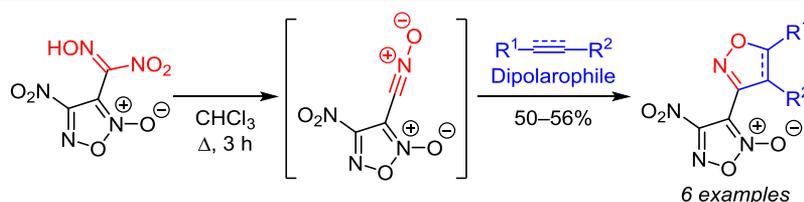


## Тандем реакций термоллиза и [3+2]-циклоприсоединения в синтезе 3-гетарил-4-нитрофуроксанов из 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты

Александр А. Ларин<sup>1</sup>, Леонид Л. Ферштат<sup>1\*</sup>, Нина Н. Махова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: fershtat@ioc.ac.ru

Поступило 18.02.2020  
Принято 3.04.2020



Разработан тандемный метод синтеза 3-гетарил-4-нитрофуроксанов на основе однореакторной последовательности реакций термоллиза 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты до соответствующего 4-нитро-3-фуроксанкарбонитрилоксида и [3+2]-циклоприсоединения последнего к производным ацетиленов и олефинов. Установлено, что синтезированные 3-(изоксазол-3-ил)- и 3-(изоксазолин-3-ил)-4-нитрофуроксаны образуются с высокой регио- и диастереоселективностью.

**Ключевые слова:** нитроловые кислоты, нитрофуроксаны, 1,2,5-оксадиазолы, региоселективность, циклоприсоединение.

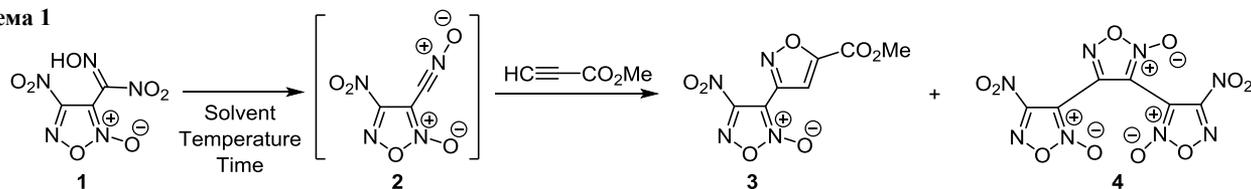
Фуроксаны (1,2,5-оксадиазол-2-оксиды) занимают особое место среди гетероциклических соединений из-за возможности их применения в технологиях двойного назначения. С одной стороны, фуроксаны являются экзогенными донорами оксида азота (NO) – универсального регулятора клеточного метаболизма, который оказывает ключевое воздействие на разнообразные физиологические процессы в организме.<sup>1</sup> Построение фармакологически активных гибридных систем, содержащих фуроксановый цикл – донор NO, в сочетании с различными известными фармацевтическими препаратами, является одним из основных направлений исследований в химии фуроксанов.<sup>2</sup> С другой стороны, фуроксаны являются привлекательными объектами в синтезе энергоемких структур благодаря положительной энтальпии образования и присутствию в молекуле двух активных атомов кислорода.<sup>3</sup> В связи с этим в последние годы все шире развиваются исследования по конструированию энергоемких производных фуроксана, содержащих дополнительные гетероциклические фрагменты в одной молекуле.<sup>4</sup> Поэтому разработка новых подходов к эффективной сборке гетарилфуроксанов, содержащих, наряду с фуроксановым циклом, другие гетероциклические фрагменты, остается актуальной.

С точки зрения реализации технологий двойного назначения весьма перспективным представляется

синтез многоядерных гетероциклических систем, содержащих нитрофуроксановый фрагмент. Производные нитрофуроксанов рассматриваются как потенциальные компоненты энергоемких составов,<sup>5</sup> а также проявляют различные виды фармакологической активности.<sup>6</sup> Вместе с тем хемоселективная трансформация различных функциональных групп в присутствии нитрофуроксанового фрагмента является нетривиальной задачей из-за высокой склонности нитрофуроксанов к раскрытию или замещению нитрогруппы под действием различных нуклеофилов.<sup>7</sup> Этим объясняется практически полное отсутствие методов синтеза гетарилфуроксанов, содержащих нитрогруппу при фуроксановом цикле, на основе трансформаций нитрофуроксанов.

Ранее нашей научной группой был разработан ряд подходов к синтезу гетарилфуроксанов на основе реакций [3+2]-<sup>8</sup> и [4+2]-циклоприсоединения<sup>9</sup> производных фуроксанов. Поскольку известно, что при термоллизе нитроловые кислоты могут служить предшественниками нитрилоксидов,<sup>10</sup> в настоящей работе исследована реакционная способность 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты **1** для генерации нитрофуроксанкарбонитрилоксида **2** с его последующим [3+2]-циклоприсоединением к различным диполярофилам. Следует отметить, что 4-нитрофуроксаннитроловая кислота **1**

Схема 1



является сравнительно доступным соединением, синтезируемым в четыре стадии из лимонной кислоты.<sup>11</sup>

Исследования тандемного процесса термолитиза-[3+2]-циклоприсоединения нитрофуроксаннитроловой кислоты **1** были начаты с поиска оптимальных условий. В качестве диполярфила был выбран метилпропионат. Варьировались количество диполярфила, растворитель, температура и время реакции (схема 1, табл. 1). Использование 1 экв. диполярфила в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CCl}_4$  приводило к смеси целевого 3-(изоксазол-3-ил)-4-нитрофуроксана **3** и продукта димеризации промежуточно образующегося нитрилоксида **2** – известного<sup>5b</sup> 4,4'-динитротерфуроксана **4**. Образование смеси этих соединений наблюдалось во всех экспериментах при проведении реакции при 20–40 °С с **1** и 1.5 экв. диполярфила в тех же растворителях (опыты 1–5). Взаимодействие исходных реагентов в тетрагидрофуране или диоксане приводило к осмолению реакционных смесей (опыты 6, 7). Увеличение температуры реакции и избыток диполярфила приводили к более высоким выходам 3-(изоксазол-3-ил)-4-нитрофуроксана **3** и позволили полностью подавить образование 4,4'-динитротерфуроксана **4** (опыты 8–11). Наиболее эффективным оказалось кипячение 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты **1** в  $\text{CHCl}_3$  в течение 3 ч с 2 экв. метилпропиолата (опыт 9).

В найденных условиях в качестве диполярфилов в реакцию были введены другие производные ацетиленов и олефинов. Во всех случаях реакция протекала успешно с образованием (изоксазолил)- или (изоксазолинил)нитрофуроксанов **5–9** с хорошими выходами (схема 2). Введение в реакцию с генерированным

**Таблица 1.** Оптимизация условий получения 3-(изоксазол-3-ил)-4-нитрофуроксана **3** посредством термолитиза нитрофуроксаннитроловой кислоты **1** в присутствии метилпропиолата

| Опыт | Метилпропионат, экв. | Растворитель             | Температура, °С | Время, ч | Выход соединения, % |          |
|------|----------------------|--------------------------|-----------------|----------|---------------------|----------|
|      |                      |                          |                 |          | <b>3</b>            | <b>4</b> |
| 1    | 1                    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 20              | 5        | 25                  | 9        |
| 2    | 1                    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 40              | 3        | 36                  | 25       |
| 3    | 1.5                  | $\text{CCl}_4$           | 20              | 3        | —*                  | —*       |
| 4    | 1.5                  | $\text{CCl}_4$           | 20              | 10       | 10                  | 10       |
| 5    | 1.5                  | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 40              | 3        | 44                  | 20       |
| 6    | 1.5                  | ТГФ                      | 67              | 2        | —**                 | —**      |
| 7    | 1.5                  | Диоксан                  | 100             | 2        | —**                 | —**      |
| 8    | 2                    | $\text{CCl}_4$           | 78              | 3        | 48                  | —        |
| 9    | 2                    | $\text{CHCl}_3$          | 60              | 3        | 56                  | —        |
| 10   | 4                    | $\text{CHCl}_3$          | 60              | 3        | 44                  | —        |
| 11   | 4                    | $\text{CCl}_4$           | 60              | 3        | 36                  | —        |

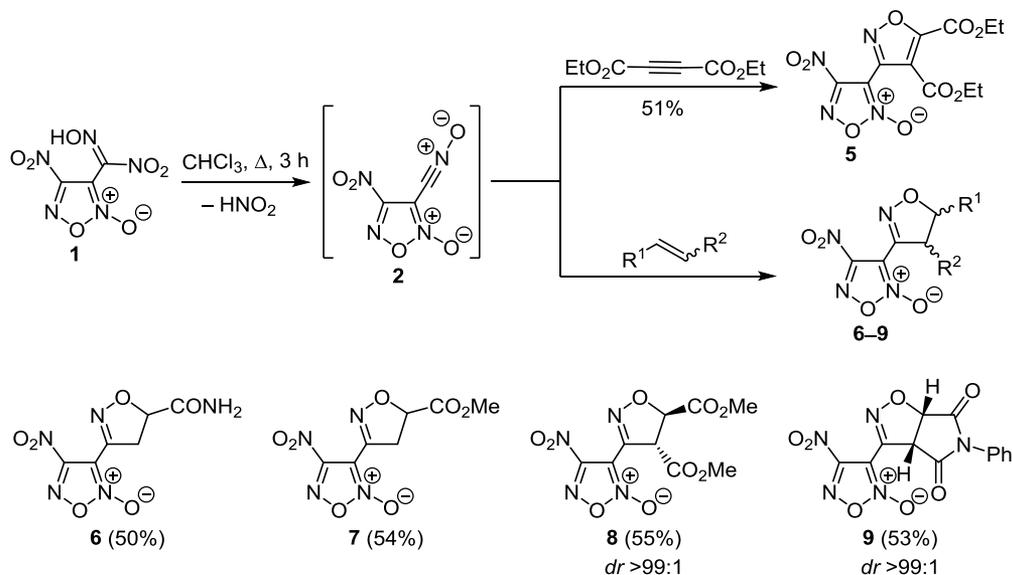
\* Реакция не протекает.

\*\* Происходит разложение исходных соединений.

*in situ* нитрилоксидом **2** терминальных диполярфилов протекало полностью региоселективно, а циклоприсоединение интермедиата **2** к интернальным олефинам проходило с высокой степенью диастереоселективности.

Строение всех полученных (изоксазолил)- и (изоксазолинил)фуроксанов было однозначно подтверждено методами спектроскопии ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ , а также масс-спектрометрией высокого разрешения. Региоселективность циклоприсоединения метилпропиолата

Схема 2



к нитрилоксиду **2** подтверждается присутствием синглета протона изоксазольного цикла при 7.50 м. д. в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3**. Образованию региоизомерного 3,4-дизамещенного изоксазола отвечал бы более слабый сигнал протона в интервале 8.5–9.0 м. д., как было продемонстрировано в нашей предыдущей работе.<sup>8с</sup> Этот факт также подтверждается наличием корреляции между протоном изоксазольного цикла и атомом С-3 фуроксанового цикла в спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС соединения **3**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6**, **7** присутствуют мультиплетные сигналы протонов группы  $\text{CH}_2$  изоксазолинового цикла в интервале 3.50–3.74 м. д. и протонов групп  $\text{CH}$  в интервале 5.21–5.25 м. д. Циклоприсоединение нитрилоксида **2** к интернальным олефинам протекает диастереоселективно с сохранением конфигурации заместителей в образующихся изоксазолинах **8** и **9**, что подтверждается значениями соответствующих КССВ протонов изоксазолинового цикла. Спектры ЯМР  $^{14}\text{N}$  синтезированных гетарилфуроксанов содержат сигнал нитрогруппы, расположенной у атома С-4 фуроксанового цикла, в интервале  $-36.3\div-37.4$  м. д.

Таким образом, в настоящей работе разработан простой регио- и диастереоселективный метод синтеза серии (изоксазолил)- и (изоксазолинил)фуроксанов на основе одnoreакторных трансформаций доступной 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты. Данный подход основан на термолизе нитроловой кислоты до соответствующего нитрилоксида, регио- и диастереоселективное [3+2]-циклоприсоединение которого к различным диполярфилам приводит к целевым гетарилфуроксанам. Предложенный метод синтеза является первым общим подходом к конструированию 3-гетарил-4-нитрофуроксанов, основанным на трансформации функциональной группы при фуроксановом цикле субстрата и сохраняющим фрагмент нитрофуроксана в целевом соединении.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  (разрешение 2  $\text{cm}^{-1}$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  зарегистрированы на приборе Bruker Fourier AM-300 (300, 76, 22 МГц соответственно) в  $\text{DMSO}-d_6$ . В качестве внутренних стандартов для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использованы химические сдвиги сигналов остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя (2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). В качестве внешнего стандарта для спектров ЯМР  $^{14}\text{N}$  применен  $\text{MeNO}_2$  (0.0 м. д.). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker microTOF-Q II в условиях ионизации электро-распылением (ESI-TOF), в положительном ионном режиме (напряжение на интерфейсном капилляре 4500 В) с диапазоном сканирования  $m/z$  50–3000. Внешняя калибровка масс-спектрометра проведена с помощью калибровочного раствора (Fluka). Для всех анализируемых растворов в  $\text{MeCN}$  (расход 3 мкл/мин) использовано прямое шприцевое введение. Температуры плавления

определены на столике Stuart SMP20 и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на алюминиевых пластинках с силикагелем Merck 60 с флуоресцентным индикатором  $\text{F}_{254}$ , элюент  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CCl}_4$ , 1:1. Визуализация в УФ свете ( $\lambda_{\text{max}}$  254 нм). Для колоночной хроматографии использован силикагель Merck 60 (размер частиц 63–200 мкм). Перед использованием все растворители очищены и высушены стандартными методами.

4-Нитрофуроксаннитроловая кислота **1** получена согласно литературной методике.<sup>11</sup>

**Синтез гетарилнитрофуроксанов 3, 5–9** (общая методика). К раствору 0.20 г (0.975 ммоль) 4-нитрофуроксаннитроловой кислоты **1** в 15 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляют 1.95 ммоль соответствующего диполярфила при температуре 20 °С. Полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч до полной конверсии исходного субстрата **1** (контроль методом ТСХ, элюент  $\text{CHCl}_3$ - $\text{EtOAc}$ , 1:1). Затем реакционную смесь охлаждают до 20 °С, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают методом колоночной хроматографии. В случае соединения **9** образовавшийся в ходе реакции осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством (30 мл) холодной  $\text{H}_2\text{O}$  и перекристаллизовывают из 95%  $\text{EtOH}$ .

**Метилловый эфир 3-(4-нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)изоксазол-5-карбоновой кислоты (3)**. Выход 0.14 г (56%), бесцветное твердое вещество, т. пл. 105–106 °С,  $R_f$  0.41. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2961, 1744, 1726, 1641, 1575, 1479, 1444, 1301, 1237, 1000, 926. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4.05 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.50 (1H, с, H изоксазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 53.4; 100.5; 117.9; 147.4; 153.1; 156.3; 162.0. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-36.6$  ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 278.9973 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{NaO}_7$ . Вычислено,  $m/z$ : 278.9972.

**Диэтиловый эфир 3-(4-нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)изоксазол-4,5-дикарбоновой кислоты (5)**. Выход 0.16 г (51%), светло-желтое твердое вещество, т. пл. 78–79 °С,  $R_f$  0.35. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2987, 2916, 1749, 1622, 1482, 1379, 1365, 1315, 1281, 1192, 1132, 1021, 941, 849. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.19 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.53 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.18 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.44 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.5; 13.7; 61.6; 63.0; 116.1; 133.4; 144.1; 153.2; 156.2; 159.0; 159.6. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-37.0$  ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 365.0346 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{NaO}_9$ . Вычислено,  $m/z$ : 365.0351.

**3-(4-Нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоксамид (6)**. Выход 0.12 г (50%), желтое твердое вещество, т. пл. 99–100 °С,  $R_f$  0.45. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3129, 2982, 1615, 1555, 1462, 1440, 1387, 1375, 1320, 1255, 1105, 1040, 1014, 941, 852, 820. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.50–3.74 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.21 (1H, уш. с, CH); 7.48 (2H, уш. с,  $\text{CONH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 41.4; 79.0; 120.5; 134.6; 158.0; 167.0. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-37.4$  ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 266.0143 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{NaO}_6$ . Вычислено,  $m/z$ : 266.0146.

**Метиловый эфир 3-(4-нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты (7).** Выход 0.15 г (54%), светло-желтое масло,  $R_f$  0.66. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2968, 2919, 1751, 1620, 1566, 1515, 1461, 1435, 1384, 1288, 1218, 1150, 1040, 1025, 910, 845. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.50 (1H, д, д,  $J = 12.1$ ,  $J = 6.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.66 (1H, д, д,  $J = 12.1$ ,  $J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.73 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.25 (1H, д, д,  $J = 6.5$ ,  $J = 6.3$ ,  $\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 38.4; 52.9; 78.3; 118.2; 149.3; 157.2; 170.7. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: -37.1 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 281.0138  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{NaO}_7$ . Вычислено,  $m/z$ : 281.0140.

**Диметиловый эфир транс-3-(4-нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-4,5-дигидроизоксазол-4,5-дикарбоновой кислоты (8).** Выход 0.17 г (55%), желтое твердое вещество, т. пл. 73–74 °C,  $R_f$  0.35. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2927, 2857, 1628, 1582, 1493, 1449, 1335, 1219, 1190, 1145, 923, 859, 775. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.80 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.89 (1H, д,  $J = 5.8$ ,  $\text{CH}$ ); 5.43 (1H, д,  $J = 5.8$ ,  $\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 53.6; 55.3; 62.2; 86.1; 118.0; 146.6; 148.3; 167.5; 167.9. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: -37.2 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 339.0190  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{NaO}_9$ . Вычислено,  $m/z$ : 339.0195.

**3-(4-Нитро-2-оксидо-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-5-фенил-3aH-пирроло[3,4-d][1,2]оксазол-4,6(5H,6aH)-дион (9).** Выход 0.18 г (53%), светло-желтое твердое вещество, т. пл. 155–156 °C,  $R_f$  0.25. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2966, 1716, 1625, 1600, 1498, 1385, 1198, 1152, 1024, 894. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.26 (1H, д,  $J = 9.6$ ,  $\text{CH}$ ); 5.87 (1H, д,  $J = 9.6$ ,  $\text{CH}$ ); 7.33 (2H, д,  $J = 7.5$ ,  $\text{H Ph}$ ), 7.44–7.59 (3H, м,  $\text{H Ph}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 57.6; 80.9; 118.5; 126.4; 127.2; 129.3; 129.6; 130.4; 145.1; 149.7; 172.8. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: -36.3 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено,  $m/z$ : 368.0242  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{NaO}_7$ . Вычислено,  $m/z$ : 368.0249.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00139).

### Список литературы

- (a) Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 1097. [*Успехи химии* **2016**, *85*, 1097.] (b) Gasco, A.; Fruttero, R.; Sorba, G.; Di Stilo, A.; Calvino, R. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 973. (c) Cerecetto, H.; González, M. *Top. Heterocycl. Chem.* **2007**, *10*, 265.
- Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *ChemMedChem* **2017**, *12*, 622.
- (a) Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. *Organic Chemistry of Explosives*; Wiley: New York, 2007. (b) Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 5808. (c) Yu, Q.; Yang, H. W.; Ju, X. H.; Lu, C. X.; Cheng, G. B. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 688. (d) Gospodinov, I.; Hermann, T.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2018**, *43*, 355. (e) Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 13. (f) Klapötke, T. M. *Chemistry of High-Energy Materials*; De Gruyter: Berlin, 2015.
- (a) Larin, A. A.; Muravyev, N. V.; Pivkina, A. N.; Suponitsky, K. Yu.; Ananyev, I. V.; Khakimov, D. V.; Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 4225. (b) Tang, Y.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8039. (c) Xiong, H.; Yang, H.; Lei, C.; Yang, P.; Hu, W.; Cheng, G. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14705. (d) Liu, Y.; He, C.; Tang, Y.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16558.
- (a) Fershtat, L. L.; Ovchinnikov, I. V.; Epishina, M. A.; Romanova, A. A.; Lempert, D. B.; Muravyev, N. V.; Makhova, N. N. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1315. (b) He, C.; Gao, H.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9391. (c) Zhai, L.; Bi, F.; Luo, Y.; Wang, N.; Zhang, J.; Wang, B. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4321. (d) Fershtat, L. L.; Larin, A. A.; Epishina, M. A.; Kulikov, A. S.; Ovchinnikov, I. V.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *55*, 4268.
- (a) Kulikov, A. S.; Larin, A. A.; Fershtat, L. L.; Anikina, L. V.; Pukhov, S. A.; Klochkov, S. G.; Struchkova, M. I.; Romanova, A. A.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *ARKIVOC* **2017**, (iii), 250. (b) Kolomeichuk, S. N.; Nizhnik, Y. P.; Makhova, N. N.; Ovchinnikov, I. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 70. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, *54*, 70.] (c) Ustyuzhanina, N. E.; Fershtat, L. L.; Gening, M. L.; Nifantiev, N. E.; Makhova, N. N. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 513. (d) Orlandi, V. T.; Bolognese, F.; Rolando, B.; Guglielmo, S.; Lazzarato, L.; Fruttero, R. *Microbiology* **2018**, *164*, 1557.
- (a) Makhova, N. N.; Kulikov, A. S. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 1007. [*Успехи химии* **2013**, *82*, 1007.] (b) Ando, A.; Matsubara, R.; Takazawa, S.; Shimada, T.; Hayashi, M. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 886. (c) Matsubara, R.; Eguchi, S.; Ando, A.; Hayashi, M. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1965. (d) Matsubara, R.; Ando, A.; Hayashi, M. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3337. (e) Matsubara, R.; Katsuragi, Y.; Sakaguchi, T.; Eguchi, S.; Hayashi, M.; Ando, A. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3642.
- (a) Fershtat, L. L.; Ashirbaev, S. S.; Kulikov, A. S.; Kachala, V. V.; Makhova, N. N. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 257. (b) Fershtat, L. L.; Epishina, M. A.; Kulikov, A. S.; Ovchinnikov, I. V.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6764. (c) Larin, A. A.; Fershtat, L. L.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3993.
- Fershtat, L. L.; Larin, A. A.; Epishina, M. A.; Ovchinnikov, I. V.; Kulikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31526.
- (a) Grundmann, C.; Grünanger, P. *The Nitrile Oxides*; Springer: New York, 1971. (b) Jones, D. W.; Pomfret, A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, *2*, 249. (c) Matt, C.; Gissot, A.; Wagner, A.; Mioskowski, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1191. (d) Gasco, A. M.; Di Stilo, A.; Fruttero, R.; Sorba, G.; Gasco, A.; Sabatino, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *441*. (e) Gasco, A. M.; Cena, C.; Di Stilo, A.; Ermondi, G.; Medana, C.; Gasco, A. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1803.
- Rakitin, O. A.; Khaibullina, E. A.; Godovikova, T. I.; Ogurtsov, V. A.; Khmel'nitskii, L. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1993**, *29*, 952. [*Химия гетероцикл. соединений* **1993**, 1117.]