

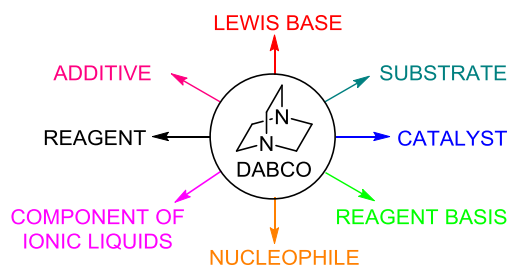
Многоликий DABCO: синтетическое использование основных, нуклеофильных и каталитических свойств DABCO

Часть 3*. Катализ реакций замещения, циклоприсоединения, изомеризаций и перегруппировок

Дмитрий И. Бугаенко¹, Александр В. Карчава¹, Марина А. Юровская^{1*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119992, Россия; e-mail: yumar@org.chem.msu.ru

Поступило 30.10.2019
Принято 20.11.2019



Третья часть обзора посвящена катализу 1,4-диазацикло[2.2.2]октаном (DABCO) реакций электрофильного и нуклеофильного замещения, циклоприсоединения, изомеризаций и перегруппировок, опубликованных за последние 5 лет.

Ключевые слова: 1,4-дизазабицикло[2.2.2]октан, нуклеофил, основание Брэнстеда, основание Льюиса, изомеризация, замещение, перегруппировка, циклоприсоединение.

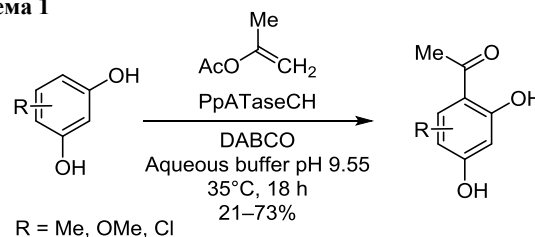
Первые две части обзора были посвящены использованию DABCO как катализатора для широко распространенных классических реакций: Михаэля,^{1a} Кнёвенагеля,^{1b} Морита–Бейлиса–Хиллмана,^{1b} Биджинелли.^{1a} Однако уникальные свойства DABCO как хорошего нуклеофила,² нуклеофуга, а также основания нашли применение и в ряде других реакций. Все эти реакции можно объединить как катализируемые DABCO реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, циклоприсоединения, изомеризаций и перегруппировок.

Реакции ароматического электрофильного замещения, Манниха, Канициаро и присоединения по карбонильной группе

Электрофильное замещение в молекуле резорцина с использованием DABCO как катализатора и биокаталитически генерируемого ацетила под действием ацетилтрансферазы из *Pseudomonas protegens* (PpATaseCH) приводит к селективному C-ацетилро-

ванию с выходами продуктов до 73% (схема 1).³ DABCO в данном процессе является достойной альтернативой имидазолу, также катализирующему эту реакцию.

Схема 1

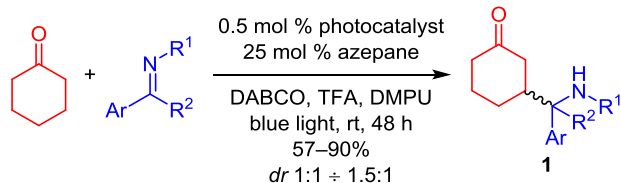


Другим примером использования DABCO как катализатора может служить оригинальный "радикальный" вариант реакции Манниха.⁴ Прямое β-сочетание циклических кетонов и иминов осуществлено с помощью комбинированного действия фоторедокс-катализатора и органического катализатора. Промежуточный радикал β-енамина генерируется из кетона через енамин при окислительном редокс-катализе и

* Часть 2 см.^{1a}

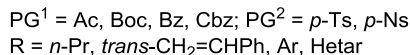
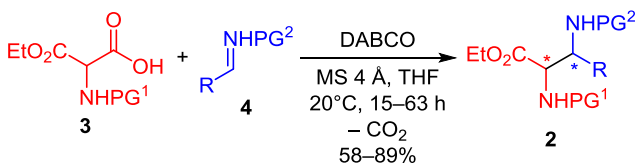
региоселективно сочетается с устойчивым радикалом α -амина (схема 2). В этом новом способе получения γ -аминокетонов **1** DABCO используется в качестве основания и переносчика электрона, а диметилпропиленмочевина (DMPU) – в качестве апротонного растворителя. Методика позволяет также проводить прямой синтез продуктов β -реакции Манниха **1** хемоселективным формально трехкомпонентным сочетанием альдегидов, аминов и кетонов.⁴

Схема 2



Разработан быстрый и удобный аналогичный предыдущему метод стереоселективного синтеза производных α,β -диаминокислот **2** из полуэфиров аминокислот **3** и иминов **4** (схема 3).⁵ *анти*-Изомер образуется с *dr* до 99:1 при использовании катализируемой DABCO реакции Манниха, сопровождающейся декарбонированием.

Схема 3



На базе реакции Пикте–Шпенглера по положению 4 триптофана, катализируемой DABCO–CF₃CH₂OH, разработан биомиметический одnoreакторный метод конструирования скелета азепиноиндолов⁶ – основы гиртиазепиновых алкалоидов (схема 4). Стратегия позволяет получать ключевые структуры этого семейства алкалоидов. Так, ключевой аддукт **5** был превращен в азепино[5,4,3-*cd*]индол-3-карбоксилат **6**, представляющий остов фаргезина, или в продукт циклизации–ретроциклизации **7**, содержащий 3*H*-пирано[2,3-*b*:5,6-*e'*]дииндолный пентацикл, присутствующий в гиртиминах А и В.

Монтмориллонит К-10 и глина KSF в сочетании с DABCO применялись как гетерогенные регенерируемые катализаторы реакции Канницаро при микроволновом облучении без растворителя (схема 5).⁷ Твердые глины, использованные в первом цикле, извлекались и повторно использовались в последующих реакциях. Возможный механизм реакции представлен на схеме 6.

Разработана эффективная винилогичная альдольная реакция фуран-2(3*H*)-она (**8**) с изатинами или изатинимидами **9** при использовании DABCO в

Схема 4

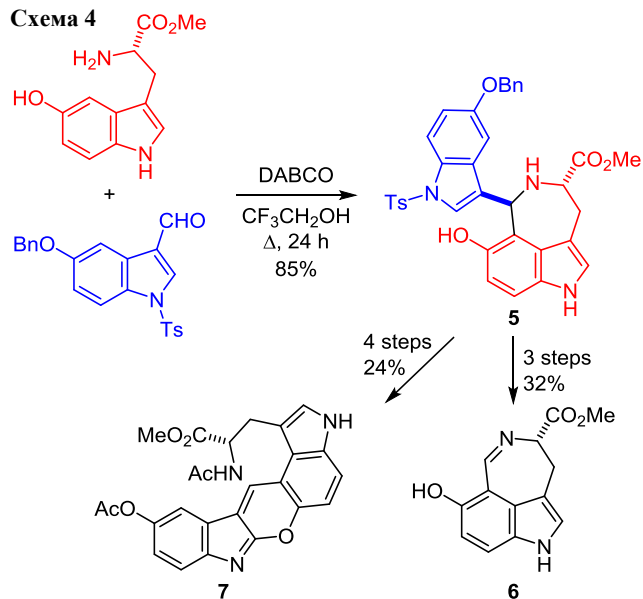


Схема 5

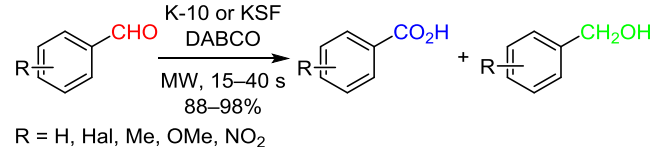
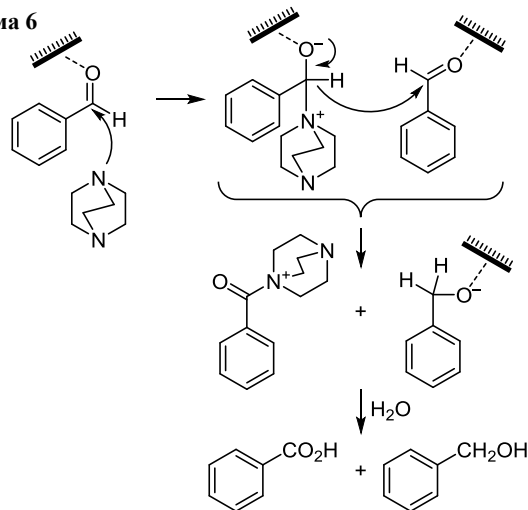
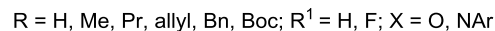
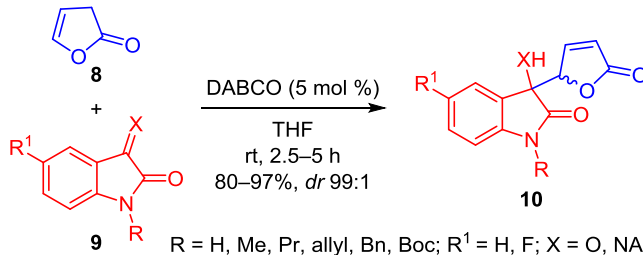


Схема 6

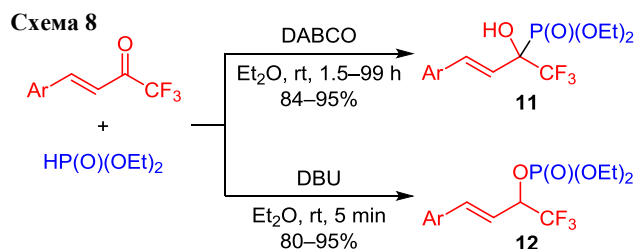


качестве органического катализатора при комнатной температуре в ТГФ.⁸ Атомэкономная методика позволяет легко получать различные производные оксиндола **10** (схема 7). Аналогично протекает реакция изатиннов с ацетофенонами в водной среде.⁹

Схема 7

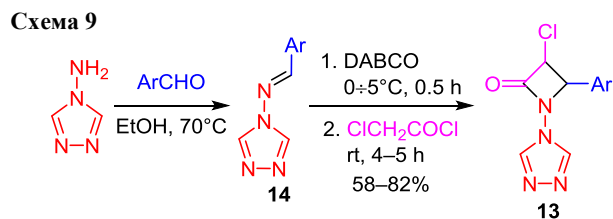


Описана контролируемая основаниями селективная реакция α,β -непредельных трифторметилкетонов с диалкилфосфитами.¹⁰ В присутствии DABCO реакция Пудовика проходит в мягких условиях с образованием соответствующих α -гидроксифосфонатов **11** с высокими выходами, тогда как в присутствии DBU (в качестве основания) фосфатперегруппировка Брука образующихся в реакции α -гидроксифосфонатов приводит к фосфатам **12** (схема 8).

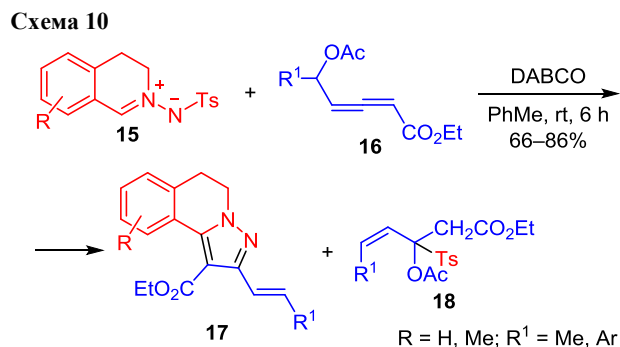


Реакции циклоприсоединения

В химии карбо- и гетероциклических соединений, заметную роль играют реакции циклоприсоединения, многие из которых проходят под действием DABCO. Например, в одностадийном синтезе 2-азетидинонов **13** из оснований Шиффа 1,2,4-триазолов **14** и хлорангида хлоруксусной кислоты DABCO катализирует образование высокоэлектрофильного кетеного интермедиата, способного взаимодействовать со слабым нуклеофилом $\text{N}=\text{CH}$, образуя предшественник для реакции циклоприсоединения (схема 9).¹¹

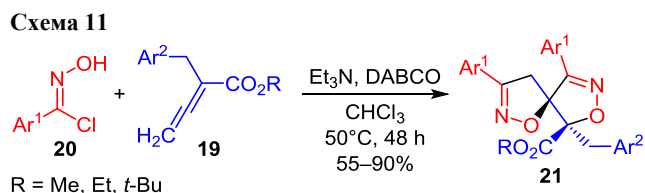


Катализируемое DABCO [3+2]-циклоприсоединение C,N-циклических азотиниминов **15** к δ -ацетоксиалленоатам **16** приводит к получению 5,6-дигидропиразоло[5,1-*a*]изохинолинов **17** и этиловых эфиров (*Z*)-3-ацетокси-3-тозилпент-4-еновой кислоты **18** с выходами от умеренных до хороших (схема 10).¹² Такое аннелирование является эффективным методом конструирования конденсированных гетероциклов с

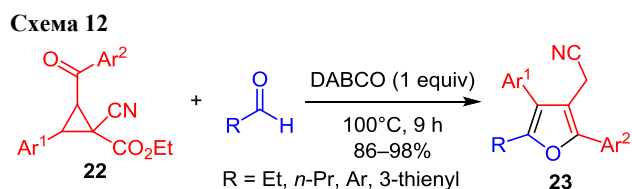


двумя атомами азота и этиловых эфиров (*Z*)-3-ацетокси-3-тозилпент-4-еновой кислоты одновременно.

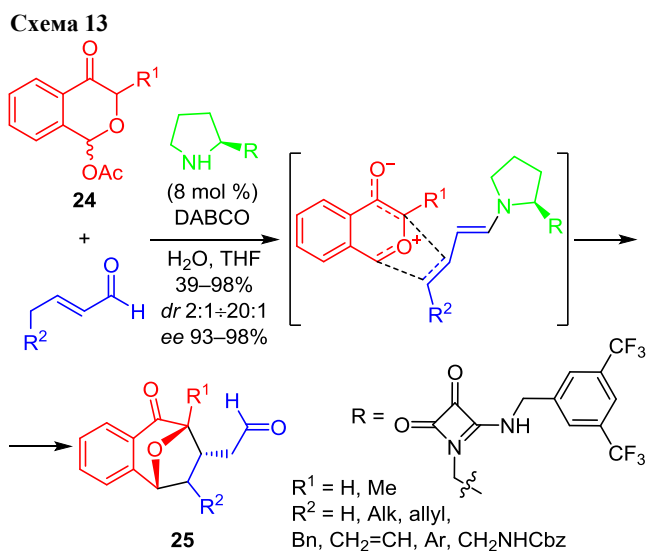
Двойное [3+2]-циклоприсоединение нитрилоксидов к алленоатам осуществляется в присутствии DABCO в комбинации с триэтиламин. Взаимодействие 2-замещенных бута-2,3-диеноатов **19** с оксамоилхлоридами **20** приводит к образованию спиробисизоказолов **21** с выходами 55–90% (схема 11).¹³ Оптимальными условиями реакции является использование указанной комбинации двух аминов, генерирующих нитрил-оксиды *in situ*. Конфигурация одного из спиросоединений **21** была однозначно установлена с помощью PCA.



Иницируемое DABCO [3+2]-циклоприсоединение донорно-акцепторных циклопропанов **22** к альдегидам использовано для получения полностью замещенных фуранов **23** (схема 12).¹⁴ Реакция применима для субстратов как с акцепторными, так и с донорными заместителями в ароматических циклах.



Бензопирилеиновые илidy, генерируемые *in situ* из 1-ацетоксиизохроман-4-онов **24**, взаимодействуют с α,β -непредельными альдегидами в присутствии основания по типу [5+2]-циклоприсоединения с высокой диастерео- и энантиоселективностью и с хорошими выходами продуктов (схема 13).¹⁵ Реакция проходит с

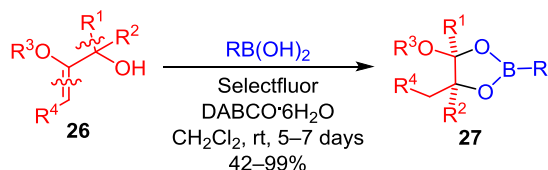


активацией диенаминами и включает β,γ -функционализацию еналя. Диенаминный интермедиат проявляет исключительно β,γ -активность и обеспечивает прямой путь к соединениям **25** с 8-оксабицикло[3.2.1]-октановым фрагментом. Способность бифункционального катализатора – вторичного амина / "квадратного амида" – вступать во взаимодействие за счет образования водородных связей с илидом служит основой как увеличения выхода, так и стереоселективности.

Перегруппировки и изомеризации

Перегруппировки и изомеризации составляют одну из самых ярких и увлекательных страниц органической химии, в катализе таких превращений немалую роль играет DABCO. Иллюстрацией может служить реакция 2-алкоксиаллильных спиртов **26** и борных кислот в присутствии каталитических количеств Selectfluor и DABCO, обеспечивающая легкий путь к органическим боронатам **27** (схема 14).¹⁶ Реакция представляет собой беспрецедентную диотропную перегруппировку, состоящую в разрыве двух vicinalных связей C–C и C=C.

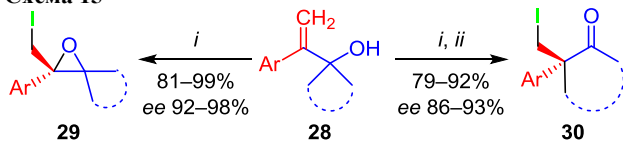
Схема 14



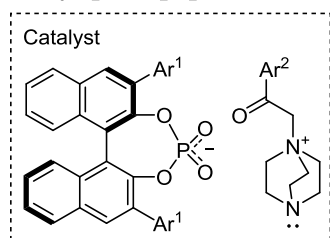
R = *n*-Bu, Ar, 2-furyl
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CHPhCH}_2, (\text{CH}_2)_m$; m = 3–6, 11; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$
 $\text{R}^3 + \text{R}^4 = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_n$; n = 2, 3; $\text{R}^3 = n\text{-Bu}, \text{R}^4 = \text{H}$

Под действием *N*-иодсукцинимиды (NIS) в качестве источника галогена и в присутствии нового ион-парного органического катализатора, состоящего из хирального фосфата и четвертичной соли DABCO, была достигнута высокая энантиоселективность 3-эзо-иодциклоэтерификации аллильных спиртов **28**, которая привела к образованию энантиобогащенных 2-(иодметил)эпоксидов и 2-(иодметил)спироэпоксидов **29** (схема 15).¹⁷ На основе этой реакции была разработана однокаталитическая 3-эзо-иодциклоэтерификация / асимметрическая перегруппировка Вагнера–Меервейна для

Схема 15



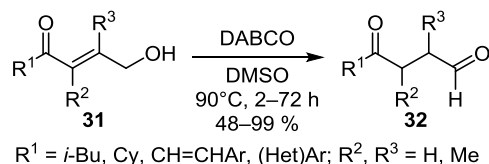
i: NIS, Catalyst (10 mol %), CH_2Cl_2 , -20°C
 ii: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 0°C



синтеза α -арил- α -(иодметил)алканолов **30**. Благодаря участию присоединенного иода перегруппировка Вагнера–Меервейна протекает с сохранением конфигурации хирального центра.

Разработана стратегия редокс-изомеризации в присутствии органического катализатора для синтеза 1,4-кетоальдегидов. Было найдено, что DABCO является наилучшим катализатором для изомеризации γ -гидроксиенонов **31** (схема 16).¹⁸ При использовании 20 моль. % DABCO в ДМСО были достигнуты высокие выходы различных 1,4-кетоальдегидов **32**. Вероятно, процесс проходит через 1,4-присоединение DABCO, элиминирование протона и изомеризацию образующегося енола в альдегид.

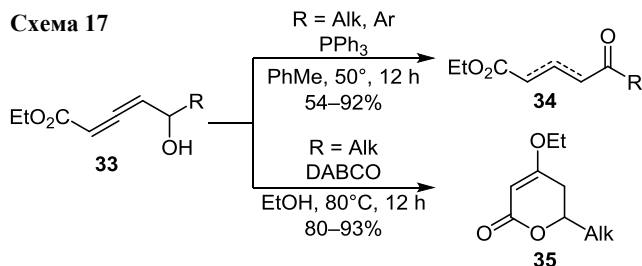
Схема 16



$\text{R}^1 = i\text{-Bu}, \text{Cy}, \text{CH}=\text{CHAr}, (\text{Het})\text{Ar}$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$

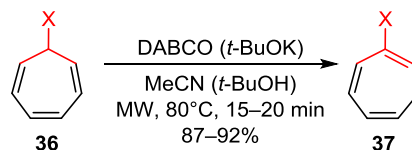
Часто DABCO проявляет избирательную каталитическую активность, и направления катализируемых им превращений отличаются от направлений реакций при использовании в качестве катализаторов других оснований Льюиса. Так, изомеризация 5-гидрокси-2,3-диеноатов **33** под действием фосфатного катализатора приводит к 5-оксогекс-2(3)-диеноату **34**, тогда как под действием DABCO образуется 3-этокси- α,β -непрелдильный лактон **35** (схема 17).¹⁹

Схема 17



Ряд 7-замещенных циклогептатриенов **36** с акцепторными заместителями изомеризуется с отличными выходами в 2-изомеры **37** при микроволновом нагревании в присутствии легкодоступных DABCO и *t*-BuOK (схема 18).²⁰

Схема 18



X = $\text{PPh}_3^+\text{BF}_4^-$, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, Ts, 4-MeC₆H₄CO₂, CN

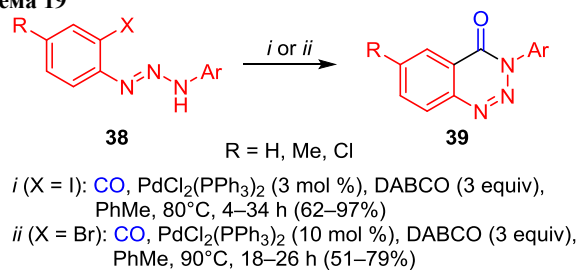
Другие реакции

Известно множество разноплановых реакций с использованием каталитических и основных свойств DABCO, которые трудно включить в рамки выбранной класси-

фикации, но, поскольку они, несомненно, представляют практический и теоретический интерес, мы решили обсудить их в рамках данного обзора.

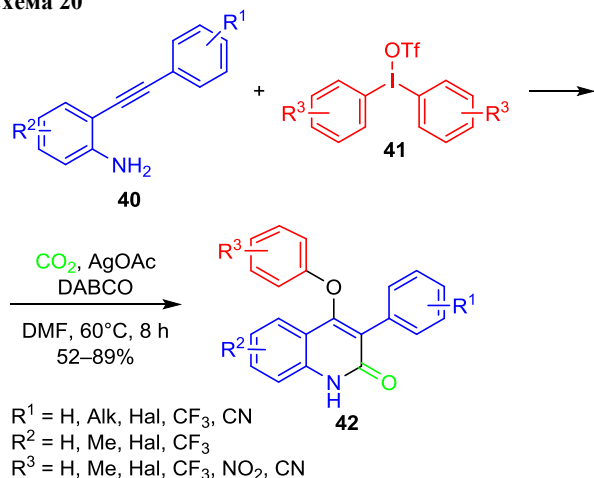
Так, DABCO используется в качестве основания при катализируемом палладием внедрении CO в процессе гетероциклизаций самых различных ациклических предшественников. Например, катализируемая Pd(0) циклизация 3-арил-1-(2-иод(бром)фенил)триаз-1-енов **38** с включением CO в присутствии DABCO приводит к 3-арилбензо-1,2,3-триазин-4(3*H*)-онам **39** с высокой селективностью и отличными выходами.²¹ Было установлено, что наилучшие результаты среди использованных оснований (Et₃N, пиридин, DBU, DABCO) дает DABCO при катализе PdCl₂(PPh₃)₂.

Схема 19



Известно, например, и участие CO₂ в синтезе гетероциклических структур. Так, катализируемая серебром трехкомпонентная реакция CO₂, *o*-алкиниланилинов **40** и диарилиодониевых солей **41** с использованием DABCO в качестве основания была впервые разработана для синтеза разнообразных 4-арилокси-2-хинолинонов **42** с выходами от умеренных до отличных (схема 20).²² Функциональные группы, такие как галогеновая, трифторметильная, циановая, толерантны к условиям реакции. Изучение механизма показало, что генерируемые *in situ* из *o*-алкиниланилинов **40** и диоксида углерода бензоксазин-2-оны могут быть интермедиатами этой реакции.²³

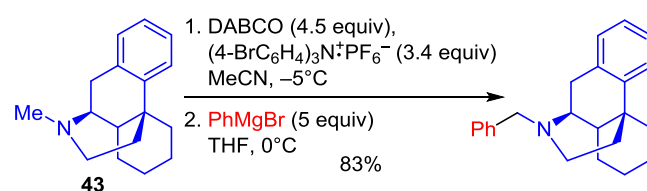
Схема 20



Интересна способность DABCO катализировать алкилирование неактивированных связей C(sp³)-H. Описан простой одnoreакторный метод функционализации

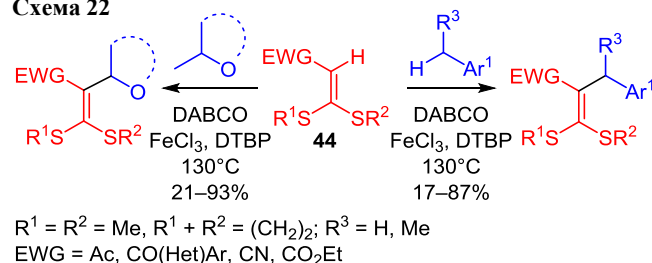
N-метильной группы в *N*-метил-*N,N*-диалкиламинах, с высокой селективностью приводящий к группам NCH₂R или NCHR₂.²⁴ Катион-радикал DABCO, полученный *in situ* окислением DABCO триариламинной солью, селективно отщепляет атом водорода от группы CH₃. Полученный таким способом интермедиат взаимодействует *in situ* с металлоорганическими нуклеофилами, приводя к новой эффективной гомологизации *N*-метильной группы. Метод позволяет проводить селективную функционализацию природных и лекарственных соединений на поздних стадиях синтеза. В качестве примера на схеме 21 представлено фенилирование *N*-метильной группы опиоида декстрометорфана (**43**).

Схема 21



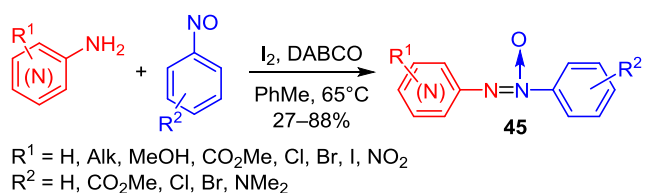
Известно также инициируемое каталитическими количествами FeCl₃ C-H-алкилирование *S,S*-функционализированных интернальных олефинов, то есть дитиоацеталей α-оксокетенов **44**, и их аналогов при использовании простых эфиров и производных толуола в качестве фрагментов для сочетания, ди-*tert*-бутилпероксида (DTBP) как окислителя и DABCO в качестве добавки (схема 22).²⁵ Добавка DABCO существенно увеличивает выходы продуктов сочетания.

Схема 22



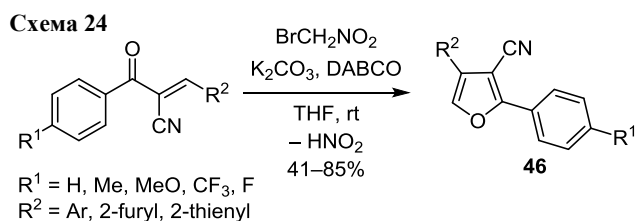
Сочетание с образованием не только связи C–C, но и связи N–N можно катализировать DABCO. Так, окислительное сочетание нитрозобензолов с ароматическими и гетероароматическими аминами, катализируемое системой I₂–DABCO, приводит к несимметричным азоксибензолам **45** (схема 23),²⁶ а не к азосоединениям, как было описано ранее.²⁷ Была показана применимость этой реакции к самым различным ароматическим

Схема 23

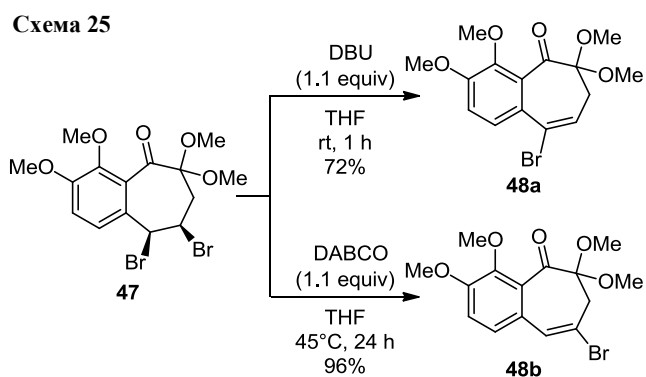


аминам и нитрозобензолам, что позволило синтезировать свыше 30 несимметричных азоксибензолов **45**.²⁶

Основные свойства DABCO проявляются в ряде реакций ароматизации, связанных с первоначальным элиминированием протона.²⁸ Так, при синтезе полизамещенных фуранов из доступных арилвинилкетонов и бромнитрометана, основанном на использовании акцепторных свойств нитрогруппы и легкости ее элиминирования, превращение образующихся дигидрофуранов в фураны **46** происходит за счет элиминирования молекулы HNO₂ под действием DABCO (схема 24).



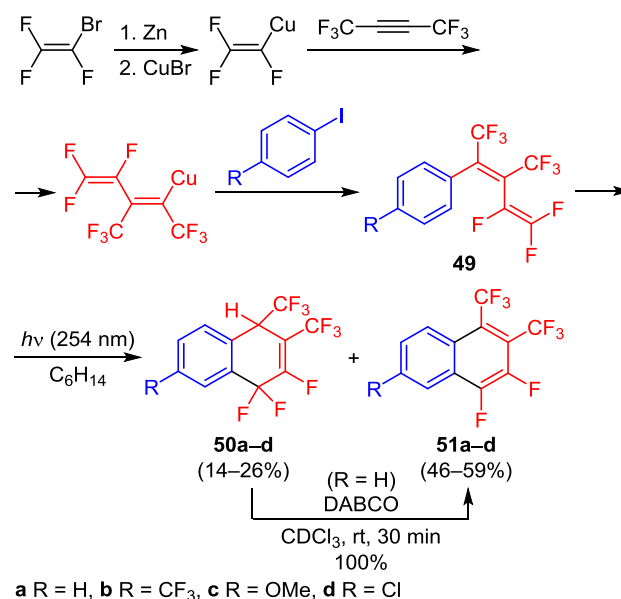
Интересен пример региоконтролируемого элиминирования под действием DABCO. Дегидробромирование *цис*-дибромиды **47**, полученного добавлением Br₂ к соответствующему бензоциклогептадиенону, приводит к бромолефину **48a** при использовании DBU или к его изомеру **48b** под действием DABCO (схема 25).²⁹



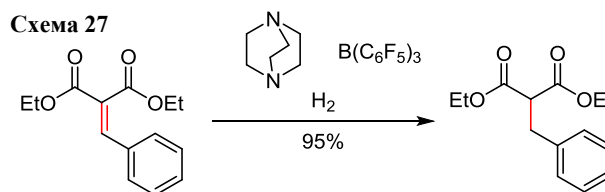
Фотооблучение перфтор-*цис*-1,2-диметилбутadiенилбензолов **49**, полученных в несколько стадий из перфторвинилбромида, приводит к образованию фторированных 1,4-дигидронафталинов **50** и нафталинов **51** (схема 26). Выделенный 1,1,2-трифтор-3,4-бис(трифторметил)-1,4-дигидронафталин (**50a**) превращается в 1,2-бистрифторметил-3,4-дифторнафталин (**51a**) при обработке основанием – DABCO,³⁰ однако облучение 1,4-дигидронафталина **50a** не приводит к 3,4-дифторнафталину **51a**, что говорит о том, что 1,4-дигидронафталин **50a** не является возможным фотохимическим предшественником 3,4-дифторнафталина **51a**.

На основе DABCO создано много новых комплексных катализаторов для самых различных процессов. Описан гетерогенный катализатор на основе FLP (*frustrated Lewis pair* – соединения, содержащие в своем составе основание Льюиса и кислоту Льюиса).³¹ Катализатор состоит из DABCO как основания Льюиса и трис(пентафторфенил)борана как кислоты Льюиса и

Схема 26

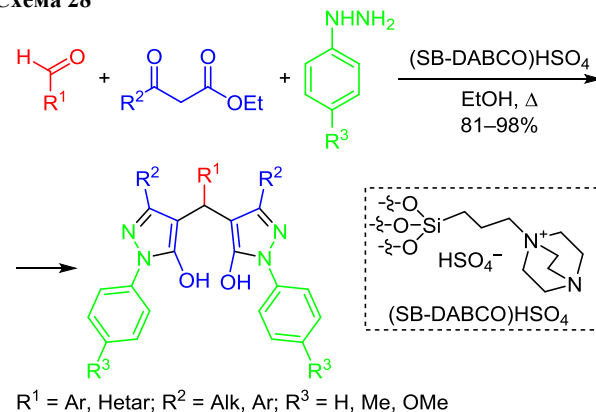


применен для каталитического гидрирования диэтилового эфира бензилиденмалоновой кислоты (схема 27).



Нанесенный на силикагель сульфат DABCO ((SB-DABCO)HSO₄) – межфазный двойной катализатор – с успехом использован для синтеза разнообразно ориентированных бис(пиразолил)метанов путем одно-реакторной псевдопяткомпонентной конденсации (схема 28).³² Более того, этот катализатор также использован для синтеза новых более сложных 1-[бис(индолил)-метил]-4-[бис(пиразолил)метил]бензолов.

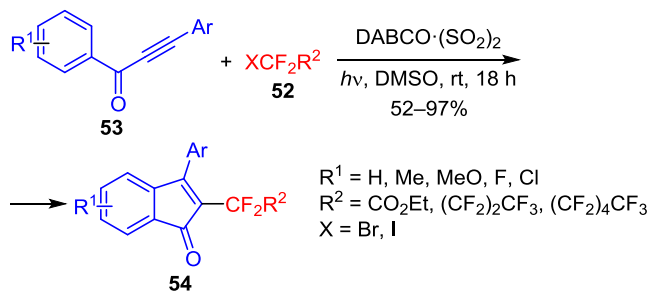
Схема 28



Впервые комплекс DABCO·(SO₂)₂ был использован как эффективный катализатор для разрыва связи между фторированным атомом углерода и атомом брома или иода при облучении видимым светом.³³ Неожиданная

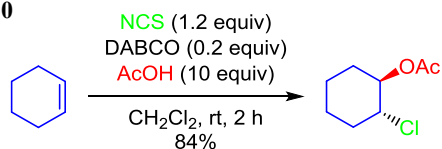
реакция перфторалкилгалогенидов **52** и 1,3-диарилпроп-2-ин-1-онов **53**, катализируемая DABCO·(SO₂)₂, в этих условиях гладко приводит к содержащим группу CF₂ инденонам **54** с хорошими выходами (схема 29). В процессе реакции расщепление связи углерод–галоген и последующая радикальная окислительная циклизация происходят без применения металлических катализаторов.

Схема 29



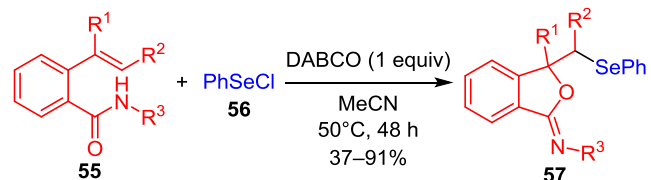
Ценным свойством DABCO является его способность активировать целый ряд органических реагентов. DABCO – подходящее основание Льюиса, действующее как органический катализатор, для активации *N*-хлорсукцинимид (NCS) при хлорировании алкенов.³⁴ Например, хлорниевый ион, образуемый NCS и циклогексеном, может межмолекулярно раскрываться нуклеофилом, таким как уксусная кислота, что приводит к высокофункционализированному *транс*-хлорэфиру с высоким выходом (схема 30).

Схема 30



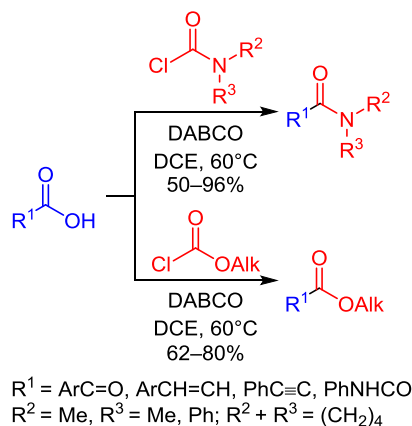
DABCO катализирует селеноциклизацию непредельных амидов **55** бензолселенилхлоридом **56** в мягких условиях. В реакции образуются различные замещенные изобензофуран-1(3*H*)-имины **57** с хорошими выходами (схема 31).³⁵

Схема 31



DABCO является прекрасным катализатором для декарбоксилативного ацилирования карбоновых кислот карбамоилхлоридами или хлорформатами (схема 32).³⁶ В отсутствие катализаторов на основе металлов карбоновые кислоты, такие как α-кетокислоты, коричная кислота и арилпропиоловые кислоты, гладко подвер-

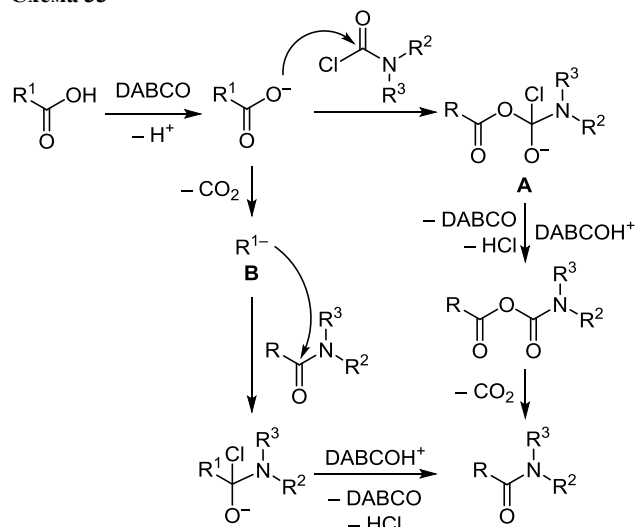
Схема 32



гаются декарбоксилативному ацилированию, образуя α-кетоамиды или α,β-непредельные амиды и эфиры с выходами от хороших до отличных.

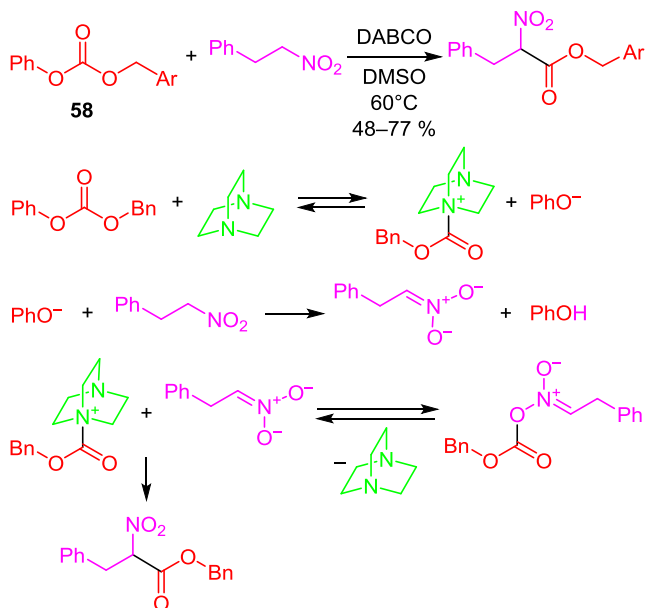
Первоначально DABCO отщепляет протон от карбоновой кислоты, приводя к ее аниону, который быстро взаимодействует с карбамоилхлоридом с образованием ангидрида **A** (схема 33). Ангидрид **A** затем подвергается декарбоксилативной рекомбинации с генерацией амида. Альтернативно карбоновая кислота может непосредственно декарбоксилироваться, приводя к карбаниону **B**, который затем ацилируется карбамоилхлоридом с образованием соответствующего амида в присутствии DABCO. На основании того факта, что ангидрид **A** не обнаруживается при 0 °C, наиболее вероятным считается протекание процесса через карбанион **B**.

Схема 33



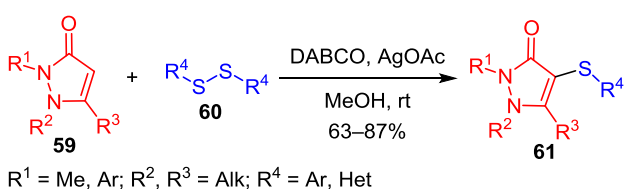
Бензил(фенил)карбонаты **58** могут взаимодействовать с нуклеофильным DABCO, приводя к активированному электрофилу (источнику карбонильной группы) и арилоксид-аниону (схема 34).³⁷ Это свойство соединений **58** было использовано для синтеза α-нитроэфиров из нитроалканов. Исследования показали, что карбонаты могут быть стабильной альтернативой ангидридам кислот.

Схема 34



Создание с помощью DABCO эффективного катиона для электрофильного присоединения использовано и в процессе прямого тиолирования *N*-замещенных пиразолов **59** диарилдисульфидами **60**, использующего комбинацию DABCO и ацетата серебра(I) для образования связи C–S в мягких условиях (схема 35).³⁸ Синтетическая стратегия открывает удобный и прямой путь модификации антипирина и других пиразольных субстратов в серосодержащие пиразольные структуры **61** с выходами от умеренных до хороших.

Схема 35



Легкое α-арилрование нитрилов было осуществлено простым введением Tf₂O и DABCO в смесь нитрила и арилсульфида (схема 36).³⁹ Трансформация состоит из двух стадий: 1) инициируемая Tf₂O электрофильная активация и 2) перегруппировка под действием DABCO, которая включает первоначальное депротонирование и 3.3-сигматропную перегруппировку.

Удобный метод синтеза симметричных *N,N*-замещенных мочевинок заключается в катализируемом DABCO процессе диаммонолиза Boc₂O аминами (схема 37).⁴⁰ Интересен пример образования циклической мочевины **62** из *o*-аминобензиламина **63** (схема 38).⁴⁰

Недостатками процесса внедрения изонитрилов по связи N–H без использования металлов был успешно использован реагент I₂–DMCO (схема 39).⁴¹ Мочевины под действием этого реагента легко образуются в реакциях с алифатическими аминами, а для реакций с ароматическими аминами необходим нуклеофильный активатор – DABCO. Первоначально обработка I₂ изонитрила приводит к диодидпроизводному **A**. Добавление сильного нуклеофила DABCO активирует диодид изонитрила **A** с образованием комплекса **B**, что облегчает реакцию с ароматическими аминами. Соль **B** взаимодействует с амином, приводя к высокоэлектрофильному гидроидиду *N,N'*-дизамещенного карбамидимидиодида **C**. Этот интермедиат

Схема 36

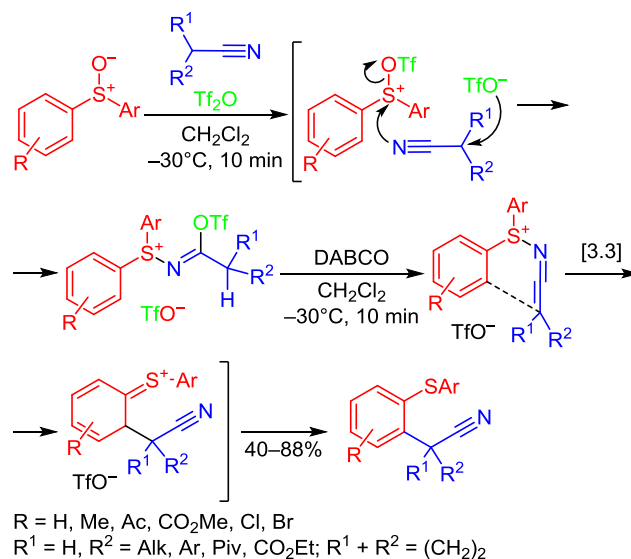


Схема 37

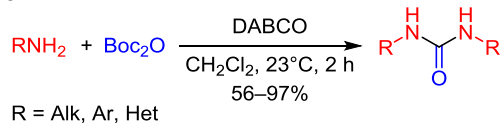
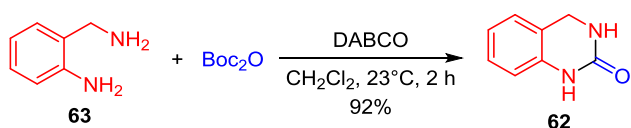
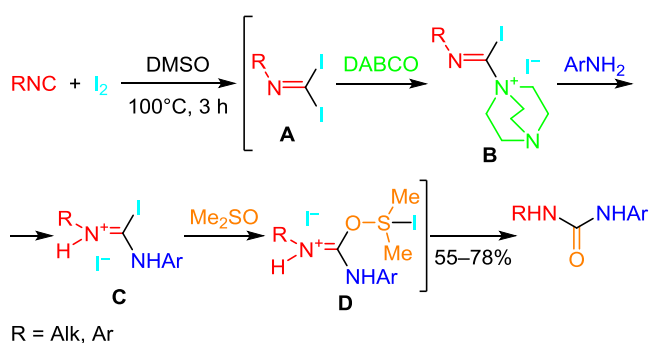


Схема 38



нитрилов по связи N–H без использования металлов был успешно использован реагент I₂–DMCO (схема 39).⁴¹ Мочевины под действием этого реагента легко образуются в реакциях с алифатическими аминами, а для реакций с ароматическими аминами необходим нуклеофильный активатор – DABCO. Первоначально обработка I₂ изонитрила приводит к диодидпроизводному **A**. Добавление сильного нуклеофила DABCO активирует диодид изонитрила **A** с образованием комплекса **B**, что облегчает реакцию с ароматическими аминами. Соль **B** взаимодействует с амином, приводя к высокоэлектрофильному гидроидиду *N,N'*-дизамещенного карбамидимидиодида **C**. Этот интермедиат

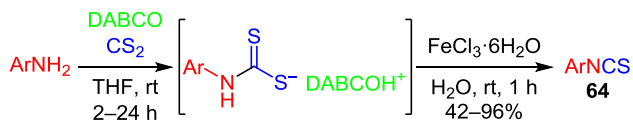
Схема 39



взаимодействует с ДМСО с образованием комплекса **D** (схема 39), что приводит к генерированию асимметрично замещенной мочевины вместе с Me_2S и I_2 .

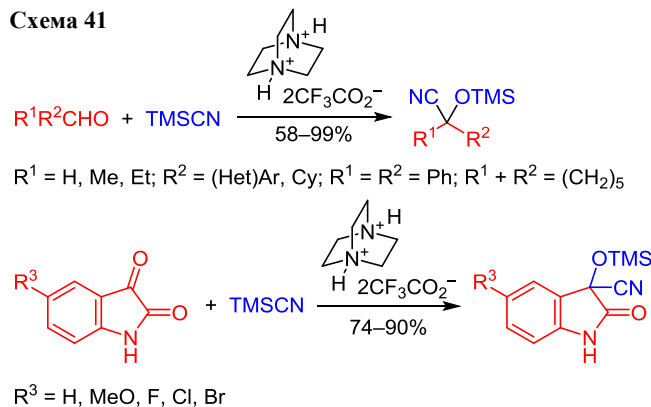
Известен двустадийный одnoreакторный метод синтеза арилизоотиоцианатов из соответствующих аминов с участием DABCO (схема 40).⁴² Метод включает катализируемую водным FeCl_3 десульфуризацию дитиокарбамата, генерированного *in situ* при обработке амина сероуглеродом в присутствии DABCO. Метод применим для получения широкого круга арилизоотиоцианатов **64** с выходами от умеренных до хороших, в том числе и на основе сильно электронодефицитных пиридинов и арилов.

Схема 40



Активация субстрата с помощью трифторацетата DABCO наблюдается при цианосилилировании триметилсилилцианидом (TMSCN) альдегидов и кетонов в реакциях без растворителя (схема 41).⁴³ Аммонийный катион протонной соли DABCO поляризует карбонильную группу альдегида и облегчает атаку TMSCN. Альдегиды в этом процессе более активны, чем кетоны (реакция длится от 5 до 54 мин). Цианосилилирование изатиннов проходит при комнатной температуре за 3–10 мин с выходами продуктов 74–90%.

Схема 41

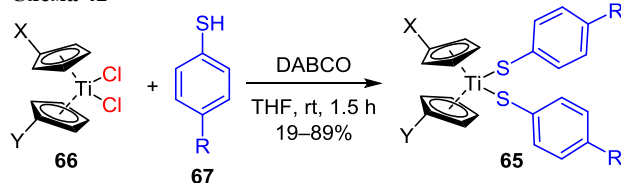


Реакции нуклеофильного замещения, присоединения и нуклеофильного раскрытия

Особое место в использовании DABCO в органической химии занимает катализ реакций нуклеофильного замещения, присоединения и нуклеофильного раскрытия напряженных циклов. Существует два варианта катализа DABCO реакций нуклеофильного замещения, связанных с активацией реагента или субстрата. Для активации реагента DABCO, как правило, генерирует нуклеофильный анион из сопряженной кислоты. При активации субстрата происходит образование четвертичной соли DABCO с увеличением частичного положительного заряда на атакуемом атоме углерода и созданием хорошей уходящей группы.

Так, первый вариант реализуется, например, при синтезе бис(арилтиолатов) титаноцена $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Y})\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{R})_2]$ **65** – потенциальных катализаторов полимеризации – из дихлорида титаноцена **66** и тиолов **67** в присутствии DABCO (схема 42).⁴⁴

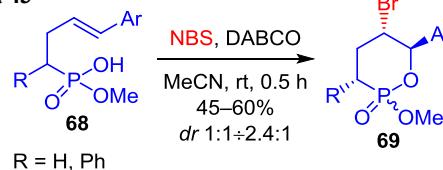
Схема 42



X, Y = H, Cl; R = H, Me

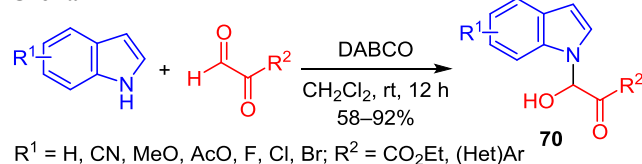
К нуклеофильному присоединению можно отнести бромциклизацию моноэфиров 4-арил-3-бутенилфосфоновой кислоты **68** в MeCN с 1.2 экв. *N*-бромсукцинимидом (NBS) в присутствии DABCO при комнатной температуре с образованием исключительно шестичленных циклов **69** с высокой *эндо*-селективностью, но с низкой диастереоселективностью (схема 43).⁴⁵

Схема 43



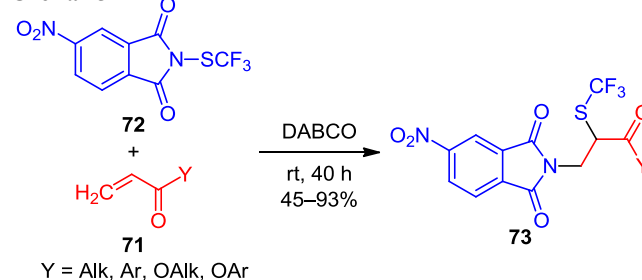
Генерирование N-аниона из 1*H*-индола под действием DABCO было использовано для синтеза полуаминалей **70** (схема 44).⁴⁶

Схема 44



В новой реакции бифункционализации α,β -непредельных карбонильных соединений **71** 4-нитро-*N*-(трифторметилсульфанил)фталимидом (**72**) DABCO создает и активный анионный азотистый нуклеофил и столь же активный электрофил (схема 45).⁴⁷ В присутствии DABCO алкеновый фрагмент внедряется в связь N–S фрагмента NSCF_3 , легко образуя разно-

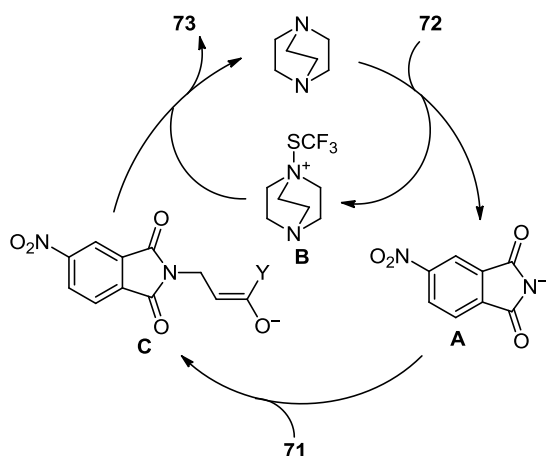
Схема 45



образные β-аминокетоны и эфиры **73** с хорошими выходами. Преимуществами такой реакции бифункционализации являются мягкие условия, высокая атом-экономность и легкий доступ к α-SCF₃-аминокислотам.

Нуклеофильный промотер DABCO активирует 4-нитро-*N*-(трифторметилсульфанил)фталимид (**72**) для генерирования более нуклеофильного источника азота – фталимид-аниона **A** – и электрофильного интермедиата **B**, содержащего фрагмент SCF₃ (схема 46). Первой стадией процесса является 1,4-присоединение фталимид-аниона **A** к α,β-непредельному карбонильному соединению **71** с генерированием енолята **C**. На следующей стадии происходит перенос электрофильной частицы SCF₃ от катиона **B** на енолят **C**.

Схема 46



Чаще всего тип активации с генерированием DABCO активных C-, N-, O- и S-анионных нуклеофилов наблюдается в рассмотренных во 2-й части обзора^{1а} многочисленных реакциях нуклеофильного присоединения по Михаэлю к активированным непредельным соединениям.

В этой части мы рассмотрим в основном второй тип активации – промежуточное образование четвертичных солей DABCO. Особенно важную роль этот процесс играет для активации ароматического нуклеофильного замещения.

Такой метод, например, был использован для экономичного масштабируемого синтеза 6-нитро-2-цианобензотиазола (**74**), предшественника 6-амино-2-цианобензотиазола, путем катализируемого DABCO цианирования соответствующего хлорпроизводного (схема 47).⁴⁸ 2-Цианобензотиазолы известны как распространенные строительные блоки при получении производных люциферина для биоломинесцентной визуализации и при биоортогональном связывании. Особенно широко используются разнообразные 6-амино-2-цианобензо-

Схема 47

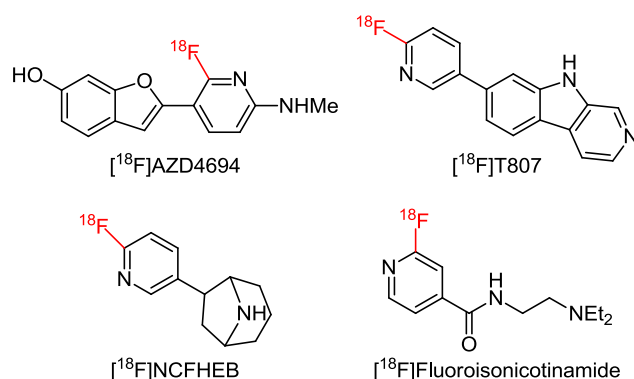
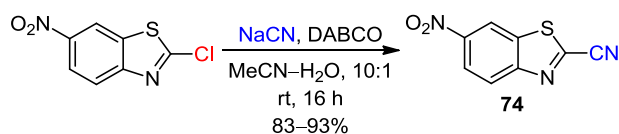


Рисунок 1. Примеры радиоактивных индикаторов для ПЭТ.

тиазолы, которые имеют аминную функцию для дальнейших модификаций.⁴⁸

Еще одним очень важным процессом ароматического нуклеофильного замещения с участием DABCO является синтез меченных ¹⁸F соединений, которые находят широкое применение в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), важной технике молекулярной визуализации, востребованной в медицине для диагностики, в биомедицинских исследованиях, для разработки лекарств. Индикаторы для ПЭТ содержат β⁺-излучающие радионуклиды, такие как ¹¹C (*t*_{1/2} 20.4 мин) или ¹⁸F (*t*_{1/2} 109.8 мин). [¹⁸F]-2-Фторпиридиновый фрагмент присутствует во многих радиоактивных индикаторах (рис. 1), не в последнюю очередь благодаря резистентности к радиодефорированию *in vivo*.⁴⁹

Существует много методов получения меченых соединений с использованием производимого с помощью циклотрона иона ¹⁸F, основанных в большинстве случаев на замещении уходящих групп, таких как галогены (Cl, Br), или лучших уходящих групп: нитрогруппы или триметиламинной группы. Однако синтез таких предшественников с хорошими уходящими группами иногда затруднен. Был предложен метод увеличения реакционной способности более доступных 2-галогенипиридиновых субстратов и испытан широкий круг добавок, облегчающих нуклеофильное замещение ионом ¹⁸F в 5-замещенных 2-галогенипиридинах.⁴⁹ Нуклеофильный третичный амин DABCO оказался наиболее эффективным в этом плане за счет обратимого образования четвертичного аммониевого интермедиата, повышая выходы до уровня возможности практического применения (15%). В качестве примера можно привести схему получения меченого 6-(2-фторпиридин-5-ил)нафталин-2-амина, основанную на коммерчески доступном 2-амино-6-бромнафталине (схема 48).

Ароматическое нуклеофильное замещение атома фтора в *o*-фторбензальдегидах азотистыми нуклеофилами, катализируемое DABCO, используется для синтеза конденсированных гетероциклических систем: замещенных 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]хинолинов **75**⁵⁰ и производных хиназолона **76**⁵¹ в окислительных условиях (кислород воздуха или *трет*-бутилгидропероксид) (схема 49).

Схема 48

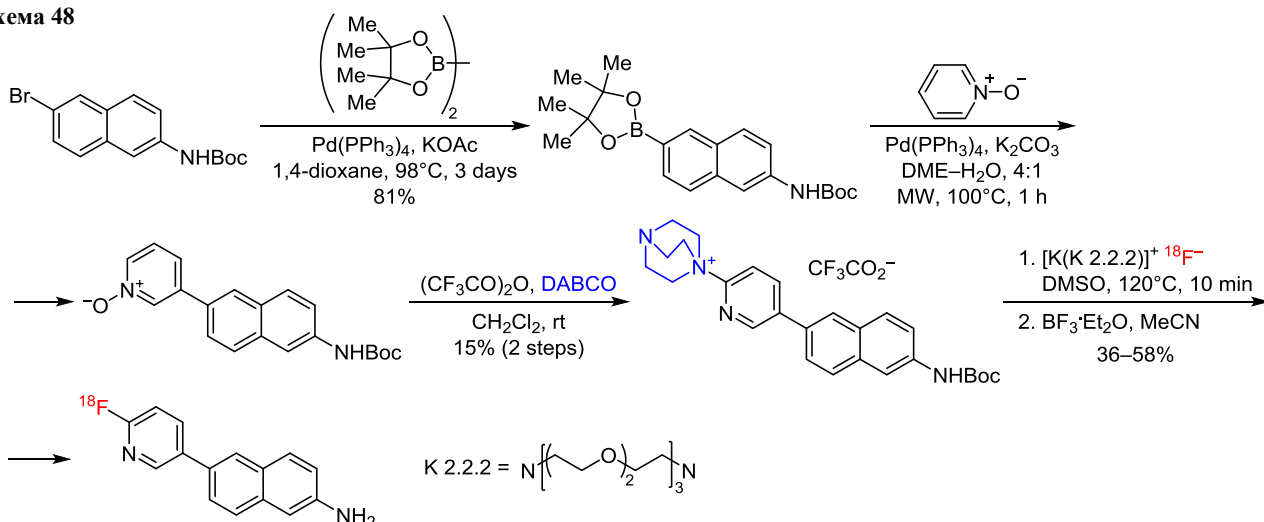
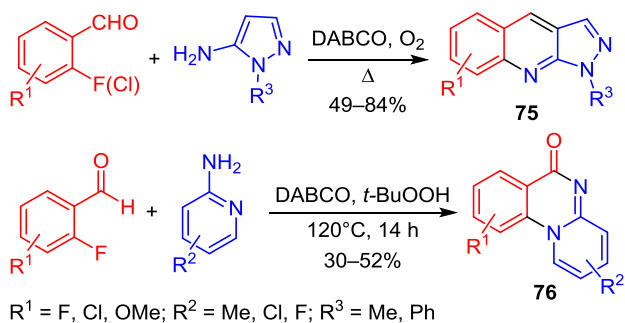
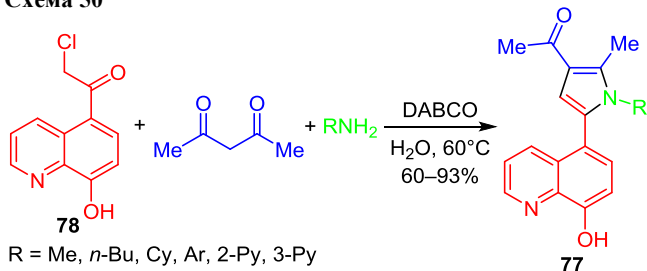


Схема 49



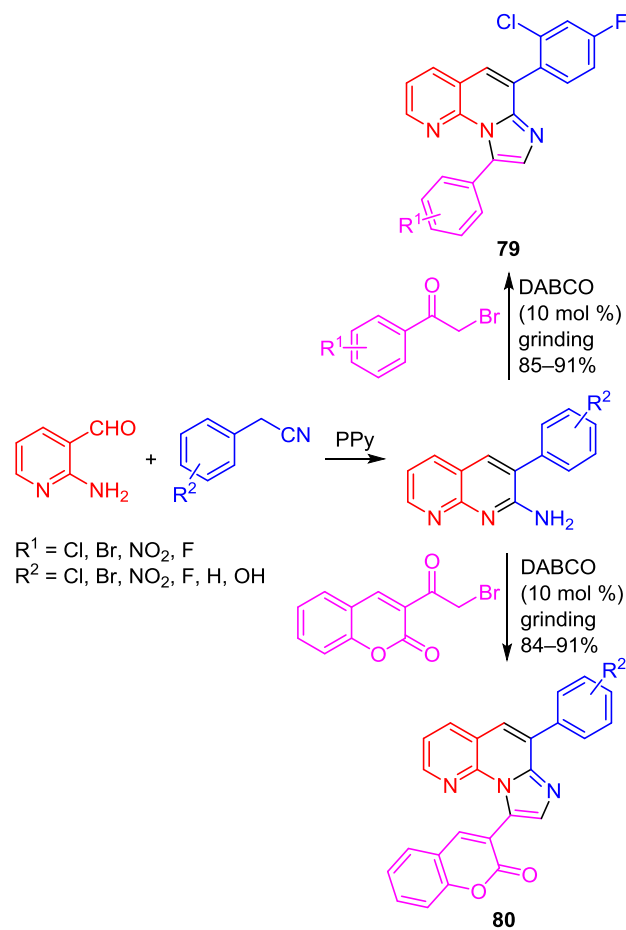
Описан "зеленый" и простой метод синтеза замещенных по положениям 1 и 5 пиррольного цикла 5-(4-ацил-1*H*-пиррол-2-ил)-8-гидроксихинолинов **77** реакцией 8-гидрокси-5-(хлорацетил)хинолина (**78**), 1,3-дикетон и аминов в присутствии DABCO (схема 50).⁵² Преимущества метода: короткое время реакции, экологическая безопасность и отличные выходы. Предполагается, что одной из стадий процесса является образование четвертичной соли субстрата с DABCO и ее последующая реакция с образующимся *in situ* имином дикетона.^{52,53}

Схема 50



На аналогичном принципе построен метод синтеза 9-арил-6-(4-фтор-2-хлорфенил)фенилимидазо[1,2-*a*][1,8]-нафтиридинов **79**⁵⁴ и их кумариновых аналогов **80**⁵⁵ с высокими выходами без побочных продуктов твердофазной реакцией фенацетилбромида с замещенными гетероциклическими аминами в присутствии DABCO (схема 51). Некоторые из соединений **79**, **80** проявляют

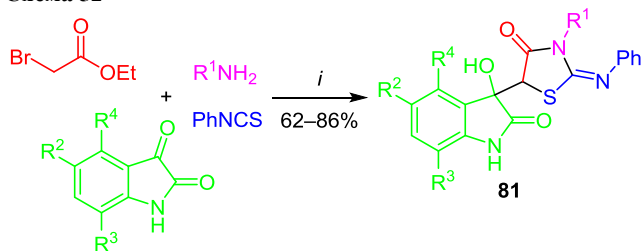
Схема 51



антимикробную активность *in vitro*, что согласуется с результатами молекулярного докинга.

В разработанном катализируемом DABCO новом однореакторном четырехкомпонентном методе синтеза полизамещенных (*Z*)-5-(3-гидрокси-2-оксиндол-3-ил)-2-иминотиазолидин-4-онов **81** без применения металлических катализаторов⁵⁶ также присутствует стадия образования четвертичной соли DABCO с этилбром-ацетатом (схема 52). В реакции используются простые

Схема 52

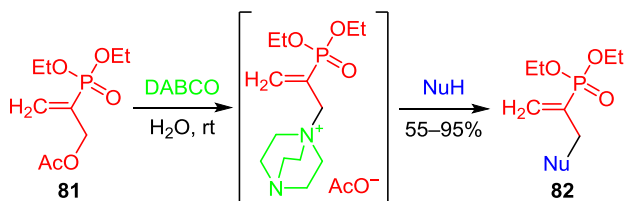


i: DABCO, H₂O, 70°C, 30 min
 R¹ = Et, Cy, Bn; R² = H, F, Cl, Br, OMe, OCF₃
 R³ = H, Me, Cl; R⁴ = H, Cl

и легкодоступные исходные соединения: изатины, первичные амины, фенилизотиоцианат и бромуксусный эфир.

Создание с помощью DABCO хорошей уходящей группы использовано и при синтезе α-амино- или α-сульфанилзамещенных винилфосфонатов **82**. Так, реакция диэтил(α-ацетоксиметил)винилфосфоната (**81**) с N- или S-нуклеофилами протекает при комнатной температуре в воде в присутствии DABCO в качестве органического катализатора (схема 53).⁵⁷

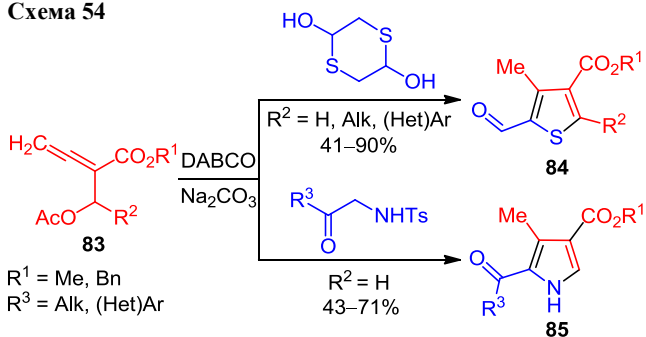
Схема 53



Nu = NHAik, NAlk₂, SAik, S(Het)Ar

Присоединение DABCO к β'-ацетоксиалленоатам **83** создает прекрасную возможность для осуществления нуклеофильного замещения по механизму S_N2'. Эта реакция служит одной из стадий катализируемого амином каскада [3+2]-аннелирования и ароматизации при взаимодействии алленоатов **83** и 1,2-бинуклеофилов. При использовании 1,4-дитиан-2,5-диола в качестве бинуклеофила образуются полностью замещенные 2-формилтиофены **84** (схема 54). Применение 2-тозиламинокарбонильного бинуклеофила, [3+2]-аннелирование, последующее 1,2-элиминирование тозилной группы и изомеризация приводят к производным 1*H*-пиррола **85**.⁵⁸

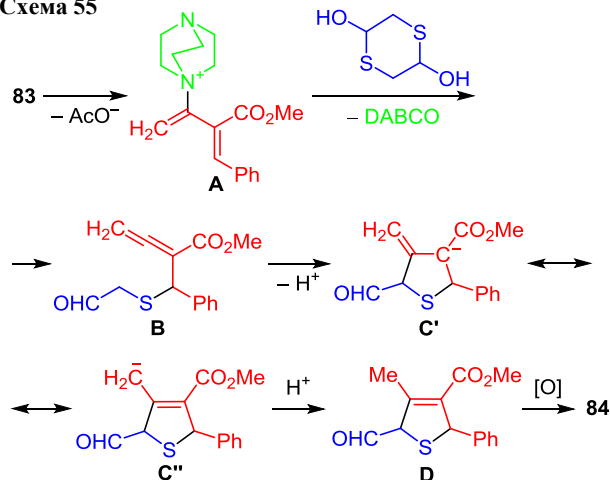
Схема 54



R¹ = Me, Bn
 R³ = Alk, (Het)Ar

Реакция начинается с 1,4-присоединения DABCO к алленоату **83** с последующим элиминированием ацетат-иона с образованием 1,3-диен-2-аммониевого интермедиата **A** (схема 55). В свою очередь, 1,4-дитиан-2,5-диол образует в основных условиях меркаптоацетальдегид. Затем реакция S_N2' между этим альдегидом и интермедиатом **A** приводит к интермедиату **B** с элиминированием DABCO. Согласно правилу Болдуина,⁵⁹ интермедиат **B** способен подвергаться внутримолекулярному присоединению по Михаэлю по типу 5-эндо-диг. Циклический интермедиат, представленный резонансными формами **C'** и **C''**, после присоединения протона превращается в 2,5-дигидротииофен **D**, окисляющийся в тииофен **84**.

Схема 55



DABCO в каталитических количествах создает активированный к нуклеофильной атаке интермедиат и в оригинальном, легком и удобном способе синтеза α-кетоамидов **86** путем дегидрогенативного сочетания терминального карбонильного атома арилглиоксали и вторичных аминов под действием кислорода воздуха (схема 56).⁶⁰

Схема 56

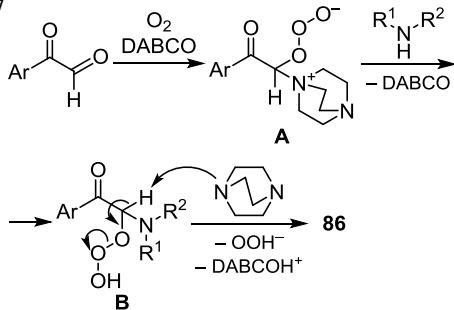


R¹, R² = Alk

Первоначально DABCO, действуя как нуклеофил, в присутствии кислорода воздуха образует из глиоксали интермедиат **A** (схема 57), который атакуется пиперидином с образованием интермедиата **B**, удаление из него пероксид-аниона и протона (под действием DABCO как основания) и приводит к конечному продукту реакции – α-кетоамиду **86**.⁶⁰

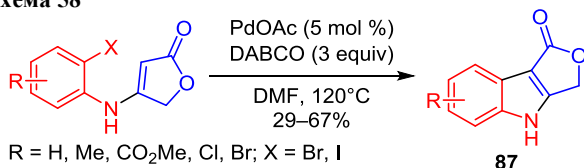
Построение индольного цикла – привилегированной фармакофорной структуры – представляет большой интерес, и новые методы таких синтезов часто включают металлокатализ.^{61a,b} Ни в одном из приведенных выше методов гетероциклизаций не был исполь-

Схема 57



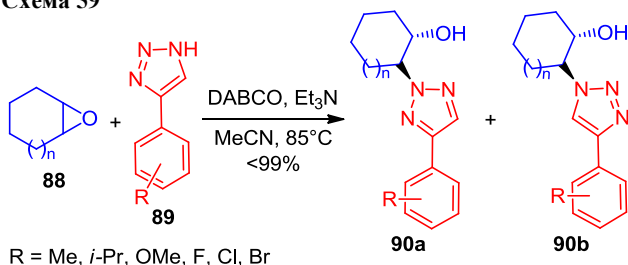
зован катализ переходными металлами, что делает их экологически безопасными. Тем не менее в литературе описан один метод совместного использования катализа DABCO и Pd в синтезе 3,4-дигидро-1*H*-фууро[*b*]индол-1-онов **87**, представляющих собой фураноны, аннелированные с пиррольным фрагментом (схема 58).^{61c} Дегидрогалогенативная циклизация 4-аминофуранонов достигается реакцией с PdOAc и DABCO в ДМФА.

Схема 58



Генерирование нуклеофильных анионов под действием DABCO обеспечивает и успех нуклеофильного раскрытия напряженных циклов. Так, был разработан новый метод нуклеофильного раскрытия цикла мезо-эпоксидов **88** 4(5)-арил-*NH*-1,2,3-триазолами **89** без использования металлических катализаторов (схема 59).⁶² При раскрытии цикла в присутствии органических оснований (DABCO–Et₃N) в MeCN при 85 °C образуется региоизомерная смесь *транс*-2-(4-арил-2*H*-1,2,3-триазол-2-ил)циклоалканолов (2,4-дизамещенных триазолов) **90a** (основной продукт) и *транс*-2-(4-арил-1*H*-1,2,3-триазол-2-ил)циклоалканолов (1,4-дизамещенных триазолов) **90b** (минорный изомер) с отличным общим выходом (до 99%).

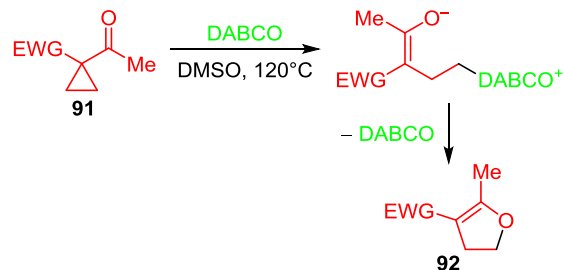
Схема 59



На основе использования теории функционала плотности (DFT) предложен возможный наиболее энергетически выгодный механизм расширения цикла циклопропилкетонов **91** под действием DABCO, приводящий к 2-метил-4,5-дигидрофуранам **92** (схема 60). В этом механизме реализуются две стадии: 1) нуклеофильное присоединение DABCO к циклопропилкетону **91** в

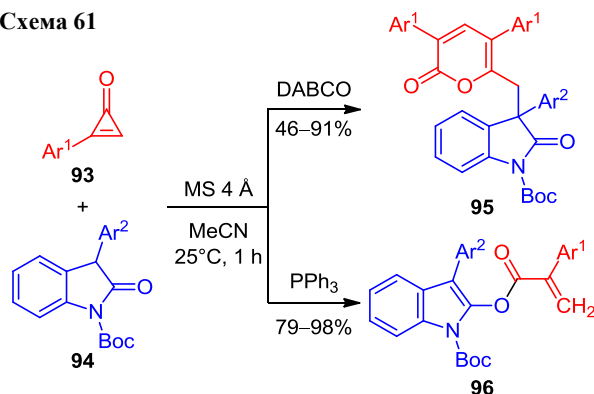
сочетании с раскрытием цикла и 2) образование пятичленного цикла в реакции типа S_N2 при отщеплении молекулы DABCO.⁶³

Схема 60



Раскрытие цикла циклопропенонов **93** в реакции с 3-арилоксиндолами **94** при катализе DABCO приводит к полизамещенным 2*H*-пиран-2-онам **95** с выходами от умеренных до хороших. При катализе PPh₃ с хорошими выходами образуются карбоксилированные 1*H*-индолы **96** (схема 61).⁶⁴

Схема 61



Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-01110).

Список литературы

- (a) Bugaenko, D. I.; Karchava, A. V.; Yurovskaya, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 145. [Химия гетероцикл. соединений **2020**, *56*, 145.] (b) Bugaenko, D. I.; Karchava, A. V.; Yurovskaya, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 128. [Химия гетероцикл. соединений **2020**, *56*, 128.]
- (a) Bugaenko, D. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 1277. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 1277.] (b) Bugaenko, D. I.; Yurovskaya, M. A.; Karchava, A. V. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2136. (c) Bugaenko, D. I.; Karchava, A. V.; Yurovskaya, M. A. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 272. [Учену химии **2018**, *87*, 272.] (d) Bugaenko, D. I.; Yurovskaya, M. A.; Karchava, A. V. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6389. (e) Bugaenko, D. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 829. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 829.]
- Schmidt, N. G.; Kroutil, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5865.
- Jeffrey, L.; Petronijević, F. R.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8404.
- Singjunla, Y.; Baudoux, J.; Rouden, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3240.

6. Abe, T.; Haruyama, T.; Yamada, K. *Synthesis* **2017**, 4141.
7. Marvi, O.; Talakoubi, M. *Orient. J. Chem.* **2016**, 32, 359.
8. Kumar, A. S.; Kumar, G. S.; Ramakrishna, K.; Ramesh, P.; Swetha, A.; Meshram, H. M. *Synlett* **2017**, 337.
9. Tiwari, K. N.; Bora, D.; Chauhan, G.; Yadav, D.; Sharma, K.; Thakur, A.; Singh, L.; Tripathi, V. *Synth. Commun.* **2016**, 46, 620.
10. Zhang, F.; Jiang, M.; Liu, J.-T. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1871.
11. Khan, T.; Yadav, R.; Gound, S. S. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, 55, 1042.
12. Lei, Y.; Xing, J.-J.; Xu, Q.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3486.
13. Shang, X.; Liu, K.; Zhang, Z.; Xu, X.; Li, P.; Li, W. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 895.
14. Liu, J.; Ye, W.; Qing, X.; Wang, C. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 7970.
15. Orue, A.; Uria, U.; Reyes, E.; Carrillo, L.; Vicario, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 3043.
16. Ye, W.; Li, W.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9879.
17. Shen, Z.; Pan, X.; Lai, Y.; Hu, J.; Wan, X.; Li, X.; Zhang, H.; Xie, W. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6986.
18. Mondal, K.; Mondal, B.; Pan, S. C. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4835.
19. Dong, W.; Hu, P.; Hu, J.; Tong, X. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1682.
20. Abdulwaddood, A.; Alsamarrai, A. S. H. *J. King Saud Univ., Sci.* **2020**, 32, 332.
21. Chandrasekhar, A.; Sankararaman, S. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11487.
22. Qi, C.; Guo, T.; Xiong, W.; Wang, L.; Jiang, H. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 4691.
23. Yuan, R.; Xu, S.; Fu, G. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11896.
24. Barham, J. P.; John, M. P.; Murphy, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 15482.
25. Wang, Q.; Lou, J.; Wu, P.; Wu, K.; Yua, Z. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 2981.
26. Yu, X.; Ding, W.; Ge, P.; Wang, S.; Wang, J. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3150.
27. Boyer, J. H. In *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Part I*; Feuer, H., Ed.; Interscience Publishers: New York, 1969, p. 215.
28. Chen, R.; Fan, X.; Xu, Z.; He, Z. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 3722.
29. Arican, D.; Braukmüller, S.; Brückner, R. *Chem.–Eur. J.* **2017**, 23, 4537.
30. Yamamoto, M.; Swenson, D. C.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **2016**, 185, 213.
31. Willms, A.; Schumacher, H.; Tabassum, T.; Qi, L.; Scott, S. L.; Hausoul, P. J. C.; Rose, M. *ChemCatChem* **2018**, 10, 1835.
32. Shekouhy, M.; Kordnezhadian, R.; Khalafi-Nezhad, A. *J. Iran. Chem. Soc.* **2018**, 15, 2357.
33. Li, Y.; Lu, Y.; Mao, R.; Li, Z.; Wu, J. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1745.
34. Pimenta, L. S.; Gusevskaya, E. V.; Alberto, E. E. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 2297.
35. Li, X.; He, P.; Zhou, H.-B.; Dong, C. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 2150.
36. Zhang, J.-R.; Liao, Y.-Y.; Deng, J.-C.; Tang, Z.-L.; Xu, Y.-L.; Xu, L.; Tang, R.-Y. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 305.
37. Reddy, G. R.; Avadhani, A. S.; Rajaram, S. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4134.
38. Thupyai, A.; Pimpasri, C.; Yotphan, S. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 424.
39. Shang, L.; Chang, Y.; Luo, F.; He, J.-N.; Huang, X.; Zhang, L.; Kong, L.; Li, K.; Peng, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4211.
40. Wang, M.; Han, J.; Si, X.; Hu, Y.; Zhu, J.; Sun, X. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 1614.
41. Bora, P.; Bez, G. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8363.
42. Zhang, H.; Liu, R.-Q.; Liu, K.-C.; Li, Q.-B.; Li, Q.-Y.; Liu, S.-Z. *Molecules* **2014**, 19, 13631.
43. Yadav, G. D.; Deepa; Singh, S. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 4830.
44. Kieβling, T. G.; Sünkel, K. *Inorganics* **2018**, 6, 85.
45. Wang, H.; Huang, L.; Cao, X.; Liang, D.; Peng, A.-Y. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 7396.
46. Zhang, N.; Li, Y.; Chen, Z.; Qin, W. *Synthesis* **2018**, 4063.
47. Xiao, Q.; He, Q.; Li, J.; Wang, J. *Org. Lett.* **2015**, 17, 6090.
48. Hauser, J. R.; Beard, H. A.; Bayana, M. E.; Jolley, K. E.; Warriner, S. L.; Bon, R. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2019.
49. Naumiec, G. R.; Cai, L.; Lu, S.; Pike, V. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6593.
50. Szlachcic, P.; Kucharek, M.; Jarosz, B.; Danel, A.; Stadnicka, K. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, 54, 1729.
51. Feng, J.-B.; Wu, X.-F. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, 54, 794.
52. Abdelmohsen, S. A.; El-Ossaily, Y. A. *Heterocycl. Commun.* **2015**, 21, 207.
53. Abdel-Mohsen, S.; El-Emary, T. *ARKIVOC* **2016**, (iv), 184.
54. Sonyanaik, B.; Sakram, B.; Shyam, P.; Madhu, P.; Govan, M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, 88, 1495.
55. Banoth, S.; Perugu, S.; Boda, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, 55, 709.
56. Bejjam, M. B.; Kumar, G. S.; Swetha, A.; Meshram, H. M. *RSC Adv.* **2016**, 6, 13820.
57. Seingeot, A.; Charmasson, Y.; Attolini, M.; Maffei, M. *Heteroat. Chem.* **2017**, 28, 21352.
58. Ni, C.; Wang, M. L.; Tong, X. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2240.
59. Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
60. Monga, A.; Bagchi, S.; Sharma, A. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 9617.
61. (a) Bugaenko, D. I.; Karchava, A. V.; Yurovskaya, M. A. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 99. [Успехи химии **2019**, 88, 99.] (b) Bugaenko, D. I.; Dubrovina, A. A.; Yurovskaya, M. A.; Karchava, A. V. *Org. Lett.* **2018**, 20, 7358. (c) Jana, S.; Bandyopadhyay, M.; Ma, D. *Synthesis* **2018**, 3723.
62. Bhagat, U. K.; Kamaluddin; Peddinti, R. K. *Synthesis* **2017**, 3985.
63. Shi, Q.; Wang, Y.; Wei, D. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, 1123, 20.
64. Zhao, W.-T.; Tang, X.-Y.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2672.