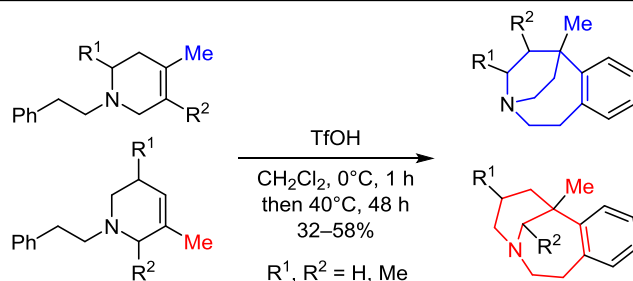


## Превращения 1-фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов под действием трифторметансульфокислоты

Вера А. Шадрикова<sup>1\*</sup>, Александр С. Попов<sup>1</sup>, Мария В. Термелёва<sup>1</sup>, Марат Р. Баймуратов<sup>1</sup>, Юрий Н. Климочкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: shadrikova.va@samgtu.ru

Поступило 6.05.2020  
Принято 28.05.2020



1-Фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридины в среде трифторметансульфокислоты претерпевают внутримолекулярную реакцию Фриделя–Крафтса с образованием азатрициклических структур. Показано, что расположение заместителя относительно кратной связи тетрагидропиридина определяет направление протекания реакции. Строение полученных соединений подтверждено набором спектральных методов.

**Ключевые слова:** гексагидроазонин, тетрагидроазонин, 1-фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридин, гидроарилрование, реакция Фриделя–Крафтса.

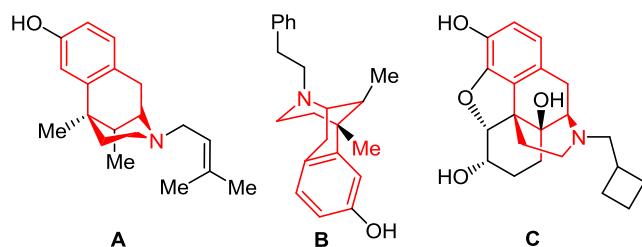
Несмотря на двухсотлетнюю историю химии морфиновых и подобных им соединений, одной из важных тенденций развития органической химии является разработка аналогов опиумных алкалоидов, обладающих высокой терапевтической активностью, но лишенных побочных эффектов, присущих данной группе препаратов: толерантность и зависимость при длительном применении, поражения дыхательной системы, иммунодефицит, повышенная болевая чувствительность и др.<sup>1</sup> Структурной основой таких соединений является бензоморфиновый остов (рис. 1),

одним из подходов к синтезу которого являются превращения производных 1,2,3,6-тетрагидропиридинов.<sup>2</sup>

В продолжение наших работ в области электрофильных реакций 1-замещенных тетрагидропиридинов<sup>3</sup> нами осуществлено превращение 1-фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h** в структурные аналоги бензоморфана **3a–h** по реакции Фриделя–Крафтса, катализируемой трифторметансульфокислотой (TfOH). Применение суперкислот в качестве катализаторов в органическом синтезе является популярным направлением, позволяющим получать новые структуры повышенной молекулярной сложности или вводить функциональные группы в известные соединения.<sup>4</sup>

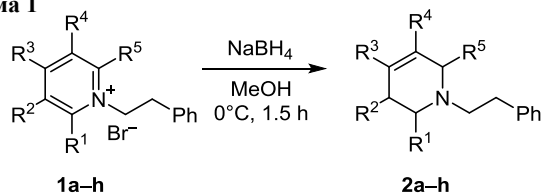
Исходные 1,2,3,6-тетрагидропиридины **2a–h** получали восстановлением бромидов 1-фенетилпиридиния **1a–h**,<sup>5a–d</sup> которые, в свою очередь, были получены стандартной кватернизацией пиридина и его аналогов фенетилбромидом<sup>5e,f</sup> (схема 1, табл. 1).

Далее реакцией 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h** с TfOH были получены циклические продукты внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса (1,4,5,6-тетра-



**Рисунок 1.** Некоторые структурные аналоги бензоморфана, применяемые в медицине в качестве анальгетических средств: пентазоцин (А), феназоцин (В) и нальбуфин (С).

## Схема 1

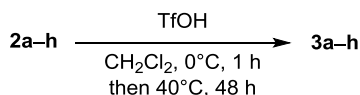
Таблица 1. Выходы 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h**

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Выход*, %
<b>2a</b>	H	H	H	H	H	87
<b>2b</b>	Me	H	H	H	H	92
<b>2c</b>	H	H	Me	H	H	85
<b>2d</b>	Me	H	Me	H	H	67
<b>2e</b>	H	H	Me	Me	H	63
<b>2f</b>	H	H	H	Me	H	83
<b>2g</b>	H	Me	H	Me	H	74
<b>2h</b>	H	H	H	Me	Me	80

\* Приведены препаративные выходы соединений **2a–h**.

гидро-2*H*-3,6-этано[3]бензазоцины **3a–e** и 7-метил-1,2,4,5,6,7-гексагидро-3,7-метано[3]бензазоцины **3f–h**) с умеренными выходами (схема 2, табл. 2). Реакцию проводили в избытке TfOH при нагревании в течение 48 ч (контроль методом ТСХ, элюент *i*-PrOH). Стоит отметить, что тетрагидропиридины с незамещенной кратной связью **2a,b** труднее подвергаются циклизации по сравнению с 4- и 5-замещенными аналогами **2c–h** (табл. 2).

## Схема 2



В ИК спектрах соединений **3a–h** присутствуют характерные полосы поглощения связей C–C Ar в области  $1660\text{--}1438\text{ см}^{-1}$ . Подтверждением образования бензаннелированных структур является наличие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a–h** сигналов протонов, принадлежащих 1-азабициклодекановому остову, в области  $1.50\text{--}6.30$  м. д. и сигналов четырех ароматических протонов в области  $6.98\text{--}7.35$  м. д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3a–h** в области  $123.1\text{--}146.8$  м. д. обнаруживаются сигналы атомов углерода орто-фениленового фрагмента. Спектральные данные синтезированных бициклических продуктов **3a–h** хорошо коррелируют со спектральными характеристиками ранее полученных продуктов гидроарилрования 1,2,3,6-тетрагидропиридинов.<sup>3</sup>

Тетрагидропиридины **2a–e** под действием TfOH подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием 1,4,5,6-тетрагидро-2*H*-3,6-этано[3]бензазоцинов **3a–e** (табл. 2). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,

Таблица 2. Продукты внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a–h**

Исходный тетрагидропиридин	Продукт	Выход*, %
		35
		32
		58
		57
		53
		49
		41
		41

\* Приведены препаративные выходы соединений **3a–h**.

$^{13}\text{C}$  и установление структуры соединений **3a–e** проводилось на основе данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPT-135, а также двумерных экспериментов  $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HETCOR,  $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HSQC. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3a,c** в области  $32.9\text{--}60.9$  м. д. обнаружено только по четыре сигнала вторичных атомов углерода и один сигнал третичного атома углерода (при  $41.9$  м. д. в спектре соединения **3a**) или четвертичного атома углерода (при  $36.0$  м. д. в спектре соединения **3c**), что подтверждает образование предложенной 1,4,5,6-тетрагидро-2*H*-3,6-этано[3]бензазоциновой структуры. В спектре  $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$  HMBC соединения **3c** присутствуют

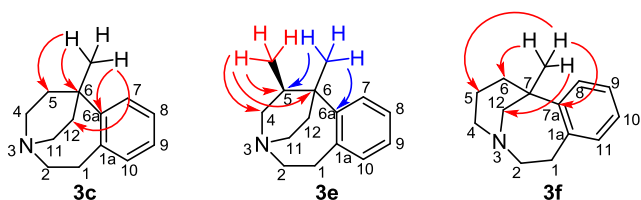


Рисунок 2. Некоторые корреляции в спектрах  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC соединений **3c,e,f**.

характеристические кросс-пики, отвечающие дальним взаимодействиям протонов группы 6- $\text{CH}_3$  с атомами углерода в положениях 6, 6a, 5 и 12 (рис. 2). Аналогичные корреляции наблюдаются в спектрах  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC соединений **3b,d**; экзо-расположение группы 4- $\text{CH}_3$  определяли на основании данных эксперимента NOESY.

Реакция 4,5-диметилтетрагидропиридина **2e** с TfOH приводит к образованию смеси продуктов в соотношении 10:1, по данным ГХ-МС, из которой в индивидуальном виде был получен только азонин **3e** (табл. 2), минорный продукт в индивидуальном виде выделить не удалось. Сигнал протонов группы экзо-5- $\text{CH}_3$  представляет собой дублет и смещен в сильное поле относительно сигнала протонов группы 6- $\text{CH}_3$ . Из-за *gou*-взаимодействия между метильными группами 5- $\text{CH}_3$  и 6- $\text{CH}_3$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **3e** наблюдается смещение их сигналов в сильное поле (17.7 и 23.8 м. д. соответственно).<sup>6</sup> Отнесение сигналов протонов и атомов углерода проводили на основе данных спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (рис. 2).

Продуктами циклизации 5-метилтетрагидропиридинов **2f-h** в среде TfOH являются 7-метил-1,2,4,5,6,7-гексагидро-3,7-метано[3]бензозонины **3f-h** (табл. 2), строение которых также подтверждали с помощью совокупности данных одномерных и двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3f,g** протоны мостиковой группы 12- $\text{CH}_2$  проявляются в виде синглетных сигналов при 6.22 и 6.30 м. д. соответственно. В спектре азонина **3h** обнаруживаются два дублетных сигнала с  $J = 8.0$  Гц (1.77 и 4.32 м. д.), принадлежащих протонам 12- $\text{CH}_3$  и 12- $\text{CH}$ . В спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC азонина **3f** присутствуют характерные кросс-пики, отвечающие дальним взаимодействиям протонов группы 7- $\text{CH}_3$  с атомами углерода в положениях 5, 6, 7a и 12 (рис. 2). Аналогичные корреляции наблюдаются в спектрах  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC соединений **3h,g**. Группа 5- $\text{CH}_3$  в азонине **3g** имеет *эндо*-ориентацию; группа 12- $\text{CH}_3$  в азонине **3h** имеет *анти*-ориентацию, по данным спектра NOESY.

Образование двух типов бициклических молекул из тетрагидропиридинов **2a-h** в результате внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса обусловлено влиянием заместителя при кратной связи на строение образующейся электрофильной частицы. Известно, что 1,2,3,6-тетрагидропиридины в кислой среде способны дважды протонироваться с образованием суперэлектрофильных частиц.<sup>7</sup> Для незамещенных и 4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов **2a-e** характерно протонирование по положению 5, приводящее к карбкатиону А

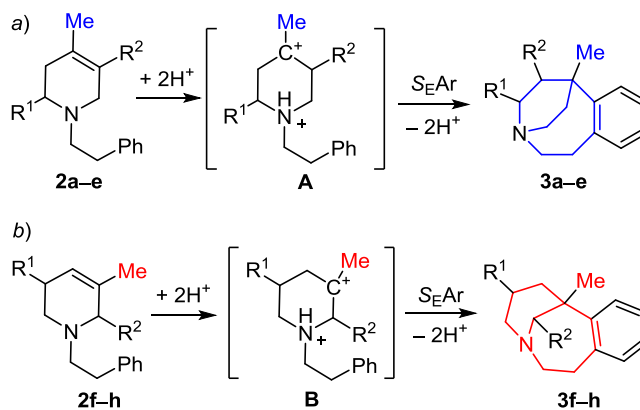


Рисунок 3. Маршрут внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса тетрагидропиридинов (a) **2a-e** и (b) **2f-h**.

(рис. 3a), относительная стабильность которого обусловлена пространственным удалением от аммонийного атома азота (соединения **2a,b**) и влиянием группы 4- $\text{CH}_3$  (соединения **2c-e**), что было установлено Клампом и сотр.<sup>7a</sup> В случае 5-метилтетрагидропиридинов **2f-h** протонирование происходит по положению 4 с образованием более стабильного третичного карбкатиона (дикатиона В, рис. 3b).<sup>7a</sup>

Полученные результаты будут полезны для дальнейшего изучения стереохимических особенностей протекания реакции и определения биологической активности синтезированных циклических структур.

Таким образом, показана возможность одностадийного синтеза бензаннелированных циклических структур по внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса из доступных 1-фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов. Установлено, что из незамещенных и 4-метилтетрагидропиридинов образуются 1,4,5,6-тетрагидро-2H-3,6-этан[3]бензозонины, в то время как 5-метилтетрагидропиридины превращаются в 7-метил-1,2,4,5,6,7-гексагидро-3,7-метано[3]бензозонины.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr или на приставке Specac Diamond ATR GS 10800-B. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (400 и 100 МГц соответственно), а также корреляционные спектры DEPT и двумерные спектры  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR и NOESY зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ESCX400 в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт TMC. Нумерация атомов в записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  не соответствует номенклатуре ИЮПАК и приведена на рис. 2. Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре Thermo Finnigan Trace DSQ с капиллярной колонкой BPX-5 (30 м  $\times$  0.32 мм), ионизация ЭУ (70 эВ). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены на приборе SRS OptiMelt MPA100 капиллярным методом. ТСХ проведена на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем (Macherey-Nagel XtraSilGel UV-254), проявление в УФ свете и парах иода.

Четвертичные соли **1a–c, e–g** и тетрагидропиридины **2a, c, e, f** получены по известным методикам.<sup>2g,5</sup>

**Получение бромидов 1-(2-фенилэтил)пиридиния 1d, h** (общая методика). К раствору 5.0 г (27 ммоль) (2-бромэтил)бензола в 15 мл MeCN добавляют 3.0 г (28 ммоль) соответствующего 2,4- или 2,3-лутидина, затем реакционную смесь кипятят в течение 9 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из смеси Me<sub>2</sub>CO–EtOH, 5:1.

**Бромид 2,4-диметил-1-(2-фенилэтил)пиридиния (1d)** получают из 2,4-лутидина. Выход 5.50 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 234–236 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3020, 2993, 2943, 1635, 1452, 1059, 827, 752, 738, 698, 621, 543, 499, 470, 441, 437, 420, 401. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.54 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.61 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.27 (2H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>); 5.05 (2H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>); 7.08–7.12 (2H, м, H Ar); 7.19–7.24 (3H, м, H Ar); 7.54–7.59 (2H, м, H Ar); 9.34 (1H, д, *J* = 6.2, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 20.6 (CH<sub>3</sub>); 22.0 (CH<sub>3</sub>); 36.9 (CH<sub>2</sub>); 58.5 (CH<sub>2</sub>); 126.7 (CH); 127.7 (CH); 129.1 (CH); 129.2 (CH); 130.1 (CH); 135.4 (C); 145.9 (CH); 153.6 (C); 158.6 (C). Найдено, %: C 61.60; H 6.25; N 4.85. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>BrN. Вычислено, %: C 61.65; H 6.21; N 4.79.

**Бромид 2,3-диметил-1-(2-фенилэтил)пиридиния (1h)** получают из 2,3-лутидина. Выход 6.70 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 226–228 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3005, 2920, 1637, 1450, 1056, 827, 752, 738, 698, 621, 543, 495, 470, 441, 437, 420. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.25 (2H, т, *J* = 8.0, CH<sub>2</sub>); 5.14 (2H, т, *J* = 8.0, CH<sub>2</sub>); 7.10–7.25 (5H, м, H Ar); 7.66 (1H, т, *J* = 8.0, H Ar); 8.13 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 9.29 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 17.4 (CH<sub>3</sub>); 20.4 (CH<sub>3</sub>); 36.6 (CH<sub>2</sub>); 60.0 (CH<sub>2</sub>); 125.1 (CH); 127.7 (CH); 129.1 (CH); 129.2 (CH); 135.3 (C); 138.5 (C); 144.5 (CH); 145.7 (CH); 153.9 (C). Найдено, %: C 61.72; H 6.12; N 4.80. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>BrN. Вычислено, %: C 61.65; H 6.21; N 4.79.

**Получение 1-фенетил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов 2b, d, g, h** (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору 15 ммоль соли **1b, d, g, h** в 20 мл MeOH порциями при перемешивании добавляют 0.85 г (22.5 ммоль) NaBH<sub>4</sub> в течение 30 мин. Затем охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь еще 1 ч, после разбавляют 100 мл H<sub>2</sub>O и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 25 мл). Объединенные органические вытяжки промывают H<sub>2</sub>O и сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают при пониженном давлении, получают соответствующий тетрагидропиридин **2b, d, g, h**, который используют далее без дополнительной очистки.

**2-Метил-1-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (2b)**. Выход 2.77 г (92%), бесцветное масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3024, 2908, 2796, 2765, 2358, 1602, 1496, 1452, 1371, 1124, 1029, 962, 817, 769, 746, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, д, *J* = 8.0, 2-CH<sub>3</sub>); 1.13–1.16 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 1.85–1.93 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.27–2.36 (1H, м, CH); 2.66–2.97 (4H, м, CH<sub>2</sub>); 3.18 (2H, уш. с, CH<sub>2</sub>); 5.66–5.72 (2H, м, 4,5-CH); 7.18–7.30 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 15.0 (2-CH<sub>3</sub>); 33.1 (CH<sub>2</sub>); 33.7 (CH<sub>2</sub>); 49.1 (CH<sub>2</sub>); 51.4 (2-CH); 55.8 (CH<sub>2</sub>); 124.3 (CH);

124.7 (CH); 126.1 (CH Ph); 128.4 (CH Ph); 128.8 (CH Ph); 140.6 (C Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 201 [M]<sup>+</sup> (8), 130 (20), 110 (100). Найдено, %: C 83.60; H 9.40; N 7.00. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено, %: C 83.53; H 9.51; N 6.96.

**2,4-Диметил-1-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (2d)**. Выход 2.16 г (67%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2991, 2943, 1635, 1568, 1467, 1452, 1159, 1080, 1041, 1031, 854, 829, 752, 698, 543, 501, 487, 411. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.05 (3H, д, *J* = 6.6, 2-CH<sub>3</sub>); 1.67 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 1.78–1.83 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.14–2.22 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.62–2.68 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.76–2.82 (3H, м, CH<sub>2</sub>); 2.83–2.88 (1H, м, CH); 3.04–3.21 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 5.36–5.39 (1H, м, 5-CH); 7.16–7.31 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 15.3 (2-CH<sub>3</sub>); 23.1 (4-CH<sub>3</sub>); 33.9 (CH<sub>2</sub>); 38.2 (CH<sub>2</sub>); 49.4 (CH<sub>2</sub>); 51.8 (2-CH); 55.7 (CH<sub>2</sub>); 118.6 (5-CH); 126.0 (CH Ph); 128.4 (2CH Ph); 128.8 (2CH Ph); 131.7 (C-4); 140.8 (C Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 215 [M]<sup>+</sup> (8), 130 (20), 110 (100). Найдено, %: C 83.73; H 9.80; N 6.47. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: C 83.67; H 9.83; N 6.50.

**3,5-Диметил-1-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (2g)**. Выход 2.38 г (74%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2924, 2798, 1452, 1371, 1344, 1309, 1122, 1078, 1018, 815, 746, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.96 (3H, д, *J* = 7.1, 3-CH<sub>3</sub>); 1.66 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 1.90–1.95 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.43–2.44 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.62–2.73 (3H, м, CH<sub>2</sub>); 2.84–2.89 (3H, м, CH<sub>2</sub>); 3.04–3.08 (1H, м, CH); 5.31 (1H, с, 4-CH); 7.17–7.31 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.3 (3-CH<sub>3</sub>); 20.9 (5-CH<sub>3</sub>); 30.9 (3-CH); 33.9 (CH<sub>2</sub>); 57.0 (CH<sub>2</sub>); 58.0 (CH<sub>2</sub>); 60.3 (CH<sub>2</sub>); 126.0 (4-CH); 126.2 (CH Ph); 128.4 (2CH Ph); 128.8 (2CH Ph); 131.4 (C-5); 140.6 (C Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 215 [M]<sup>+</sup> (8), 130 (20), 110 (100). Найдено, %: C 83.63; H 9.90; N 6.47. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: C 83.67; H 9.83; N 6.50.

**5,6-Диметил-1-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (2h)**. Выход 2.58 г (80%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2924, 2798, 1452, 1371, 1344, 1309, 1122, 1078, 1018, 815, 746, 698. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.13 (3H, д, *J* = 7.1, 6-CH<sub>3</sub>); 1.67 (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>); 1.97 (1H, д, *J* = 8.0, CH<sub>2</sub>); 2.17–2.23 (1H, м, CH<sub>2</sub>); 2.64–2.87 (6H, м, CH, CH<sub>2</sub>); 3.10 (1H, д, *J* = 8.0, CH<sub>2</sub>); 5.45 (1H, уш. с, 4-CH); 7.17–7.31 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.5 (6-CH<sub>3</sub>); 21.4 (5-CH<sub>3</sub>); 24.5 (CH<sub>2</sub>); 34.6 (CH<sub>2</sub>); 43.6 (CH<sub>2</sub>); 50.6 (CH<sub>2</sub>); 57.4 (6-CH); 119.8 (4-CH); 126.0 (CH Ph); 128.4 (2CH Ph); 128.8 (2CH Ph); 136.8 (C-5); 140.7 (C Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 215 [M]<sup>+</sup> (8), 130 (20), 110 (100). Найдено, %: C 83.61; H 9.90; N 6.55. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: C 83.67; H 9.83; N 6.50.

**Получение азоцинов 3a–e и азонинов 3f–h взаимодействием 1-(2-фенилэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридинов 2a–h с TfOH** (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору 5 ммоль тетрагидропиридина **2a–h** в 1.5 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> порциями добавляют 4.4 мл (50 ммоль) TfOH в течение 1 ч. Далее охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь в атмосфере аргона при кипячении в течение 48 ч. Затем реакционную смесь выливают на лед, подщелачивают 20% раствором NaOH до pH 12–13 и экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 40 мл), промывают насыщенным раствором

NaCl. Объединенные органические вытяжки сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают при пониженном давлении. Остаток разделяют колоночной хроматографией, элюент  $\text{CHCl}_3$ , выделенные продукты перекристаллизовывают из  $\text{Me}_2\text{CO}$ .

**10-Азатрицикло[8.2.2.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3а).** Выход 0.33 г (35%), белый порошок, т. пл. 195–197 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2929, 2796, 2760, 1604, 1489, 1465, 1444, 1371, 1256, 1124, 1029, 995, 732, 698, 638, 455. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.81–2.04 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.18–2.30 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.66–2.80 (6H, м, 2,4,11- $\text{CH}_2$ ); 2.84–3.01 (3H, м, 1- $\text{CH}_2$ , 6-CH); 7.09–7.31 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 32.9 (5,12- $\text{CH}_2$ ); 34.4 (1- $\text{CH}_2$ ); 41.9 (6-CH); 50.0 (2 $\text{CH}_2$ , 4,11- $\text{CH}_2$ ); 60.2 (2- $\text{CH}_2$ ); 125.3 (7-CH); 127.0 (8-CH); 128.6 (9-CH); 128.8 (10-CH); 138.0 (C-6a); 140.2 (C-1a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (54), 172 (50), 129 (40), 128 (52), 115 (100), 103 (40), 91 (60), 58 (28), 42 (60). Найдено, %: C 83.45; H 9.10; N 7.45.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.37; H 9.15; N 7.48.

**(11S)-11-Метил-10-азатрицикло[8.2.2.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3b).** Выход 0.32 г (32%), белый порошок, т. пл. 201–203 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2924, 2798, 1452, 1440, 1371, 1344, 1309, 1122, 1078, 1018, 815, 746, 698, 455. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.15 (3H, д,  $J = 8.0$ , 4- $\text{CH}_3$ ); 1.70–1.82 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.10–2.27 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.50–2.91 (8H, м,  $\text{CH}_2$ , CH); 7.04–7.33 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.3 ( $\text{CH}_3$ ); 29.8 ( $\text{CH}_2$ ); 35.7 (6-CH); 38.5 ( $\text{CH}_2$ ); 40.7 ( $\text{CH}_2$ ); 55.5 ( $\text{CH}_2$ ); 56.1 ( $\text{CH}_2$ ); 56.4 (4-CH); 124.5 (7-CH); 126.3 (8-CH); 128.5 (9-CH); 128.8 (10-CH); 139.9 (C-6a); 146.1 (C-1a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 201 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (64), 200 (30), 186 (100), 185 (26), 173 (36), 172 (50), 158 (82), 157 (22), 143 (34), 141 (22), 130 (36), 129 (80), 128 (100), 127 (50), 117 (26), 116 (40), 115 (96), 110 (22), 91 (38), 77 (22), 42 (52). Найдено, %: C 83.50; H 9.54; N 6.93.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.53; H 9.51; N 6.96.

**1-Метил-10-азатрицикло[8.2.2.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3с).** Выход 0.58 г (58%), белый порошок, т. пл. 211–213 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2976, 2954, 1496, 1463, 1438, 1373, 1355, 1089, 1004, 860, 763, 746. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.21 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.78–1.80 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.10–2.20 (2H, м, 5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.40–2.62 (6H, м, 1,2,4,11- $\text{CH}_2$ ); 2.71–2.81 (2H, м, 1,2- $\text{CH}_2$ ); 7.11–7.18 (2H, м, H-7,10); 7.20–7.28 (2H, м, H-8,9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.6 ( $\text{CH}_3$ ); 33.4 (1- $\text{CH}_2$ ); 36.0 (6-CH); 37.2 (5,12- $\text{CH}_2$ ); 50.3 (4,11- $\text{CH}_2$ ); 60.9 (2- $\text{CH}_2$ ); 123.5 (7-CH); 125.8 (10-CH); 128.7 (8,9-CH); 137.7 (C-1a); 146.8 (C-6a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 201 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (50), 200 (49), 186 (86), 173 (26), 172 (54), 158 (62), 143 (22), 129 (80), 128 (100), 116 (40), 115 (72), 77 (28), 42 (47). Найдено, %: C 83.59; H 9.47; N 6.93.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.53; H 9.51; N 6.96.

**(11S)-1,11-Диметил-10-азатрицикло[8.2.2.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3d).** Выход 0.61 г (57%), светло-желтый порошок, т. пл. 217–218 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2976, 2955, 2936, 1497, 1464, 1456, 1439, 1356, 1288, 1217, 1028, 988, 945, 793, 708, 638, 617, 571, 536, 505, 486, 465. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.17 (3H, д,  $J = 8.0$ , 4- $\text{CH}_3$ ); 1.24 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 1.51–1.86 (4H, м,

5,12- $\text{CH}_2$ ); 2.38–2.90 (7H, м,  $\text{CH}_2$ , CH); 7.14–7.28 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20.5 (4- $\text{CH}_3$ ); 24.0 (6- $\text{CH}_3$ ); 35.9 (6-CH); 36.2 ( $\text{CH}_2$ ); 39.1 ( $\text{CH}_2$ ); 48.7 ( $\text{CH}_2$ ); 49.4 ( $\text{CH}_2$ ); 55.4 ( $\text{CH}_2$ ); 64.3 (4-CH); 123.1 (CH); 126.4 (CH); 128.3 (CH); 128.5 (CH); 137.4 (C-1a); 144.1 (C-6a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (55), 214 (32), 200 (58), 187 (15), 172 (42), 158 (45), 130 (30), 129 (70), 128 (100), 115 (85), 96 (25), 91 (35), 77 (10), 42 (40). Найдено, %: C 83.70; H 9.85; N 6.45.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.67; H 9.83; N 6.50.

**(12S)-1,12-Диметил-10-азатрицикло[8.2.2.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3е).** Выход 0.56 г (53%), светло-желтый порошок, т. пл. 197–199 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3427, 2958, 2927, 1724, 1601, 1579, 1462, 1379, 1267, 1118, 1070, 1038, 955, 743, 480. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.19 (3H, д,  $J = 8.0$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.33 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 1.54–1.80 (3H, м, 5-CH, 12- $\text{CH}_2$ ); 2.81–3.16 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 3.34–3.89 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 7.05–7.30 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 17.7 (5- $\text{CH}_3$ ); 25.1 ( $\text{CH}_2$ ); 23.8 (6- $\text{CH}_3$ ); 35.9 (6-CH); 41.9 (CH); 52.2 ( $\text{CH}_2$ ); 52.4 ( $\text{CH}_2$ ); 56.6 ( $\text{CH}_2$ ); 56.7 ( $\text{CH}_2$ ); 124.7 (CH); 128.7 (CH); 128.8 (CH); 130.2 (CH); 137.1 (C-1a); 144.8 (C-6a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (50), 214 (20), 200 (60), 187 (20), 172 (60), 158 (40), 143 (38), 130 (40), 129 (80), 128 (100), 115 (90), 96 (20), 91 (40), 77 (20), 57 (20), 42 (40). Найдено, %: C 83.62; H 9.90; N 6.48.  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.67; H 9.83; N 6.50.

**1-Метил-10-азатрицикло[8.3.1.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3f).** Выход 0.49 г (49%), розовый порошок, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2976, 2954, 2931, 2854, 1489, 1463, 1438, 1373, 1355, 1089, 1020, 1004, 987, 945, 860, 792, 763, 744, 412. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.00 (1H, т. д,  $J = 13.3$ ,  $J = 3.2$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 2.12 (1H, д,  $J = 12.8$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 2.83 (1H, д. д,  $J = 17.4$ ,  $J = 3.4$ , 1- $\text{CH}_2$ ); 3.55 (1H, т,  $J = 13.7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.88–3.99 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.00–4.07 (1H, м, 6- $\text{CH}_2$ ); 4.17 (1H, д. т,  $J = 12.3$ ,  $J = 2.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.33 (1H, д. д,  $J = 14.2$ ,  $J = 3.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.50 (1H, д,  $J = 13.7$ , 6- $\text{CH}_2$ ); 6.22 (2H, с, 12- $\text{CH}_2$ ); 6.96 (1H, д,  $J = 7.5$ , H-11); 7.09 (1H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.4$ , H-8); 7.20–7.28 (2H, м, H-9,10). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.6 (1- $\text{CH}_2$ ); 31.8 ( $\text{CH}_3$ ); 37.6 (5- $\text{CH}_2$ ); 40.4 (C-7); 61.0 (2,4- $\text{CH}_2$ ); 61.3 (6- $\text{CH}_2$ ); 73.5 (12- $\text{CH}_2$ ); 127.3 (8-CH); 128.1 (9-CH); 128.6 (10-CH); 131.0 (11-CH); 136.2 (C-1a); 141.0 (C-7a). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 201 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (62), 200 (28), 186 (98), 185 (22), 173 (32), 172 (48), 158 (80), 143 (32), 129 (80), 128 (100), 127 (48), 117 (26), 116 (38), 115 (96), 110 (23), 91 (38), 77 (22), 42 (52). Найдено, %: C 83.59; H 9.40; N 7.01.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 83.53; H 9.51; N 6.96.

**(12R)-1,12-Диметил-10-азатрицикло[8.3.1.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3g).** Выход 0.41 г (41%), желтый порошок, т. пл. 208–210 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3024, 2949, 2920, 2866, 1660, 1602, 1487, 1454, 1377, 1363, 1128, 1085, 1039, 758, 746, 698, 572. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.99 (3H, д,  $J = 8.0$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.43 (3H, с, 7- $\text{CH}_3$ ); 1.70–1.85 (2H, м, 5-CH, 6- $\text{CH}_2$ ); 2.13 (1H, д,  $J = 12.0$ , 6- $\text{CH}_2$ ); 2.84 (1H, д. д,  $J = 12.0$ ,  $J = 4.0$ , 1- $\text{CH}_2$ ); 3.59 (1H, т,  $J = 16.0$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 3.76–3.89 (1H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 3.98–4.09 (1H, м, 1- $\text{CH}_2$ ); 4.41 (1H, д. д,  $J = 16.0$ ,  $J = 2.0$ ,

2-CH<sub>2</sub>); 4.55 (1H, д,  $J = 16.0$ , 2-CH<sub>2</sub>); 6.30 (2H, с, 12-CH<sub>2</sub>); 6.98 (1H, д,  $J = 7.3$ , Н-11); 7.12 (1H, т,  $J = 6.4$ , Н-8); 7.24–7.31 (2H, м, Н-9,10). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 18.0 (5-CH<sub>3</sub>); 24.6 (5-CH); 31.7 (7-CH<sub>3</sub>); 31.8 (1-CH<sub>2</sub>); 40.7 (С-7); 46.6 (6-CH<sub>2</sub>); 61.1 (2-CH<sub>2</sub>); 66.1 (4-CH<sub>2</sub>); 73.6 (12-CH<sub>2</sub>); 127.3 (10-CH); 128.1 (8-CH); 128.6 (9-CH); 131.1 (11-CH); 136.0 (С-1а); 141.0 (С-7а). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215 [M]<sup>+</sup> (65), 200 (80), 199 (25), 173 (30), 172 (100), 158 (60), 130 (35), 129 (68), 128 (66), 115 (66), 91 (35), 77 (16), 42 (33). Найдено, %: С 83.79; Н 9.73; N 6.48. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: С 83.67; Н 9.83; N 6.50.

**(14R)-1,14-Диметил-10-азатрицикло[8.3.1.0<sup>2,7</sup>]тетрадека-2,4,6-триен (3h).** Выход 0.41 г (41%), желтый порошок, т. пл. 203–205 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3024, 2949, 2920, 2966, 1661, 1603, 1487, 1454, 1377, 1364, 1329, 1258, 1128, 1086, 1040, 758, 746, 698, 573. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. ( $J$ , Гц): 1.30 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 1.53–1.70 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 1.77 (3H, д,  $J = 8.0$ , 12-CH<sub>3</sub>); 1.94–2.02 (3H, м, CH<sub>2</sub>); 2.75–2.90 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.02 (1H, т,  $J = 10.0$ , CH<sub>2</sub>); 3.42 (1H, т,  $J = 12.0$ , CH<sub>2</sub>); 3.74 (1H, т,  $J = 12.0$ , CH<sub>2</sub>); 4.32 (1H, д,  $J = 8.0$ , 12-CH); 7.05 (1H, д,  $J = 8.0$ , Н Ar); 7.15 (1H, т,  $J = 8.0$ , Н Ar); 7.27 (1H, т,  $J = 8.0$ , Н Ar); 7.35 (1H, д,  $J = 8.0$ , Н Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 14.4 (12-CH<sub>3</sub>); 16.0 (CH<sub>2</sub>); 30.7 (7-CH<sub>3</sub>); 31.7 (CH<sub>2</sub>); 32.4 (CH<sub>2</sub>); 42.8 (С-7); 46.5 (CH<sub>2</sub>); 53.9 (CH<sub>2</sub>); 55.7 (12-CH<sub>2</sub>); 127.3 (10-CH); 127.9 (8-CH); 129.3 (9-CH); 131.5 (11-CH); 137.0 (С-1а); 142.6 (С-7а). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 215 [M]<sup>+</sup> (60), 200 (70), 199 (20), 173 (35), 172 (100), 158 (60), 143 (20), 130 (35), 129 (70), 115 (70), 91 (35), 77 (20), 42 (30). Найдено, %: С 83.72; Н 9.80; N 6.52. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: С 83.67; Н 9.83; N 6.50.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005 с использованием оборудования Центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов".

### Список литературы

- (a) Blakemore, P. R.; White, J. D. *Chem. Commun.* **2002**, 1159. (b) Eddy, N. B.; Everette, L. M. *Science* **1973**, *181*, 407. (c) Craig, C. R.; Stitzel, R. E. In *Modern Pharmacology with Clinical Applications*; Stitzel, R. E., Ed.; Lippincott Williams & Wilkins: Philadelphia, 2004, p. 325. (d) Cavestri, R.; Mokotoff, M. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 1493. (e) Li, L.; Chen, Zh.; Zhang, X.; Jia, Ya. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3752. (f) Singh, S. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 925. (g) Armaly, A. M.; DePorre, Y. C.; Groso, E. J.; Riehl, P. S.; Schindler, C. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9232. (h) Hager, A.; Vrieling, N.; Hager, D.; Lefranc, J.; Trauner, D. *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 491.
- (a) Grewe R. *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 194. (b) Kanematsu, K.; Takeda, M.; Jacobson, A. E.; May, E. L. *J. Med. Chem.* **1969**, *12*, 405. (c) Evans, D. A.; Mitch, C. H.; Thomas, R. C.; Zimmerman, D. M.; Robey, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5955. (d) Coe, J. W.; Brooks, P. R.; Vetelino, M. G.; Bashore, C. G.; Bianco, K.; Flick, A. C. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 953. (e) Cheng, K.; Kim, I. J.; Lee, M.-J.; Adah, S. A.; Raymond, T. J.; Bilsky, E. J.; Aceto, M. D.; May, E. L.; Harris, L. S.; Coop, A.; Dersch, C. M.; Rothman, R. B.; Jacobson, A. E.; Rice, K. C. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1177. (f) Lim, H. J.; Deschamps, J. R.; Jacobson, A. E.; Rice, K. C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5322. (g) Singh, K. N.; Singh, P.; Sharma, A. K.; Singh, P.; Kessar, S. V. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 3716.
- (a) Shadriskova, V. A.; Golovin, E. V.; Shiryaev, V. A.; Baymuratov, M. R.; Rybakov, V. B.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 891. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 891.] (b) Shadriskova, V. A.; Golovin, E. V.; Kuznetsova, E. A.; Rostova, M. Yu.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1452. [Журн. орган. химии **2016**, *52*, 1461.]
- (a) Ponra, S.; Majumdar, K. C. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 37784. (b) King, F. D.; Aliev, A. E.; Caddick, S.; Tocher, D. A. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1547. (c) Bolsakova, J.; Jirgensons, A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1167. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 1167.] (d) Zerov, A. V.; Starova, G. L.; Suslonov, V. V.; Khoroshilova, O. V.; Vasilyev, A. V. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 784. (e) Golushko, A. A.; Khoroshilova, O. V.; Vasilyev, A. V. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7495. (f) Ryabukhin, D. S.; Fukin, G. K.; Vasilyev, A. V. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7865. (g) Tkachenko, I. M.; Mankova, P. A.; Rybakov, V. B.; Golovin, E. V.; Klimochkin, Yu. N. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 465. (h) Vlad, P. F.; Ungur, N. D.; Perutskii, V. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, *27*, 246. [Химия гетероцикл. соединений **1991**, 305.] (i) Aksenov, A. V.; Lyakhovnenko, A. S.; Karaivanov, N. C.; Levina, I. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46*, 468. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 591.] (j) Saito, T.; Sonoki, Y.; Otani, T.; Kutsumura, N. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8398.
- (a) Grierson, D. S.; Harris, M.; Husson, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1064. (b) Wichitnithad, W.; O'Callaghan, J. P.; Miller, D. B.; Train, B. C.; Callery, P. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 7482. (c) Rouchaud, A.; Kem, W. R. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, *47*, 569. (d) Terentiev, P. B.; Zilberstein, T. M.; Borisenko, A. A.; Shmorgunov, V. A.; Piskunkova, N. F.; Grishina, G. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *39*, 885. [Химия гетероцикл. соединений **2003**, 1027.] (e) Zhuravlev, O. E.; Verolainen, N. V.; Voronchikhina, L. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 1025. [Журн. общ. химии. **2010**, 854.] (f) Scheunemann, M.; Hennig, L.; Funke, U.; Steinbach, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3448.
- Casy, A. F.; Dewar, G. H.; Al-Deeb, O. A. A. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 964.
- (a) Klumpp, D. A.; Beauchamp, P. S.; Sanchez, G. V., Jr.; Aguirre, S.; de Leon, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5821. (b) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2008.