

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф.), И. Г. Аюбов (к.х.н., доц.),
С. В. Исмаилова (н.с.), Г. Э. Гаджиева (с.н.с.)

ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИЕНОФИЛОВ АЛЛЕНОВОГО РЯДА

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: nkpi@nkpi.az

E. H. Mammadbayli, I. H. Ayyubov, S. V. Ismayilova, G. E. Hajiyeve

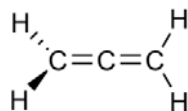
DIENE CONDENSATION BASED ON DIENOPHILES OF ALLENIC SERIES

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: nkpi@nkpi.az

Представлен анализ результатов научных исследований в области диеновой конденсации с участием диенофилов алленового ряда (аллен и его функциональнозамещенные производные). Показаны основные закономерности протекания этих реакций, а также основные области применения полученных аддуктов. Изучены механизмы протекания реакций (4+2)-циклоприсоединения с участием алленовых диенофилов. Рассмотрены основные переходные состояния и промежуточные соединения, образующиеся в ходе этих реакций. Приведены схемы некоторых основных реакций (4+2)-циклоприсоединения алленов.

Ключевые слова: аддукты; аллен; алленовые диенофилы; конфигурационные методы моделирования; переходные состояния; реакция Дильса-Альдера; реакция (4+2)-циклоприсоединения; хиральные алленовые производные; *эндо*- и *экзо*-селективность.

Аллены представляют собой углеводороды и их замещенные производные с двумя двойными связями у одного атома углерода.



Особенностью алленов, определяющей их химические свойства, является наличие двух кумулированных двойных связей, где центральный атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации, а крайние — в состоянии sp^2 . Следствием такой гибридизации является линейность системы кумулированных связей и

An analysis of the results of scientific research in the field of diene condensation with the participation of dienophiles of the allene series (allene and its functionally substituted derivatives) is presented. The main regularities of the course of these reactions are shown, as well as the main fields of application of the obtained adducts. The mechanisms of (4+2)-cycloaddition reactions with the participation of allene dienophiles have been studied. The main transition states and intermediate compounds formed in the course of these reactions are considered. Schemes of some of the main reactions of (4+2)-cycloaddition of alleles are given.

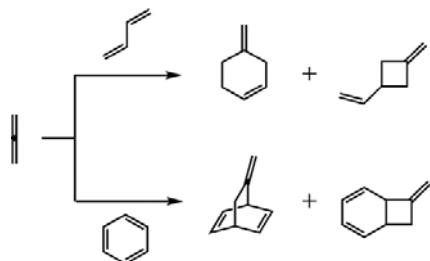
Key words: adducts; allen; allene dienophiles; configurational modeling methods; ; (4+2)-cycloaddition reaction.. Diels-Alder reaction. reactionchiral allene derivatives; transition states; *endo*- and *exo*-selectivity.

взаимная перпендикулярность π -связей и концевых заместителей. В результате этого в молекулах алленов возникает аксиальная хиральность асимметрично замещенных алленов, образующих энантиомеры. В связи с этим, аллены обладают рядом специфических химических свойств, среди которых особо следует отметить их участие в качестве диенофилов в реакциях диенового синтеза. В этой работе представлен обзор результатов научных исследований в области реакции (4+2)-циклоприсоединения с участием алленовых диенофилов.

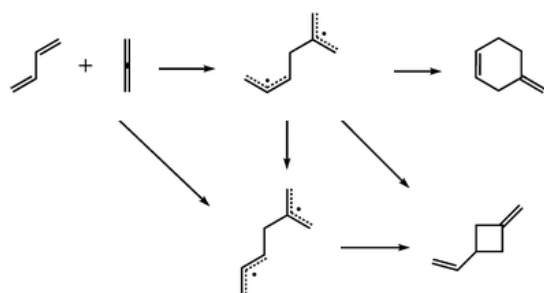
Так, методы многоконfigurационного полного активного пространства (CASSCF и CASPT2) были использованы для исследова-

Дата поступления 22.08.21

ния (4+2)-циклоприсоединений аллена к бутадиену и бензолу. Как согласованные, так и ступенчатые радикальные пути были исследованы для определения механизма реакций Дильса-Альдера (Д-А) с аллендиенофилом ¹.



Авторы отмечают, что реакция с бутадиеном происходит через одно амбимодальное переходное состояние, которое может приводить к согласованным или ступенчатым траекториям вдоль поверхности потенциальной энергии, в то время, как реакция с бензолом включает два отдельных переходных состояния и способствует согласованному механизму по сравнению со ступенчатым механизмом через бирадикальный промежуточный продукт. Схемы механизма реакции Д-А аллена с бутадиеном и бензолом показаны ниже:



В работе ² полуэмпирическими методами МО исследованы переходные структуры и энергетика реакций Д-А аллена с цикlopentadiеном и гексахлорциклопентадиеном и фтораллена с цикlopentadiеном и фураном на уровнях AM1 и PM3. Аллен и фтораллены реагируют через асинхронную переходную структуру, в которой концевой атом углерода, участвующий в реакции, пирамидализируется, а центральный атом углерода триангулирует, и эта деформация составляет почти половину реакционного барьера. Было обнаружено, что аллен является менее реакционноспособным диенофилом по сравнению с этиленом, вопреки ожиданиям, и его реакционная способность увеличивается при замещении фтором до 1,1-дифтораллена и снижается при дальнейшем замещении фтора. Обнаружено, что тетрахлоаллен менее реактивен, чем сам аллен. Установлено, что реакционная способность фурана в таких реакциях кумулена почти такая же,

как у цикlopentadiена. Хотя прогнозы PM3 в некоторых случаях не являются надежными, барьеры для реакции AM1 разумно объясняют реакционную способность и стереохимические предпочтения вышеуказанных реакций.

Сообщается, что такие напряженные аллены, как 1,2-циклогексадиен, легко подвергаются реакциям Д-А с диенами. Замещенные циклогекса-1,2-диены присоединяются к фурану посредством реакции Д-А, образуя только два из четырех возможных регио- и стереоизомеров. Алкилциклогекса-1,2-диенкарбоксилаты дают в качестве основного продукта несопряженный *эндо*-аддукт. Однако хиральные циклогекса-1,2-диенкарбоксилаты, такие как 1-ментил- и 1-борнилциклогекса-1,2-диенкарбоксилат, не проявляют диастереоселективности в [4+2]-циклоприсоединениях. Для объяснения этих результатов были выполнены расчеты DFT (B3LYP/6-31G) ³. Сравнение с рассчитанными переходными структурами и интермедиатами B3LYP/6-31G вдоль путей реакции 1,2-циклогексадиена с 1,3-бутадиеном и фураном (а также пропadiен с бутадиеном) показывают, что бирадикальные ступенчатые пути предпочтительнее согласованных путей. В то же время, согласованные переходные структуры крайне асинхронны. Исследование QM/MM указывает на минимальное влияние хирального вспомогательного вещества даже в согласованном сценарии.

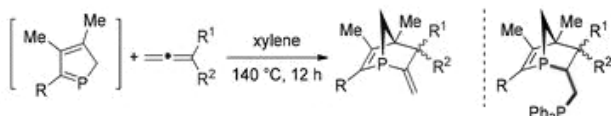
В работе ⁴ изучены внутримолекулярные Д-А реакции с участием оптически активных алленовых кетонов с фуранами. Авторы отмечают трансфер хиральности в процессе получения замещенных окса-мостиковых окталонов.

Более века структура и реакционная способность напряженных органических соединений привлекают химическое сообщество. В то время, как напряженные промежуточные соединения, содержащие тройные связи, хорошо изучены, циклическим алленам уделяется гораздо меньше внимания. Кроме того, исследование циклических алленов, содержащих гетероатомы в кольце, немногочисленны. Авторы работы ⁵ сообщают об экспериментальном и компьютерном исследовании азацyclic алленов, которое включает синтез стабильных предшественников алленов, мягкую генерацию и захват желаемых циклических алленов по Д-А, а также объяснения наблюдаемых регио- и диастереоселективностей. Кроме того, авторы показывают, что стереохимическая информация может быть передана от энантиобогащенного исходного материала силилтрифлата к

циклоаддукту Д-А посредством стереохимически определенного промежуточного азацyclicкого аллена.

Получены оптически активные аллен-1,3-дикарбоксилаты, которые содержат аксиальную асимметрию алленового фрагмента⁶. Реакция Д-А этих алленов с циклопентадиеном в отношении 1:1 дает *эндо*-аддукты посредством комбинации стерически благоприятного подхода диена и диенофила из-за аксиальной асимметрии алленового фрагмента и эффективного вторичного орбитального взаимодействия. Абсолютные конфигурации аддуктов были определены методами химического превращения и рентгеноструктурного анализа. Абсолютная конфигурация осевой асимметрии аддуктов также была определена как R с помощью рентгеноструктурного анализа.

В работе⁷ гетеро-реакция Д-А между 2Н-фосфолами и арилалленами дает 6-метил-1-фосфанорборнены и реакция протекает по внутренней двойной связи С=С алленов избирательно. Расчеты возможных переходных состояний методом DFT хорошо демонстрируют региоселективность реакции. Нуклеофильное присоединение Ph_2PH к сульфидам 6-метил-1-фосфанорборнена и последующая десульфуризация дают бидентатные фосфиновые лиганды, которые имеют каркасный скелет $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{P}$, модифицированный 1-фосфанорборненом. Возможности применения аддукта в качестве лигандов были продемонстрированы путем координации с переходными металлами.

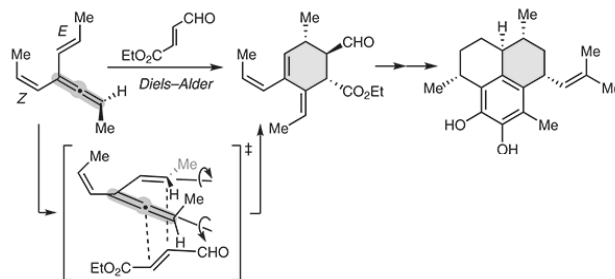


Напряженные циклические аллены, впервые обнаруженные в 1966 г. Виттигом и его сотрудниками, с недавних пор стали ценными синтетическими строительными блоками. Предыдущие экспериментальные исследования и расчеты, демонстрируют, что реакции Д-А фуранов и пирролов с 1,2-циклогексадиеном и окса- и азгетероциклическими аналогами протекают с *эндо*-селективностью. Эта *эндо*-селективность в реакции присоединения циклического *эндо*-аллена — к диеновым углеродам приводит к аддукту с аллильным насыщенным углеродом. Селективность является очень общей и полезной в синтетических приложениях. Компьютерное исследование авторов работы⁸ устанавливает происхождение этой *эндо*-селективности. Авторы анализируют спиральные граничные молекулярные орбитали на-

пряженных циклических алленов и показывают, как вторичные орбитальные и электростатические эффекты влияют на стереоселективность. НСМО углерода-3 аллена (С-3 не участвует в первичных орбитальных взаимодействиях) стабилизирующим образом взаимодействует с ВЗМО диена таким образом, что углерод циклического аллена, присоединенного к С-1, способствует положению *эндо* в переходном состоянии. Взаимодействие фурана LUMO и аллена НОМО усиливает это предпочтение. Ожидается, что эти механистические исследования подтолкнут к дальнейшему использованию деформированных циклических алленов в химическом синтезе.

Показано, что реакция Д-А 1- и 3-винилаллилсульфоксидов и сульфонов с диметил-бут-2-ендиоатом протекает с tandemной циклизацией, перегруппировкой и ароматизацией, приводящей к образованию 4-сульфинил (сульфонил) или 3-сульфинила (сульфонила). метилзамещенные фталаты с хорошими выходами⁹.

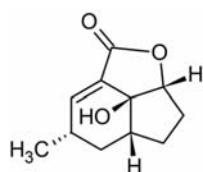
Отмечается, что долгое время аллены и кумуленовые системы в целом, играли относительно незначительную роль в Д-А циклоприсоединениях. Эта ситуация изменилась, поскольку аллены более доступны и их уникальные стереохимические особенности в [4+2]-циклоприсоединениях получили более широкое признание. В работе¹⁰ представлен исчерпывающий обзор алленов в процессах Д-А с использованием избранных примеров. Охватываются аллены в диенах, диенофилах и циклоаддуктах, обсуждаются меж- и внутримолекулярные циклоприсоединения Д-А, описываются стереохимические особенности процесса присоединения. Также отмечены новые важные области, включая алленовые компоненты в процессах дегидро-Д-А и дендраленовые аллены в реакциях Д-А для быстрого создания релевантной мишени молекулярной сложности.



Эндо/экзо-селективность реакций Д-А N-защищенных пирролов с аллен-1,3-дикарбоксилатами изучали в условиях термической ре-

акции в присутствии кислоты Льюиса ¹¹. Новый привлекательный эффект взаимодействия между N-защитной карбонильной группой пиррола и сложноэфирной группой аллен-1,3-дикарбоксилатов влияет на регулирование селективности в указанной выше реакции Д-А. Этот новый привлекательный эффект экзо-аддукта более эффективен, чем орбитальный эффект Ольхи.

Представлен новый путь к новым аналогам галиеллалактона через tandemное катализируемое палладием карбонилирование и внутримолекулярную реакцию Д-А диенинкарбоната ¹².



галиеллалактон.

В последние годы было показано, что аллены способны осуществлять несколько способов циклоприсоединения в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, которые иначе недостижимы для этилена и ацетилена. Авторы работы ¹³ отмечают, что путь [1+2]-циклоприсоединения доступен в катализируемой Au (I) реакции аллена с *цис*-1,3-бутадиеном. Электрофильность центрального углерода аллена может быть использована с использованием Au (I)-катализатора и стереоэлектроники, опосредованной — COOMe. Подход с модификацией потенциальной энергии применяется для стабилизации промежуточных бирадикалоидов. Моделирование авторов установило, что селективность продукта [4+2]- и [2+2]-присоединения регулируется динамическими эффектами. Кроме того, показано, что биоинспирированная версия этой реакции предоставляет альтернативный путь синтеза аналогов пролина и азепина, что указывает на широкие перспективы термических реакций аллен-бутадиен при разработке новых лекарств.

В работе ¹⁴ сообщается, что при (4+2)-циклоприсоединении алкилзамещенных алленов с 1,3-диенами могут образоваться два изомерных аддукта.

Эффективные методы синтеза конденсированных ароматических колец — важнейшее направление в создании новых фармацевтических препаратов и материалов. Прямой метод приготовления этих систем — тетрагидро-Дильс-Альдера, однако эта реакция ограничена необходимостью жестких условий реак-

ции. Недостаточно изученный путь к этим системам лежит через катализируемую переходными металлами циклоароматизацию ендинов. При этом было показано, что связанные неконъюгированные ендины легко подвергаются воздействию Rh (I) при комнатной температуре. В работе ¹⁵ изучена катализируемая внутримолекулярная тетрагидро-реакция Д-А с получением замещенных изобензофуранов, изоиндолинов и инданов. Кроме того, экспериментальные и расчетные исследования предлагают новый механизм, включающий беспрецедентный и сложный Rh (I)/Rh (III) редокс-цикл, включающий образование необычного напряженного 7-членного интермедиата рода циклического аллена и 6-членный кольцевой алленовый комплекс, стабилизированный Rh (III).

В работе ¹⁶ 2-(бромотил)акрилоилбромид был использован в качестве синтетического эквивалента аллена, как диенофила в реакциях Д-А с 9,10-диметилантраценом, *транс*, *транс*-1,4-дифенилбутадиеном и цикlopentadiеном. Эти первичные β -бромоацилбромиды эффективно восстанавливались с помощью никелевого (O) реагента, образуя желаемые экзо-циклические двойные связи. В рамках этого аспекта исследования были получены три углеводородных продукта с выходами от 52 до 88 %. Механизм восстановительной фрагментации, вероятно, включает ацилирование координационно-ненасыщенных частиц никеля (O) с последующей перегруппировкой в промежуточный алкилникель. Затем никель-органическое промежуточное соединение может фрагментироваться с образованием двойной связи различными путями. Одной из возможностей могла бы быть гетеролитическая фрагментация интермедиата β -галогеналкилникеля. С другой стороны, промежуточные соединения *транс*- β -галогеналкилникеля могут подвергаться *цис*-элиминированию комплекса гидрида никеля, который затем может восстанавливать образующийся винилгалогенид в последующих реакциях. В случае промежуточных продуктов *цис*- β -галогеналкилникеля, *цис*-элиминирование соединений галогенида никеля может непосредственно образовывать двойную связь.

Концептуальная теория функционала плотности была применена для изучения внутримолекулярной арен/аллен реакции Д-А ¹⁷. Проанализировано влияние заместителей в различных положениях на кинетику этих реакций. Следовательно, из расчета энергий активации более чем 27 реакций с участием со-

гласованных механизмов, селективность этих реакций может быть предсказана и рационализована с помощью концептуальных дескрипторов DFT. Применение двух концепций, анализа естественной популяции (NBO) и двойного дескриптора состояния (SSDD) для оценки эффектов заместителей, позволяет исследовать различные взаимодействия, которые способствуют одной реакции по сравнению с другой. SSDD, вычисленные для структур переходного состояния, предоставляют важную информацию о взаимодействиях с переносом заряда во время химической реакции. В нашем случае результаты SSDD показывают, что заместители, способствующие реакции Д-А, имеют самые низкие энергии возбуждения, что способствует взаимодействию аллен/арен.

В работе ¹⁸ показано, что термическая реакция Д-А с участием аллена и изопрена приводит к образованию двух структурных изомеров — 1-метил-4-метилен-1-циклогексена и метил-5-метилен-1-циклогексена. Авторы изучили влияние температуры и времени на выход и соотношение образующихся аддуктов (табл. 1).

Таблица 1
Влияние параметров реакции
на выход аддуктов в реакции Д-А
с участием аллена и изопрена

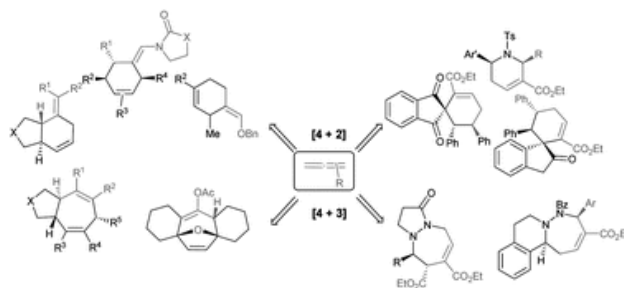
Соотношение аллен:изопрен	Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Соотношение изомеров
1:2	175-185	4,5	18	1/2
1:2	215-225	2	36	1/2
1:2	215-225	3	31	1/2

Внутримолекулярная реакция Д-А аллена с аминифуранами и аминооксазолами подробно исследованы в работе ¹⁹.

В обзорной работе ²⁰ описывается разработка каталитических [4+2]- и [4+3]-циклоприсоединений алленов как эффективных и практичных методологий для сборки шести- и семичленных циклических систем. Различные методологии были классифицированы в зависимости от типа ключевого реактивного промежуточного продукта, который был предложен в каталитическом цикле.

Литература

1. Hung V.R., Houk K.N. Diels-Alder Reactions of Allene with Benzene and Butadiene: Concerted, Stepwise, and Ambimodal Transition States // *J. Org. Chem.*— 2014.— V.79, №19.— Pp.8968-8976.
2. Manoharan M., Venuvanalingam P. Allene and fluoroallenes as dienophiles in Diels-Alder reactions: an AM1 and PM3 study // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*— 1996.— №7.— Pp.1423-1427.
3. Nendel M., Tolbert L., Herring E., Houk K. Strained Allenes as Dienophiles in the Diels-



Внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение между аренами и алленами, о котором впервые сообщил Химберт, дает быстрый доступ к жестким полициклическим каркасам. В работе ²¹ авторы сообщают об однореакторной реакции оксиалкинилирования/циклоприсоединения, протекающей в мягких условиях (23–90 °С) и обеспечивающей сложные полициклические архитектуры с высокой эффективностью и атомной и ступенчатой экономией. Были получены бицикло[2.2.2]-октадиеновые продукты с широким спектром полезных функциональных групп и успешно применены в качестве хиральных лигандов для металлокомплексного катализа. Вычислительные исследования дали первое объяснение низкой энергии активации циклоприсоединения, основанное на противоречивых интуитивных благоприятных дисперсионных взаимодействиях в переходном состоянии.

Разработано катализируемое фосфином высокоэнантиоселективное [4+2]-аннулирование между *орто*-хинонметидами и алленкетонами. Описанный метод приводит к образованию производных хромана с высокими выходами и превосходной энантиоселективностью. Это первый пример использования метидных производных *орто*-хинона в реакциях циклизации, опосредованных фосфином ²².

Таким образом, исследования в области реакции диенового синтеза с участием алленовых диенофилов продолжают интенсивно развиваться, и количество работ в этой области непрерывно растет.

References

1. Hung V.R., Houk K.N. [Diels-Alder Reactions of Allene with Benzene and Butadiene: Concerted, Stepwise, and Ambimodal Transition States]. *J. Org. Chem.*, 2014, vol.79, no.19, pp.8968-8976.
2. Manoharan M., Venuvanalingam P. [Allene and fluoroallenes as dienophiles in Diels-Alder reactions: an AM1 and PM3 study]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1996, no.7, pp.1423-1427.
3. Nendel M., Tolbert L., Herring E., Houk K. [Strained Allenes as Dienophiles in the Diels-

Alder Reaction: An Experimental and Computational Study // *J. Org. Chem.*— 1999.— V.64, №3.— Pp.976-983.

4. Jung M., Min S.-J. Intramolecular Diels-Alder Reactions of Optically Active Allenic Ketones: Chirality Transfer in the Preparation of Substituted Oxa-Bridged Octalones // *J. Amer. Chem. Soc.*— 2005.— V.127.— Pp.10834-10835.
5. Barber J., Yamano M., Ramirez M., Darzi E. Diels-Alder cycloadditions of strained azacyclic allenes // *Nature Chemistry*.— 2018.— V.10.— Pp.953-960.
6. Ikeda I., Honda K., Osawa E., Shiro M. Structure and asymmetric Diels-Alder reactions of optically active allene-1,3-dicarboxylates // *J. Org. Chem.*— 1996.— V.61, №6.— Pp.2031-2037.
7. Zhang K., Qiaoyu Z., Wei D., Ronggiang T. Hetero-Diels-Alder reactions of 2H-phospholes with allenes: synthesis and functionalization of 6-methylene-1-phosphanorbornenes // *Organic Chemistry Frontiers*.— 2021.— №8.— Pp.123-132.
8. Ramirez M., Svatoněk D., Liu P., Gard N. Origins of Endo Selectivity in Diels-Alder Reactions of Cyclic Allene Dienophiles // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2021.— V.60, №27.— Pp.14989-14997.
9. Christov V., Ivanov I. Alkatrienyl Sulfoxides and Sulfones. V. Tandem Cyclization, Rearrangement, and Aromatization of 1- and 3-Vinylallenyl Sulfoxides and Sulfones in Diels-Alder Reaction // *Synthetic Communications*.— 2004.— V.34, №21.— Pp.3963-3973.
10. Hopf H., Sherburn M. Allenes in Diels-Alder Cycloadditions // *Synthesis*.— 2021.— №2.— Pp.321-336.
11. Nishide K., Ichihashi S., Kimura H., Katoh T. A novel attractive interaction in the Diels-Alder reaction of N-protected pyrroles with allene-1,3-dicarboxylates // *Tetrahedron Letters*.— 2001.— V.42, №52.— Pp.9237-9240.
12. Gidof R., Johansson M., Sterner O. Tandem Pd-Catalyzed Carbonylation and Intramolecular Vinyl Allene Diels-Alder Reaction toward Galiellalactone Analogues // *Org. Letters*.— 2010.— V.12.— Pp.5100-5103.
13. Manqal N., Datta A. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Diels-Alder Reaction: Evolution of Trappable Intermediates via Asynchronous Transition States // *J. Org. Chem.*— 2019.— №3.— Pp.435-438.
14. Boniouklian R., Ruden R. Versatile allene and carbon dioxide equivalents for the Diels-Alder reaction // *J. Org. Chem.*— 1977.— V.42, №25.— Pp.4095-4103.
15. Thadkapally S., Farshadfar K., Drew M., Richardson C. Rhodium-catalysed tetrahydro-Diels-Alder reactions of enediynes via a rhodium-stabilized cyclic allene // *Chem. Sci.*— 2020.— V.11.— Pp.10945-10950.
16. Stack D.P. Synthetic Equivalents to Acetylene and Allene in the Diels-Alder Reaction: PhD diss.— Illinois (USA), 1981.— 169 p.
17. Merzoud L., Saat A., Morell C., Chermette H. Substituent Effect on the Himer Intramolecular Arene/Allene Diels-Alder Reaction: NBO

Alder Reaction: An Experimental and Computational Study]. *J. Org. Chem.*, 1999, vol.64, no.3, pp.976-983.

4. Jung M., Min S.-J. [Intramolecular Diels-Alder Reactions of Optically Active Allenic Ketones: Chirality Transfer in the Preparation of Substituted Oxa-Bridged Octalones]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol.127, pp.10834-10835.
5. Barber J., Yamano M., Ramirez M., Darzi E. [Diels-Alder cycloadditions of strained azacyclic allenes]. *Nature Chemistry*, 2018, vol.10, pp.953-960.
6. Ikeda I., Honda K., Osawa E., Shiro M. [Structure and asymmetric diels-alder reactions of optically active allene-1,3-dicarboxylates]. *J. Org. Chem.*, 1996, vol.61, no.6, pp.2031-2037.
7. Zhang K., Qiaoyu Z., Wei D., Ronggiang T. [Hetero-Diels-Alder reactions of 2H-phospholes with allenes: synthesis and functionalization of 6-methylene-1-phosphanorbornenes]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, no.8, pp.123-132.
8. Ramirez M., Svatoněk D., Liu P., Gard N. [Origins of Endo Selectivity in Diels-Alder Reactions of Cyclic Allene Dienophiles]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, vol.60, no.27, pp.14989-14997.
9. Christov V., Ivanov I. Alkatrienyl Sulfoxides and Sulfones. V. [Tandem Cyclization, Rearrangement, and Aromatization of 1- and 3-Vinylallenyl Sulfoxides and Sulfones in Diels-Alder Reaction]. *Synthetic Communications*, 2004, vol.34, no.21, pp.3963-3973.
10. Hopf H., Sherburn M. [Allenes in Diels-Alder Cycloadditions]. *Synthesis*, 2021, no.2, pp.321-336.
11. Nishide K., Ichihashi S., Kimura H., Katoh T. [A novel attractive interaction in the Diels-Alder reaction of N-protected pyrroles with allene-1,3-dicarboxylates]. *Tetrahedron Letters*, 2001, vol.42, no.52, pp.9237-9240.
12. Gidof R., Johansson M., Sterner O. [Tandem Pd-Catalyzed Carbonylation and Intramolecular Vinyl Allene Diels-Alder Reaction toward Galiellalactone Analogues]. *Org. Letters*, 2010, vol.12, pp.5100-5103.
13. Manqal N., Datta A. [Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Diels-Alder Reaction: Evolution of Trappable Intermediates via Asynchronous Transition States]. *J. Org. Chem.*, 2019, no.3, pp.435-438.
14. Boniouklian R., Ruden R. [Versatile allene and carbon dioxide equivalents for the Diels-Alder reaction]. *J. Org. Chem.*, 1977, vol.42, no.25, pp.4095-4103.
15. Thadkapally S., Farshadfar K., Drew M., Richardson C. [Rhodium-catalysed tetrahydro-Diels-Alder reactions of enediynes via a rhodium-stabilized cyclic allene]. *Chem. Sci.*, 2020, vol.11, pp.10945-10950.
16. Stack D.P. [Synthetic Equivalents to Acetylene and Allene in the Diels-Alder Reaction. PhD diss.], Illinois, USA, 1981, 169 p.
17. Merzoud L., Saat A., Morell C., Chermette H. [Substituent Effect on the Himer Intramolecular Arene/Allene Diels-Alder Reaction: NBO Analysis and State Specific Dual

- Analysis and State Specific Dual Descriptors // *J. Amer. Chem. Soc.*— 2019.— V.123, №50.— Pp.10730-10738.
18. Kunichika S., Okamoto T., Yoshi K. Diels-Alder Reaction of Allene and Isoprene // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univer.*— 1971.— V.49, №3.— Pp.171-178.
 19. Jhaveri P. Intramolecular Cycloadditions of Allenes with Aminofurans and Aminooxazoles: PhD diss.— Pittsburgh (USA), 2018.— 108 p.
 20. Lopez F., Mascarenas J. [4+2] and [4+3] catalytic cycloadditions of allenes // *Chem. Soc. Rev.*— 2014.— №43.— Pp.2904-2915.
 21. Prasad D., Pisella H., Wodrich M., Tsymbal A. Low-Temperature Intramolecular [4+2] Cycloaddition of Allenes with Arenes for the Synthesis of Diene Ligands // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2021.— V.60, №10.— Pp.5475-5481.
 22. Wang Z., Tianli W., Weijun Y., Yixin L. Phosphine-Catalyzed Enantioselective [4 +2] Annulation of o-Quinone Methides with Allene Ketones // *Org. Letters*.— 2017.— V.19, №15.— Pp.4126-4129.
 - Descriptors]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, vol.123, no.50, pp.10730-10738.
 18. Kunichika S., Okamoto T., Yoshi K. [Diels-Alder Reaction of Allene and Isoprene]. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univer.*, 1971, vol.49, no.3, pp.171-178.
 19. Jhaveri P. [Intramolecular Cycloadditions of Allenes with Aminofurans and Aminooxazoles. PhD diss.], 2018, Pittsburgh, USA, 108 p.
 20. Lopez F., Mascarenas J. [[4+2] and [4+3] catalytic cycloadditions of allenes]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, no.43, pp.2904-2915.
 21. Prasad D., Pisella H., Wodrich M., Tsymbal A. [Low-Temperature Intramolecular [4+2] Cycloaddition of Allenes with Arenes for the Synthesis of Diene Ligands]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, vol.60, no.10, pp.5475-5481.
 22. Wang Z., Tianli W., Weijun Y., Yixin L. [Phosphine-Catalyzed Enantioselective [4 +2] Annulation of o-Quinone Methides with Allene Ketones]. *Org. Letters*, 2017, vol.19, no.15, pp.4126-4129.