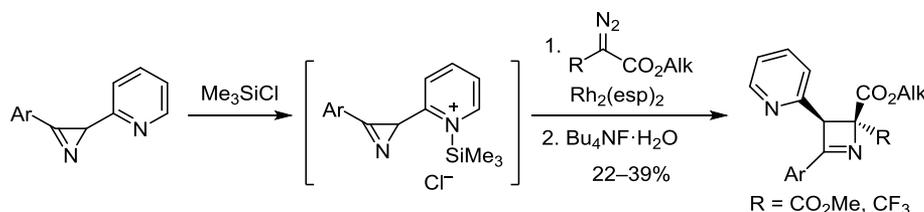


Однореакторный синтез 3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазетов катализируемой Rh(II) реакцией диазоэфиров с триметилсилилзащищенными 2-(пиридин-2-ил)-2*H*-азиринами

Александр Н. Коронатов¹, Николай В. Ростовский¹,
Александр Ф. Хлебников¹, Михаил С. Новиков^{1*}

¹ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Россия
e-mail: m.novikov@spbu.ru

Поступило 9.08.2019
Принято 16.10.2019



На основе катализируемой $Rh_2(esp)_2$ реакции диазоэфиров с 3-арил-2-(пиридин-2-ил)-2*H*-азиринами разработан однореакторный метод синтеза 3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазетов. Для предотвращения дезактивации катализатора пиридинсодержащим азириновым субстратом использовалась триметилсилильная защита пиридинового азота, постановка и снятие которой проводились в однореакторном режиме. Реакции с участием этил-2-диазо-3,3,3-трифторпропаноата протекают стереоселективно с образованием только (2*RS*,3*SR*)-изомера дигидроазета, что обусловлено термодинамическим контролем процесса.

Ключевые слова: 2*H*-азирины, дигидроазеты, диазосоединения, карбеноиды, катализ, электроциклизация.

Одним из подходов к формированию азотистых гетероциклов является стратегия расширения цикла. Она объединяет большое количество синтетических методов, способных трансформировать 3–5-атомные циклические системы в системы большего размера. Высокое напряжение цикла 2*H*-азиринов позволяет осуществлять в мягких условиях переход к моно- и полициклическим производным пиррола, оксазола, изоксазола, тиазола, 1,2,4-триазола, имидазола, пиразола, пиридина, 1,3- и 1,4-оксазинов, пиразина, пиримидина и азепина.^{1–6} Более того, азирины способны претерпевать одноатомное расширение цикла под действием родиевых карбеноидов, генерированных из диазосоединений, что позволяет легко синтезировать напряженные 2,3-дигидроазетовые производные. Так, было показано, что реакция акцепторно-замещенных диазоэфиров с 2,3-ди- и 2,2,3-тризамещенными азиринами, катализируемая карбоксилатами Rh(II), позволяет получать производные 2,3-дигидроазет-2-моно-, 2,2-ди- и 2,2,3-трикарбонных кислот,^{7–9} некоторые представители которых прояв-

ляют заметную апоптоз-стимулирующую активность и могут представлять интерес при разработке новых противораковых препаратов.⁹ Обязательным условием успешного протекания реакции является отсутствие в обоих субстратах, азирине и диазосоединении, основных центров, способных образовывать прочные комплексы с родиевыми катализаторами и тем самым ингибировать каталитический цикл. Это обстоятельство, несмотря на синтетическую доступность производных азирина,^{1,10} серьезно ограничивает область применимости метода, выводя за рамки пригодных для реакции субстратов большинство азотсодержащих гетероарилзамещенных азиринов, и в частности широко используемые 2-(пиридин-2-ил)-2*H*-азирины,^{11–15} которые являются потенциальными предшественниками нового класса соединений – 3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазетов. Действительно, катализируемые Rh(II) реакции диазосоединений с пиридилазиринами неизвестны. Мы предположили, что решением этой проблемы могла бы стать защита пиридинового атома азота, препятствующая образованию комплексов с катализаторами и

совместимая с условиями генерирования родиевых карбеноидов.

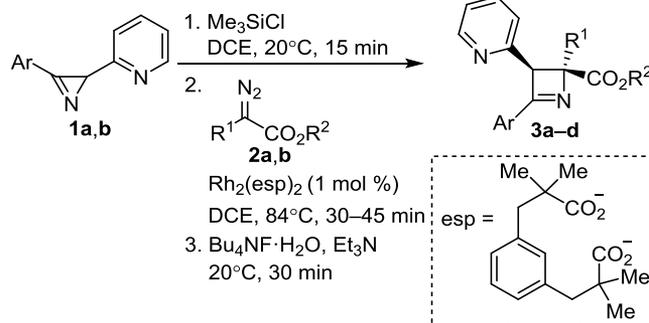
В данной работе на основе катализируемой Rh(II) реакции диазоэфиров с защищенными триметилсилильной группой 3-арил-2-(пиридин-2-ил)-2*H*-азиринами разработан одnoreакторный метод синтеза нового класса соединений – 3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазетов.

Для проведения исследования были синтезированы пиридилазирины **1a,b**,¹⁶ диметилдиазомалонат (**2a**)¹⁷ и этил-2-диазо-3,3,3-трифторпропаноат (**2b**).¹⁸ Известно, что стандартным катализатором для генерирования родиевого карбеноида из диметилдиазомалоната **2a** является Rh₂(OAc)₄.¹ Было установлено, что диазосоединение **2a** не разлагается при кипячении его раствора в 1,2-дихлорэтане (DCE) в присутствии Rh₂(OAc)₄ и пиридилазирина **1a**. Диазосоединение не взаимодействует с азирином **1a** и при использовании других карбоксилатов родия (тетраоктаноата Rh₂(oct)₄, тетрапивоата Rh₂(Piv)₄, бис(α,α,α',α'-тетраметил-1,3-бензолдипропаноата) Rh₂(esp)₂), а также при повышении температуры реакции (кипячение в PhMe). При добавлении азирина **1a** к раствору Rh₂(OAc)₄ в DCE цвет раствора меняется с зеленого на малиновый, что свидетельствует об образовании комплекса катализатора с азирином.

Для предотвращения комплексообразования было решено блокировать пиридиновый атом азота в азирине путем его силилирования триметилхлорсиланом. В литературе известен пример генерирования *in situ* хлорида 2,4,6-триметил-1-триметилсиллилпиридиния, применявшегося для регенерации титанового катализатора в синтезе 12,6- и 12,8-эвдесманолитов.¹⁹ В настоящей работе для постановки защиты пиридилазиринов **1a** обработали Me₃SiCl (1.1 экв.) в DCE. К полученному раствору добавили диазосоединение **2a** (1.1 экв.), довели до кипения и в реакционную смесь внесли Rh₂(OAc)₄ (1 моль. % в расчете на соединение **2a**) (схема 1). После полного разложения диазосоединения **2a** из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле был выделен дигидроазет **3a** с выходом 7%. Низкий выход продукта объясняется протеканием известного побочного процесса – каталитической изомеризации пиридилазирина в пиазолло[1,5-*a*]пиридин.^{20,21} Увеличение количества диазосоединения **2a** и катализатора не привело к повышению выхода продукта, однако при использовании в качестве катализатора Rh₂(esp)₂ реакция прошла гораздо быстрее (0.5 ч вместо 1.5 ч), что позволило получить дигидроазет **3a** с выходом 28%. Дальнейшая оптимизация условий синтеза показала, что обработка реакционной смеси Bu₄NF и Et₃N перед хроматографической очисткой позволяет повысить выход продукта до 39%. Эти условия были использованы для синтеза дигидроазетов **3b–d** с использованием азиринов **1a,b** и диазосоединений **2a,b** (схема 1, табл. 1).

Структуры соединений **3a–d** установлены методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C с привлечением резуль-

Схема 1

Таблица 1. Выходы дигидроазетов **3a–d**

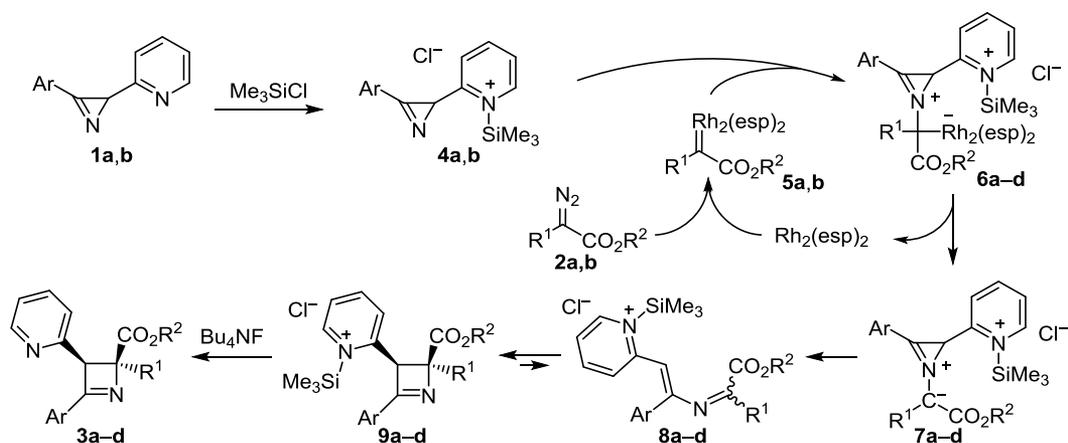
Азирин	Ar	Диазо-соединение	R ¹	R ²	Продукт	Выход, %
1a	Ph	2a	CO ₂ Me	Me	3a	39*
1b	4-MeOC ₆ H ₄	2a	CO ₂ Me	Me	3b	23
1a	Ph	2b	CF ₃	Et	3c	38
1b	4-MeOC ₆ H ₄	2b	CF ₃	Et	3d	22

* Выход дигидроазета **3a** без обработки Bu₄NF и Et₃N составил 28%.

татов экспериментов ¹H–¹⁹F HOESY и ¹H–¹⁵N HMBC. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **3a–d** присутствуют сигналы атомов углерода C-2 и C-3 при 72.4–75.6 и 52.4–57.0 м. д. соответственно, а сигнал атома углерода C-4 находится в области 188.6–189.8 м. д., характерной для азометинового атома 2,3-дигидроазетов.^{7–9,22} В спектре ¹H–¹⁵N HMBC соединения **3a** наблюдаются кросс-пики между протоном H-3 и обоими атомами азота, а также между пиридиновым атомом азота и протонами H-3,5,6 пиридинового цикла. Наличие интенсивного кросс-пика между протоном H-3 и азетиновым атомом азота хорошо согласуется с результатами спектра ¹H–¹⁵N HMBC, записанного нами для литературного аналога соединения **3a**, триметил-4-фенил-2,3-дигидроазет-2,2,3-трикарбоксилата.⁹ Анализ реакционных смесей, полученных в реакциях азиринов **1a,b** с диазосоединением **2b**, показал наличие только одного стереоизомера дигидроазетов **3c,d**. Поскольку вырастить монокристаллы соединения **3c**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, не удалось, то относительную конфигурацию стереоцентров C-2,3 проводили на основании данных спектров ЯМР ¹H и ¹H–¹⁹F HOESY.

В спектре ЯМР ¹H соединения **3a** один из сигналов метильных групп сложноэфирного фрагмента сдвинут в область сильного поля (3.49 м. д.), что свидетельствует о ее расположении в области экранирования пиридинового цикла. В спектрах соединений **3c,d** сигналы метиленовой (3.93–4.08 м. д.) и метильной (0.99–1.01 м. д.) групп этильного фрагмента также смещены в сильное поле. Из этих данных в совокупности с имеющимися данными для родственных соединений^{22,23} можно сделать вывод о том, что сложноэфирная группа и пиридиновый цикл в дигидроазетах **3c,d** находятся в *cis*-положении, то есть стереоцентры

Схема 2



C-2,3 имеют относительную (*2RS,3SR*)-конфигурацию. Кроме того, в двумерных спектрах $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ HOESY соединений **3c,d** присутствует интенсивный кросс-пик между протоном H-3 и атомами фтора трифторметильной группы. Следует отметить, что литературный спектр $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ HOESY обоих изомеров близкого аналога дигидроазета **3c**, 3-метил-2-(трифторметил)-4-фенил-2-этил-2,3-дигидроазет-2,3-дикарбоксилата, также содержит интенсивный кросс-пик (*2RS,3SR*)-изомера и не содержит кросс-пика (*2RS,3RS*)-изомера.⁹

Было установлено, что дигидроазеты **3c,d** при хранении медленно гидролизуются до β -аминокетонв, причем этот процесс сильно ускоряется в растворе CDCl_3 . В частности, дигидроазет **3d** в растворе CDCl_3 на 10% превращается в этил-2-амино-4-(4-метоксифенил)-4-оксо-3-(пиридин-2-ил)-2-(трифторметил)бутаноат за 3 сут при комнатной температуре.

Наиболее вероятный механизм одноатомного расширения азиринового цикла в соединениях **1a,b** до дигидроазетового в описанной выше последовательности реакций включает первоначальное блокирование пиридинового азота азирина путем образования пиридиниевой соли **4a,b** (схема 2). Это делает возможным генерирование родиевого карбеноида **5a,b** из диазосоединения **2a,b** и катализатора $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$. Реакция соли **4a,b** с карбеноидом **5a,b** приводит к образованию родиевого комплекса **6a-d**, который, диссоциируя по связи $\text{Rh}-\text{C}$, дает азириновый илид **7a-d**. Раскрытие трехчленного цикла в азириновых илидах, как известно, протекает с низким активационным барьером и приводит к образованию 2-азабута-1,3-диенов.^{7,24} Образовавшийся в результате такого раскрытия интермедиат **8a-d** далее претерпевает быструю 1,4- π -циклизацию, образуя соль **9a-d**, которая десилилируется под действием фторид-иона или силикагеля при обработке реакционной смеси до дигидроазета **3a-d**.

Наиболее вероятной причиной стереоселективности образования дигидроазетов **3c,d** является термодинамический фактор. В качестве аргументов в пользу этого вывода служат следующие обстоятельства. Известно, что дигидроазеты, содержащие два электроноакцепторных заместителя при атоме C-2, легко и обратимо раскрываются в 2-азабута-1,3-диены, иногда даже при комнатной

температуре.⁸ Известно, что барьер инверсии азота в 2-азабута-1,3-диенах (*Z,E*-изомеризация относительно связи $\text{C}=\text{N}$) существенно ниже барьера электроциклизации,⁷ что делает весьма вероятным наличие равновесия между диастереомерными дигидроазетами, реализующегося через последовательность раскрытия цикла – инверсия азота – циклизация. Нами были проведены квантово-химические расчеты (DFT MPWB1K/6-31+G(d,p),²⁵ PCM для DCE, 357 K) термодинамической стабильности для оптимизированных геометрий диастереомеров (*2RS,3RS*)-**3c**, (*2RS,3SR*)-**3c** и катионных интермедиатов (*2RS,3RS*)-**9c**⁺, (*2RS,3SR*)-**9c**⁺. Оказалось, что в обоих случаях (*2RS,3SR*)-изомер более стабилен, чем (*2RS,3RS*)-изомер: разница в энергии для изомеров **3c** составила 1.9 ккал/моль, а для изомеров **9c**⁺ 2.2 ккал/моль. Этот результат является веским доводом в пользу того, что наблюдаемая стереоселективность в реакциях азиринов **1a,b** с диазосоединением **2b** контролируется термодинамическими факторами и объясняется более высокой стабильностью (*2RS,3SR*)-изомера.

Таким образом, разработан одnoreакторный двухстадийный метод синтеза 4-арил-3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазетов из 3-арил-2-(пиридин-2-ил)-2*H*-азиринов и акцепторнозамещенных диазоэфиров одноатомным расширением азиринового цикла под действием родиевого карбеноида. Проблема дезактивации родиевого катализатора субстратом была решена с помощью постановки триметилсилильной защиты на пиридиновый атом азота в пиридилазиринах, которая снималась фторидом тетрабутиламмония на последней стадии синтеза в одnoreакторном режиме. Реакции с участием этил-2-диазо-3,3,3-трифторпропаноата протекают стереоселективно с образованием только (*2RS,3SR*)-изомера, что может быть связано с более высокой стабильностью этого изомера и обратимостью стадии 1,4- π -циклизации 2-азабута-1,3-диенового интермедиата.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{15}N записаны на приборе Bruker Avance 400 (400, 100, 377 и 41 МГц соответственно) в CDCl_3 . Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker maXis.

Температуры плавления определены на приборе SMP30 и не исправлены. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Alugram SIL G/UV₂₅₄. Для разделения реакционных смесей использован силикагель Merck 60.

Пиридилазирины **1a,b**,¹⁶ диметилдиазомалонат (**2a**)¹⁷ и этил-2-диазо-3,3,3-трифторпропаноат (**2b**)¹⁸ синтезированы по литературным методикам.

Синтез дигидроазетов 3a–d (общая методика). К раствору 0.5 ммоль азирина **1a,b** в 0.5 мл безводного 1,2-дихлорэтана добавляют 60 мг (0.55 ммоль) Me₃SiCl. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин при комнатной температуре, после чего добавляют 0.6–1 ммоль диазосоединения **2a,b**. Смесь нагревают до кипения, добавляют 3.8 мг (1 моль. %) Rh₂(esp)₂ и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 30–45 мин. К охлажденной до комнатной температуры смеси добавляют 0.55 ммоль Bu₄NF·H₂O и 0.55 ммоль Et₃N, после чего перемешивают еще в течение 30 мин. Растворитель упаривают при пониженном давлении, а дигидроазет **3a–d** очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Диметил-3-(пиридин-2-ил)-4-фенил-2,3-дигидроазет-2,2-дикарбоксилат (3a). Элюент гексан–EtOAc, 3:2 + 2 капли Et₃N на каждые 100 мл элюента. Выход 63 мг (39%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.49 (3H, с, OCH₃); 3.87 (3H, с, OCH₃); 5.53 (1H, с, 3-CH); 7.19–7.22 (1H, м, H Ar); 7.28–7.30 (1H, м, H Ar); 7.35–7.39 (2H, м, H Ar); 7.46–7.50 (1H, м, H Ar); 7.66–7.70 (3H, м, H Ar); 8.53–8.55 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 52.4; 53.4; 57.0 (2CH₃, C-3); 75.6 (C-2); 122.8; 123.5; 126.7; 128.6; 130.8; 132.5; 136.8; 149.8; 153.7; 166.6 (C=O); 167.5 (C=O); 189.8 (C-4). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: 312.6 (N-1), 340.1 (N пиридин). Найдено, *m/z*: 347.0998 [M+Na]⁺. C₁₈H₁₆N₂NaO₄. Вычислено, *m/z*: 347.1002.

Диметил-4-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-2,3-дигидроазет-2,2-дикарбоксилат (3b). Элюент гексан–EtOAc, 1:4 + 2 капли Et₃N на каждые 100 мл элюента. Выход 41 мг (23%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.49 (3H, с, OCH₃); 3.83 (3H, с, OCH₃); 3.88 (3H, с, OCH₃); 5.52 (1H, с, 3-CH); 6.86–6.90 (2H, м, H Ar); 7.19–7.23 (1H, м, H Ar); 7.27–7.29 (1H, м, H Ar); 7.62–7.70 (3H, м, H Ar); 8.56–8.57 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 52.4; 53.4; 55.4; 56.9 (3 OCH₃, C-3); 75.4 (C-2); 114.1; 122.8; 123.5; 123.6; 128.7; 136.8; 149.9; 153.9; 163.1 (COCH₃); 166.9 (C=O); 167.8 (C=O); 188.8 (C-4). Найдено, *m/z*: 355.1290 [M+H]⁺. C₁₉H₁₉N₂O₅. Вычислено, *m/z*: 355.1288.

Этил-3-(пиридин-2-ил)-2-(трифторметил)-4-фенил-2,3-дигидроазет-2-карбоксилат (3c). Элюент гексан–EtOAc, 3:2 + 2 капли Et₃N на каждые 100 мл элюента, перекристаллизовывают из смеси гексан–Et₂O, 1:1. Выход 66 мг (38%), бежевые кристаллы, т. пл. 100–102 °C (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.01 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃); 3.95–4.08 (2H, м, CH₂); 5.15 (1H, с, 3-CH); 7.24–7.30 (2H, м, H Ar); 7.40–7.44 (2H, м, H Ar); 7.51–7.55 (1H, м, H Ar); 7.69–7.74 (3H, м, H Ar); 8.56–8.57 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 13.6

(CH₃); 55.3 (C-3); 62.1 (CH₂); 72.6 (к, *J* = 29.5, C-2); 123.1 (к, *J* = 282.6, CF₃); 123.2; 123.5; 126.8; 128.7; 130.4; 132.9; 137.0; 150.0; 152.8; 164.0 (C=O); 189.7 (C-4). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м. д.: –74.4. Найдено, *m/z*: 371.0967 [M+Na]⁺. C₁₈H₁₅F₃N₂NaO₂. Вычислено, *m/z*: 371.0978.

Этил-4-(4-метоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-2-(трифторметил)-2,3-дигидроазет-2-карбоксилат (3d). Элюент гексан–EtOAc, 3:2 + 2 капли Et₃N на каждые 100 мл элюента. Выход 42 мг (22%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.99 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃); 3.83 (3H, с, OCH₃); 3.93–4.05 (2H, м, CH₂); 5.11 (1H, с, 3-CH); 6.89–6.91 (2H, м, H Ar); 7.22–7.28 (2H, м, H Ar); 7.63–7.71 (3H, м, H Ar); 8.55–8.56 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 13.6 (CH₃); 55.2, 55.4 (CH₃, C-3); 62.0 (CH₂); 72.4 (к, *J* = 29.7, C-2); 114.1; 123.1 (2C); 123.2 (к, *J* = 282.9, CF₃); 123.5; 128.8; 136.9; 149.9; 153.0; 163.3 (COCH₃); 164.2 (C=O); 188.6 (C-4). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м. д.: –74.5. Найдено, *m/z*: 401.1070 [M+Na]⁺. C₁₉H₁₇F₃N₂NaO₃. Вычислено, *m/z*: 401.1083.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹⁵N соединений **3a–d**, спектр ¹H–¹⁵N HMBC соединения **3a**, спектр ¹H–¹⁹F NOESY соединения **3c**, а также данные квантово-химических расчетов, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01078).

Анализ синтезированных соединений и квантово-химические расчеты выполнены с использованием ресурсов центров Санкт-Петербургского государственного университета "Магнитно-резонансные методы исследования", "Методы анализа состава вещества", "Образовательный ресурсный центр по направлению химия" и "Вычислительный центр".

Список литературы

1. Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S.; Rostovskii, N. V. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2555.
2. Zhou, H.; Shen, M.-H.; Xu, H.-D. *Synlett* **2016**, 2171.
3. Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Top. Heterocycl. Chem.* **2015**, *41*, 143.
4. Huang, C.-Y.; Doyle, A. G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8153.
5. Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3363.
6. Galenko, E. E.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 637. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 637.]
7. Smetanin, I. A.; Novikov, M. S.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Starova, G. L.; Yufit, D. S. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4616.
8. Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Rostovskii, N. V.; Tsyulnikov, S.; Suhanova, A. A.; Zavyalov, K. V.; Yufit, D. S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 18.
9. Smetanin, I. A.; Novikov, M. S.; Agafonova, A. V.; Rostovskii, N. V.; Khlebnikov, A. F.; Kudryavtsev, I. V.; Terpilowski, M. A.; Serebriakova, M. K.; Trulioff, A. S.; Goncharov, N. V. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 4479.
10. Ramkumar, N.; Voskressensky, L. G.; Sharma, U. K.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 795. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, *55*, 795.]

11. Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicola F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 675.
12. Alves, M. J.; Fortes, A. G.; Costa, F. T. *Tetrahedron* **2006**, 62, 3095.
13. Alves, M. J.; Fortes, A. G.; Lemos, A.; Martins, C. *Synthesis* **2005**, 555.
14. Tomashenko, O. A.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 616.
15. Funt, L. D.; Tomashenko, O. A.; Mosiagin, I. P.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7583.
16. Shakirova, J. R.; Tomashenko, O. A.; Galenko, E. E.; Khlebnikov, A. F.; Hirva, P.; Starova, G. L.; Su, S.-H.; Chou, P.-T.; Tunik, S. P. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 6853.
17. Julian, R. R.; May, J. A.; Stoltz, B. M.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4478.
18. Shi, G.; Xu, Y. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3383.
19. Barrero, A. F.; Rosales, A.; Cuerva, J. M.; Oltra, J. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1935.
20. Johns, B. A.; Gudmundsson, K. S.; Turner, E. M.; Allen, S. H.; Jung, D. K.; Sexton, C. J.; Boyd, F. L.; Peel, M. R. *Tetrahedron* **2003**, 59, 9001.
21. Stevens, K. L.; Jung, D. K.; Alberti, M. J.; Badiang, J. G.; Peckham, G. E.; Veal, J. M.; Cheung, M.; Harris, P. A.; Chamberlain, S. D.; Peel, M. R. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4753.
22. Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S.; Amer, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6003.
23. Barreau, M.; Commerçon, A.; Mignani, S.; Mouysset, D.; Perfetti, P.; Stella, L. *Tetrahedron* **1998**, 54, 11501.
24. Rostovskii, N. V.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Khlebnikov, V. A.; Korneev, S. M. *Tetrahedron* **2013**, 69, 4292.
25. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc., 2009.