесь двух карбонильных соединений). Выбор системы восстановитель – растворитель имеет критическое значение для реакции МакМурри. Так, восстановление $TiCl_3$ натрием или магнием происходит только в тетрагидрофуране, а восстановление литием, калием или $LiAlH_4$ может осуществляться также в диглиме и диэтиловом эфире. Многочисленные исследования пока-

зали, что лучшим растворителем является тетрагидрофуран.

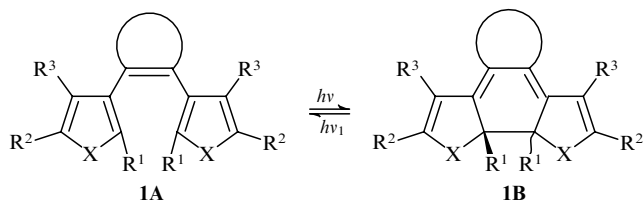
Впоследствии этот метод был модифицирован в более удобный,⁵ в котором восстановление хлорида титана до низковалентного титана осуществляли мягким восстановителем (цинком или магнием) в присутствии кетонов. Хорошо известно, что активность низковалентного титана существенно зависит от способа его приготовления. Было установлено, что металлический цинк в растворе способен восстановить Ti(III,IV) только до Ti(II), однако присутствующее в растворе дикарбонильное соединение образует с Ti(II) комплекс, который восстанавливается цинком до металлического титана, инициирующего реакцию МакМурри. В результате образование активного «низковалентного» титана происходит непосредственно около реакционного центра, что уменьшает время реакции и значительно увеличивает ее выход.⁶

Реакция МакМурри широко применяется в органическом синтезе; ей посвящено несколько обзоров.^{7–11}

Низковалентный титан является уникальным реагентом для проведения этой реакции. Ни с одним другим переходным металлом не удалось добиться таких высоких выходов алкенов — продуктов сочетания карбонильных соединений. Более того, в реакцию МакМурри можно вводить карбонильные соединения, содержащие такие функциональные группы, как Hal, OH, SiR₃, NH₂, OR, SR и CH=CHR, которые не восстанавливаются Ti(0,I). В ряде случаев в эту реакцию удалось ввести субстраты, содержащие амидные, нитрильные, сложноэфирные и менее активные карбонильные группы, которые также сохранялись в условиях реакции МакМурри.⁸ В реакцию нельзя ввести карбонильные соединения, содержащие нитрогруппы, гидроксильные, гидроксibenзильные, 1,2-диольные, эпоксидные и галогенгидриновые фрагменты, сопряженные кетоны или хиноны, α-галогенкетон, оксими и сульфоксиды.⁸

В обзорах^{8,9} представлены примеры использования реакции МакМурри в синтезе разнообразных природных и синтетических продуктов, включая стерически напряженные олефины, различные карбо- и гетероциклические соединения, макроциклы, а также мономеры и полимеры. Позже реакция МакМурри была распространена на сочетание иминов¹² и ацилсиланов;¹³ а также на внутримолекулярную кетон-сложноэфирную конденсацию.¹⁴

В настоящее время реакцию МакМурри стали широко использовать в синтезе фотохромных 1,2-дигетарилэтиленов **1**. В зависимости от характера облучения 1,2-дигетарилэтилены могут находиться либо в открытой форме **A**, либо в закрытой форме **B**.



К фотоциклизации такого типа способны лишь 1,2-дигетарилэтилены *цис*-конфигурации, которая достигается включением этенового мостика в циклический фрагмент.

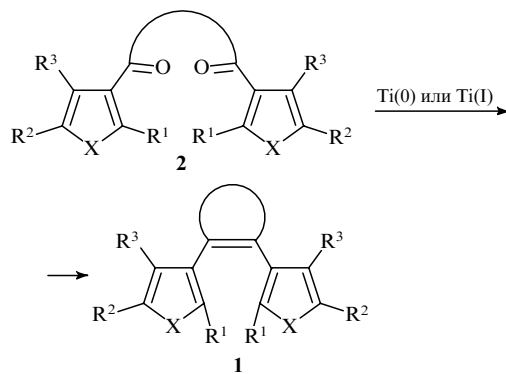
Фотохромные материалы находят весьма широкое применение. В качестве хрестоматийного примера можно при-

вести использование фотохромных материалов при производстве солнцезащитных очков. Фотохромы применяются в актинометрах, дозиметрах,^{15,16} а также в различных оптоэлектронных устройствах.¹⁷ В последнее время ведется интенсивный поиск фотохромов, которые могли бы использоваться для хранения, записи и обработки информации.^{18–21} Естественно, свойства таких фотохромов должны удовлетворять множеству самых разнообразных требований, среди которых — термическая необратимость (отсутствие взаимных переходов форм **A** и **B** при отсутствии облучения), высокая цикличность (способность к многократным переключениям без потери эксплуатационных свойств), высокая скорость реагирования на действие излучения, «разнесенность» полос поглощения открытой (**A**) и закрытой (**B**) форм, растворимость в органических растворителях (при изготовлении пленок), способность к фотохромному превращению не только в растворе, но и в твердом состоянии и т.п.^{18,22,23} Синтезу и применению таких фотохромных материалов посвящены обзоры^{24–28} и монографии^{29–31}.

Следует отметить, что многие дигетарилэтилены, полученные по реакции МакМурри, удовлетворяют этим требованиям, что в значительной мере предопределяет интерес к этой реакции.

II. Синтез фотохромных дигетарилэтиленов по реакции МакМурри

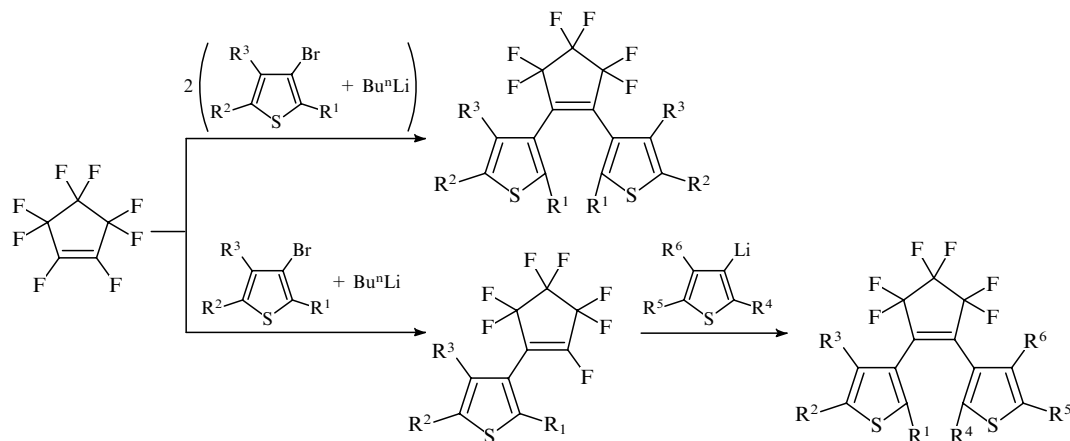
Обычно фотохромные дигетарилэтилены **1** получают либо последовательным присоединением гетарильных заместителей к циклоалкену или гетероциклическому соединению со связью C=C, либо сборкой циклического мостикового фрагмента на последних стадиях общего синтеза фотохрома. Использование реакции МакМурри позволяет получать такие дигетарилэтилены в одну стадию, исходя из соответствующих дикетонов **2**.



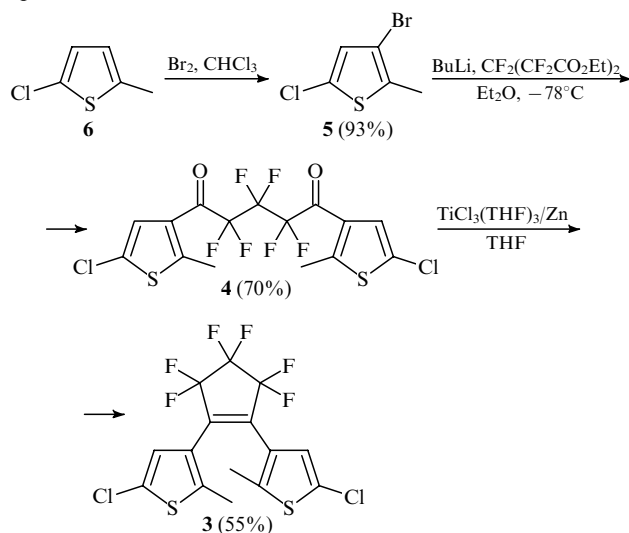
На сегодняшний день из всех известных фотохромных 1,2-дигетарилэтиленов наибольшее распространение получили дитиенилэтилены с перфторциклопентеновым мостиком, что объясняется их высокой цикличностью и термической необратимостью.^{32,33} Фотохромы этого класса (как симметричные, так и несимметричные) обычно получают последовательным замещением тиенил-анионами атомов фтора при C=C-связи в перфторциклопентене (схема 2).³⁴

В качестве удобного альтернативного метода синтеза симметричных 1,2-дитиенилперфторциклопентенов можно

Схема 2



использовать циклизацию 1,5-дитиенилперфторпентан-1,5-дионов на низковалентном титане — внутримолекулярный вариант реакции МакМурри. В частности, таким путем с хорошим общим выходом был синтезирован фотохром **3**.^{35,36}



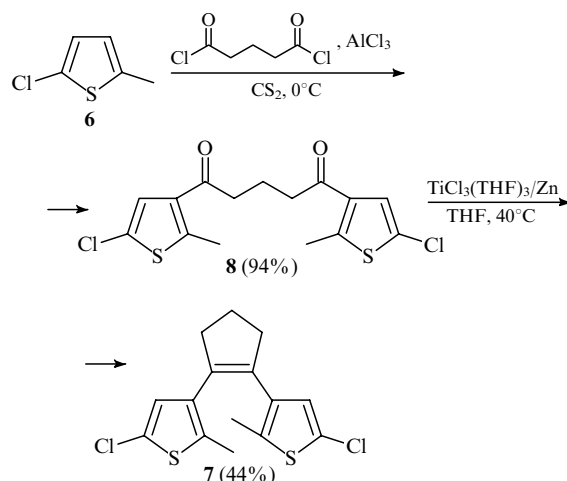
Частицы титана(0,I) получали восстановлением TiCl_3 цинком. В процессе приготовления частиц $\text{Ti}(0,\text{I})$ молекулы растворителя стабилизируют образующиеся частицы. Кроме того, восстановление протекает быстрее, если молекулы растворителя образуют с соединениями титана устойчивые координационные соединения. В описываемом примере в качестве растворителя использовали тетрагидрофуран, который образует с TiCl_3 комплекс $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$.

Исходный гексафтордикетон **4** получали из бромида **5** обработкой последнего сначала бутиллитием, а затем этиловым эфиром гексафторглутаровой кислоты, так как прямое ацилирование хлорида **6** гексафторглутарилхлоридом провести не удается.³⁶

В последнее время активно ведутся работы по синтезу дигтарилэтинов с мостиковым циклопентеновым фрагментом, которые представляют хорошую альтернативу ди-

тиенилперфторциклопентенам.[†] На сегодняшний день наиболее эффективным и действенным методом синтеза соединений этого класса является реакция МакМурри. В большинстве случаев исходный дикетон получают прямым ацилированием производных тиофена хлорангидридом глутаровой кислоты в присутствии кислоты Льюиса.

Удобный путь синтеза дитиенилэтинов **7** с циклопентеновым мостиком был разработан исследовательской группой под руководством Феринги в 1998 г.³⁹



Исходный дикетон **8** получали прямым ацилированием по Фриделю–Крафтсу тиофена **6** глутарилхлоридом.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что молекула соединения **7**, представляющая собой систему из трех связанных между собой колец, неплоская; тиофеновые кольца в молекуле располагаются параллельно друг другу, что обуславливает отсутствие фотохромных свойств у этого соединения в кристаллическом состоянии.⁴⁰

На основе дихлорида **7** были синтезированы многочисленные фотохромные 5,5'-дизамещенные дитиенилпергидроциклопентены **9–19**, представляющие практический интерес.

[†] Сравнительные характеристики спектральных и фотохромных свойств дитиенилпергидро- и дитиенилперфторциклопентенов можно найти в работах^{37,38}.

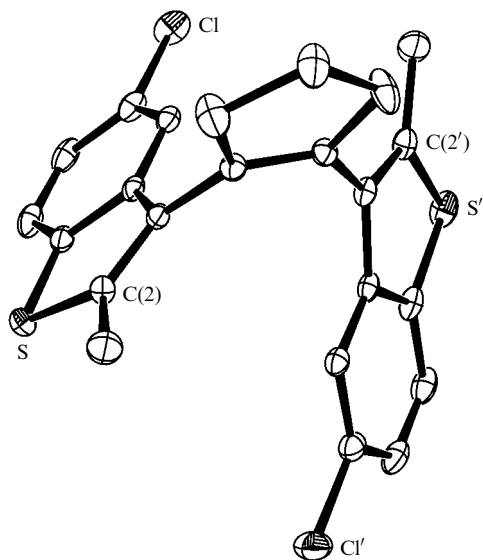
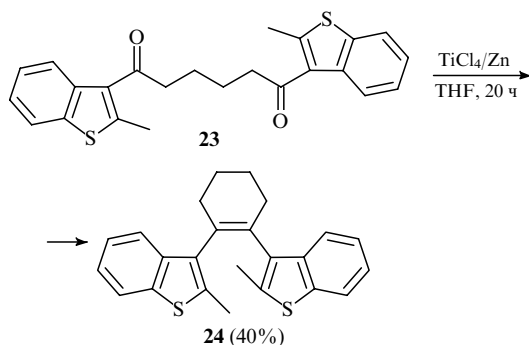


Рис. 1. Молекулярная структура 1,2-бис(2-метил-5-хлорбензо[*b*]-тиофен-3-ил)циклопентена (**22**).

других фотохромов с цикlopентеновым фрагментом (см., например, работы^{37,38}). Несмотря на то что в кристалле бензотиофеновые кольца в молекуле **22** имеют *анти*-параллельную конформацию (рис. 1), необходимую для фотохромного перехода от открытой формы к закрытой, фотохромизм у кристаллического 1,2-бис(2-метил-5-хлорбензо[*b*]-тиофен-3-ил)циклопентена отсутствует, что связано со слишком большим расстоянием между атомами C(2)···C(2'), равным 5.358 Å. (Согласно расчету Ирие,⁵⁴ для перехода открытой формы в закрытую необходимо, чтобы это расстояние не превышало ~4.2 Å.)

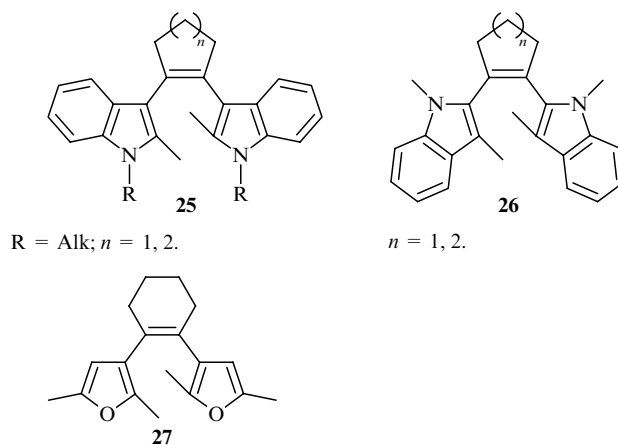
Аналогичная картина наблюдается и для некоторых фотохромов с перфторциклопентеновым мостиком.⁵⁵

При использовании для ацилирования 2-метилбензо[*b*]-тиофена вместо хлорангидрида глутаровой кислоты хлорангидрида адипиновой кислоты образуется 1,6-дикетон **23**, который также может служить исходным соединением в реакции МакМурри. Однако продукт циклизации дикетона **23** — 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]-тиофен-3-ил)циклогексен (**24**) — образуется с меньшим выходом (40%).⁵²

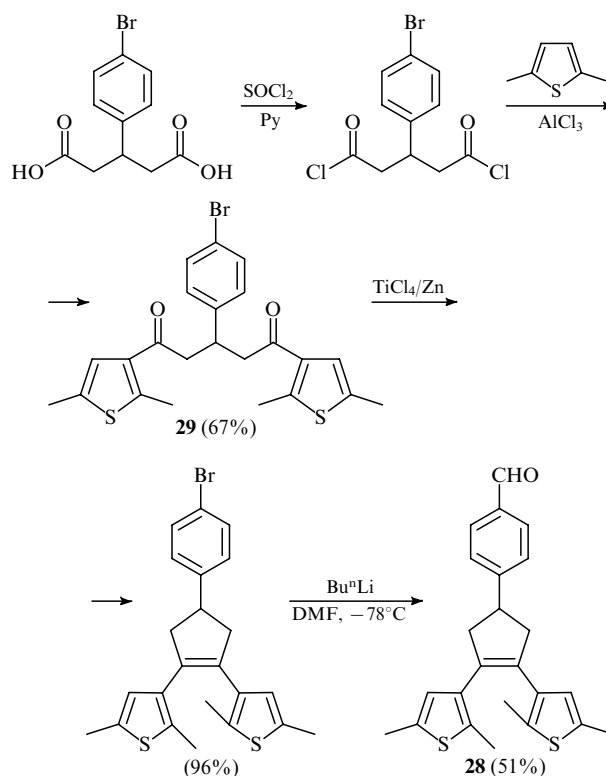


Применение реакции МакМурри в синтезе фотохромов не ограничивается получением соединений с тиенилсодержащими фрагментами. С использованием этой реакции были

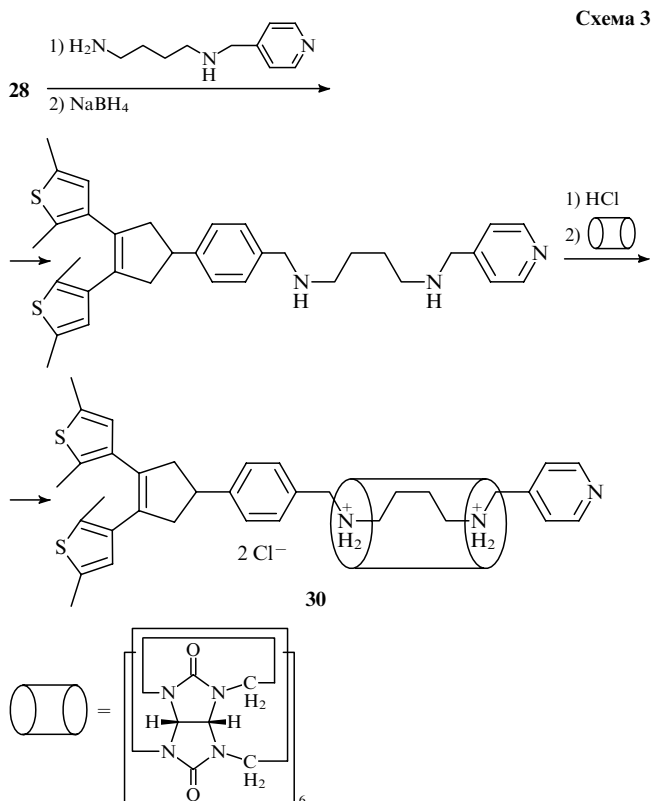
синтезированы также разнообразные 1,2-бис(индолил)-циклоалкены, например фотохромы **25** и **26**,^{52,56,57} а также 1,2-бис(2,5-диметилфуран-3-ил)циклогексен (**27**).⁵²



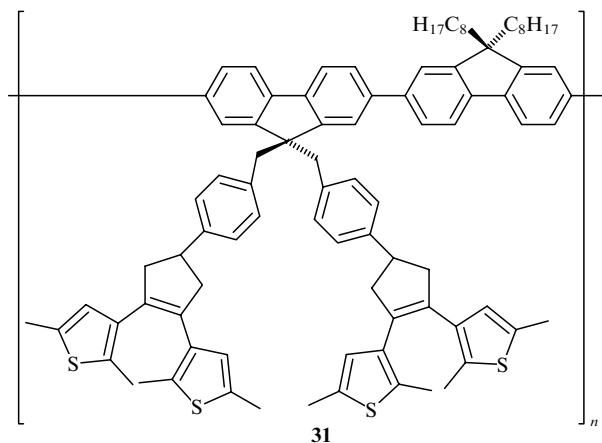
В 1,2-бис(гетарил)циклоалкенах модификации могут быть подвергнуты не только гетарильные заместители, но и цикlopентеновый фрагмент, в частности, путем введения в него заместителей или заменой CH₂-группы на гетероатом. Так, фотохром **28** был получен из 1,5-дикетона **29**, который в свою очередь синтезирован из 3-(4-бромфенил)глутаровой кислоты.⁵⁸



На основе альдегида **28**, *N*-замещенного диаминобутана и кукурбит[6]урилы были синтезированы псевдоротаханы **30** (схема 3). Такие соединения могут использоваться при конструировании прототипов молекулярных машин.⁵⁹

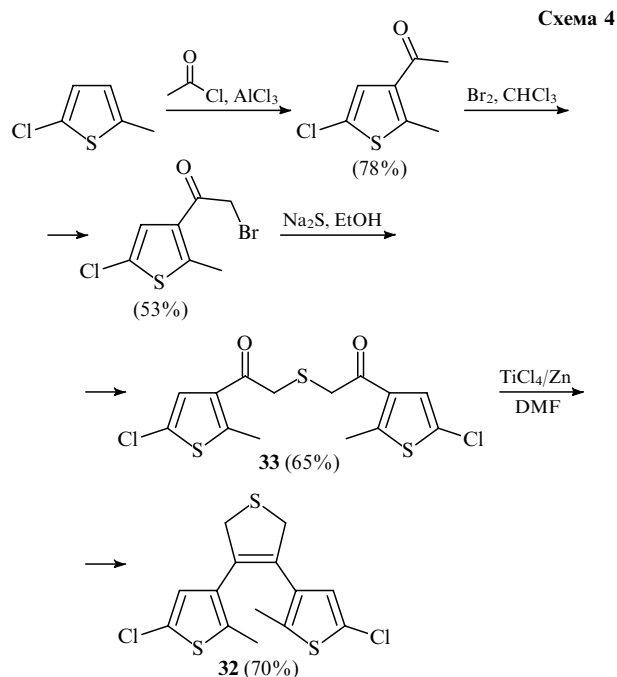


Из фотохрома **28** был получен также фотохромный сополимер **31**, содержащий два дитиенилэтиновых заместителя у одного флуоренового фрагмента. Полимер **31** проявлял фотохромные свойства как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.⁵⁸ Такие полимеры могут найти применение в оптоэлектронных технологиях.

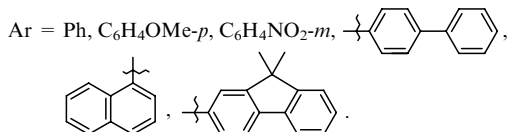
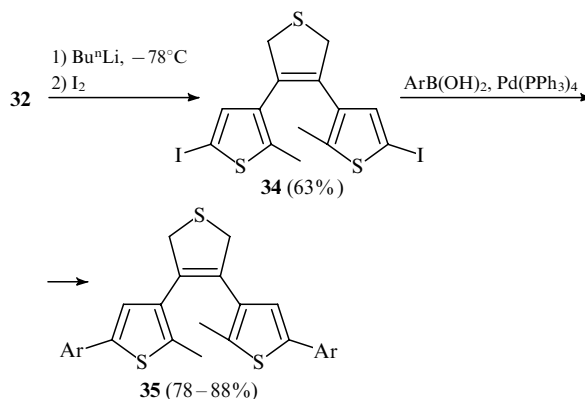


В работе⁶⁰ описан синтез 1,2-дитиенилэтена **32**, содержащего вместо цикlopентенового мостика 2,5-дигидротиофеновый. Фотохром **32** получали по внутримолекулярной реакции МакМурри с использованием в качестве исходного соединения 3-тиа-1,5-дикетона **33**. Последний синтезировали в соответствии со схемой 4.

Атомы хлора в молекуле фотохрома **32** могут быть замещены на другие группы. Например, диодид **34**, полу-



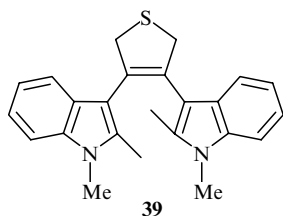
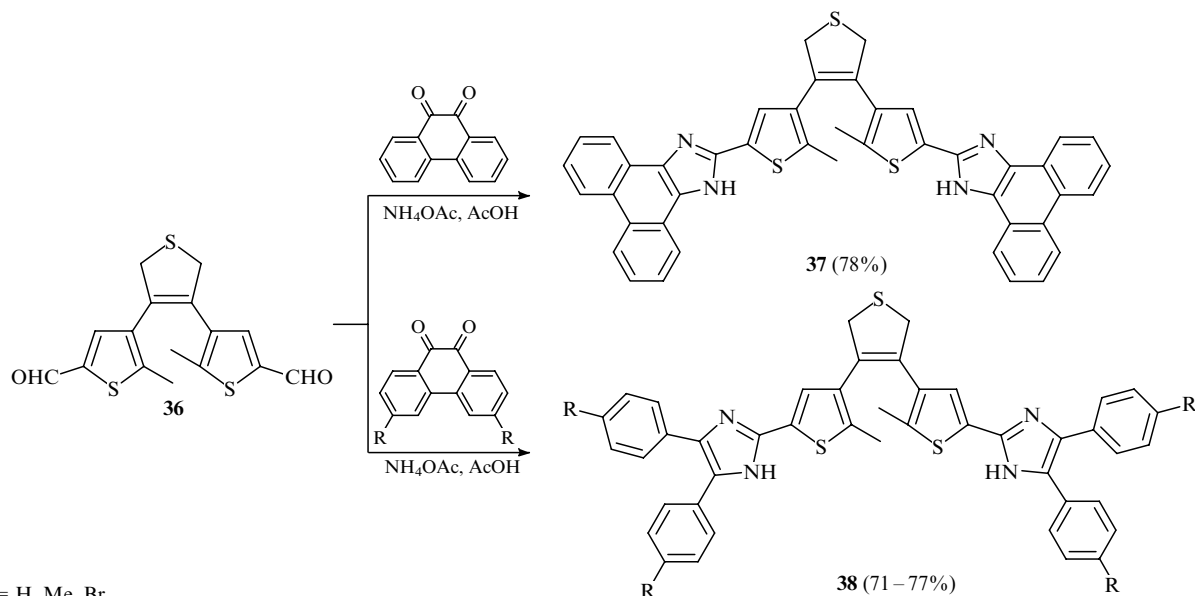
ченный заменой атомов Cl на I, вступает в реакцию Сузуки с различными ароматическими производными бороновых кислот с образованием с высокими выходами 5,5'-диарильных производных (78–88%).⁶¹



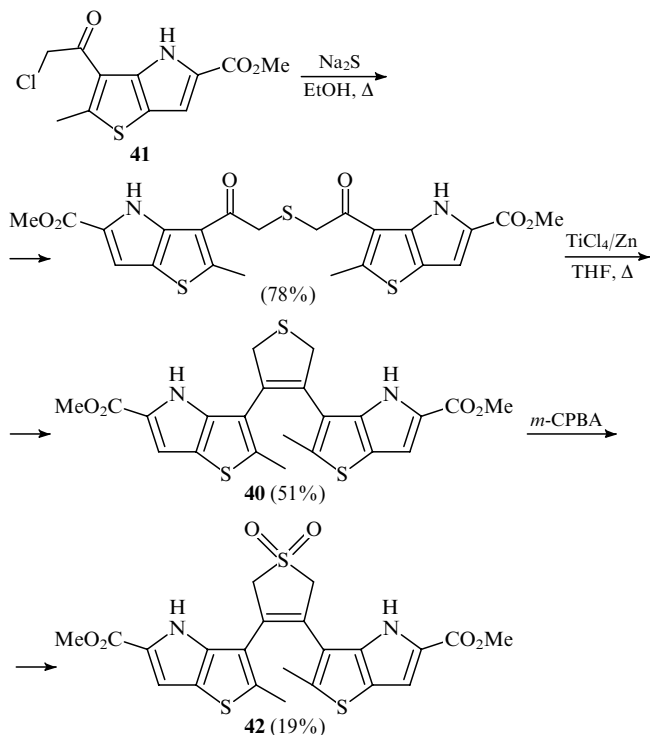
Взаимодействием 5,5'-диформильного производного **36** с фенантренином или 1,2-диарилэтандионом в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония получены флуоресцентные дитиенилэтены **37** и **38** (схема 5).⁶²

Помимо описанных выше дитиенилэтинов с 2,5-дигидротиофеновым мостиком по реакции МакМурри были получены 3,4-бис(индол-3-ил)-2,5-дигидротиофен (**39**),⁶³ а также фотохром **40**.⁶⁴ Однако в этих случаях выходы продуктов были ниже.

Схема 5



При синтезе фотохрома **40** в качестве исходного соединения был взят тиено[3,2-*b*]пиррол **41**. При окислении фотохрома **40** 3-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) с выходом 19% получен фотохромный сульфон **42**.⁶⁴



Реакцию МакМурри можно использовать и в синтезе дигетарилэненов с дигидропиррольным мостиком. В этом случае в качестве исходных соединений применяют соответствующие 3-аза-1,5-дикетоны. Так, на основе дикетона **43**, полученного из 4-аминофенола и 3-бромацетил-2,5-диметилтиофена, был синтезирован хромофор **44**, обработка которого бензоилхлоридом привела к хромофору **45**, а обработка хлорангидридом тримезиновой кислоты — к симметричному хромофору **46** (схема 6).⁶⁵

Аналогичным образом из *n*-анизида и соответствующих бромацетилгетаренов с хорошими выходами (60–80%) были получены другие симметричные и несимметричные фотохромные 3,4-дигетарил-2,5-дигидропирролы **47–50**, содержащие фурановые, тиюфеновые, оксазольные и индольные циклы.⁶⁶

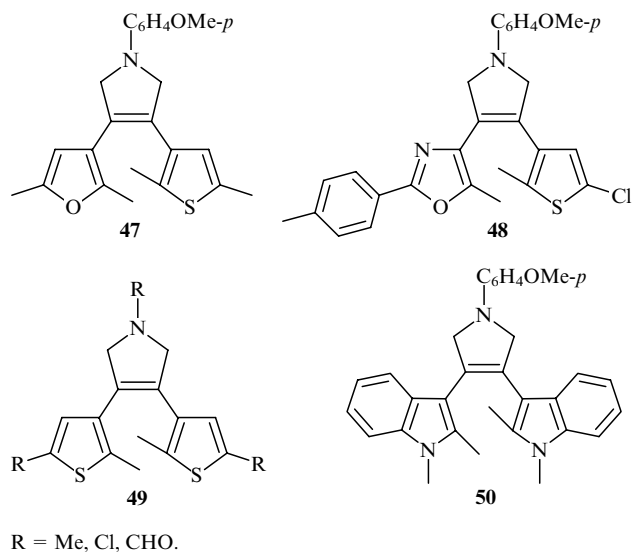
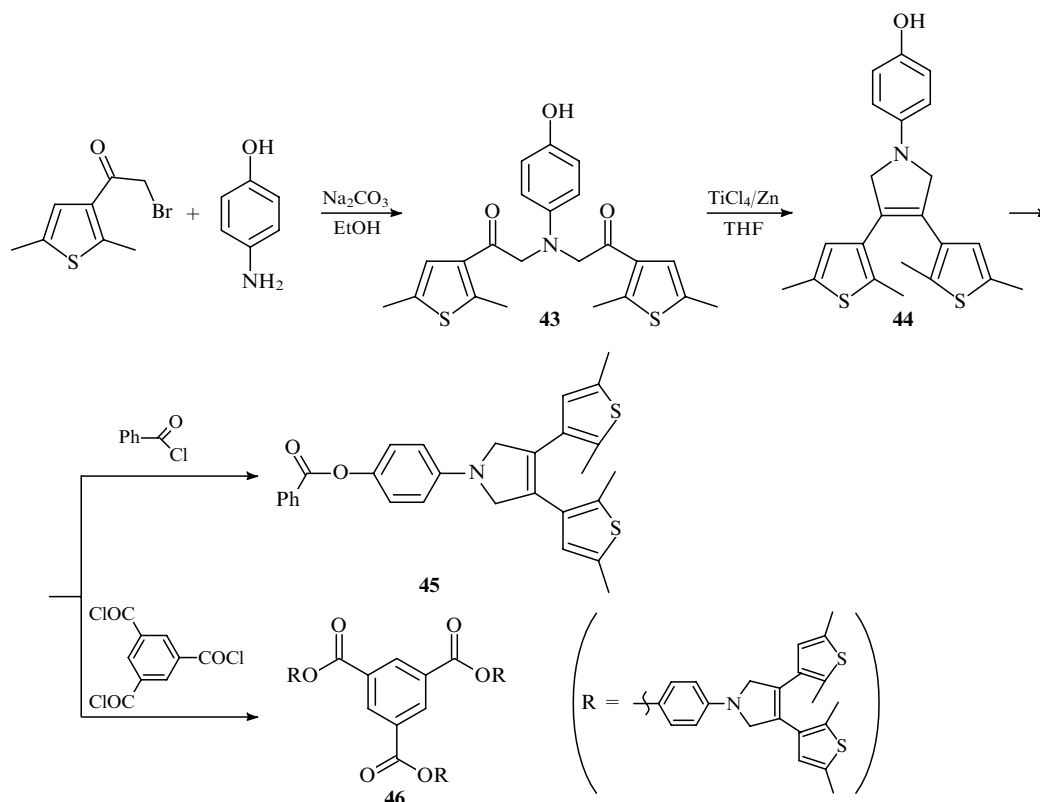


Схема 6



III. Заключение

Приведенные примеры показывают эффективность реакции МакМурри в синтезе разнообразных фотохромных дигетарилэненов. Вместе с тем следует признать, что этот процесс довольно капризен и выходы продуктов колеблются в широком диапазоне, что диктует целесообразность дальнейшего поиска эффективных катализаторов, растворителей и условий реакции.

Подавляющее большинство известных к настоящему времени продуктов получено из симметричных diketонов, что предопределяет, соответственно, их симметричное строение. Совершенно очевидно, что дальнейшее развитие химии термически необратимых фотохромных дигетарилэненов потребует совершенствования (и расширения границ применимости) реакции МакМурри с целью синтеза на ее основе как симметричных, так и несимметричных фотохромов. Параллельно с этим необходима также разработка простых и надежных методов синтеза соответствующих исходных несимметричных дионов.

Литература

1. S.Tyrlík, I.Wolochowicz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2147 (1973)
2. T.Mukaiyama, T.Sato, J.Hanna. *Chem. Lett.*, **2**, 1041 (1973)
3. J.E.McMurry, M.P.Fleming. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4708 (1974)
4. R.Dams, M.Malinowski, I.Westdorp, H.Y.Geise. *J. Org. Chem.*, **47**, 248 (1982)
5. A.Fuerstner, A.Hupperts, A.Ptock, E.Janssen. *J. Org. Chem.*, **59**, 5215 (1994)
6. B.Bogdanovic, A.Bolte. *J. Organomet. Chem.*, **502**, 109 (1995)
7. T.Takeda. *Modern Carbonyl Olefination*. Ch. 6. Wiley-VCH, Verlag, GmbH, Weinheim, 2004. P. 223

8. J.E.McMurry. *Chem. Rev.*, **89**, 1513 (1989)
9. A.Fürstner, B.Bogdanovic. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2442 (1996)
10. D.Lenoir. *Synthesis*, 883 (1989)
11. M.Ephritikhine. *Chem. Commun.*, 2549 (1998)
12. P.Mangeny, T.Tejero, A.Alexakis, F.Grosjean, J.Normant. *Synthesis*, 255 (1988)
13. A.Fürstner, G.Seidel, B.Gabor, C.Kopiske, C.Krüger, R.Mynott. *Tetrahedron*, **51**, 8875 (1995)
14. J.E.McMurry, D.D.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1660 (1983)
15. S.Irie, M.Irie. *Chem. Lett.*, **35**, 1434 (2006)
16. S.Irie, M.-S.Kim, T.Kawai, M.Irie. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1037 (2004)
17. M.Irie. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1.* (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Plenum Press, New York, 1998. P. 207
18. M.Irie. *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
19. V.A.Barachevsky, Yu.P.Strokach, Yu.A.Puankov, M.M.Krayushkin. *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 1007 (2007)
20. T.Tsujioka, N.Iefuji, A.Jiapaer, M.Irie, S.Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 222102 (2006)
21. S.Pu, F.Zhang, J.Xu, L.Shen, Q.Xiao, B.Chen. *Mater. Lett.*, **60**, 485 (2006)
22. M.Morimoto, S.Kobatake, M.Irie. *Chem. Rec.*, **4**, 23 (2004)
23. S.Kobatake, M.Irie. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 195 (2004)
24. K.Matsuda, M.Irie. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **5**, 169 (2004)
25. T.J.Wigglesworth, A.J.Myles, N.R.Branda. *Eur. J. Org. Chem.*, 1233 (2005)
26. B.Z.Chen. *Curr. Org. Chem.*, **11**, 1259 (2007)
27. S.Nakamura, S.Yokojima, K.Uchida, T.Tsujioka, A.Goldberg, A.Murakami, K.Shinoda, M.Mikami, T.Kobayashi, S.Kobatake, K.Matsuda, M.Irie. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **200**, 10 (2008)
28. W.R.Browne. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2470 (2008)

29. B.L.Feringa. *Molecular Switches*. Wiley-VCH, Verlag, GmbH, 2001
30. H.Durr, H.Bouas-Laurent. *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier, Amsterdam, 2003
31. P.Bamfield. *Chromic Phenomena: Technological Application of Colour Chemistry*. RSC, Cambridge, 2001
32. H.Tian, S.Yang. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 85 (2004)
33. H.Tian, S.Wang. *Chem. Commun.*, 781 (2007)
34. M.Irie, K.Uchida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 985 (1998)
35. L.N.Lucas, J.van Esch, R.M.Kellogg, B.L.Feringa. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1775 (1999)
36. L.N.Lucas, J.J.D.de Jong, J.H.van Esch, R.M.Kellogg, B.L.Feringa. *Eur. J. Org. Chem.*, 155 (2003)
37. J.J.D.de Jong, L.N.Lucas, R.Hania, A.Pugzlys, R.M.Kellogg, B.L.Feringa, K.Duppen, J.H.van Esch. *Eur. J. Org. Chem.*, 1887 (2003)
38. P.R.Hania, A.Pugzlys, L.N.Lucas, J.J.D.de Jong, B.L.Feringa, J.H.van Esch, H.T.Jonkman, K.Duppen. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9437 (2005)
39. L.N.Lucas, J.van Esch, R.M.Kellogg, B.L.Feringa. *Chem. Commun.*, 2313 (1998)
40. J.-T.Guan, J.Yin, G.-A.Yu, S.-H.Liu. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, o951 (2005)
41. R.Baron, A.Onopriyenko, E.Katz, O.Lioubashevski, I.Willner, S.Wang, H.Tian. *Chem. Commun.*, 2147 (2006)
42. H.Tian, B.Qin, R.Yao, X.Zhao, S.Yang. *Adv. Mater.*, **15**, 2104 (2003)
43. G.Jiang, S.Wang, W.Yuan, L.Jiang, Y.Song, H.Tian, D.Zhu. *Chem. Mater.*, **18**, 235 (2006)
44. H.Hu, M.Zhu, X.Meng, Z.Zhang, K.Wei, Q.Guo. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **189**, 307 (2007)
45. J.H.Hurenkamp, J.J.D.de Jong, W.R.Browne, J.H.van Esch, B.L.Feringa. *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 1268 (2008)
46. S.Wang, W.Shen, Y.Feng, H.Tian. *Chem. Commun.*, 1497 (2006)
47. J.J.D.de Jong, T.D.Tiemersma-Wegman, J.H.van Esch, B.L.Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13804 (2005)
48. M.Akazawa, K.Uchida, J.J.D.de Jong, J.Areephong, M.Stuart, G.Caroli, W.R.Browne, B.L.Feringa. *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 1544 (2008)
49. T.Kudernac, S.J.van der Molen, B.J.van Wees, B.L.Feringa. *Chem. Commun.*, 3597 (2006)
50. S.J.van der Molen, H.van der Vegte, T.Kudernac, I.Amin, B.L.Feringa, B.J.van Wees. *Nanotechnology*, **17**, 310 (2006)
51. J.Areephong, W.R.Browne, B.L.Feringa. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1170 (2007)
52. Z.-N.Huang, B.-A.Xu, S.Jin, M.-G.Fan. *Synthesis*, 1092 (1998)
53. M.M.Krayushkin, V.A.Migulin, V.N.Yarovenko, V.A.Barachevskii, L.G.Vorontsova, Z.A.Starikova, I.V.Zavarzin, V.N.Bulgakova. *Mendeleev Commun.*, **17**, 125 (2007)
54. S.Kobatake, K.Uchida, E.Tsuchida, M.Irie. *Chem. Commun.*, 2804 (2002)
55. S.Kobatake, M.Yamada, T.Yamada, M.Irie. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8450 (1999)
56. Z.-N.Huang, S.Jin, Y.Ming, M.Fan. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **297**, 99 (1997)
57. G.Pan, P.Fan, Y.Ming, M.Fan. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 27 (2000)
58. X.C.Li, H.Tian. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1769 (2005)
59. J.Liu, Y.Xu, X.Li, H.Tian. *Dyes Pigm.*, **76**, 294 (2008)
60. Y.Chen, D.X.Zeng, M.G.Fan. *Org. Lett.*, **5**, 1435 (2003)
61. N.Xie, D.X.Zeng, Y.Chen. *Synlett*, 737 (2006)
62. N.Xie, Y.Chen. *J. Mater. Chem.*, **17**, 861 (2007)
63. В.П.Рыбалкин, Е.Н.Шепеленко, Л.Л.Попова, А.Д.Дубоносов, А.В.Метелица, Н.И.Макарова, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **42**, 636 (2006)
64. М.М.Краюшкин, В.Н.Яровенко, С.Л.Семенов, И.В.Заварзин, А.Ю.Мартынкин, Б.М.Ужинов. *Журн. орг. химии*, **39**, 1725 (2003)
65. D.-X.Zeng, Y.Chen. *Chin. J. Chem.*, **24**, 264 (2006)
66. Y.Chen, D.X.Zeng, N.Xie, Y.Z.Dang. *J. Org. Chem.*, **70**, 5001 (2005)

MCMURRY REACTION IN SYNTHESIS OF PHOTOCHROMIC DIHETARYLETHENES

M.M.Krayushkin, M.A.Kalik, V.A.Migulin

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5328

Application of the McMurry reaction in the synthesis of thermally stable photochromic dihetarylethenes is described. Hetaryl rings in the target molecules are connected to the double bond of the cycloalkenes or heterocycles formed by McMurry cyclization.

Bibliography — 66 references.

Received 19th December 2008