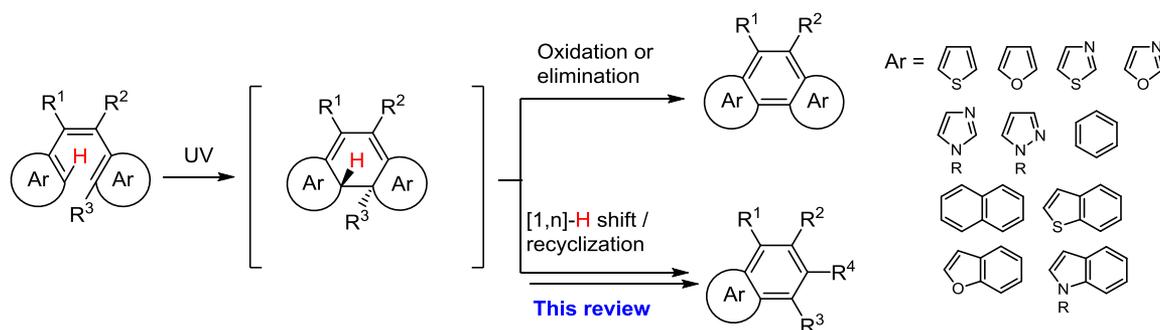


Фотоиндуцированные перегруппировки диарилэтенев

Андрей Г. Львов¹, Валерий З. Ширинян^{1*}

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Росси; e-mail: shir@ioc.ac.ru

Поступило 2.07.2016
Принято 16.08.2016

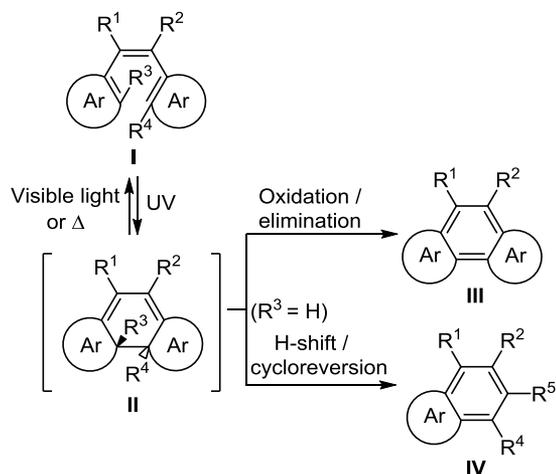


Фотоциклизация стильбенов и их гетероциклических аналогов приобрела большое значение в синтезе поли(гетеро)-ароматических соединений. Традиционно эта реакция приводит к образованию производных фенантрена или их изостерных гетероциклических аналогов. В последние 15 лет были опубликованы примеры нового типа реакций диарилэтенев, в ходе которых происходит образование бициклических, а не трициклических ароматических продуктов. В основе этой реакции лежит сигматропный сдвиг атома водорода с последующим раскрытием одного из ароматических циклов, и такие превращения позволяют получать ароматические соединения различного строения. Также подобные процессы сильно связаны со светостойкостью фотохромных диарилэтенев и терариленов, поэтому их исследование важно для разработки управляемых светом материалов и устройств с улучшенными характеристиками. В данном обзоре нами впервые проведен анализ научной литературы по новому типу фотореакций диарилэтенев.

Ключевые слова: диарилэтены, терарилены, гексатриеновая система, фотоперегруппировка, фотохимический синтез, электроциклизация.

В последние годы наблюдается интенсивное развитие синтетической фотохимии, связанное с разработкой новых методов синтеза органических молекул с использованием света.^{1–5} Логика развития фотохимического синтеза во многом лежит в поиске структурных фрагментов, способных участвовать в определенных химических реакциях. Одним из таких фрагментов, участвующих в огромном количестве различных превращений, является гекса-1,3,5-триеновый.⁶ Наиболее изученным классом соединений, содержащих гекса-1,3,5-триеновую систему, являются стильбены (1,2-дифенилэтенy) и, более широко, 1,2-диарил(гетарил)этенy (соединения I, схема 1). В циклизации гексатриеновой системы 1,2-диарил(гетарил)этенев (далее для удобства будет использоваться термин диарилэтенy) участвуют две двойные связи с каждого арильного фрагмента и центральная винильная группа, соединяющая эти фрагменты. Формально диарилэтенy можно разделить на два типа: диарилэтенy с циклическим и нециклическим центральным этеновым фрагментом

Схема 1



(так называемым этеновым мостиком). В случае, когда этеновый мостик является ароматическим фрагментом, такие соединения называют терариленами. Включение

центральной этеновой группы в циклическую систему исключает возможности протекания таких процессов, как *E/Z*-изомеризация и (2+2)-циклоприсоединение.

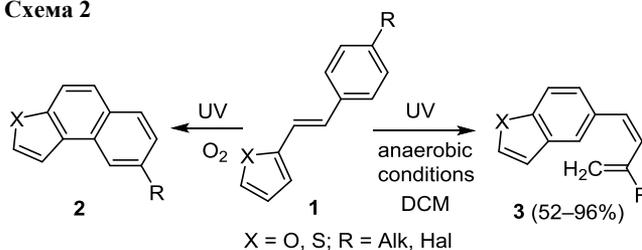
Диарилэтены под действием УФ облучения претерпевают $\beta\gamma$ -электронную циклизацию с образованием метастабильных циклогексадиеновых производных **II** (схема 1). Основными процессами, в которых участвуют эти реакционноспособные интермедиаты, являются родственные по своему синтетическому результату реакции окисления или элиминирования.^{7–9} В 1950 г. было обнаружено, что стильбены под действием УФ света образует фенантрен.¹⁰ Эта реакция стала прообразом классического метода органического синтеза, который активно используется для получения трициклических полиароматических соединений **III** – производных фенантрена и их изостерных гетероциклических аналогов.

Кроме использования в органическом синтезе, циклизация диарилэтенон нашла применение в дизайне фотохромных соединений.^{11,12} В этом случае фотоиндуцированная форма **II**, как правило, достаточно термически и химически стабильна, но может быть превращена в форму **I** под действием видимого света (схема 1). Фотохромные свойства диарилэтенон, преимущественно их гетероциклических аналогов, за последние 25 лет изучены весьма широко, включая термическую стабильность фотоиндуцированной формы, квантовые выходы прямой реакции циклизации и обратной рециклизации, светостойкость и другие физико-химические характеристики.^{13–16} Установление закономерностей, влияющих на стабильность формы **II**, имеет критическое значение для разработки на основе диарилэтенон пригодных для практического применения фотоуправляемых устройств и материалов на основе диарилэтенон. В частности, ранее были изучены процессы формальной 1,2-диотропной перегруппировки с образованием изомеров, содержащих два шести-членных аннелированных гетероцикла,^{17–20} необратимой циклизации по β -положению тиофена,^{20,21} присоединения кислорода,²¹ термической деструкции тиофен-*S,S*-диокисленных диарилэтенон^{22–24} и элиминирования легко уходящих групп при фотохимическом реакционном центре.^{25,26}

В последние 15 лет был опубликован ряд работ, в которых на примере различных диарилэтенон и терарилэтенон были описаны каскадные фотоиндуцированные превращения, приводящие к образованию бициклических, а не трициклических ароматических продуктов, благодаря раскрытию одного из ароматических циклов (схема 1, соединения **IV**). Единый синтетический результат и общие особенности механизма позволяют выделить такие превращения в отдельный класс домино-реакций (иначе говоря, каскадных или тандемных),^{27,28} активное развитие которых происходит в последние годы. Понимание данного типа превращений имеет также большую важность для дизайна высокоустойчивых фотохромных диарилэтенон. В данном обзоре мы поставили задачу обобщить подобные превращения, сделав упор на механистические и синтетические аспекты этих реакций.

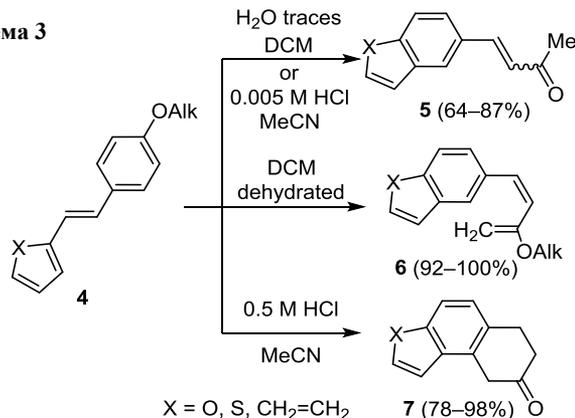
В 1999 г. Хо с соавторами обнаружили,²⁹ что 2-стирилфураны и стирилтиофены **1**, которые при облучении в присутствии окислителей (кислород воздуха или иод) образуют стандартные продукты реакции – аналоги фенантрена **2**, в инертной атмосфере не являются стабильными, а претерпевают перегруппировку в бутаденилзамещенные бензофураны и бензотиофены **3** (схема 2). Этот результат противоречил представлениям о стабильности фотоиндуцированных изомеров гетероциклических аналогов стильбена в инертной атмосфере.³⁰ Эта реакция диарилэтенон с алкильными и галогенными заместителями в бензольном цикле проходит с достаточно высокими выходами (несмотря на неполную конверсию ряда субстратов), а введение других заместителей (нитро-, диалкиламино-, цианогрупп) приводит к полному подавлению перегруппировки.

Схема 2



Следующий этап развития данной перегруппировки как синтетического метода состоял во введении метоксигруппы в положение 4 бензольного цикла (субстраты **4**, схема 3). Важно отметить, что на этом этапе авторы показали, что в реакцию вступают не только "смешанные" диарилэтены **1** с фурановым и тиофеновым фрагментами, но и "обычные" дифенилзамещенные стильбены. Было показано, что наличие влаги в реакционной среде (растворитель – дихлорметан) приводит к гидролизу фотоиндуцированного интермедиата с образованием винилкетонного продукта **5**, отсутствие влаги – к винилэфиру **6**.³¹ Аналогичные результаты были получены при проведении реакции в присутствии хлористого водорода (0.005 М).³² Наконец было найдено, что концентрация кислоты играет существенную роль в синтетическом пути реакции: в более концентрированных растворах образуются трициклические продукты **7**.³³ В дальнейшем ряд вступающих в реакцию субстратов был расширен 2-метоксизамещенными стиль-

Схема 3



бенами, поведение которых во многом было сходно с 4-метоксипроизводными.³⁴

Диарилэтенy с атомом галогена вместо метокси-группы при облучении в растворах с более высокой концентрацией HCl показали в общих чертах аналогичные результаты при меньшей селективности.³⁵ Соединения **8** образовывали смесь из трех продуктов – бензогетероциклов **9** (аналогов соединения **5** в случае метоксипроизводных), трициклических гетероциклов **10** ("негидролизированные" аналоги соединения **7**) и продуктов окисления **11** (схема 4). Последний результат авторы объяснили окислительно-восстановительным превращением с участием хлороводорода, возможно, посредством радикального процесса.

Схема 4

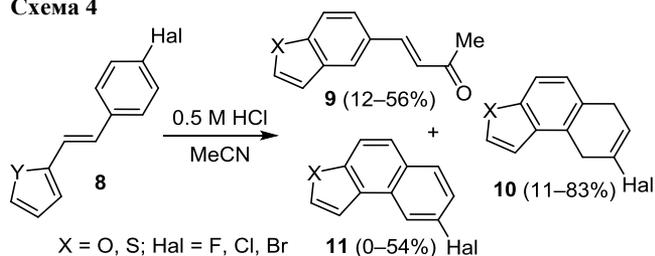


Схема 5

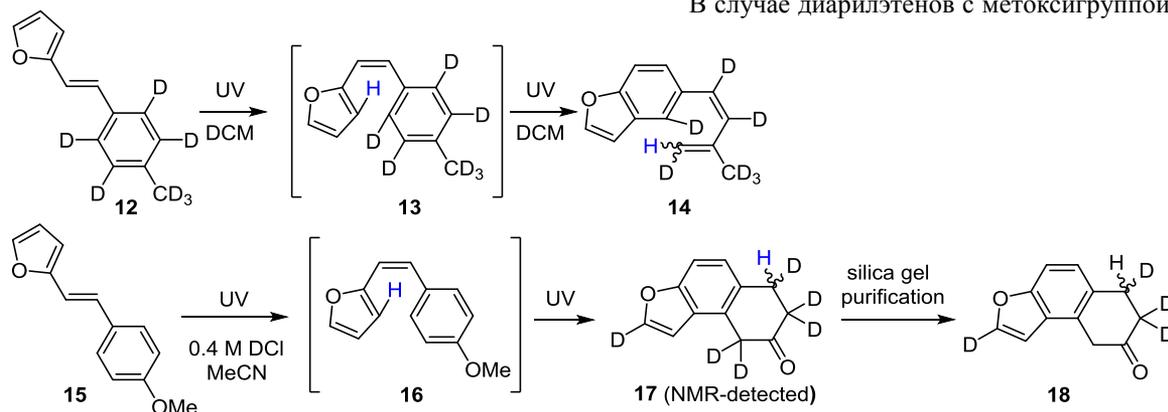
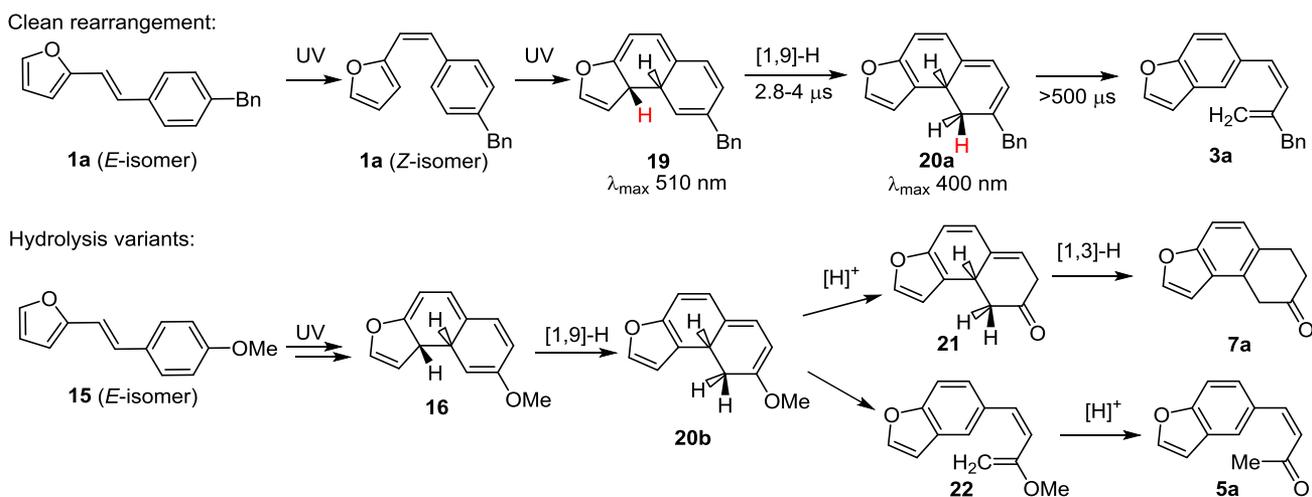


Схема 6



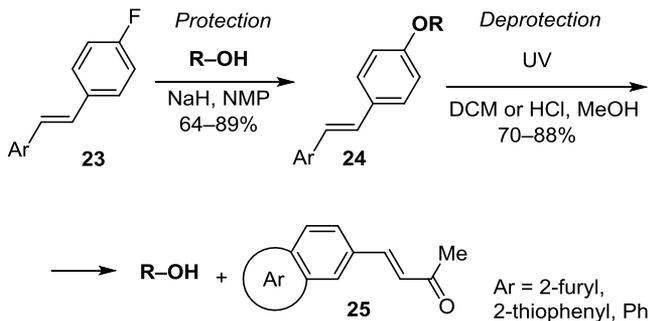
Эксперименты с мечеными атомами показали (схема 5), что в первом случае происходит миграция атома водорода с фуранового цикла соединения **12** в крайнее положение бутadiенового фрагмента в продукте **14**, что формально свидетельствует о [1,9]-сигматропном сдвиге.²⁹ При облучении диарилэтена **15** в присутствии дейтерированной соляной кислоты по данным спектроскопии ЯМР образуется соединение **17**, при выделении которого происходит частичный изотопный обмен с образованием продукта **18**.³² Этот результат косвенно подтверждает протекание данной реакции через стадии [1,9]- и [1,3]-сигматропных сдвигов.

Дальнейшие исследования³⁶ механизма реакции с помощью физико-химических методов полностью подтвердили эти результаты (схема 6). Посредством импульсного флеш-фотолиза на примере диарилэтена **1a** были зафиксированы ключевые интермедиаты реакции. Двухфотонный процесс *E*-изомера **1a** приводит к интермедиату **19**, имеющему максимум поглощения в видимой области спектра. Далее было зафиксировано быстрое превращение последнего в следующий интермедиат, отвечающий термическому [1,9]-сигматропному сдвигу. Несомненно, важную роль в этой ключевой стадии играет восстановление ароматичности фуранового цикла. Последняя стадия – циклогексадиен-циклогексатриеновая рециклизация интермедиата **20a**. В случае диарилэтенy с метоксигруппой в растворах с

хлороводородом важной становится устойчивость интермедиата **20b**. При более высоких концентрациях хлористого водорода (в случае образования соединений **7**) происходит сравнительно быстрый гидролиз интермедиата **20b** до соединения **21** с последующим [1,3]-сигматропным сдвигом. При меньшей концентрации хлористого водорода реализуется альтернативный вариант, интермедиат **20b** до гидролиза претерпевает циклогексадиен-циклогекса-триеновую рециклизацию, вследствие чего образуется бициклический продукт **5a**.

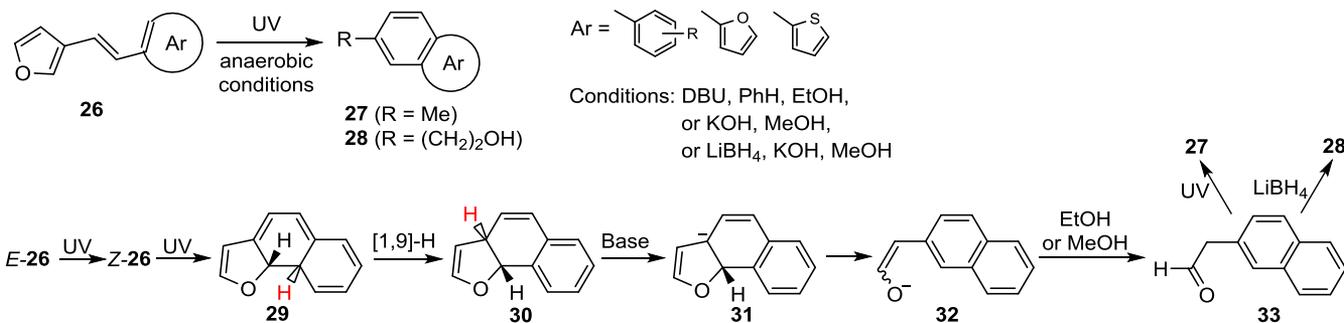
Кроме применения в органическом синтезе кислотно-катализируемые перегруппировки 2-стирилфуранов были использованы в качестве метода для введения и селективного фотоуправляемого снятия защитных групп в первичных спиртах.³⁷ Процесс защиты первичных спиртов состоит из стадии арилирования их диарилэтенами **23** в присутствии гидроксида натрия с получением соединения **24** и снятия защиты с помощью фотоперегруппировки в кислых условиях в соединения **25** (схема 7).

Схема 7



Использование данного метода в синтезе полиароматических соединений нашло развитие в катализируемых основаниями реакциях 3-стирилфуранов **26** и их аналогов (схема 8).^{38,39} В зависимости от условий образуются преимущественно продукты **27** или **28** соответственно с метильной или 2-гидроксиэтильной группой – фрагментами исходного фуранового цикла. Выходы реакций в большинстве случаев не превышают средних. Механизм реакции авторы объясняют без привлечения термина "сигматропный сдвиг", однако, несомненно, имеет место миграция атома водорода. Учитывая приведенные выше данные для других стирилфуранов, скорее всего, данная реакция также

Схема 8



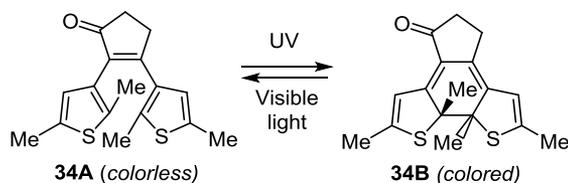
протекает по механизму, включающему [1,9]-сигматропном сдвиг на стадии превращения соединения **29** в соединение **30** (схема 8).

Как было указано выше, фотоциклизация гексатриеновой системы нашла применение в химии бистабильных фотопереключаемых соединений. В процессе изучения фотохромных диарилэтенов на основе цикlopентенонового этенового мостика нами была обнаружена необычная закономерность, по которой соединения на основе 2,5-диметилтиофена и бензола показывают разную активность (схема 9). В то время как диарилэтен **36A** с бензолом во втором положении мостика показывал фотохромизм (правда, в отличие от типичного фотохрома **34A**, количество циклов не превышало нескольких), его изомер **35** при облучении не образовывал окрашенную форму.⁴⁰

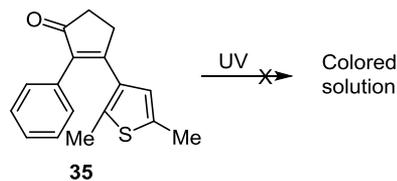
Впоследствии данная закономерность нами была обнаружена и для оксазольных аналогов **37a,b** (схема 10).⁴¹ Анализ их фотоактивности показал, что эти изомеры, а также ряд других близких по строению диарилэтенов

Схема 9

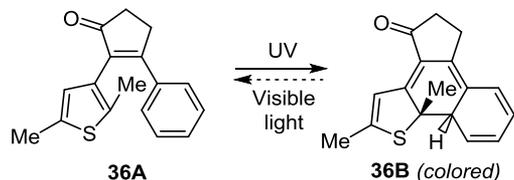
Typical photochromic diarylethene



Non-photochromic isomer



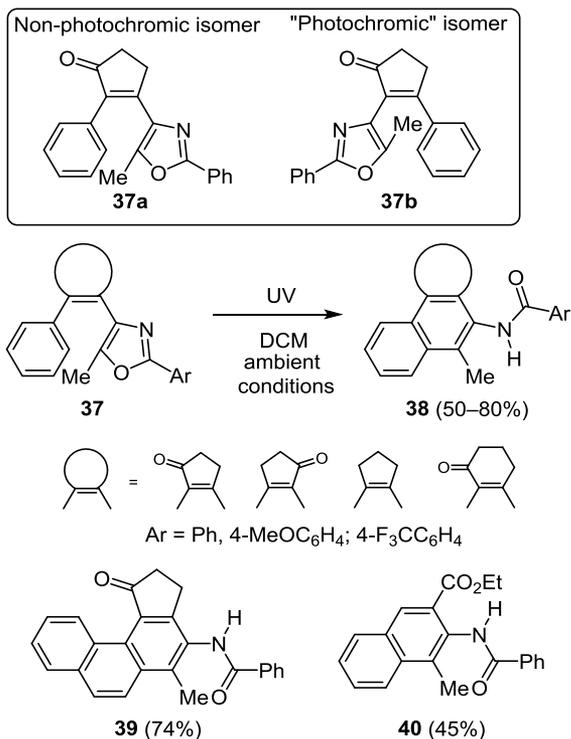
Photochromic isomer



A few cycles, poor stability

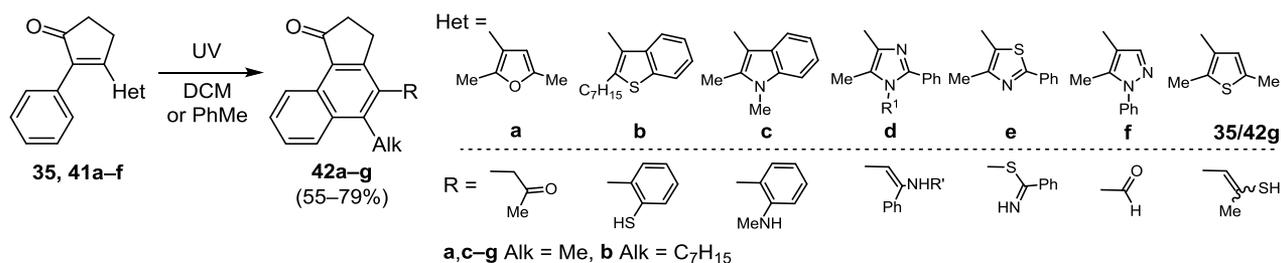
37 вступают в фотоперегруппировку с образованием производных нафталина **38**. Процесс отличается легкостью масштабирования (до 200 мг), очисткой конечного продукта реакции и отсутствием необходимости в инертной среде. С помощью данной реакции можно получить фенантрен **39** и нафталин **40** из соответствующих диарилэтен. На этом этапе нами была замечена закономерность, по которой диарилэтен, содержащие карбонильную группу в gem-положении к фенилу при двойной связи (например, соединение **37a**), не образуют окрашенного изомера (он не фиксируется) и дают нафталины с более высокими выходами, чем их изомеры (например, **37b**).

Схема 10



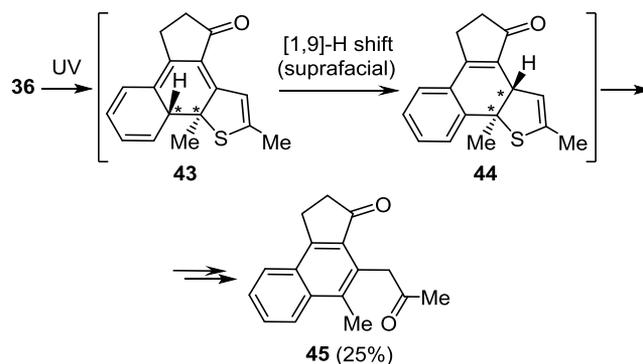
Далее нами было показано, что данная реакция носит общий характер и в нее вступают производные разных пятичленных гетероциклов **41** (схема 11).⁴² При этом нафталины **42** с различными функциональными группами, "зашифрованными" в исходном гетероцикле, образуются с выходами от средних до высоких. Важно отметить, что во всех этих примерах происходит разрыв связи углерод–гетероатом.

Схема 11



На этом этапе мы смогли интерпретировать ранее полученные экспериментальные факты (соединения **35** и **36**, схема 9). "Фотохромный" изомер **36** при облучении образует фотоиндуцированную форму **43** (схема 12), которую можно зафиксировать с помощью электронной спектроскопии.⁴² Этот интермедиат претерпевает очень быстрое термическое превращение, что было интерпретировано как разрешенный термически по принципу сохранения орбитальной симметрии⁴³ супраповерхностный [1,9]-сдвиг атома водорода с образованием соединения **44**. В препаративных условиях нами был выделен конечный продукт этого каскада реакций – нафталин **45**. "Нефотохромный" же изомер **35** образует соответствующий нафталин **42g** с выходом 70% (схема 11).

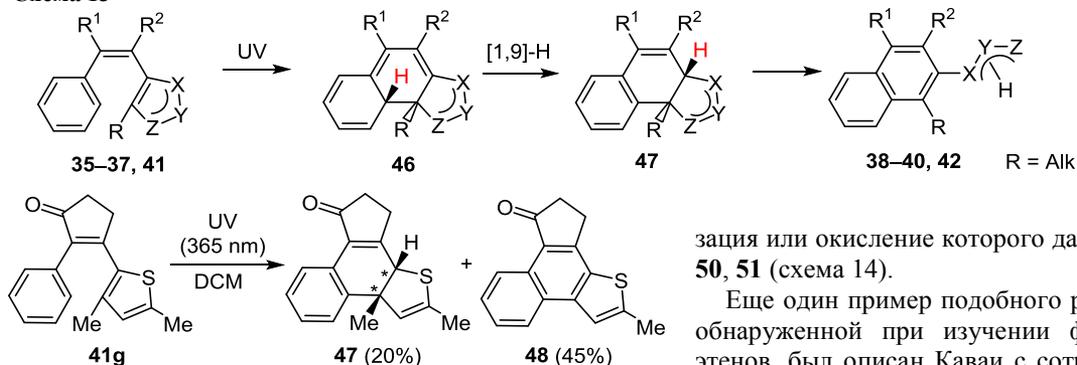
Схема 12



Механизм данной реакции был установлен нами на основании литературных данных и собственных исследований (схема 13). Первичный продукт фотоциклизации **46** претерпевает термический [1,9]-сигматропный сдвиг с образованием соединения **47**, последующая реароматизация которого приводит к конечным продуктам. Дополнительное подтверждение этому было получено при фотолизе диарилэтена **41g**, при котором с выходом 20% было выделено соединение **47**, являющееся продуктом [1,9]-сигматропного сдвига с последующей изомеризацией в более стабильный изомер. Другим продуктом реакции является изостерный аналог фенантрена **48**, образующийся в результате отщепления метана.

Эти данные важны при дизайне фотохромных диарилэтен (становится очевидной критичность атома водорода в реакционных положениях ароматических заместителей), что было нами показано на примере диарилэтен с модулируемой флуоресценцией.⁴⁴

Схема 13



В процессе изучения люминесцентных свойств 3,3'-бис-(арилбензофуранов) Вегнером с сотр. было обнаружено, что некоторые из этих соединений подвергаются фотолизу.⁴⁵ Фотореакция соединений **49** в инертной атмосфере приводила к полиароматическим продуктам **50** с высокими выходами (схема 14). В то же время авторы показали, что в присутствии кислорода и тетрацианоэтилена в качестве сенсibilизатора образуется продукт окисления **51**. К сожалению, не было указано, какой итог имеют реакции в присутствии кислорода воздуха без сенсibilизаторов. Механизм превращения авторы представили процессом электроциклизации гексатриеновой системы с последующей миграцией протона, сопровождаемой раскрытием гетероцикла. Этот механизм можно уточнить, включив стадию [1,5]-сигматропного сдвига в первичном интермедиате **52**, приводящего к образованию соединения **53**, реаромати-

Схема 14

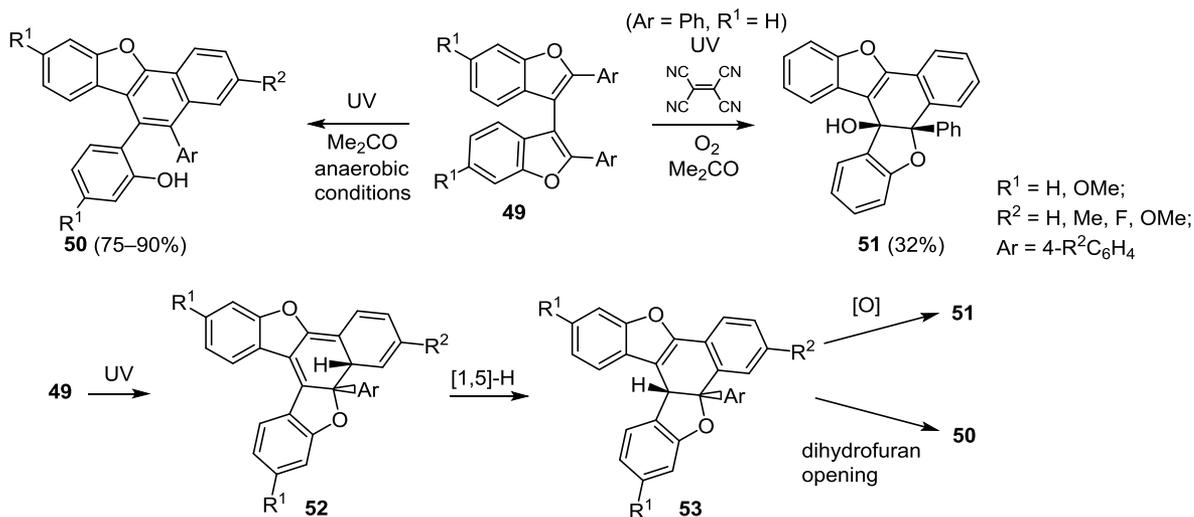
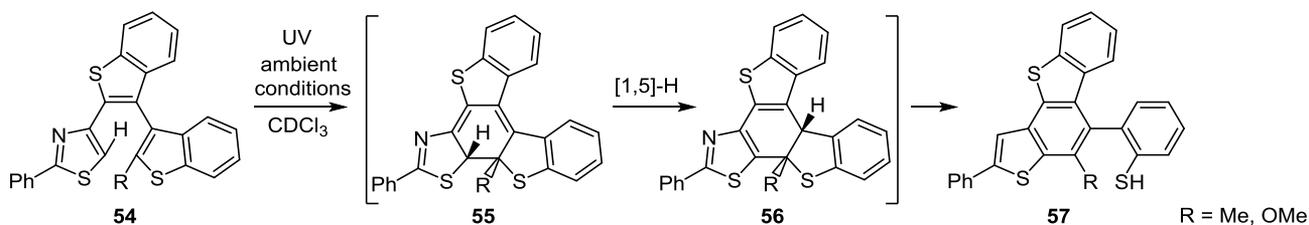


Схема 15

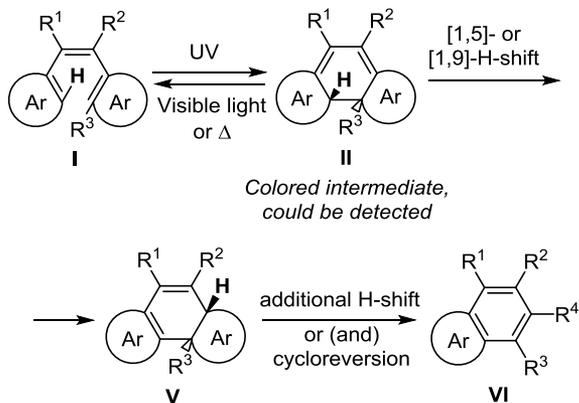


зация или окисление которого дает конечные продукты **50**, **51** (схема 14).

Еще один пример подобного рода перегруппировки, обнаруженной при изучении фотохромных диарилэтинов, был описан Каваи с сотр.⁴⁶ Было обнаружено, что диарилэтины **54** при продолжительном облучении образуют стабильные полициклические продукты **57** (схема 15). Механизм образования полициклических соединений **57** включает фотоциклизацию, [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода и последующую реароматизацию. С помощью спектроскопии ЯМР было показано, что реакция протекает с количественным выходом, причем в присутствии кислорода воздуха. Важной особенностью является то, что перегруппировка идет также в случае метоксигруппы в реакционном положении гексатриеновой системы, то есть не реализуется процесс элиминирования метанола,²⁵ что значительно расширяет перспективы получения функциональных полиароматических соединений.

В целом вышеописанные превращения можно представить схемой 16. В тех случаях, когда заместителями при фотореакционных центрах являются атомы водорода, реакция требует инертных условий (для пред-

Схема 16



отвращения окисления), в остальных случаях реакция идет в присутствии кислорода воздуха. Фотоциклизация гексатриеновой системы под действием УФ света приводит к образованию окрашенного, вследствие сопряженной системы двойных связей, интермедиату **II**, который, в зависимости от устойчивости, может быть зафиксирован с помощью электронной спектроскопии или импульсного флеш-фотолиза (следует отметить, что для родственных каскадных превращений фотоциклизация – [1,5]-сигматропный сдвиг винилбиариллов окрашенный интермедиат может быть зафиксирован при пониженных температурах⁴⁷).

Дальнейший [1,5]- или [1,9]-сигматропный сдвиг атома водорода приводит к образованию структуры **V**. Важнейшую роль в эффективности этих процессов играет восстановление ароматичности одного из циклов. Теоретическое изучение родственных каскадных превращений винилбиариллов показало прямое влияние ароматичности на скорость [1,5]-сигматропного сдвига.⁴⁸ Этот результат принципиально важен, поскольку во всех вышеприведенных примерах вследствие миграции протона восстанавливалась π -электронная система. Другим фактором, влияющим на стабильность первичного интермедиата **II**, является природа заместителей в этеновом мостике. Так, сопряжение мигрирующего протона в интермедиате **II** с электроноакцепторной карбонильной группой приводит к значительному ускорению реакции и невозможности зафиксировать данный интермедиат в обычных условиях.⁴¹ Существенное влияние на синтетический результат оказывает присутствие кислот или оснований. Общее синтетическое значение описанных превращений заключается в возможности сборки широкого спектра полиароматических соединений с различными функциональными группами. Возможность использования в данной реакции ряда самых различных классов соединений (стильбенов, диарилэтенов, дигетарилэтенов, терариленов, мероцианинов, фульгидов, фульгимидов и т. д.), содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему, свидетельствует о перспективности развития данного направления фотоиндуцированных реакций в первую очередь в качестве синтетического метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6190.2016.3).

Список литературы

1. *Handbook of Synthetic Photochemistry*; Albini, A., Fagnoni, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
2. Hoffmann, N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 10523.
3. Bach, T.; Hehn, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000.
4. Kärkäs, M. D.; Porco, J. A., Jr.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9683.
5. Oelgemöller, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9664.
6. Bakulev, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 99. [*Успехи химии* **1995**, *64*, 107.]
7. Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules in Organic Reactions*; Wiley: New York, 1984, vol. 30, p. 1.
8. De Keukeleire, D.; He, S.-L. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 359.
9. Jørgensen, K. B. *Molecules* **2010**, *15*, 4334.
10. Parker, C. O.; Spoerri, P. E. *Nature* **1950**, *166*, 603.
11. Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
12. Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
13. Budyka, M. F. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, *81*, 477. [*Успехи химии* **2012**, *81*, 477.]
14. Tian, H.; Yang, S.; *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85.
15. Nakamura, S.; Uchida, K.; Hatakeyama, M. *Molecules* **2013**, *18*, 5091.
16. Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 511. [*Успехи химии* **2013**, *82*, 511.]
17. Irie, M.; Lifka, T.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shindo, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 747.
18. Patel, P. D.; Mikhailov, I. A.; Belfield, K. D.; Masunov, A. E. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3711.
19. Herder, M.; Schmidt, B.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738.
20. Higashiuchi, K.; Matsuda, K.; Kobatake, S.; Yamada, T.; Kawai, T.; Irie, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2389.
21. Higashiuchi, K.; Matsuda, K.; Yamada, T.; Kawai, T.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2000**, 1358.
22. Shoji, H.; Kobatake, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2362.
23. Shoji, H.; Kitagawa, D.; Kobatake, S. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 933.
24. Tanaka, K.; Kitagawa, D.; Kobatake, S. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2364.
25. Nakagawa, H.; Kawai, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1475.
26. Nakagawa, H.; Nakashima, T.; Kawai, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4493.
27. Tietze, L. F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115.
28. *Domino Reactions in Organic Synthesis*; Tietze, L. F., Brasche, G., Gericke, K. M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006, p 337.
29. Ho, T.-I.; Wu, J.-Y.; Wang, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2558.
30. Kellogg, R.; Groen, M. B.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093.
31. Wu, J.-Y.; Ho, J.-H.; Shih, S.-M.; Hsieh, T.-L.; Ho, T.-I. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1039.
32. Ho, T.-I.; Ho, J.-H.; Wu, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8575.
33. Ho, J.-H.; Ho, T.-I.; Liu, R. S. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 409.
34. Ho, J.-H.; Lin, J.-H.; Ho, T.-I. *J. Chin. Chem. Soc.* **2005**, *52*, 805.

35. Ho, J.-H.; Ho, T.-I. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4669.
36. Samori, S.; Hara, M.; Ho, T.-I.; Tojo, S.; Kawai, K.; Endo, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2708.
37. Ho, J.-H.; Lee, Y.-W.; Chen, Y.-Z.; Chen, P.-S.; Liu, W.-Q.; Ding, Y.-S. *Tetrahedron* **2013**, 69, 73252.
38. Ho, J.-H.; Lee, T.-H.; Lo, C.-K.; Chuang, C.-L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 7199.
39. Chen, Y.-Z.; Ni, C.-W.; Teng, F.-L.; Ding, Y.-S.; Lee, T.-H.; Ho, J.-H. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1748.
40. Shirinian, V. Z.; Shimkin, A. A.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, 233, 1.
41. Lvov, A. G.; Shirinian, V. Z.; Kachala, V. V.; Kavun, A. M.; Zavarzin, I. V.; Krayushkin, M. M. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4532.
42. Lvov, A. G.; Shirinian, V. Z.; Zakharov, A. V.; Krayushkin, M. M.; Kachala, V. V.; Zavarzin, I. V. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 11491.
43. Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 17.
44. Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Kavun, A. M.; Yadykov, A. V.; Krayushkin, M. M. *Dyes Pigm.* **2016**, 124, 258.
45. Auzias, M.; Häussinger, D.; Neuburger, M.; Wegner, H. A. *Org. Lett.* **2011**, 13, 474.
46. Galangau, O.; Nakashima, T.; Maurel, F.; Kawai, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8471.
47. Lewis, F. D.; Zuo, X.; Gevorgyan, V.; Rubin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13664.
48. Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Breiner, B.; Lewis, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9329.