

Взаимодействие 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-она с индолами

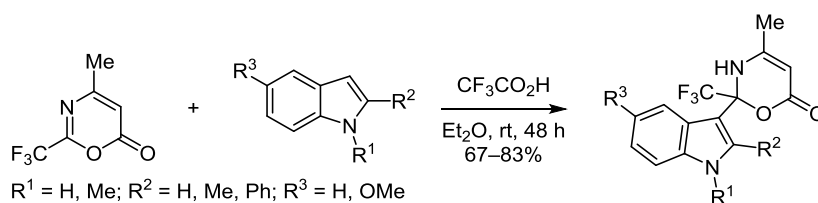
Сергей А. Усачев^{1*}, Кристина М. Табатчикова¹,
Дмитрий В. Севенард², Вячеслав Я. Сосновских¹

¹ Институт естественных наук и математики

Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия; e-mail: s.a.usachev@urfu.ru

² Ганза Файн Хемикалз ГмбХ, Бременский инновационно-технологический центр,
ул. Фаренгейта, 1, Бремен 28359, Германия; e-mail: sevenard@hfc-chemicals.com

Поступило 7.08.2018
Принято 27.09.2018



Присоединение индолов к 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-ону в кислой среде идет по атому С-2 и приводит к 2-(индол-3-ил)-4-метил-2-трифторметил-2,3-дигидро-1,3-оксазин-6-онам с выходами 67–83%. Пирролы и *N,N*-диметиланилин либо не вступают в аналогичную реакцию, либо образуют продукты присоединения с очень низкими выходами (6–12%).

Ключевые слова: 2-(индол-3-ил)-4-метил-2-трифторметил-2,3-дигидро-1,3-оксазин-6-оны, индолы, 1,3-оксазин-6-он, пирролы, нуклеофильное присоединение.

В последние годы производным 2-пирона уделяется большое внимание,¹ что связано с их природным происхождением, разнообразной биологической активностью и богатством химических свойств, зависящих от положения и влияния заместителей. Введение в положение С-6 этого гетероцикла электроакцепторной трифторметильной группы (CF₃-пироны **1**, рис. 1) существенно повышает его реакционную способность и делает эту систему важным трифторметильным строительным блоком для получения различных трифторметилированных гетероциклических соединений.² 1,3-Оксазин-6-оны являются по существу 5-аза-2-пиронами и проявляют схожие свойства. Они могут рассматриваться в качестве циклических азидазенов, легко вступающих в гетеро-реакцию Дильса–Альдера с последующей экструзией углекислого газа и образованием пиридинов,³ а также циклических имидатов, которые при обработке аминами образуют пиримидиноны,⁴ а с енолятами цинка или лития – 4-пиридинолы.⁵ Очевидно, что 2-трифторметил-1,3-оксазин-6-оны **2** должны обладать гораздо большей активностью, по сравнению с их нефторированными

аналогами, и представлять больший интерес в качестве перспективных трифторметильных синтонов (рис. 1).

Недавно нами был описан препаративный метод синтеза труднодоступного ранее 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-она (**3**) и обнаружена его чрезвычайно высокая реакционная способность по отношению к таким О-нуклефилам, как вода и метанол, которые он присоединяет по атому С-2 уже при комнатной температуре.⁶ Данный факт делает CF₃-оксазинон **3** весьма привлекательным для построения на его основе более сложных молекул, содержащих в своем составе наряду с трифторметильной группой другие фармакофорные фрагменты, например индольный цикл, входящий в состав многих лекарственных препаратов и алкалоидов.



Рисунок 1. 6-Трифторметил-2-пироны **1** и 2-трифторметил-1,3-оксазин-6-оны **2**.

В 1986 г. был опубликован обзор,⁷ в котором сообщалось о взаимодействии оксазинона **3** с индолами и пирролами со ссылкой на недоступную диссертацию. Поскольку экспериментальной статьи, содержащей данные об условиях этой реакции и выходах продуктов, нам найти не удалось, настоящая работа посвящена ее детальному изучению.

При первой же попытке осуществить взаимодействие 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-она (**3**) с незамещенным индолом (**4a**) в сыром Et₂O в течение 1 сут был получен аддукт **5a**, который выпадал из реакционной смеси в виде аналитически чистого осадка, но с низким выходом (схема 1, табл. 1, опыт 1). Анализ фильтрата показал, что в нем присутствует 3-(трифторацетиламино)кислота – продукт гидролиза исходного оксазинона **3**. По всей видимости, реакция с остаточной водой в растворителе протекала быстрее, чем с индолом. Удивительно, но при проведении реакции в абсолютном Et₂O в инертной атмосфере ожидаемый продукт не удалось получить даже в течение нескольких дней (опыт 2). Предположив, что образующаяся при гидролизе кислота выполняет каталитическую роль, мы провели реакцию с добавлением капли CF₃CO₂H, что позволило поднять выход продукта **5a** до 53% (опыт 3).

С целью повышения выходов аддуктов **5** и поиска общей методики, пригодной и для наименее реакционноспособного 1-метилиндола (**4b**), потребовалась дальнейшая оптимизация условий проведения реакции. По табл. 2 видно, что увеличение количества CF₃CO₂H вплоть до 5 экв. (опыты 1–6, 8) и времени реакции до 2 сут (опыты 6, 7) ведет к увеличению выхода соединения **5b**. Большое количество катализатора снижало выход либо за счет остаточного содержания воды, либо за счет взаимодействия с индолом⁸ (опыт 9). По совокупности всех изученных факторов для дальней-

Таблица 1. Выходы аддукта **5a** в зависимости от условий проведения реакции

Опыт	Условия	Выход, %
1	Et ₂ O	28
2	Абсолютный Et ₂ O, инертная атмосфера	следы
3	Абсолютный Et ₂ O + капля CF ₃ CO ₂ H	53

Таблица 2. Выходы аддукта **5b** в зависимости от количества CF₃CO₂H*

Опыт	Количество CF ₃ CO ₂ H, экв.	Выход, %	Опыт	Количество CF ₃ CO ₂ H, экв.	Выход, %
1**	0.05	7	6	3	60
2**	0.2	20	7**	3	77
3	0.5	27	8	5	80
4	1	45	9	10	67
5	2	52			

* Условия реакции: оксазиносин **3** (150 мг, 0.84 ммоль), индол **4** (0.92 ммоль, 1.1 экв.), Et₂O, 25 °C, 24 ч.

** Время реакции 48 ч.

Схема 1

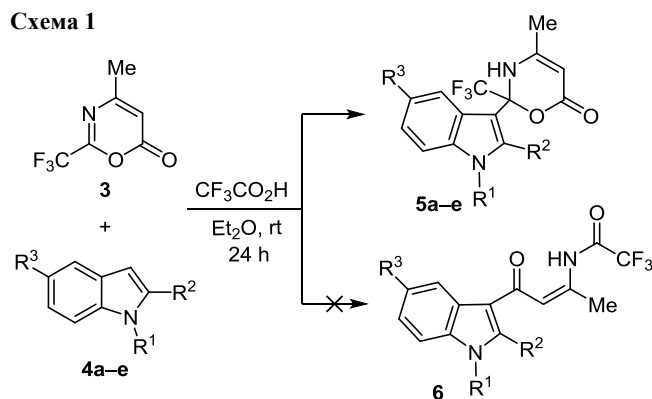


Таблица 3. Выходы соединений **5a-e**

Соединение	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
5a	H	H	H	67
5b	Me	H	H	77
5c	H	Me	H	74
5d	H	Me	MeO	83
5e	H	Ph	H	78*

* Реакцию проводили в ТГФ.

шего применения было выбрано использование 3 экв. CF₃CO₂H при времени реакции 48 ч.

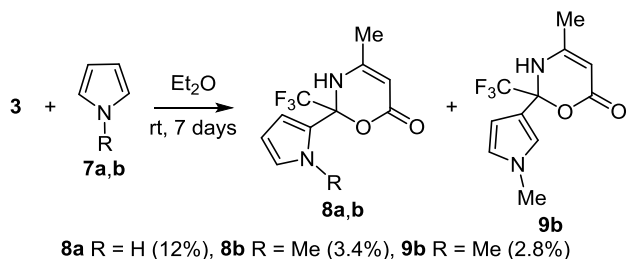
Индол, 2-метил- и 2-метил-5-метоксииндолы **4a,c,d** в найденных условиях показали схожую реакционную способность, образуя продукты **5a,c,d** с хорошими выходами (схема 1, табл. 3). В случае 2-фенилindoла (**4e**) в качестве растворителя использовали ТГФ, так как низкая растворимость исходного соединения в Et₂O приводила к резкому снижению скорости реакции. Следует отметить, что аддукт **5e** удалось получить и в толуоле, однако выход при этом оказался немного ниже (69%). Таким образом, реакция позволяет достаточно свободно выбирать ненуклеофильный растворитель в зависимости от конкретного случая. Несмотря на то, что в структуре оксазинона **3** два электрофильных центра (атомы С-2 и С-6), присоединение индолов проходило только по атому С-6, а образование аминоенонов **6** не наблюдалось (схема 1).

Строение продуктов **5a-e** доказано на основании данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Так, в спектрах ЯМР ¹H соединений **5a-d**, записанных в ДМСО-*d*₆, наблюдаются характерные для дигидрооксазиноновой системы синглеты метильной группы при 2.00–2.02 м. д., метиновой группы при 4.51–4.60 м. д. и протона группы NH при 8.83–9.41 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C фиксируются кватер четвертичного атома С-2 при 87.6–87.8 м. д. с ²J_{CF} = 33.2 Гц и синглет атома С-5 с химическим сдвигом 85.6–86.7 м. д., обусловленным сильным донорным эффектом сопряженного атома азота. Эти значения хорошо согласуются с соответствующими сигналами ранее описанного 4-метил-2-метокси-2-трифторметил-2H-1,3-оксазин-6(3H)-она.⁶ В спектрах ЯМР ¹H и ¹⁹F соединения **5e** сигнал группы CH₃ смещен в сильное поле (1.19 м. д.), а группы CF₃ – в слабое поле (83.6 м. д. против 81.9 м. д. для других производных), что можно объяснить анизотропным влиянием фенильного заместителя.

тителя. Построение 3D модели этой молекулы показало достаточную устойчивость конформации, в которой метильная группа располагается над центром бензольного цикла, а трифторметильная – на его периферии.

Попытка осуществить взаимодействие оксазиона **3** с пирролом (**7a**) в условиях, которые были оптимальными для индолов, не увенчалась успехом, что, скорее всего, связано с ацидофобностью пиррольного цикла. В том случае, когда реакцию проводили без кислоты, продукт присоединения образовывался, но с очень низкой скоростью. Так, более активный пиррол (**7a**) за 7 сут превращался в дигидрооксазинон **8a** с выходом 12%, а менее активный 1-метилпиррол (**7b**) – в смесь аддуктов **8b** и **9b** с суммарным выходом всего лишь 6% (схема 2). В случае 2-фенилпиррола и тетрагидроиндола соответствующие аддукты получить не удалось. Отрицательный результат также наблюдался при использовании *N,N*-диметиланилина, который без кислоты не реагировал, а с кислотой образовывал неактивную аммонийную соль. По всей видимости, основность оксазионового азота ниже основности анилина, что и препятствует активации субстрата **3**. В спектрах соединений **8a,b** и **9b** отмечаются характерные сигналы, схожие с сигналами в спектрах продуктов **5a–e**. Региоизомеры **8b** и **9b** легко отличить по количеству сильнополюсных и слабополюсных сигналов пиррольных протонов.

Схема 2



Таким образом, нами обнаружено, что 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-он региоселективно присоединяет индолы по положению С-2. Реакция проходит в кислой среде и с высокими выходами приводит к продуктам, представляющим интерес для дальнейших преобразований.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (кристалл ZnSe). Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 376 и 100 МГц соответственно) и Bruker Avance 500 (500, 471 и 126 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$, внутренние стандарты: ТМС (для ядер ^1H), сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 39.5 м. д.) и C_6F_6 (для ядер ^{19}F). Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PE 2400. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. Тонко-слойная хроматография проведена на пластинках Sorbfil (ПТСХ-АФ-А-УФ).

Исходный 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-он (**3**) синтезирован по известной методике,⁶ хранение – в герметичной таре в атмосфере аргона. Все растворители перед использованием прокипячены над металлическим Na в течение 3 ч и затем перегнаны. Остальные реагенты были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без дополнительной очистки.

Синтез соединений 5a–e (общая методика). В 1 мл сухого Et_2O растворяют 287 мг (2.51 ммоль, 3 экв.) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и последовательно добавляют 0.92 ммоль (1.1 экв.) соответствующего индола **4a–e** и 0.1 мл (150 мг, 0.84 ммоль) 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-она (**3**). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в плотно закрытой колбе в течение 48 ч, выпавший осадок отфильтровывают и промывают Et_2O . Продукты получают в виде белых или слегка окрашенных мелких кристаллов.

2-(1H-Индол-3-ил)-4-метил-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (5a). Выход 166 мг (67%), т. пл. 163–165 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3344 (NH), 3223 (NH), 1661 (CO), 1592, 1525, 1460, 1426. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.02 (3H, с, 4- CH_3); 4.51 (1H, с, 5- CH); 6.99–7.07 (1H, м, H-5'(6')); 7.07–7.16 (1H, м, H-5'(6')); 7.40 (1H, д, *J* = 8.1, H-7'); 7.45 (1H, д, *J* = 2.7, H-2'); 7.76 (1H, д, *J* = 8.0, H-4'); 8.83 (1H, с, 3-NH); 11.30 (1H, с, 1'-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 18.9; 85.6; 87.6 (к, $^2J_{\text{CF}} = 33.2$, C-2); 108.0; 112.1; 119.8; 120.0; 121.8; 122.8 (к, $^1J_{\text{CF}} = 286.8$, CF_3); 125.2; 125.8; 136.5; 159.3; 160.0. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц), δ , м. д.: 81.9 (с, CF_3). Найдено, %: С 56.66; Н 3.74; N 9.30. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56.76; Н 3.74; N 9.46.

4-Метил-2-(1-метил-1H-индол-3-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (5b). Выход 200 мг (77%), т. пл. 210–213 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3208 (NH), 1680 (CO), 1597, 1535, 1472, 1405, 1370. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.00 (3H, с, 4- CH_3); 3.81 (3H, с, NCH_3); 4.60 (1H, с, 5- CH); 7.07–7.14 (1H, м, H-5'(6')); 7.18–7.25 (1H, м, H-5'(6')); 7.48 (1H, д, *J* = 8.3, H-7'); 7.53 (1H, с, H-2'); 7.74 (1H, д, *J* = 8.0, H-4'); 9.12 (1H, с, 3-NH). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц), δ , м. д.: 81.9 (с, CF_3). Найдено, %: С 58.07; Н 4.29; N 8.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 58.07; Н 4.22; N 9.03.

4-Метил-2-(2-метил-1H-индол-3-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (5c). Выход 192 мг (74%), т. пл. 180–183 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3332 (NH), 3244 (NH), 1652 (CO), 1596, 1529, 1492, 1460, 1427. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.00 (3H, с, 4- CH_3); 2.45 (3H, с, 2'- CH_3); 4.56 (1H, с, 5- CH); 6.93–6.99 (1H, м, H-5'(6')); 6.99–7.06 (1H, м, H-5'(6')); 7.27 (1H, д, *J* = 8.0, H-7'); 7.73 (1H, д, *J* = 8.0, H-4'); 9.36 (1H, с, 3-NH); 11.35 (1H, с, 1'-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 13.0; 18.5; 86.7; 87.8 (к, $^2J_{\text{CF}} = 33.2$, C-2); 102.2; 110.9; 119.4; 119.6; 120.6; 122.8 (к, $^1J_{\text{CF}} = 284.8$, CF_3); 127.1; 134.7; 137.5; 158.4; 160.5. Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц), δ , м. д.: 82.0 (с, CF_3). Найдено, %: С 58.10; Н 4.43; N 9.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 58.07; Н 4.22; N 9.03.

4-Метил-2-(2-метил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (5d). Выход 237 мг (83%), т. пл. 179–181 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3386 (NH), 3304 (NH), 1687 (CO), 1601, 1527, 1483. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.01 (3H, с, 4- CH_3); 2.42 (3H, с, 2'- CH_3); 3.72 (3H, с, OCH_3); 4.56 (1H, с, 5-CH); 6.67 (1H, д, $J = 8.7$, $J = 2.4$, H-6'); 7.15 (1H, д, $J = 8.7$, H-7'); 7.26 (1H, д, $J = 2.3$, H-4'); 9.41 (1H, с, 3-NH); 11.20 (1H, с, 1'-NH). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц), δ , м. д.: 81.9 (с, CF_3). Найдено, %: С 56.43; Н 4.58; N 8.23. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 56.47; Н 4.44; N 8.23.

4-Метил-2-(трифторметил)-2-(2-фенил-1H-индол-3-ил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (5e). Реакцию проводят в сухом ТГФ, после упаривания реакционной смеси до ~0.3 мл продукт осаждают 3 мл Et_2O . Выход 243 мг (78%), т. пл. 204–206 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3369 (NH), 3219 (NH), 1690 (CO), 1603, 1495. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.19 (3H, с, 4- CH_3); 4.42 (1H, с, 5-CH); 7.05 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.13 (1H, т, $J = 7.5$, H Ar); 7.34 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.37–7.41 (2H, м, H Ar); 7.46–7.51 (3H, м, H Ar); 7.84 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 8.50 (1H, с, 3-NH); 11.63 (1H, с, 1'-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 17.6; 87.0; 87.4 (к, $^2J_{\text{CF}} = 33.2$, C-2); 103.2; 111.3; 119.7; 121.6; 121.7; 122.6 (к, $^1J_{\text{CF}} = 285.2$, CF_3); 126.8; 128.0 (2C Ph); 128.2; 129.7 (2C Ph); 132.7; 135.5; 138.8; 158.1; 160.1. Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц), δ , м. д.: 83.6 (с, CF_3). Найдено, %: С 64.48; Н 4.20; N 7.67. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64.52; Н 4.06; N 7.52.

Синтез соединений 8a,b, 9b (общая методика). В раствор 0.1 мл (150 мг, 0.84 ммоль) 4-метил-2-трифторметил-1,3-оксазин-6-она (**3**) в 1 мл сухого Et_2O добавляют 0.92 ммоль (1.1 экв.) соответствующего пиррола **7a,b**. Реакционную смесь перемешивают в плотно закрытой колбе в течение 7 сут, выпавший осадок отфильтровывают и промывают Et_2O . Продукты получают в виде белых или слегка окрашенных мелких кристаллов.

4-Метил-2-(1H-пиррол-2-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (8a). Выход 25 мг (12%), т. пл. 158–160 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3363 (NH), 3234 (NH), 1691 (CO), 1614, 1510, 1452, 1213. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 2.01 (3H, с, 4- CH_3); 4.54 (1H, с, 5-CH); 6.01 (1H, с, H-3'); 6.28 (1H, с, H-4'); 6.76 (1H, с, H-5'); 8.60 (1H, с, 3-NH); 11.13 (с, 1H, 1'-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 19.0; 85.5; 85.6 (к, $^2J_{\text{CF}} = 32.8$, C-2); 107.6; 109.0; 120.7; 122.4 (к, $^1J_{\text{CF}} = 287.8$, CF_3); 123.1; 159.5; 159.6. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц), δ , м. д.: 81.0 (с, CF_3). Найдено, %: С 48.76;

Н 3.69; N 11.17. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 48.79; Н 3.68; N 11.38.

4-Метил-2-(1-метил-1H-пиррол-2-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (8b) и 4-метил-2-(1-метил-1H-пиррол-3-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидро-6H-1,3-оксазин-6-он (9b), смесь соединений 8b:9b = 55:45. Выход 13 мг (6.2%), т. пл. 165–168 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3207 (NH), 1688 (CO), 1604, 1530, 1174. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: соединение **8b**: 2.00 (3H, с, 4- CH_3); 3.71 (3H, с, NCH_3); 4.57 (1H, с, 5-CH); 5.94–6.00 (1H, м, H-3'); 6.29 (1H, с, H-4'); 6.71–6.83 (1H, м, H-5'); 8.81 (1H, с, 3-NH); соединение **9b**: 1.97 (3H, с, 4- CH_3); 3.68 (3H, с, NCH_3); 4.47 (1H, с, 5-CH); 6.15 (1H, с, H-4'); 6.55–6.69 (1H, м, H-2'); 6.83–6.92 (1H, м, H-5'); 8.46 (1H, с, 3-NH). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц), δ , м. д.: соединение **9b**: 80.2 (с, CF_3); соединение **8b**: 81.9 (с, CF_3). Найдено, %: С 50.69; Н 4.20; N 10.65. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50.77; Н 4.26; N 10.77.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-00340).

Элементный анализ выполнен и спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на оборудовании Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" ИОС УрО РАН.

Список литературы

- (a) Pratap, R.; Ram, V. J. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2529. (b) McGlacken, G. P.; Fairlamb, I. J. S. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 369.
- (a) Usachev, B. I. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *175*, 36. (b) Usachev, S. A.; Usachev, B. I.; Sosnovskikh, V. Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1294. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 1294.] (c) Usachev, S. A.; Popova, N. V.; Moshkin, V. S.; Sosnovskikh, V. Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 913. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 913.] (d) Usachev, S. A.; Usachev, B. I.; Eltsov, O. S.; Sosnovskikh, V. Y. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8863.
- (a) Karad, S. N.; Chung, W.-K.; Liu, R.-S. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5964. (b) Boger, D. L.; Wysocki, R. J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 714. (c) Steglich, W.; Buschmann, E.; Hollitzer, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, *13*, 533.
- (a) Riva, R.; Banfi, L.; Basso, A.; Zito, P. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2107. (b) Jeong, J. U.; Chen, X.; Rahman, A.; Yamashita, D. S.; Luengo, J. I. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1013.
- Clemence, F.; Le Martret, O.; Delavallee, F. US Patent 4925859, 1990.
- Sevenard, D. V.; Lorenz, D.; Sosnovskikh, V. Y. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2016**, *65*, 847. [Изв. АН, Сер. хим. **2016**, 847.]
- Steglich, W.; Jeschke, R.; Buschmann, E. *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 361.
- Yao, S.-J.; Ren, Z.-H.; Wang, Y.-Y.; Guan, Z.-H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4226.