

Активированные имидазолом донорно-акцепторные циклопропаны с периферийным стереоцентром. Изучение стереоселективности циклоприсоединения к альдегидам

Андрей А. Михайлов^{1*}, Павел Н. Сольев², Андрей В. Кулешов^{1,3}, Вадим С. Кублицкий¹,
Александр А. Корлюков⁴, Владислав А. Лушпа¹, Михаил С. Баранов^{1*}

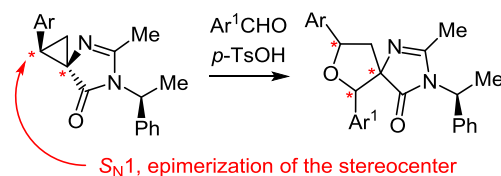
¹ Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН,
ул. Миклухо-Маклая, 16/10, Москва 117997, Россия; e-mail: mikhaylov_andrey@yahoo.com, baranovmikes@gmail.com

² Институт молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН,
ул. Вавилова, 32, Москва 119991, Россия

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3., Москва 119991, Россия

⁴ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия

Поступило 3.07.2020
Принято после доработки 25.08.2020



Нуклеофильное циклопропанирование ариленимидазолонов, содержащих периферийный хиральный центр, и последующая дробная раскristаллизация диастереомеров позволяет получить соединения с энантимерно однородной конфигурацией спироциклического донорно-акцепторного циклопропанового фрагмента. С их помощью был изучен механизм реакции циклоприсоединения с альдегидами, показано, что стереохимическая информация из циклопропанового фрагмента теряется в ходе реакции.

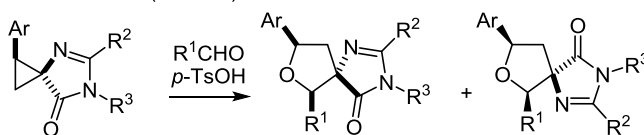
Ключевые слова: донорно-акцепторные циклопропаны, имидазол, спироциклические соединения, диастереоселективность, хиральность.

Энергия напряжения, заключенная в малых циклах, предоставляет богатые возможности для осуществления разнообразных химических превращений.¹ Замещение вицинальных положений одновременно акцепторными и донорными заместителями позволяет задействовать этот потенциал в реакциях циклоприсоединения и нуклеофильного раскрытия.² Особое развитие получило исследование так называемых донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ), в особенности 1,1-циклопропандикарбоксилатов.^{2b} Такие циклопропаны могут быть использованы в реакциях (n+3)-циклоприсоединения в синтезе различных гетероциклов: пирролов,³ тетрагидрофуранов,⁴ пирролидинов⁵ и многих других.⁶

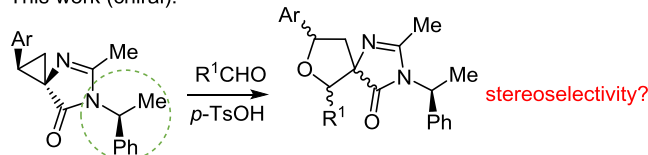
В нашей недавней работе был предложен новый класс ДАЦ спироциклического строения, содержащих гетероциклический фрагмент имидазолон (схема 1, предыдущая работа).⁷ Нам удалось показать, что при

Схема 1. Реакции циклоприсоединения ДАЦ спироциклического строения, содержащих гетероциклический фрагмент имидазолон

Previous work (racemic):



This work (chiral):



peripheral chiral center → enantiomerically pure compounds → control of the reaction stereoselection

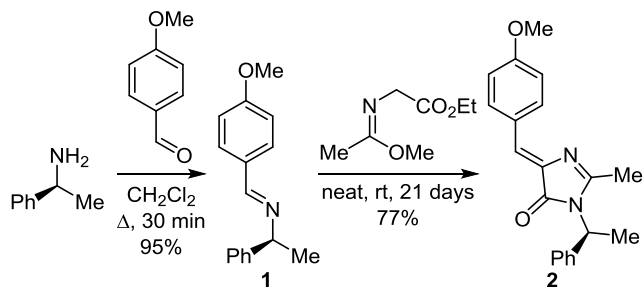
использовании протонных кислот, таких как *n*-TsOH, возможна их активация и вовлечение в реакцию циклоприсоединения с альдегидами с образованием тетрагидрофуранового цикла. Условия реакции были распространены на широкий круг субстратов и выявлены основные закономерности, в том числе определяющие стереоселективность процесса для рацемических субстратов.

Одним из неразрешенных вопросов осталась стереоселективность начальной стадии данной реакции. Известно, что для 1,1-циклопропандикарбоксилатов реакция с альдегидами протекает с обращением конфигурации стереоцентра.^{4b} Ввиду того, что предложенные нами спироциклические ДАЦ имеют принципиально иной механизм активации, для них необходимо проведение отдельного исследования этой стадии, которое представлено в настоящей работе.

Данное исследование потребовало от нас получения энантимерно чистых имидазолоназамещенных ДАЦ (схема 1, настоящая работа). Поскольку энантиоселективных методов синтеза таких соединений на настоящий момент неизвестно,^{4b,8} мы синтезировали соединения, содержащие хиральный заместитель в периферийном положении в имидазольном цикле, и разделили диастереомеры, образующиеся после реакции циклопропанирования. Ранее нами было показано, что замещение имидазольного цикла не оказывает заметного влияния на протекание реакции циклоприсоединения с альдегидами,⁷ однако наличие дополнительного стереоцентра позволит надежно контролировать стереоселективность реакции с помощью ЯМР, а энантиомерная чистота хирального заместителя – определить конфигурацию образующихся и трансформировавшихся в ходе реакции стереоцентров.

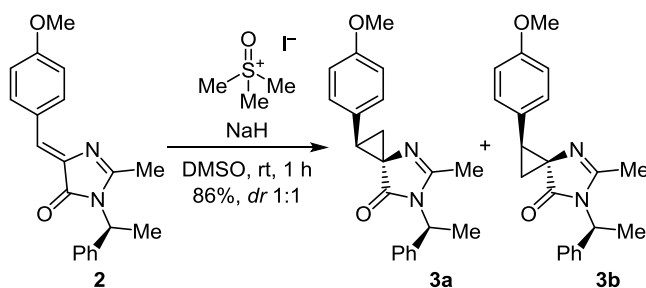
В качестве источника хиральности был выбран доступный (*S*)- α -фенилэтиламин (схема 2). На первой стадии была осуществлена его конденсация с *n*-анисовым альдегидом с образованием основания Шиффа **1**.⁹ Полученный имин был введен в каскадную реакцию образования имидазолонового цикла с этил-*N*-(1-метоксиэтилиденамино)ацетатом. Имидазолон **2** был получен с 77% выходом за 21 сут.

Схема 2. Получение арилиденимидазолона 2



На следующей стадии соединение **2** было введено в реакцию с метилидом диметилсульфония в ДМСО (схема 3). Реакция приводила к образованию эквимольной смеси диастереомеров **3a** и **3b** с 86% выходом. Отсутствие какой-либо избирательности

Схема 3. Циклопропанирование соединения 2



дополнительно подтверждает отсутствие влияния введенного хирального заместителя, а следовательно, правильность выбора позиции для его введения. Обратной стороной стала практическая идентичность хроматографических характеристик диастереомеров. В связи с этим разделение изомеров проводилось с помощью дробной перекристаллизации. Двойная перекристаллизация из PhH позволила получить чистый стереоизомер **3a**. Его структура была однозначно установлена методом PCA (рис. 1). Второй диастереомер **3b** был получен с чистотой 90% перекристаллизацией из смеси гексан–EtOAc упаренного маточного раствора.

Мы установили, что реакция изомера **3a** (проведена в ампуле ЯМР, что гарантирует чистоту исходного изомера) с 4-бромбензальдегидом приводит к образованию смеси 4 изомеров спироциклов **4** в соотношении 1.7:1.6:1:1. Продукты удалось разделить на пары изомеров **4a,b** и **4c,d** с помощью колоночной хроматографии (схема 4). Их строение было определено с помощью комбинации спектров ЯМР COSY, ¹H–¹³C HSQC и ¹H–¹³C HMBC и соотносением с ранее полученными данными.⁷ Образование двух пар эквимольных смесей стереоизомеров свидетельствует о потере стереохимической информации на первых стадиях циклоприсоединения, а следовательно, о промежуточном образовании карбкатиона. Поскольку стереохимическая информация теряется в ходе реакции, разработка энантиоселективных подходов к синтезу хиральных ДАЦ, содержащих фрагмент имидазолона, а также использование таких соединений в реакциях циклоприсоединения с альдегидами представляются нецелесообразными, а наведение хиральности необходимо

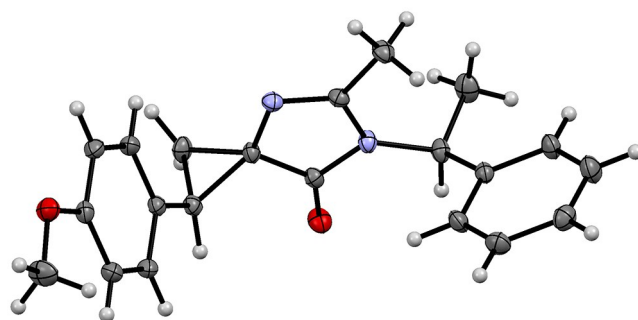
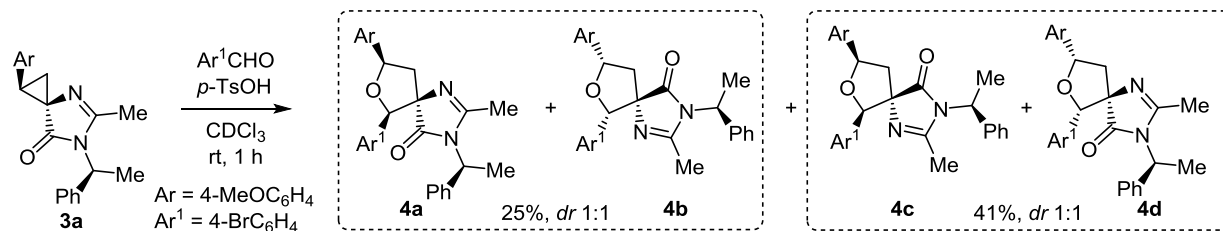


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 4. Использование соединения **3a** в реакции с 4-бромбензальдегидом

осуществлять от α -углеродного атома альдегида либо с помощью хирального промотора.

Таким образом, в настоящей работе нами разработан подход к получению хиральных донорно-акцепторных циклопропанов, спиросочлененных с фрагментом имидазолонна, а также найдены условия разделения образующихся диастереомеров с помощью дробной перекристаллизации. Наличие хирального фрагмента (*S*)-фенилэтиламина на периферии молекулы позволяет использовать полученные соединения в качестве инструментов для исследования стереоселективности реакций циклоприсоединения и нуклеофильного раскрытия без использования хиральной хроматографии. Для реакции циклоприсоединения имидазолонзамещенных циклопропанов с альдегидами в условиях активации протонной кислотой показано, что стереохимическая информация циклопропановой части молекулы не сохраняется.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance II 700 (700 и 175 МГц соответственно) при температуре 303 К. В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы растворителя CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.16 м. д. для ядер ^{13}C . Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker micrOTOF-Q II, ионизация электрораспылением (ESI-TOF). Точность приведенных значений ± 5 м. д. Углы вращения измерены на автоматическом поляриметре PerkinElmer 341. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Тонкослойная хроматография проведена на пластинах с силикагелем Merck 60 с флуоресцентным индикатором F_{254} . Колоночная хроматография осуществлена на силикагеле 60 (40–63 мкм) в качестве стационарной фазы.

(5*Z*)-2-Метил-5-(4-метоксибензилиден)-3-((1*S*)-1-фенилэтил)-3,5-дигидро-4*H*-имидазол-4-он (2) получают аналогично литературной методике.⁷ Смешивают 0.90 г (3.8 ммоль, 1 экв.) основания Шиффа **1**⁹ с 0.60 г (3.8 ммоль, 1.0 экв.) этил-*N*-(1-метоксиэтилиденамино)-ацетатом.¹⁰ Реакционную смесь оставляют на 21 сут при комнатной температуре, за которые она приобретает коричневую окраску. Летучие продукты реакции отгоняют при пониженном давлении и остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент гексан–EtOAc, 3:1. Выход 0.92 г (2.9 ммоль, 77%), желтое масло, кристаллизующееся при стоянии, т. пл. 59–60 °C (гексан–EtOAc), R_f 0.26

(гексан–EtOAc, 3:1, визуализация УФ свет / ванилин). $[\alpha]_D^{20} -30.1$ (*c* 2.1, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 8.19 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.42 (2H, т, *J* = 7.5, H Ar); 7.39–7.24 (3H, м, H Ar); 7.19 (1H, с, =CH); 7.01 (2H, д, *J* = 8.8, H Ar); 5.63 (1H, к, *J* = 7.2, NCH); 3.92 (3H, с, OCH₃); 2.16 (3H, с, CH₃); 1.90 (3H, д, *J* = 7.2, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 171.0 (C=O); 161.4 (2C); 140.1 (C); 136.7 (C); 134.2 (2CH); 128.9 (2CH); 127.8 (CH); 127.7 (CH); 127.4 (C); 126.7 (2CH); 114.5 (2CH); 55.5 (OCH₃); 50.0 (CH); 18.4 (CH₃); 17.6 (CH₃). Найдено, *m/z*: 321.1600 [M+H]⁺. C₂₀H₂₁N₂O₂. Вычислено, *m/z*: 321.1598.

Циклопропанирование, получение соединений 3a,b.⁷ При комнатной температуре в легком токе аргона 0.11 г (2.8 ммоль, 1.15 экв.) NaN (60% дисперсия в масле) одной порцией добавляют к раствору 0.70 г (3.2 ммоль, 1.30 экв.) иодида триметилсульфоксония в 5 мл сухого ДМСО. Реакционную смесь перемешивают в течение 20 мин до образования прозрачного раствора и прекращения выделения газа. Также одной порцией присыпают 0.79 г (2.5 ммоль, 1 экв.) имидазалона **2**. Полученную реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, а затем выливают в делительную воронку с 30 мл EtOAc и 30 мл H₂O. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют 10 мл EtOAc. Объединенные органические слои промывают 30 мл насыщенного водного раствора NaCl, сушат Na₂SO₄ и концентрируют при пониженном давлении. Остаток наносят на колонку с силикагелем и хроматографируют, элюент гексан–EtOAc, 1:1. Выход эквимольной смеси диастереомерных циклопропанов **3a,b** 0.71 г (2.1 ммоль, 86%), R_f 0.21 (гексан–EtOAc, 1:1). Чистые диастереомеры получают дробной перекристаллизацией.

(1*R*,3*R*)-5-Метил-1-(4-метоксифенил)-6-((1*S*)-1-фенилэтил)-4,6-дiazаспиро[2.4]гепт-4-ен-7-он (3a) получают двойной перекристаллизацией смеси диастереомеров **3a,b** из PhH (нагреванием до кипения и охлаждением до комнатной температуры; ~5 мл для первой кристаллизации и ~2 мл – для второй). Выход чистого соединения **3a** 123 мг, т. пл. 171–172 °C (PhH, монокристалл). $[\alpha]_D^{20} +351.8$ (*c* 1.3, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.34 (2H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.30–7.21 (5H, м, H Ar); 6.85 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 5.45 (1H, к, *J* = 7.3, NCH); 3.77 (3H, с, OCH₃); 3.07 (1H, т, *J* = 9.1, CCH); 2.13 (1H, д, *J* = 8.5, *J* = 4.8, CH₂); 2.08 (1H, д, *J* = 9.7, *J* = 4.8, CH₂); 1.93 (3H, с, CH₃); 1.81 (3H, д, *J* = 7.3, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 181.2 (C=O); 160.4 (C); 158.7 (C); 140.1 (C); 129.6 (2CH); 128.8

(2CH); 128.2 (C); 127.8 (CH); 126.6 (2CH); 113.8 (2CH); 56.3 (C); 55.3 (OCH₃); 50.5 (CH); 35.8 (CH); 23.9 (CH₂); 18.4 (CH₃); 17.7 (CH₃). Найдено, *m/z*: 335.1743 [M+H]⁺. C₂₁H₂₃N₂O₂. Вычислено, *m/z*: 335.1754.

(1S,3S)-5-Метил-1-(4-метоксифенил)-6-((1S)-1-фенилэтил)-4,6-диазаспиро[2.4]гепт-4-ен-7-он (3b). Объединенные маточные растворы от кристаллизации изомера **3a** растворяют при кипячении в PhH. Кристаллизация в холодильнике (~6 °C) приводит к осаждению большей части изомера **3a**. Полученный маточный раствор концентрируют и дважды перекристаллизовывают из смеси гексан–EtOAc, 4:1. Выход соединения **3b** со степенью чистоты 90% 172 мг, т. пл. 131–132 °C (гексан–EtOAc, монокристалл). [α]_D²⁰ +252.0 (с 0.4, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.36 (2H, т, *J* = 7.6, H Ar); 7.31–7.27 (3H, м, H Ar); 7.24 (2H, д, *J* = 8.5, H Ar); 6.85 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 5.46 (1H, к, *J* = 7.2, NCH); 3.76 (3H, с, OCH₃); 3.04 (1H, т, *J* = 9.1, CCH); 2.15 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 4.8, CH₂); 2.11 (1H, д, д, *J* = 9.7, *J* = 4.8, CH₂); 1.93 (3H, с, CH₃); 1.80 (3H, д, *J* = 7.2, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 181.2 (C=O); 160.5 (C); 158.8 (C); 140.2 (C); 129.6 (2CH); 128.9 (2CH); 128.3 (C); 127.8 (CH); 126.7 (2CH); 113.9 (2CH); 56.4 (C); 55.4 (OCH₃); 50.5 (CH); 35.9 (CH); 24.0 (CH₂); 18.4 (CH₃); 17.7 (CH₃). Найдено, *m/z*: 335.1750 [M+H]⁺. C₂₁H₂₃N₂O₂. Вычислено, *m/z*: 335.1754.

Реакция циклопропана 3a с 4-бромбензальдегидом. При комнатной температуре в ампуле ЯМР к раствору 49 мг (0.15 ммоль, 1 экв.) циклопропана **3a** и 81 мг (0.44 ммоль, 3.0 экв.) 4-бромбензальдегида в 0.7 мл безводного CDCl₃ добавляют 28 мг (0.16 ммоль, 1.1 экв.) безводной *n*-TsOH. Ампулу аккуратно встряхивают несколько раз до достижения гомогенности. Цвет раствора моментально изменяется до бледно-желтого. Реакционную смесь оставляют на 1 ч, по прошествии которого добавляют 28 мкл (25 мг, 0.22 ммоль, 1.5 экв.) *N,N,N',N'*-тетраметилгуанидина. Реакционную смесь гомогенизируют и выдерживают в течение 10 мин. В этот момент регистрируют спектр ЯМР реакционной смеси. Далее методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан–EtOAc, 1:1) разделяют продукты на пары изомеров (*5R,6R,8R*)/(*5S,6S,8S*)-**4a,b** (менее полярные, 18 мг, 35 мкмоль, 25%) и (*5R,6S,8S*)/(*5S,6R,8R*)-**4c,d** (более полярные, 31 мг, 60 мкмоль, 41%).

(5R,6R,8R)- и (5S,6S,8S)-6-(4-бромфенил)-2-метил-8-(4-метоксифенил)-3-((1S)-1-фенилэтил)-7-окса-1,3-диазаспиро[4.4]нон-1-ен-4-оны 4a,b, смесь изомеров в соотношении 1:1. *R*_f 0.21 (гексан–EtOAc, 1:1, визуализация УФ свет / ванилин). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): один из изомеров: 7.55 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.35–7.24 (5H, м, H Ar); 7.18 (2H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.5, H Ar); 7.09 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 6.92 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 5.31 (1H, к, *J* = 7.3, NCH); 5.27 (1H, т, *J* = 7.9, 8-CH); 5.07 (1H, с, 6-CH); 3.82 (3H, с, OCH₃); 2.94 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 8.6, CH₂); 2.28 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 7.2, CH₂); 1.70 (3H, с, CH₃); 1.66 (3H, д, *J* = 7.3, CH₃); другой изомер: 7.57 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.42 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.27–7.22 (5H, м, H Ar); 6.92 (2H,

д, *J* = 8.6, H Ar); 6.91–6.88 (2H, м, H Ar); 5.26 (1H, к, *J* = 7.3, NCH); 5.28 (1H, т, *J* = 7.7, 8-CH); 5.11 (1H, с, 6-CH); 3.82 (3H, с, OCH₃); 2.94 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 8.7, CH₂); 2.26 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 6.8, CH₂); 1.69 (3H, д, *J* = 7.3, CH₃); 1.65 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (оба изомера): 182.8 и 182.5 (C=O); 159.8 (2C); 159.6 (C(4)–O Ar); 139.5 и 139.5 (C); 134.8 и 134.4 (C); 133.6 и 133.5 (C); 130.9 (4CH); 128.9 и 128.8 (2CH); 128.6 (2CH); 128.5 (2CH); 127.9 (4-CH Ph); 126.6 и 126.3 (2CH); 122.3 и 121.8 (C); 114.1 (2CH); 88.7 и 88.5 (OCH); 80.7 и 80.6 (OCH); 78.7 и 78.6 (C); 55.5 (OCH₃); 50.6 и 50.0 (NCH); 45.1 (CH₂); 18.6 (CH₃); 17.9 (CH₃); 17.3 (CH₃); 16.9 (CH₃). Найдено, *m/z*: 521.1267 [M+H]⁺. C₂₈H₂₈⁸¹BrN₂O₃. Вычислено, *m/z*: 521.1262.

(5R,6S,8S)- и (5S,6R,8R)-6-(4-бромфенил)-2-метил-8-(4-метоксифенил)-3-((1S)-1-фенилэтил)-7-окса-1,3-диазаспиро[4.4]нон-1-ен-4-оны 4c,d, смесь изомеров в соотношении 1:1. *R*_f 0.05 (гексан–EtOAc, 1:1, визуализация УФ свет / ванилин). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): один из изомеров: 7.65 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.49 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.32 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.27–7.22 (3H, м, H Ar); 6.96 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 6.54 (2H, д, д, *J* = 6.5, *J* = 1.8, H Ar); 5.25 (1H, т, *J* = 8.1, 8-CH); 5.10 (1H, с, 6-CH); 5.06 (1H, к, *J* = 7.3, NCH); 3.83 (3H, с, OCH₃); 2.75 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 7.7, CH₂); 2.48 (1H, д, д, *J* = 13.3, *J* = 8.4, CH₂); 1.84 (3H, с, CH₃); 1.48 (3H, д, *J* = 7.3, CH₃); другой изомер: 7.63 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 7.39 (2H, д, *J* = 8.4, H Ar); 7.27–7.22 (5H, м, H Ar); 6.96 (2H, д, *J* = 8.6, H Ar); 6.94 (2H, д, д, *J* = 7.2, *J* = 1.9, H Ar); 5.25 (1H, т, *J* = 8.1, 8-CH); 5.09 (1H, с, 6-CH); 4.97 (1H, к, *J* = 7.2, NCH); 3.83 (3H, с, OCH₃); 2.72 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 7.4, CH₂); 2.50 (1H, д, д, *J* = 13.2, *J* = 8.8, CH₂); 1.92 (3H, с, CH₃); 1.30 (3H, д, *J* = 7.2, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (оба изомера): 182.4 (2C=O); 162.4 и 162.3 (C); 159.8 (2C(4)–O Ar); 139.5 и 139.0 (C); 134.9 и 134.7 (C); 132.9 и 132.7 (C); 131.4 и 131.2 (2CH); 128.9 (C); 128.8 (CH); 128.7 (CH); 128.6 (CH); 128.1 (2CH); 127.8 (2 4-CH Ph); 126.5 и 126.3 (2CH); 122.4 и 122.3 (C); 114.1 (2CH); 85.9 и 85.8 (OCH); 80.81 (2OCH); 79.2 (2C); 55.5 (OCH₃); 50.4 и 49.2 (NCH); 44.8 и 44.6 (CH₂); 17.7 (2CH₃); 17.5 (CH₃); 17.3 (CH₃). Найдено, *m/z*: 521.1249 [M+H]⁺. C₂₈H₂₈⁸¹BrN₂O₃. Вычислено, *m/z*: 521.1262.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3a проведен на дифрактометре APEX DUO (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Кристаллы, пригодные для PCA, выращены медленным охлаждением насыщенного раствора в PhH. Структура расшифрована с помощью алгоритма сопряженного пространства и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по *F*²_{hkl}. Положения атомов водорода уточнены геометрически. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXT, SHELXL и OLEX2.^{11–13} Полные рентгеноструктурные данные соединения **3a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2012447).

Файл сопроводительных материалов, содержащий подробности отнесения стереоизомеров, спектры ЯМР ¹H

и ^{13}C всех синтезированных соединений, спектры COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC смесей соединений **4a,b** и **4c,d**, а также основные кристаллографические данные и параметры уточнения РСА соединения **3a**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-00319).

Список литературы

1. *Strained Hydrocarbons: Beyond the van't Hoff and Le Bel Hypothesis*; Dodziuk, H., Ed.; Wiley, 2009.
2. (a) Reissig, H.-U.; Zimmer, R. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1151. (b) Schneider, T. F.; Kaschel, J.; Werz, D. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 5504. (c) Craig, A. J.; Hawkins, B. C. *Synthesis* **2020**, 27. (d) Singh, P.; Varshnaya, R. K.; Dey, R.; Banerjee, P. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 1447. (e) Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Chem. Rec.* **2019**, 19, 2189. (f) Novikov, R. A.; Tomilov, Yu. V. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 1.
3. (a) Yu, M.; Pagenkopf, B. L. *Org. Lett.* **2003**, 5, 5099. (b) Yu, M.; Pantos, G. D.; Sessler, J. L.; Pagenkopf, B. L. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1057.
4. (a) Pohlhaus, P. D.; Johnson, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1057. (b) Pohlhaus, P. D.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16014. (c) Parsons, A. T.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3122.
5. (a) Carson, C. A.; Kerr, M. A. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8242. (b) Kang, Y.-B.; Tang, Y.; Sun, X.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 299. (c) Parsons, A. T.; Smith, A. G.; Neel, A. J.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9688.
- (d) Garve, L. K. B.; Kreft, A.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 9235.
6. (a) Ivanova, O. A.; Budynina, E. M.; Grishin, Y. K.; Trushkov, I. V.; Verteletskii, P. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1107. (b) Borisov, D. D.; Novikov, R. A.; Tomilov, Yu. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 12233. (c) Chagarovskiy, A. O.; Vasin, V. S.; Kuznetsov, V. V.; Ivanova, O. A.; Rybakov, V. B.; Shumsky, A. N.; Makhova, N. N.; Trushkov, I. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 10338. (d) Nambu, H.; Onuki, Y.; Ono, N.; Tsuge, K.; Yakura, T. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6539. (e) Zhang, J.; Liao, Z.; Chen, L.; Jiang, H.; Zhu, S. *Chem.–Eur. J.* **2018**, 24, 6927.
7. Mikhaylov, A. A.; Kuleshov, A. V.; Solyev, P. N.; Korlyukov, A. A.; Dorovatovskii, P. V.; Mineev, K. S.; Baranov, M. S. *Org. Lett.* **2020**, 22, 2740.
8. (a) Tomilov, Yu. V.; Menchikov, L. G.; Novikov, R. A.; Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, 87, 201. [*Ucnexu xumuu* **2018**, 87, 201.] (b) Ivanov, K. L.; Villemson, E. V.; Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V.; Melnikov, M. Ya. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 4975. (c) Cao, Z.-Y.; Zhou, F.; Yu, Y.-H.; Zhou, J. A. *Org. Lett.* **2013**, 15, 42.
9. Rinaldi, P. L.; Naidu, M. S. R.; Conaway, W. E. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3987.
10. Schmidt, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 2545.
11. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschman, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
12. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
13. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.