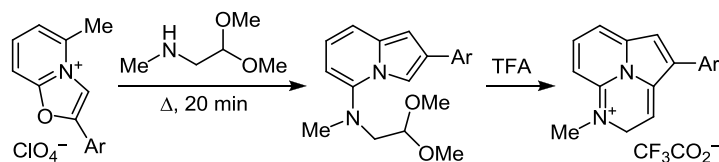


Перегруппировка оксазоло[3,2-*a*]пиридинов как способ синтеза аза[3.3.2]циклазинов

Евгений В. Бабаев^{1*}, Александра А. Невская¹, Илья В. Длинные¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 11991, Россия;
e-mail: babaev@org.chem.msu.ru

Поступило 9.01.2015
Принято 13.02.2015



Показано, что соли 5-метилоксазоло[3,2-*a*]пиридиния реагируют с ацеталем *N*-метиламиноацетальдегида с образованием функционализированных 5-аминоиндолизинов, которые, в свою очередь, в кислой среде способны замыкать пиримидиновый цикл, образуя аза[3.3.2]циклазины.

Ключевые слова: 5-аминоиндолизины, оксазоло[3,2-*a*]пиридины, пиримидо[6,1,2-*cd*]индолизины, перегруппировка, циклизация, спектроскопия ЯМР.

Развитие теории ароматичности вызвало интерес к синтезу *peri*-конденсированных индолизинов – циклазинов **1** и их аналогов.¹ Химия же гетероаналогов таких структур, в том числе антиароматических, все еще плохо исследована. На рис. 1 приведены известные на сегодняшний день представители ряда [3.3.2]циклазинов **1a–i**.²

Синтез таких циклазинов включает надстройку пяти- и/или шестичленного цикла² в соответствии с циклизационными схемами, изображенными на рис. 2.

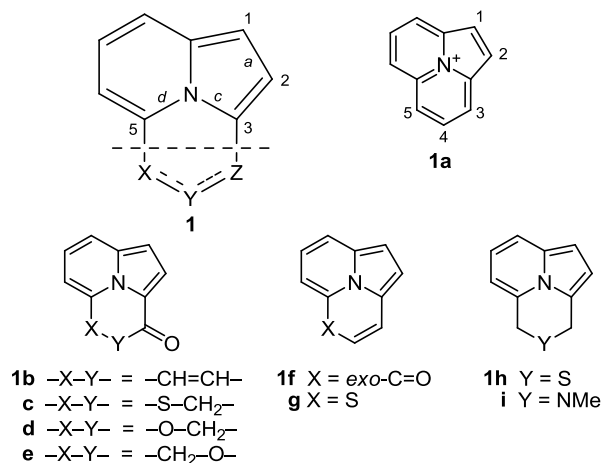


Рисунок 1. Описанные в литературе [3.3.2]циклазины.

Предшественниками [3.3.2]циклазинов теоретически могли бы служить индолизины **2**, содержащие гетероатом в положении 5, однако эти соединения труднодоступны. В нашей исследовательской группе была разработана новая стратегия синтеза 5-замещенных индолизинов рециклизацией солей оксазолопиридиния **3** под действием нуклеофилов (аминов и алкоголятов).³ Использование бифункциональных реагентов (Nu – нуклеофильный гетероатом, E – электрофильный углеродный центр) в такой реакции могло бы привести к индолизинам **2**, потенциально способным к циклизации в аналоги циклазинов **1** путем атаки электрофильного атома по π-избыточному пиррольному фрагменту (схема 1).

Подходящими реагентами могли бы служить производные аминов, содержащие карбонильную группу на конце цепи. Разумеется, такие реагенты должны быть устойчивы в условиях рециклизации (высокие

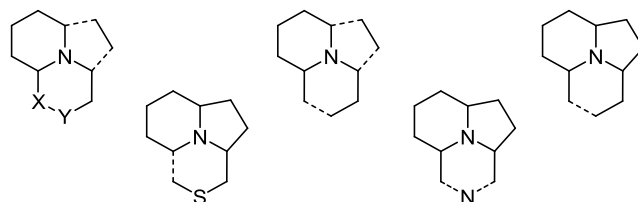
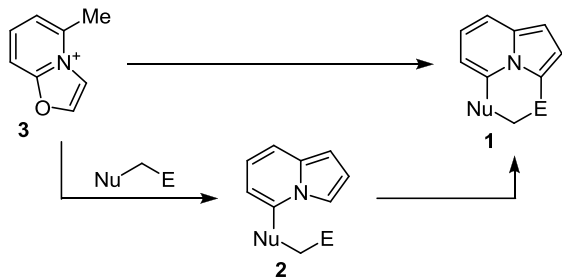


Рисунок 2. Принципы построения [3.3.2]циклазиновой системы.

Схема 1

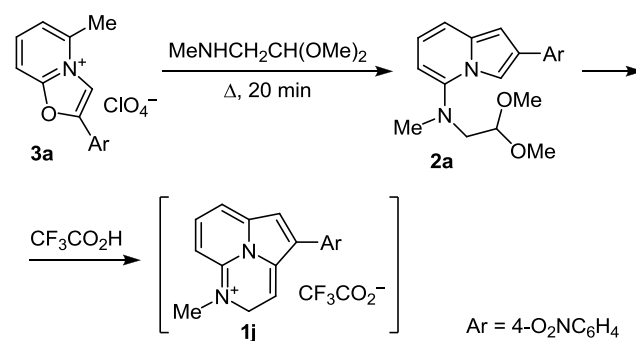


температуры и концентрации реагентов). В случае вторичных аминов нашим требованиям удовлетворяют, например, *N*-метиламиноацетальдегид (в форме ацетала) и эфир *N*-метилглицина (саркозина). Эта стратегия, однако, до сих пор не использована в синтезе гетероаналогов циклазина. Цель настоящей работы состояла в апробации указанной методологии.

Как было показано в нашей лаборатории, 5-замещенные индолизины являются неустойчивыми соединениями, легко окисляющимися на воздухе. Один из примеров устойчивых систем – 5-замещенный индолизин, содержащий *para*-нитрофенильную группу в положении 2.³ Поэтому для дальнейших исследований нами была выбрана именно эта модель, синтез которой описан в литературе.

Перхлорат оксазолопиридиния **3a** был введен в реакцию с диметилацеталем *N*-метиламиноуксусного альдегида. Реакция протекала при кипячении в среде амина в течение 20 мин, при этом окраска сменилась сначала на ярко-вишневую, а затем на коричневую. По данным ТСХ было зарегистрировано образование нового соединения, которое окрашивается реактивом Эрлиха^{??} в синий цвет (качественная реакция на индолизин со свободным положением 3 и/или 1). Маслянистый продукт **2a** был выделен хроматографически, однако выход был невысоким (30%) (схема 2). В спектре ЯМР ¹H полученного соединения наблюдаются сигналы ароматических протонов индолизина в области 6.19–8.06 м. д., дублет протонов группы CH₂ расположен при 3.25 м. д., триплет протона СН ацетального фрагмента – при 4.69 м. д. Протоны ацетальных метоксигрупп проявляются в виде синглета в области 3.42 м. д. (табл. 1).

Схема 2



Соединение **2a** оказалось довольно нестабильным и легко окислялось на воздухе, что затрудняло дальнейшую работу. При попытке циклизации полученного индолизина **2a** кипячением (в течение 20 мин) в соляной кислоте наблюдалось образование трудно идентифицируемой смеси продуктов. Аналогичным образом при обработке соединения **2a** трифторуксусной кислотой в токе аргона было зарегистрировано (методом ТСХ) образование нового соединения, однако при упаривании реакционной смеси произошло его разложение.

Та же реакция индолизина **2a** с CF₃COOH была проведена в растворе CDCl₃ при 20 °С в ампуле ЯМР. Первоначально наблюдалось исчезновение сигнала протона Н-3 и появление нового сигнала группы CH₂ при 5.63 м. д., что соответствует протонированной форме индолизина.⁴ Однако через сутки окраска раствора сменилась на ярко-красную, а в спектре ЯМР ¹H сигналов исходного индолизина не наблюдалось. Сигналы протонов диметилацетальной группы при 3.74 м. д. исчезли, вместо этого появились сигналы протонов отщепившегося метанола с характерными химическими сдвигами. В спектре образовавшегося соединения четко виден сигнал новой группы CH₂ при 5.10 м. д. и новой группы СН при 6.27 м. д. Один из сигналов протонов индолизинового цикла исчез, а другие сместились в область более сильного поля, что, по-видимому, свидетельствует об образовании бензилиденной структуры. На основе этих данных мы предположили, что строение полученного соединения отвечает структуре **1j**. Полная интерпретация спектров

Таблица 1. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) индолизинов **2a–c**

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д. (J, Гц)									
	H-1 (1H, c)	Ar (2H, м); (2H, м)	H-3 (1H, c)	H-8 (1H)	NCH ₃ (3H, c)	CH ₂ (2H)	CH (1H)	OAlk	7-CH ₃ (3H, c)	ArCH ₃ (3H, c)
2a*	6.79	7.83–7.85; 8.25–8.27	8.06	7.19 (д, J = 8.8)	2.97	3.25 (д, J = 4.8)	4.69 (т, J = 4.8)	3.42 (6H, c, 2CH ₃)	–	–
2b	6.66	7.15–7.17; 7.54–7.56	7.72	7.03 (c)	3.19	3.44 (д, J = 5.3)	4.63 (т, J = 5.3)	3.31 (6H, c, 2CH ₃)	2.41	2.42
2c	6.69	7.22–7.24; 7.57–7.59	7.83	7.01 (c)	3.21	4.05 (c)	–	1.51 (9H, c, C(CH ₃) ₃)	2.41	2.43

* Прочие сигналы: 6.19 (1H, д, J = 8.8, H-6); 6.74–6.76 (1H, м, H-7).

затруднена из-за присутствия в смеси продуктов разложения исходного соединения **2a**.

Известно, что 5-аминозамещенные индолизины являются неустойчивыми соединениями, легко окисляющимися на воздухе.⁵ Наиболее стабильные соединения этого ряда содержат электроноакцепторные группы в пиридиновом цикле, поэтому для их синтеза необходимо применять соответствующие производные пиридина.^{6,7} В нашей работе мы использовали легкодоступный гомолог 3-цианопиридин-2-она, который удалось превратить в соль оксазолопиридиния **3b** фенацилированием и последующей циклоконденсацией по ранее разработанной нами методике.⁷

Использование натриевой соли исходного циано-пиридона (способствующее алкилированию по атому азота) и проведение реакции в ион-сольватирующем растворителе (например, ДМФА) должно было увеличить выход *N*-алкилированного изомера **4b**. Несмотря на невысокий выход соединения **4b** (и образование побочного продукта *O*-алкилирования **4a**) на первой стадии, мы нашли этот метод удобным, поскольку он не требует использования хроматографии и может быть осуществлен при больших загрузках реагентов. Под действием кислоты *N*-фенацилпиридон **4b** подвергался циклизации в оксазолопиридиниевую соль **3b** (схема 3). В данном случае возможен гидролиз цианогруппы, однако при действии кислоты в течение 30 мин циклизация протекала полностью и гидролиза не наблюдалось (как и в случае *para*-бромфенил-производного)⁷.

Для рециклизации соли **3b** в качестве вторичных аминов были выбраны диметилацеталь *N*-метиламиноуксусного альдегида и эфир саркозина. Рециклизацию проводили при кипячении в избытке используемого амина (схема 3). Структуры полученных при этом соединений **2b,c** подтверждены данными ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Реакция перхлората **3b** с диметилацеталем *N*-метиламиноацетальдегида при нагревании в ацетонитриле привела к образованию лишь следовых количеств продукта рециклизации **2b**. Однако при кипячении без растворителя в избытке амина целевой индолизин **2b** был получен с выходом 25% (схема 3). Спектр ЯМР ¹H диметилацетального производного **2b**

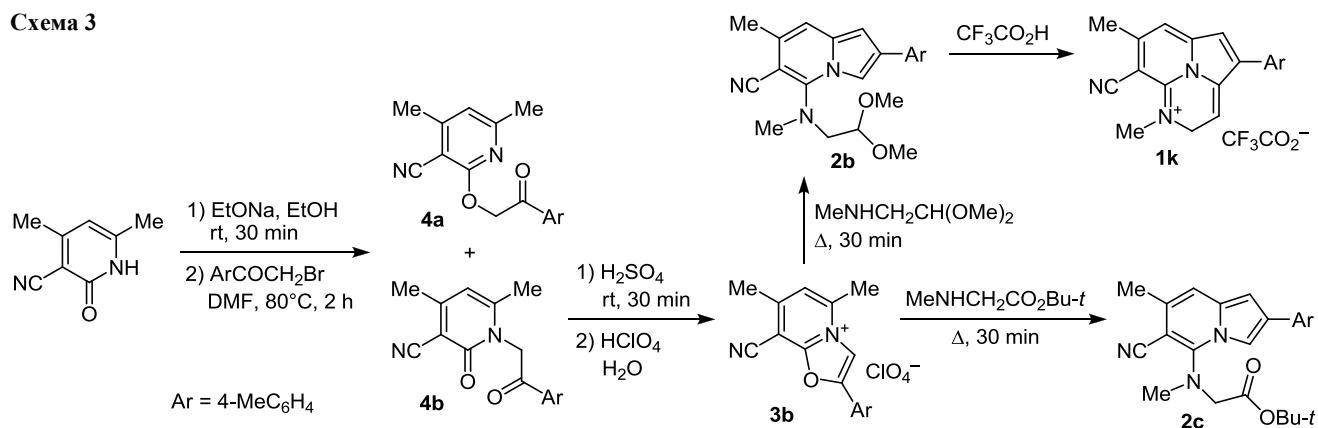
хорошо согласуется со спектром полученного нами ранее соединения **2a** (табл. 1).

При действии CF₃COOH на индолизин **2b** через сутки после начала эксперимента реакционный раствор приобретал ярко-красную окраску, а исходное соединение полностью превращалось в трифторацетат пиримидоиндолизиния **1k** (схема 3). Образование продуктов разложения индолизина **2b** не наблюдалось, что позволило зарегистрировать и интерпретировать спектры ЯМР ¹H и ¹³C продукта циклизации **1k** (рис. 3). Попытка превратить соль **1k** в нейтральное соединение действием основания (щелочи или триэтиламина) привела к разложению. Вероятно, нестабильность соответствующих катионам **1j,k** нейтральных систем связана с их антиароматичностью.

Саркозин использовали в виде *tert*-бутилового эфира, что должно было предотвратить его самоконденсацию. Полученное в данном случае соединение **2c** оказалось довольно устойчивым, но образовывалось с низким выходом (20%) и требовало хроматографической очистки. В спектре ЯМР ¹H соединения **2c** видны сигналы протонов индолизина (табл. 1), в том числе протонов H-1, H-8 и H-3 при 6.69, 7.01 и 7.83 м. д. соответственно. Также наблюдаются сигналы фрагмента *tert*-бутилового эфира саркозина: синглеты протонов группы CH₂ при 4.05 м. д., *N*-метильной группы при 3.21 м. д. и *tert*-бутильной группы при 1.51 м. д.

Заметим, что *tert*-бутиловый эфир саркозина был получен взаимодействием *tert*-бутилхлорацетата с водным раствором метиламина в присутствии KI с выходом лишь 7%. Поэтому с целью сокращения расхода эфира саркозина и увеличения выхода продукта рециклизации **2c** мы предприняли попытки оптимизации условий рециклизации. Нагревание соединения **3b** в ацетонитриле или ДМФА с использованием 3 экв. основания (4-диметиламинопиридина, триэтиламина) и 1 экв. *tert*-бутилового эфира саркозина не привело к ожидаемому производному **2c**. Во всех случаях единственным продуктом, выделяемым из реакционной смеси, был продукт его димеризации. Таким образом, хотя индолизин **2c** с аминокислотным остатком был получен (а его структура полностью доказана), низкий выход и трудоемкая

Схема 3



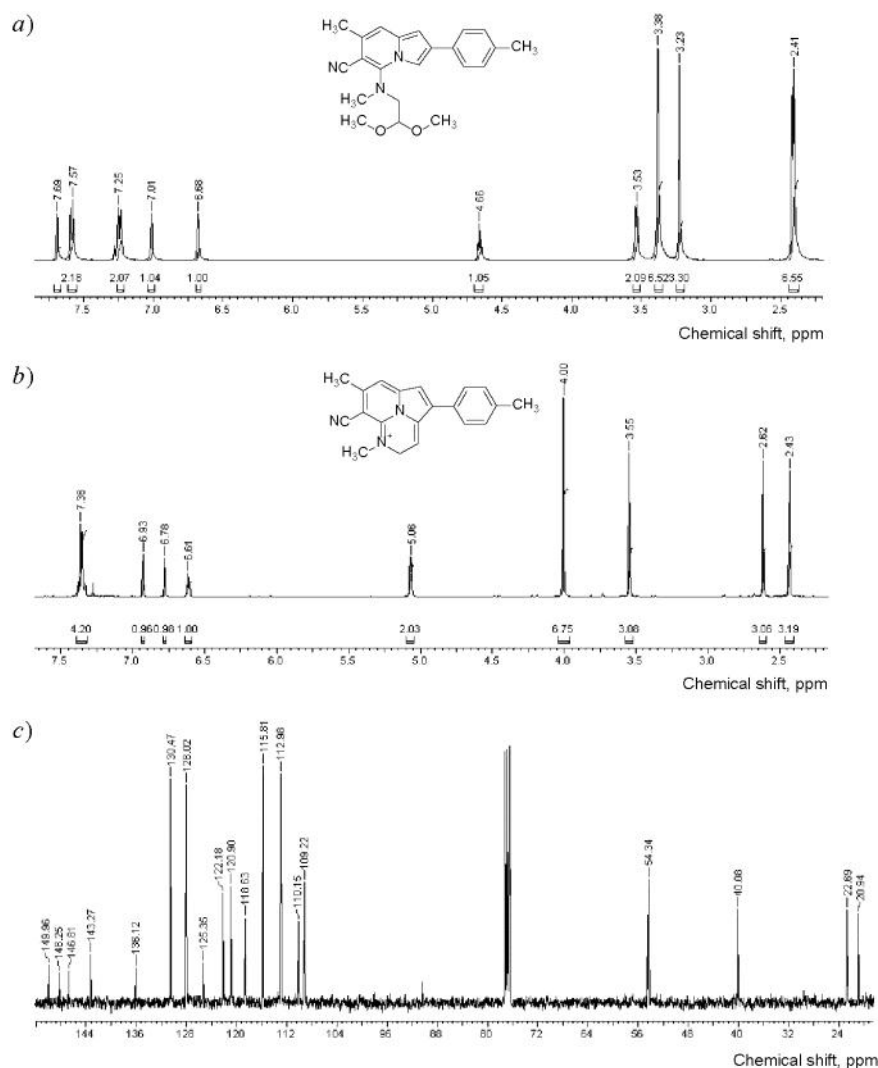


Рисунок 3. Спектральное исследование реакции соединения **2b** с CF_3COOH в ампуле ЯМР: *a*) спектр ЯМР ^1H исходного соединения **2b**; *b*) спектр ЯМР ^1H соединения **1k**; *c*) спектр ЯМР ^{13}C соединения **1k**.

работа по его выделению не позволили нам синтезировать данное соединение в количестве, необходимом для последующих превращений.

Таким образом, впервые получены индолизины, замещенные по положению 5 фрагментами *трет*-бутилового эфира саркозина и *N*-метил-2,2-диметоксизтанамина. Синтезированы и исследованы методом спектроскопии ЯМР производные ранее неизвестной гетероциклической системы 2*H*-пиримидо[6,1,2-*cd*]-индолизиния.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker AM 400 (400 и 100 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ (спектры ЯМР ^1H солей **3b**, **4a,b**) и в CDCl_3 (остальные спектры ЯМР), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведен на приборе vario MULTI cube. Температуры плавления определены на аппарате Electrothermal

IA910. Коэффициент преломления полученных жидких продуктов определен на приборе ИРФ-22. Для тонкослойной хроматографии использованы пластины Silufol (проявление УФ излучением), для колоночной хроматографии – силикагель фирмы Acros (0.04–0.06 мм). Все использованные в работе растворители очищены дистилляцией.

Перхлорат 5-метил-2-(4-нитрофенил)оксазоло[3,2-*a*]пиридиния (3a**)³** (выход 69%), **4,6-диметил-3-цианопиридин-2(1*H*)-он⁸** (выход 98%) и **трет**-бутиловый эфир хлоруксусной кислоты⁹ (выход 53%) получены по известным методикам.

Рециклизация соли оксазолопиридиния (3a**).** К 0.4 г (1.13 ммоль) перхлората оксазолопиридиния **3a** добавляют 6 мл диметилацетата *N*-метиламиноуксусного альдегида, реакционную смесь кипятят в течение 20 мин. Исходный перхлорат быстро растворяется, окраска раствора меняется с желтой на вишневую, которая держится около 10 мин, затем раствор становится коричневым. Реакционную смесь охлажда-

дают до комнатной температуры и выливают в 10 мл H₂O. Образовавшуюся эмульсию экстрагируют PhH (2 × 10 мл), органический слой упаривают. Маслянистый остаток очищают колоночной хроматографией (элюент CHCl₃, R_f 0.6), получая *N*-(2,2-диметоксиэтил)-*N*-метил-2-(4-нитрофенил)индолизин-5-амин (**2a**). Выход 0.12 г (30%), желтое масло, разлагающееся на воздухе. Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 146.0; 144.7; 142.7; 139.3; 135.7; 126.1; 124.2; 119.0; 114.4; 108.3; 102.5; 99.7; 97.6; 55.0; 53.9; 40.4.

Реакция циклизации индолизина 2a под действием CF₃COOH (в ампуле ЯМР). Регистрируют спектр ЯМР ¹H раствора 20 мг индолизина **2a** в CDCl₃. После этого добавляют 1 каплю CF₃COOH, перемешивают и повторно регистрируют спектр ЯМР ¹H через 1 ч и через 1 сут. Рисунки спектров приведены в файле сопроводительных материалов.

Фенацилирование 4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила и разделение смеси изомеров (по литературной методике)⁷. К раствору EtONa, приготовленному из 3.1 г (0.135 моль) Na в 50 мл EtOH, добавляют 20.0 г (0.135 моль) 4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила, смесь перемешивают в течение 30 мин, затем упаривают досуха. К полученной соли добавляют 28.8 г (0.135 моль) 4-метилфенацилброма и 100 мл абс. ДМФА. Реакционную смесь нагревают на водяной бане при 80 °C в течение 2 ч, охлаждают до комнатной температуры, выливают в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывают. Полученную таким образом смесь *N*- и *O*-алкилированных изомеров можно разделить двумя методами. Метод I основан на различной растворимости этих веществ (изомер **4b** растворяется в CHCl₃ и EtOAc хуже, чем изомер **4a**). Для разделения изомеров полученный осадок помещают на фильтр Шотта и несколько раз промывают смесью CHCl₃–EtOAc, 1:1. Оставшееся на фильтре вещество перекристаллизовывают из EtOH. Метод II заключается в использовании колоночной хроматографии (градиентное элюирование через SiO₂, элюент CHCl₃, затем EtOAc).

4,6-Диметил-2-[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтокси]-никотинитрил (4a). Выход 12.0 г (31%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 133–135 °C, R_f 0.5 (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.87 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 7.32 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 6.86 (1H, с, 5-CH); 5.73 (2H, с, CH₂); 2.48 (3H, с, CH₃); 2.44 (3H, с, CH₃); 2.31 (3H, с, CH₃).

4,6-Диметил-1-[2-(4-метилфенил)-2-оксоэтил]-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (4b). Выход 9.3 г (25%, метод I), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183 °C, R_f 0.2 (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.98 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 7.37 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 6.28 (1H, с, 5-CH); 5.59 (2H, с, CH₂); 2.46 (3H, с, CH₃); 2.40 (3H, с, CH₃); 2.30 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 191.1; 160.7; 158.7; 150.9; 145.4; 132.0; 129.6; 128.2; 115.2; 109.3; 101.3; 50.3; 21.7; 20.9 (2C). Найдено, %: C 72.64; H 5.93; N 10.13. C₁₇H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 72.84; H 5.75; N 9.99.

Перхлорат 5,7-диметил-2-(4-метилфенил)-8-цианооксазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия (3b). К 0.6 г (2 ммоль) *N*-фенацилпиридина **4b** добавляют 5 мл конц. H₂SO₄, смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, затем выливают в 50 мл H₂O и добавляют 2 мл 70% HClO₄. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают PhH и сушат на воздухе. Выход 0.7 г (90%), бесцветные кристаллы, т. пл. 249–250 °C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 9.49 (1H, с, H-3); 7.96 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 7.47 (2H, д, J = 7.9, H Ar); 2.95 (3H, с, CH₃); 2.87 (3H, с, CH₃); 2.49 (3H, с, CH₃). Найдено, %: C 56.10; H 4.11; N 7.80. C₁₇H₁₅N₂O₅Cl. Вычислено, %: C 56.29; H 4.17; N 7.72.

Получение трет-бутилового эфира саркозина. Смесь 30 мл (0.21 моль) трет-бутилового эфира хлоруксусной кислоты, 34.9 г (0.21 моль) KI и 1 л 40% водного раствора MeNH₂ перемешивают при комнатной температуре в течение 1 сут. Реакционную смесь экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 100 мл), экстракт промывают H₂O, сушат над Na₂SO₄, фильтруют и упаривают на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 2.3 г (7%), бесцветная жидкость, т. кип. 74–75 °C (26 мм рт. ст.), n_D¹⁹ 1.4164 (т. кип. 76.5–78 °C (40 мм рт. ст.), n_D²³ 1.4148).¹⁰

Рециклизация перхлората оксазолопиридиния 3b под действием трет-бутилового эфира саркозина. К 0.1 г (0.27 ммоль) перхлората **3b** добавляют 0.7 мл (4.50 ммоль) трет-бутилового эфира саркозина, смесь кипятят в течение 30 мин. Окраска раствора меняется с желтой на вишневую, затем становится коричневой. Смесь охлаждают, выливают в 20 мл H₂O, полученную эмульсию экстрагируют EtOAc (2 × 10 мл). Органический экстракт упаривают, остаток несколько раз промывают петролейным эфиром, раствор упаривают. Полученный трет-бутил-(2-((метил)[7-метил-2-(4-метилфенил)-6-цианоиндолизин-5-ил]амино)-ацетат (**2c**)) перекристаллизовывают из EtOH. Выход 20 мг (20%), желтые кристаллы, т. пл. 132–133 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1625, 1715 (C=O), 2225 (C≡N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 168.8; 148.7; 136.9; 134.5; 131.5; 129.6; 127.1; 126.2; 124.6; 117.4; 114.1; 107.9; 98.7; 82.2; 76.7; 55.4; 39.7; 28.1; 21.2; 20.0. Найдено, %: C 74.02; H 7.21; N 10.39. C₂₄H₂₇N₃O₂. Вычислено, %: C 74.01; H 6.99; N 10.79.

Рециклизация перхлората оксазолопиридиния 3b под действием диметилацетата *N*-метиламиноуксусного альдегида. К 0.2 г (0.55 ммоль) оксазолопиридиния **3b** добавляют 2 мл диметилацетата *N*-метиламиноуксусного альдегида, смесь кипятят в течение 30 мин. Окраска раствора меняется с желтой на вишневую, затем становится коричневой. Смесь охлаждают, выливают в H₂O, выпавший осадок отфильтровывают. Продукт выделяют колоночной хроматографией (элюент CHCl₃, R_f 0.7). Полученный 5-[(2,2-диметоксиэтил)(метил)амино]-7-метил-2-(4-метилфенил)индолизин-6-карбонитрил (**2b**) перекристаллизовывают из EtOH. Выход 50 мг (25%), бесцветные кристаллы, т. пл. 107–108 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1625, 2225 (C≡N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 147.1; 137.0; 133.4; 131.4; 129.6; 127.0; 126.2; 124.5; 117.4; 114.1;

107.5; 102.7; 98.7; 91.2; 54.5; 54.0; 40.4; 21.2; 20.0. Найдено, %: С 72.79; Н 7.07; N 11.35. C₂₂H₂₅N₃O₂. Вычислено, %: С 72.70; Н 6.93; N 11.56.

Трифторацетат 1,7-диметил-4-(4-метилфенил)-8-циано-2H-пиримидо[6,1,2-сd]индолизин-1-ия (1к). К раствору соединения **2b** в CDCl₃ добавляют каплю CF₃COOH, перемешивают и оставляют стоять в темном месте. Спектр ЯМР ¹H записывают сразу после добавления кислоты, а также через 1 ч и через 1 сут. Последний спектр соответствует полной трансформации исходного соединения **2b** в смесь пиримидоиндолизиниевой соли **1к** и метилтрифторацетата. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.34–7.36 (4H, м, H Ar); 6.93 (1H, с, H-5); 6.78 (1H, с, H-6); 6.61 (1H, т, J = 4.0, 3-CH); 5.07 (2H, д, J = 4.0, 2-CH₂); 4.00 (6H, с, CF₃CO₂CH₃); 3.55 (3H, с, 1-CH₃); 2.62 (3H, с, CH₃); 2.43 (3H, с, CH₃).

Файл сопроводительных материалов, содержащий результаты спектрального исследования реакции циклизации индолизина **2a** под действием CF₃COOH, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00644-а) и Мега-гранта 2012-220-03-360.

Список литературы

- (a) Bermejo González, F In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Katritzky, A. R.; Rees, C.W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 8, p. 967. (b) Taurins, A. *The Chemistry of Cyclazines. Special Topics in Heterocyclic Chemistry*, Weissberger, A.; Taylor, E. C., Eds.; Wiley: Chichester, 1977, p. 245. (c) Flitsch, W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.; London: Pergamon, 1984, vol. 4, p. 443. (d) Tominaga, Y. In *Science of Synthesis. Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*; Thieme: New York, 2004, vol. 17, p. 1025.
- (a) Padwa, A.; Austin, D. J.; Precedo, L.; Zhi, L. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1144. (b) Kanemasa, S.; Nakamura, S.; Kajigaeshi, S. *Chem. Lett.* **1980**, 9, 947. (c) Kanemasa, S.; Kobira, S.; Kajigaeshi, S. *Chem. Lett.* **1980**, 9, 951. (d) Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 945. (e) Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 965. (f) Miki, Y.; Hachicken, H.; Yoshikawa, M.; Takemura, S. *Heterocycles* **1991**, 32, 655. (g) Kakehi, A.; Ito, S.; Hatanaka, S. *Chem. Lett.* **1989**, 18, 2229. (h) Kakehi, A.; Ito, S.; Fujii, T.; Sakurai, T.; Urushido, K.; Hatanaka, S.; Mabuchi, T.; Matsushita, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 3571.
- (a) Babaev, E. V.; Efimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, 33, 875. [Химия гетероцикл. соединений **1997**, 998.] (b) Babaev, E. V.; Efimov, A. V.; Maiboroda, D. A.; Jug, K. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 193. (c) Babaev, E. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, 37, 519. (d) Babaev, E. V.; Tsitsevich, A. A.; Al'bov, D. V.; Rybakov, V. B.; Aslanov, L. A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 259. [Иzv. AN, Ser. хим. **2005**, 253.] (e) Babaev, E. V.; Efimov, A. V.; Tsitsevich, A. A.; Nevskaya, A. A.; Rybakov, V. B. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 130. (f) Babaev, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 59. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 64.]
- Babaev, E. V.; Torocheshnikov, V. N.; Bobrovskii, S. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 1079. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 1235.]
- Tielmann, P.; Hoenke, C. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 261.
- (a) Babaev, E. V.; Alifanov, V. L.; Efimov, A. V. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 845. [Иzv. AN, Ser. хим. **2008**, 831.] (b) Бабаев, Е. В. *Рос. хим. журн.* **2009**, 53(5), 140. (c) Mazina, O. S.; Rybakov, V. B.; Chernyshev, V. V.; Babaev, E. V.; Aslanov, L. A. *Crystallogr. Rep.* **2004**, 49, 998. [Кристаллография **2004**, 49, 1095.] (d) Mazina, O. S.; Rybakov, V. B.; Troyanov, E. V.; Babaev, E. V.; Aslanov, L. A. *Crystallogr. Rep.* **2005**, 50, 61. [Кристаллография **2005**, 50, 68.]
- Rybakov, V. B.; Babaev, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 225. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 250.]
- Witkop, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3712.
- Westheimer, F. H.; Shookhoff, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 269.
- Marsch, J. P.; Goodman, L. *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 799.