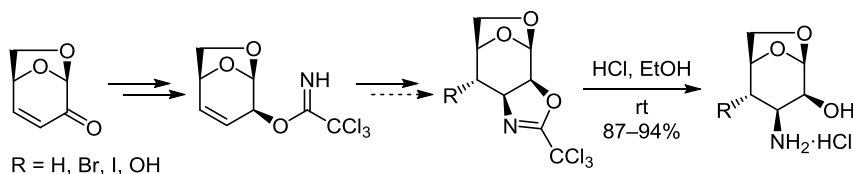


цис-Аннелирование левоглюкозенона с оксазолиновым фрагментом и синтез 4-замещенных 3-амино-1,6-ангидро-3-дезоксид-β-D-маннопираноз

Булат Т. Шарипов^{1*}, Анна Н. Давыдова¹, Фарид А. Валеев¹

¹ Уфимский институт химии
Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия; e-mail: sharipovbt@anrb.ru

Поступило 17.08.2021
Принято после доработки 1.04.2022



На основе левоглюкозенона осуществлен синтез хиральных 4,5-цис-аннелированных с углеводным фрагментом 2-трихлорметилоксазолинов, которые под действием кислотного гидролиза были переведены в 4-замещенные 3-амино-1,6-ангидро-3-дезоксид-β-D-маннопиранозы. Для построения оксазолинового цикла применено внутримолекулярное аминирование аллиловых трихлорацетимидатов под действием электрофильных реагентов. Установлено, что трихлорацетимидаты, содержащие в α,β-положениях эпоксидный цикл, самопроизвольно подвергаются перерискизации с формированием оксазолинового цикла.

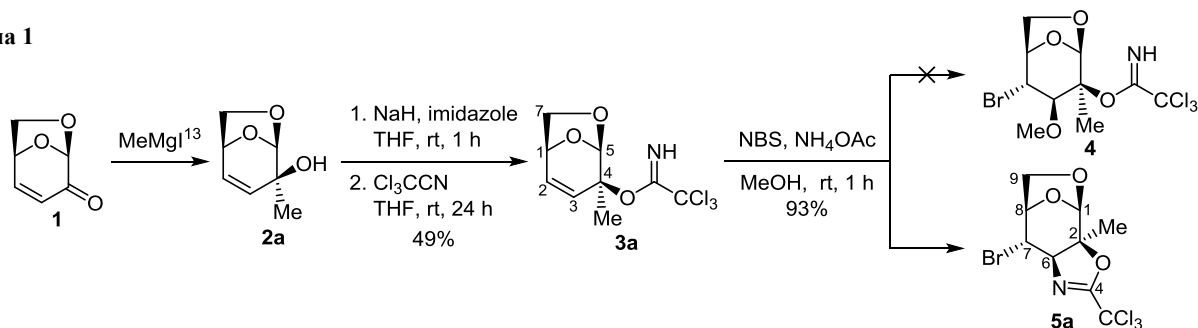
Ключевые слова: аллиловые трихлорацетимидаты, аминоклеводы, 1,6-ангидроманноза, левоглюкозенон, оксазолин.

В гетероциклической химии оксазолин является одним из важных соединений. Производные оксазолина находят широкое применение в фармацевтике, медицине, сельском хозяйстве, в полимерной химии и в других отраслях. Оксазолины используются в качестве защитных групп,¹ синтетических предшественников,² хиральных вспомогательных веществ,³ лигандов для связывания металлов.⁴ Оксазолиновый фрагмент встречается в структурах биологически активных природных соединений.⁵ Производные оксазолина обладают широким спектром биологической активности: антибактериальной,⁶ противомикробной,⁷ противотуберкулезной,⁸ противомаларийной,⁹ противоопухолевой,¹⁰ противовирусной.¹¹

В течение последних десятилетий оксазолины, содержащие углеводный фрагмент, все больше привлекают внимание химиков в качестве хиральных вспомогательных веществ, хиральных реагентов, органо-катализаторов.¹² Это связано с тем, что углеводы преимущественно существуют в энантимерно чистой форме, поэтому они идеально подходят для синтеза хиральных гетероциклических соединений, так как отсутствует необходимость наведения хиральности.

В этой статье мы описываем синтез из левоглюкозенона (1) хиральных 4,5-цис-аннелированных с углеводным фрагментом оксазолинов и возможность получения на их основе 3-амино-1,6-ангидро-3-дезоксидманноз, модифицированных по положению 4 (схема 1).

Схема 1



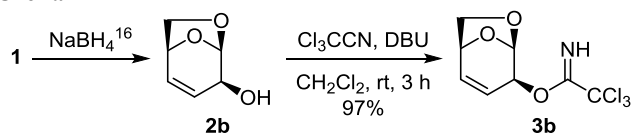
Данный подход основан на внутримолекулярном аминировании аллиловых трихлорацетимидатов.

Первоначально на основе карбинола **2a**¹³ мы синтезировали трихлорацетимидат **3a** с помощью NaH и трихлорацетонитрила и хотели провести функционализацию двойной связи с целью получить бромметоксипроизводное **4** по известному методу, где использовался *N*-бромсукцинимид (NBS) в растворе метанола.¹⁴ Однако при обработке аллилового трихлорацетимидата **3a** NBS в MeOH вместо соединения **4** с высоким выходом образовался оксазолин **5a**.

Образование оксазолина **5a** протекает, предположительно, по классической схеме электрофильного присоединения брома по кратной связи с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой электрофильного центра атомом азота имидатного фрагмента. При этом стереоспецифичность реакции объясняется тем, что 1,6-ангидромостик экранирует двойную связь, и атака электрофила предпочтительна из α -области, в результате чего другие продукты бромирования отсутствуют.

Известно, что формирование оксазолинов из аллиловых имидатов при действии NBS имеет общий характер,¹⁵ поэтому с целью расширения серии оксазолинов типа **5** мы в качестве исходного соединения использовали спирт **2b**,¹⁶ а также испытали ряд других электрофильных реагентов. В отличие от спирта **2a**, спирт **2b** при обработке его трихлорацетонитрилом в присутствии DBU практически количественно превращается в имидат **3b** (схема 2).¹⁷

Схема 2



Обработка имидата **3b** NBS в CH₂Cl₂ приводит к внутримолекулярной аза-циклизации с образованием оксазолина **5b** с хорошим выходом (табл. 1). Доступным электрофильным реагентом является бром, но его использование в синтезе оксазолинов из аллиловых имидатов не известно. Мы опробовали этот вариант реакции в присутствии Et₃N и также получили оксазолина **5b**, однако выход его составил лишь 43%.

Использование имидата **3b** и *N*-иодсукцинимид (NIS) приводит к образованию оксазолина **5c** (табл. 1). Применение иода в присутствии NaHCO₃ в растворе MeCN–H₂O также является эффективным способом получения оксазолина **5c**, тогда как при действии тозилотиода реакция протекает менее эффективно и даже за 2 сут сопровождается неполной конверсией исходного имидата **3b**.

Попытки получить из имидата **3b** хлорпроизводное не увенчались успехом: кипячение имидата **3b** с *N*-хлорсукцинимидом в PhMe не привело к формированию целевого продукта, а результатом пропускания газообразного хлора через раствор имидата **3b** в CH₂Cl₂ стало образование сложной смеси продуктов. Также не

Таблица 1. Выходы анелированных оксазолинов **5b,c** в зависимости от природы электрофильных реагентов и условий реакции*

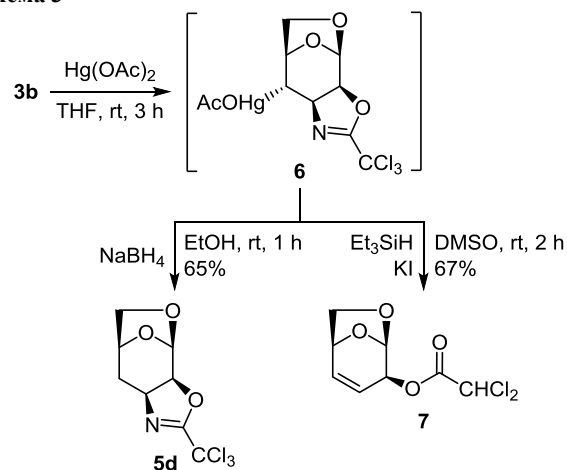
Электрофил	Y	Растворитель	Время, ч	Оксазолин	Выход, %
NBS	Br	CH ₂ Cl ₂	2	5b	93
Br ₂ , Et ₃ N	Br	CH ₂ Cl ₂	24	5b	43
NIS	I	CH ₂ Cl ₂	2	5c	98
I ₂ , NaHCO ₃	I	MeCN–H ₂ O	24	5c	95
TsI, Et ₃ N	I	CH ₂ Cl ₂	48	5c	56

* Все реакции проводили при комнатной температуре.

удалось внедрить в одну стадию в углеводную часть сульфидную группу. Действие на имидат **3b** таких реагентов, как PhSBr или MeSCl, приводило лишь к частичному гидролизу имидатной группы, а кипячение в PhMe в присутствии *N*-(фенилсульфанил)сукцинимидом оставляло имидат **3b** в неизменном виде.

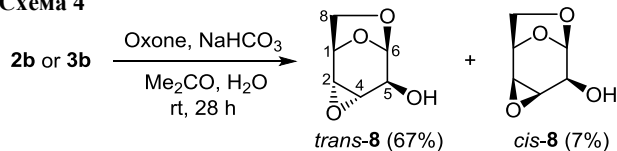
Электрофильная атака двойной связи может осуществляться ионами металлов, среди которых особое положение занимает катион ртути. В частности, известны примеры формирования оксазолинов при обработке имидатов солями ртути.¹⁸ В нашем случае при обработке имидата **3b** Hg(OAc)₂ в ТГФ происходит формирование промежуточного продукта, предположительно интермедиата **6**, классическое демеркурирование которого с помощью NaBH₄ приводит к оксазолину **5d** (схема 3).¹⁸ Интересно отметить, что при демеркурировании промежуточного продукта **6** с помощью Et₃SiH¹⁹ мы получили эфир дихлорсукциновой кислоты **7**. Образование эфира **7** из интермедиата **6** с обратным формированием двойной связи происходит из-за восстановительного элиминирования ртутных соединений, которое может быть инициировано силанами.¹⁹

Схема 3



Далее мы изучили, происходит ли формирование оксазолинового цикла при эпексидировании двойной связи. Известен единственный способ одностадийного эпексидирования двойной связи в гидроксипроизводных левоглюкозенона, который заключается в применении *m*-CPBA.²⁰ Использование данного подхода для эпексидирования имидата **3b** также потребовало не менее 5 сут и протекало в присутствии большого избытка *m*-CPBA. Однако из реакционной смеси удалось выделить лишь диастереоизомерные эпексиды **8** (схема 4), идентичные полученным ранее при эпексидировании неблокированного спирта **2b**.²⁰

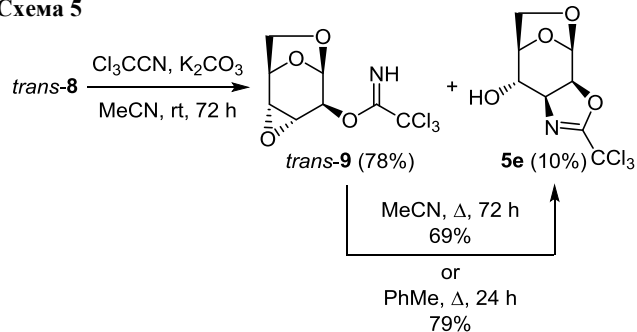
Схема 4



В то же время нами найдено, что применение оксона позволяет эффективнее и селективнее осуществлять эпексидирование гидроксипроизводных левоглюкозенона. Так, при обработке имидата **3b** 2 экв. оксона в присутствии NaHCO₃ в водно-ацетоновом растворе образуется смесь диастереомерных эпексидов *trans*-**8** (выход 67%) и *cis*-**8** (выход 7%). В результате того, что эпексидирование имидата **3b** до эпексидов **8** происходит, не затрагивая имидатной группы, мы осуществили синтезы эпексидов **8** непосредственно из спирта **2b**. Эпексидирование спирта **2b** до эпексидов **8** с использованием оксона протекало с аналогичным результатом, как и эпексидирование имидата **3b** (схема 4).

Получить эпексиимидат *trans*-**9** нам удалось из готового эпексидата *trans*-**8** с использованием K₂CO₃ и Cl₃CCN в MeCN (схема 5). Следует отметить, что DBU, который обычно очень хорошо катализирует подобные реакции, оказался неэффективным в этом превращении. Известен пример образования оксазолина **5e** непосредственно при обработке эпексидата *trans*-**8** трихлорацетонитрилом в присутствии NaH,²¹ однако выход продукта **5e** в этих условиях составил всего 29%. Мы предположили, что низкий выход связан с медленно протекающим самопроизвольным переходом эпексиимидатов в оксазолины. Это заключение мы сделали на основании того, что на стадии выделения имидата **9** были обнаружены следы оксазолина **5e**, которого во время реакции мы не наблюдали. Действи-

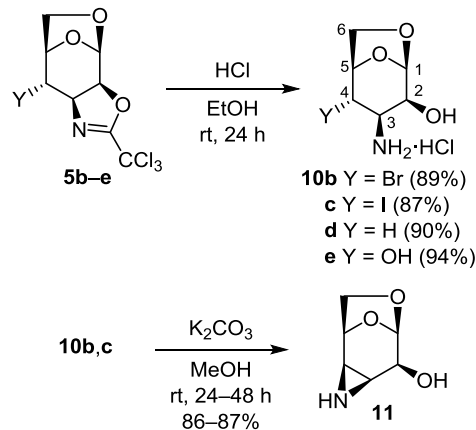
Схема 5



тельно ускорить трансформацию эпексиимидата **9** в оксазолин **5e** удалось путем нагревания. Так, например, при кипячении имидата **9** в MeCN образование оксазолина **5e** завершается за 72 ч, а в среде PhMe – за 24 ч с выходом 79%.

Все полученные нами аннелированные оксазолины идеально подходят для синтеза модифицированных 3-амино-1,6-ангидро-3-дезоксид-β-D-маннопираноз. Так, путем перемешивания соединений **5b–e** в растворе EtOH в присутствии HCl удалось реализовать расщепление оксазолинового цикла с образованием аминок углеводов **10b–e** (схема 6). Кроме того, мы показали, что галогенамины **10b,c** при обработке K₂CO₃ в MeOH легко претерпевают дегидрогалогенирование с образованием азиридина **11**.

Схема 6



Таким образом, путем внутримолекулярного аминирования аллиловых трихлорацетимидатов, полученных из левоглюкозенона, осуществлены синтезы хиральных 4,5-*cis*-аннелированных с углеводным фрагментом 2-(трихлорметил)оксазолинов. Установлено, что трихлорацетимидаты, содержащие по соседству со сложноэфирной группой эпексидный цикл, могут самопроизвольно подвергаться перециклизации с формированием оксазолинового цикла. На основе кислотного гидролиза полученных оксазолинов осуществлен синтез 4-замещенных 3-амино-1,6-ангидро-3-дезоксид-β-D-маннопираноз, что показывает возможность 3-стадийного аминирования и 4-стадийного циклоаминирования двойной связи в аллиловых спиртах.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl₃ и D₂O, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (CDCl₃: 7.27 м. д. для ядер ¹H, 77.1 м. д. для ядер ¹³C; D₂O: 4.79 м. д. для ядер ¹H, ТМС для ядер ¹³C). Масс-спектры зарегистрированы на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV с одним квадруполом в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и –3.5 кВ соответственно, ионизация электрораспылением,

элюент MeCN–H₂O. Элементный анализ выполнен на на CHNS-анализаторе NEKAtech Euro EA 3000. Углы оптического вращения определены на поляриметре PerkinElmer-341. Температуры плавления определены на приборе Voetius с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ применены пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО "Сорбполимер" (Краснодар). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.200 мм).

Спирты **2a**¹³ и **2b**¹⁶ получены по литературным методикам.

((1S,4S,5R)-4-Метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ил)-2,2,2-трихлорацетимидат (3a). В атмосфере аргона к отмытым гексаном 140 мг (3.52 ммоль) 60% NaN в 20 мл ТГФ по каплям добавляют раствор 500 мг (3.52 ммоль) спирта **2a** в 10 мл ТГФ и 25 мг имидазола. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем добавляют 1.06 мл (10.6 ммоль) Cl₃CCN. По окончании реакции (24 ч, контроль методом ТСХ) реакционную смесь обрабатывают 30 мл ледяной H₂O, продукты экстрагируют EtOAc. Экстракт сушат над MgSO₄, растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc с добавлением 1% Et₃N, градиент от 20:1 до 3:1. Выход 493 мг (49%), бесцветное масло. $[\alpha]_D^{21} -50.0^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃). *R*_f 0.3 (гексан–EtOAc, 10:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3338, 2890, 1665, 1323, 1100, 987, 797. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.68 (3H, с, CH₃); 3.77 (1H, д, д, *J* = 6.5, *J* = 3.9) и 3.89 (1H, д, *J* = 6.5, 7-CH₂); 4.64 (1H, т, *J* = 3.9, 1-CH); 5.86 (1H, д, д, *J* = 9.9, *J* = 1.8, 3-CH); 6.12 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 4.4, 2-CH); 6.13 (1H, с, 5-CH); 8.36 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 20.1 (CH₃); 70.5 (C-7); 71.3 (C-1); 84.3 (C-4); 92.0 (CCl₃); 102.4 (C-5); 129.1 (C-3); 130.1 (C-2); 160.4 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 125 [M–OC(NH)CCl₃]⁺ (100). Найдено, %: C 37.58; H 3.61; N 4.79. C₉H₁₀Cl₃NO₃. Вычислено, %: C 37.72; H 3.52; N 4.89.

(1R,2S,6R,7S,8R)-7-Бromo-2-метил-4-(трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен (5a). К раствору 200 мг (0.70 ммоль) имидата **3a** в 10 мл MeOH добавляют 5 мг (0.07 ммоль) NH₄OAc и 137 мг (0.77 ммоль) NBS. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 1 ч растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 20:1 до 5:1. Выход 237 мг (93%), бесцветное масло. $[\alpha]_D^{20} -8.0^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃). *R*_f 0.35 (гексан–EtOAc, 10:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959, 1653, 1263, 1113, 989, 921, 798, 655. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.75 (3H, с, CH₃); 3.76 (1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 5.4) и 3.81 (1H, д, *J* = 8.1, 9-CH₂); 4.39 (1H, д, д, *J* = 3.5, *J* = 0.9, 7-CH); 4.58 (1H, д, *J* = 3.5, 6-CH); 4.76 (1H, д, д, *J* = 5.4, *J* = 0.9, 8-CH); 5.24 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 22.0 (CH₃); 45.8 (C-7); 67.7 (C-9); 75.1 (C-6); 77.7 (C-8); 86.2 (C-2); 86.3 (CCl₃); 102.0 (C-1); 162.9 (C-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 364 [M+H]⁺ (49), 366 [M+H]⁺ (100), 368 [M+H]⁺ (83). Найдено, %: C 29.65; H 2.52; N 3.69. C₉H₉BrCl₃NO₃. Вычислено, %: C 29.58; H 2.48; N 3.83.

((1S,4S,5R)-6,8-Диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ил)-2,2,2-трихлорацетимидат (3b). К охлажденному до 0°C раствору 1.56 г (12.2 ммоль) спирта **2b** в 15 мл CH₂Cl₂ добавляют 3.51 мл (36.6 ммоль) трихлорацетонитрила и 0.055 мл (0.37 ммоль) DBU. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 3 ч растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc с добавлением 1% Et₃N, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 3.22 г (97%), белые кристаллы, т. пл. 84–86°C (т. пл. 88–90°C¹⁷). $[\alpha]_D^{23} -26.8^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃) $[\alpha]_D -29^\circ$ (*c* 0.1, CHCl₃¹⁷). *R*_f 0.35 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3317, 2901, 1669, 1328, 1122, 982, 797. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.79 (1H, д, д, *J* = 6.6, *J* = 3.9) и 3.99 (1H, д, *J* = 6.6, 7-CH₂); 4.69 (1H, т, *J* = 3.9, 1-CH); 5.62 (1H, с, 4-CH); 5.74 (1H, д, *J* = 9.8, 3-CH); 5.83 (1H, с, 5-CH); 6.24 (1H, д, д, *J* = 9.8, *J* = 3.9, 2-CH); 8.40 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 71.3 (C-1,7); 75.9 (C-4); 91.0 (CCl₃); 98.3 (C-5); 124.1 (C-3); 133.0 (C-2); 162.1 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 111.0 [M–OC(NH)CCl₃]⁺ (100). Найдено, %: C 35.21; H 3.07; N 5.09. C₈H₈Cl₃NO₃. Вычислено, %: C 35.26; H 2.96; N 5.14.

(1R,2S,6R,7S,8R)-7-Бromo-4-(трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен (5b). Метод I. К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл CH₂Cl₂ добавляют 143 мг (0.8 ммоль) NBS. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 2 ч растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 240 мг (93%).

Метод II. К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл CH₂Cl₂ добавляют 0.31 мл (2.2 ммоль) Et₃N и 0.075 мл (1.46 ммоль) Br₂. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 24 ч добавляют 10 мл насыщенного раствора NaHCO₃. Продукт экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄. Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 111 мг (43%), белые кристаллы, т. пл. 138–140°C. $[\alpha]_D^{22} -24.9^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃). *R*_f 0.35 (гексан–EtOAc, 5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2990, 1653, 1140, 1002, 806, 652. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.80 (1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 5.7) и 3.83 (1H, д, *J* = 8.1, 9-CH₂); 4.66 (1H, д, д, *J* = 0.9, *J* = 0.5, 7-CH); 4.74 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 0.5, 6-CH); 4.80 (1H, д, д, *J* = 5.7, *J* = 0.9, 8-CH); 5.02 (1H, д, д, *J* = 8.8, *J* = 2.8, 2-CH); 5.12 (1H, д, *J* = 2.8, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 46.2 (C-7); 67.4 (C-9); 70.3 (C-6); 77.0 (C-2); 77.2 (C-8); 86.3 (CCl₃); 97.6 (C-1); 163.7 (C-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 350 [M+H]⁺ (45), 352 [M+H]⁺ (100), 354 [M+H]⁺ (65). Найдено, %: C 27.35; H 1.96; N 3.83. C₈H₇BrCl₃NO₃. Вычислено, %: C 27.34; H 2.01; N 3.99.

(1R,2S,6R,7S,8R)-7-Иод-4-(трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен (5c). Метод I. К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл CH₂Cl₂ добавляют 180 мг

(0.8 ммоль) NIS. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 2 ч растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 286 мг (98%).

Метод II. К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл смеси MeCN–H₂O, 10:1 добавляют 123 мг (1.46 ммоль) NaHCO₃ и 556 мг (2.19 ммоль) I₂. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 24 ч добавляют насыщенный раствор Na₂S₂O₃ до обесцвечивания. Продукт экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄. Растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 278 мг (95%).

Метод III. К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл CH₂Cl₂ добавляют 0.31 мл (2.2 ммоль) Et₃N и 620 мг (2.2 ммоль) тозилиодида. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 48 ч добавляют 20 мл насыщенного раствора NaHCO₃. Продукт экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 163 мг (56%), белые кристаллы, т. пл. 101–102°C. [α]_D²⁰ –34.8° (с 1.0, CHCl₃). R_f 0.35 (гексан–EtOAc, 10:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2974, 1655, 1146, 998, 803, 642. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 3.67 (1H, д. д., J = 8.1, J = 5.9) и 3.82 (1H, д. д., J = 8.1, J = 2.7, 9-CH₂); 4.77–4.85 (3H, м, 6,7,8-CH); 5.05 (1H, д. д., J = 8.5, J = 1.6, 2-CH); 5.51 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 22.8 (C-7); 68.0 (C-9); 72.3 (C-6); 77.0 (C-2); 78.6 (C-8); 86.3 (CCl₃); 97.8 (C-1); 163.5 (C-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 398 [M+H]⁺ (100), 400 [M+H]⁺ (96), 402 [M+H]⁺ (31). Найдено, %: C 24.15; H 1.82; N 3.43. C₈H₇Cl₃INO₃. Вычислено, %: C 24.12; H 1.77; N 3.52.

(1R,2S,6S,8S)-4-(Трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен (5d). К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл ТГФ добавляют 280 мг (0.88 ммоль) Hg(OAc)₂. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 3 ч добавляют 5 мл EtOH и 14 мг (0.37 ммоль) NaBH₄. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч, после добавляют 20 мл H₂O. Продукт экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 3:1. Выход 130 мг (65%), белые кристаллы, т. пл. 115–116°C. [α]_D²⁰ +8.9° (с 1.0, CHCl₃). R_f 0.4 (гексан–EtOAc, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2902, 1714, 1648, 1139, 994, 796, 671. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 2.34 (1H, д., J = 15.0) и 2.42 (1H, д. д. д. д., J = 15.0, J = 7.1, J = 4.7, J = 1.1, 7-CH₂); 3.74 (1H, д. д., J = 7.3, J = 5.8) и 3.81 (1H, д., J = 7.3, 9-CH₂); 4.38 (1H, д. д., J = 8.8, J = 7.1, 6-CH); 4.60 (1H, д. д., J = 5.8, J = 4.7, 8-CH); 4.75 (1H, д. д., J = 8.8, J = 2.9, 2-CH); 5.41 (1H, д., J = 2.9, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 31.5 (C-7); 61.5 (C-6); 68.1 (C-9); 71.8 (C-8); 79.0 (C-2); 86.6 (CCl₃); 97.5 (C-1); 163.3 (C-4). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 272 [M+H]⁺ (95), 274 [M+H]⁺ (100).

Найдено, %: C 35.30; H 3.03; N 5.03. C₈H₈Cl₃NO₃. Вычислено, %: C 35.26; H 2.96; N 5.14.

((1S,4S,5R)-6,8-Диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ил)-дихлорацетат (7). К охлажденному до 0°C раствору 200 мг (0.73 ммоль) имидата **3b** в 10 мл ТГФ добавляют 280 мг (0.88 ммоль) Hg(OAc)₂. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, через 3 ч в раствор добавляют 5 мл ДМСО, 484 мг (2.92 ммоль) KI и 0.46 мл (2.92 ммоль) Et₃SiH. Реакционную смесь перемешивают еще 2 ч, после добавляют 20 мл H₂O и насыщенный раствор Na₂S₂O₃ до обесцвечивания. Продукты реакции экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 20:1 до 5:1. Выход 117 мг (67%), бесцветные кристаллы, т. пл. 80–82°C. [α]_D²⁵ –23.6° (с 1.0, CHCl₃). R_f 0.7 (гексан–EtOAc, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959, 1762, 1283, 1166, 1029, 815. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 3.80 (1H, д. д., J = 6.7, J = 4.2) и 3.97 (1H, д., J = 6.7, 7-CH₂); 4.72 (1H, т., J = 4.2, 1-CH); 5.55–5.59 (1H, м, 4-CH); 5.64 (1H, д. т., J = 9.8, J = 2.2, 3-CH); 5.67 (1H, д., J = 2.2, 5-CH); 6.01 (1H, с, CHCl₂); 6.28 (1H, д. д. д., J = 9.8, J = 4.2, J = 0.8, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 64.0 (CCl₂); 71.3 (C-4); 71.4 (C-7); 74.6 (C-1); 98.3 (C-5); 123.1 (C-3); 133.9 (C-2); 164.6 (CO). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 241 [M+H]⁺ (60), 239 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 40.10; H 3.40. C₈H₈Cl₂O₄. Вычислено, %: C 40.19; H 3.37.

Синтез (1R,2R,4S,5S,6R)-3,7,9-триоксатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]нонан-5-ола (транс-8) и (1R,2S,4R,5S,6R)-3,7,9-триоксатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]нонан-5-ола (цис-8). В раствор 1.00 г (7.81 ммоль) спирта **2b** в 30 мл смеси Me₂CO–H₂O, 3:1 добавляют 3.28 г (39.0 ммоль) NaHCO₃. Далее в 4 порции добавляют 4.80 г (15.62 ммоль) оксона, порцию через каждый час. После гетерогенную реакционную смесь интенсивно перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтруют, осадок промывают Me₂CO. Фильтрат упаривают до удаления органических растворителей. В полученный водный раствор добавляют (NH₄)₂SO₄ до насыщения, затем продукты реакции экстрагируют EtOAc, экстракт сушат над MgSO₄, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 3:1 до 1:2. Выход 0.75 г (67%) эпоксида *транс-8* и 0.08 г (7%) эпоксида *цис-8*.

Аналогично проводят эпоксидирование имидата **3b**.

Характеристики эпоксидов *транс-8* и *цис-8* идентичны ранее сообщенным.²⁰

Синтез ((1R,2R,4R,5S,6R)-3,7,9-триоксатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]нон-5-ил)-2,2,2-трихлорацетимидата (транс-9) и (1R,2S,6S,7S,8R)-4-(трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен-7-ола (5e). К охлажденному до 0°C раствору 300 мг (2.08 ммоль) эпоксида *транс-8* в 15 мл MeCN добавляют 1.04 мл (10.4 ммоль) Cl₃CCN и 431 мг (3.12 ммоль) K₂CO₃. Гетерогенную систему перемешивают при комнатной температуре в течение 3 сут, после реакционную смесь фильтруют, осадок промывают MeCN. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролей-

ный эфир – EtOAc с добавлением 1% Et₃N, градиент от 5:1 до 2:1. Выход 468 мг (78%) имидата *транс-9* и 60 мг (10%) оксазолина **5e**.

(1R,2R,4R,5S,6R)-3,7,9-Триоксатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]-нон-5-ил)-2,2,2-трихлорацетимидат (*транс-9*). Белые кристаллы, т. пл. 102–103°C. $[\alpha]_D^{20} -88.5^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃). *R_f* 0.6 (гексан–EtOAc, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3337, 2968, 1669, 1332, 1276, 1077, 1033, 798. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.13 (1H, д. д., *J* = 4.3, *J* = 2.4, 4-CH); 3.18 (1H, д., *J* = 4.3, 2-CH); 3.88 (1H, д. д., *J* = 7.5, *J* = 4.2) и 4.15 (1H, д., *J* = 7.5, 8-CH₂); 4.76 (1H, д., *J* = 4.2, 1-CH); 4.95 (1H, д., *J* = 2.4, 6-CH); 5.62 (1H, т., *J* = 2.4, 5-CH); 8.53 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 49.0 (C-4); 50.0 (C-2); 67.6 (C-8); 69.9 (C-5); 71.1 (C-1); 90.7 (CCl₃); 96.4 (C-6); 161.4 (C=N). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 288 [M+H]⁺ (98), 290 [M+H]⁺ (100), 292 [M+H]⁺ (29). Найдено, %: C 33.19; H 2.85; N 4.80. C₈H₈Cl₃NO₄. Вычислено, %: C 33.31; H 2.80; N 4.86.

(1R,2S,6S,7S,8R)-4-(Трихлорметил)-3,10,11-триокса-5-азатрицикло[6.2.1.0^{2,6}]ундец-4-ен-7-ол (5e**)**. Метод I. Раствор 200 мг (0.69 ммоль) имидата *транс-9* в 10 мл MeCN кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 72 ч. Затем растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 2:1 до 1:1. Выход 138 мг (69%).

Метод II. Раствор 200 мг (0.69 ммоль) имидата *транс-9* в 10 мл PhMe кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 2:1 до 1:1. Выход 158 мг (79%), белые кристаллы, т. пл. 176–178°C (т. пл. 174–175°C²¹). $[\alpha]_D^{23} +5.8^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃) ($[\alpha]_D^{25} +6.4^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃)²¹). *R_f* 0.4 (гексан–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3465, 2975, 1657, 1143, 1007, 850, 663. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.89 (1H, д., *J* = 6.7, OH); 3.75–3.82 (2H, м, 9-CH₂); 4.26–4.31 (1H, м, 7-CH); 4.35 (1H, д., *J* = 9.1, 6-CH); 4.66 (1H, д. д., *J* = 5.4, *J* = 1.7, 8-CH); 4.93 (1H, д. д., *J* = 9.1, *J* = 2.9, 2-CH); 5.48 (1H, д., *J* = 2.9, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 65.4 (C-9); 69.3 (C-6); 69.6 (C-7); 76.9 (C-2); 77.6 (C-8); 86.3 (CCl₃); 97.5 (C-1); 163.7 (C-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 280 [M+H]⁺ (98), 290 [M+H]⁺ (100), 292 [M+H]⁺ (29). Найдено, %: C 33.21; H 2.83; N 4.79. C₈H₈Cl₃NO₄. Вычислено, %: C 33.31; H 2.80; N 4.86.

Синтез 1,6-ангидро-3,4-дидезокси-β-D-маннопираноз 10b–e (общая методика). В раствор 1 ммоль оксазолина **5b–e** в 10 мл EtOH добавляют 3 мл водного раствора 6 M HCl. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. После растворитель упаривают, полученную соль отмывают EtOAc.

Гидрохлорид 3-амино-4-бром-1,6-ангидро-3,4-дидезокси-β-D-маннопиранозы (10b) получают из 200 мг (0.60 ммоль) оксазолина **5b**. Выход 132 мг (89%), белые кристаллы, т. пл. 186–188°C (с разл., EtOH). $[\alpha]_D^{23} -159.8^\circ$ (*c* 1.0, H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3235, 2911, 1519, 1464, 1091, 954, 890, 627. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.86 (1H, д. д., *J* = 9.6, *J* = 5.0, 6-CH₂); 4.01 (1H, д. д., *J* = 6.1, *J* = 1.5, 3-CH); 4.03 (1H, д., *J* = 9.6, 6-CH₂); 4.26 (1H, д. д., *J* = 6.1, *J* = 1.5, 2-CH); 4.51 (1H, с, 4-CH); 4.82

(1H, д., *J* = 5.0, 5-CH); 5.50 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м. д.: 44.1 (C-4); 54.3 (C-3); 62.7 (C-2); 67.3 (C-6); 76.9 (C-5); 101.6 (C-1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 144 [M–HCl–Br]⁺ (84), 185 [M–HCl–Br+MeCN]⁺ (100). Найдено, %: C 27.60; H 4.20; N 5.29. C₆H₁₁BrClNO₃. Вычислено, %: C 27.66; H 4.26; N 5.38.

Гидрохлорид 3-амино-4-иод-1,6-ангидро-3,4-дидезокси-β-D-маннопиранозы (10c) получают из 280 мг (0.70 ммоль) оксазолина **5c**. Выход 188 мг (87%), белые кристаллы, т. пл. 201–203°C (с разл., EtOH). $[\alpha]_D^{24} -447.0^\circ$ (*c* 1.0, H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3195, 3067, 1515, 1071, 892. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.77 (1H, д. д., *J* = 9.6, *J* = 4.8, 6-CH₂); 4.01 (1H, д., *J* = 6.0, 3-CH); 4.02 (1H, д., *J* = 9.6, 6-CH₂); 4.35 (1H, д. д., *J* = 6.0, *J* = 1.0, 2-CH); 4.62 (1H, с, 4-CH); 4.82 (1H, д., *J* = 4.8, 5-CH); 5.48 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м. д.: 18.4 (C-4); 56.2 (C-3); 62.4 (C-2); 67.8 (C-6); 78.2 (C-5); 101.9 (C-1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272 [M–Cl]⁺ (72), 313 [M–Cl+MeCN]⁺ (100). Найдено, %: C 23.38; H 3.55; N 4.49. C₆H₁₁ClINO₃. Вычислено, %: C 23.44; H 3.61; N 4.55.

Гидрохлорид 3-амино-1,6-ангидро-3,4-дидезокси-β-D-маннопиранозы (10d) получают из 115 мг (0.42 ммоль) оксазолина **5d**. Выход 69 мг (90%), белые кристаллы, т. пл. 223–225°C (с разл., EtOH). $[\alpha]_D^{23} -559.0^\circ$ (*c* 1.0, H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3161, 1462, 1377, 1018, 953. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.04 (1H, д., *J* = 16.3) и 2.34 (1H, д. т. д., *J* = 16.3, *J* = 4.6, *J* = 1.6, 4-CH₂); 3.70–3.75 (1H, м, 3-CH); 3.75 (1H, д. д. д., *J* = 8.7, *J* = 4.5, *J* = 1.6, 6-CH₂); 3.91 (1H, д., *J* = 5.8, 2-CH); 3.98 (1H, д., *J* = 8.7, 6-CH₂); 4.60–4.70 (1H, м, 5-CH); 5.39 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м. д.: 29.8 (C-4); 47.7 (C-3); 65.3 (C-2); 68.2 (C-6); 71.7 (C-5); 101.6 (C-1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 146.0 [M–Cl]⁺ (100). Найдено, %: C 39.61; H 6.72; N 7.63. C₆H₁₂ClNO₃. Вычислено, %: C 39.68; H 6.66; N 7.71.

Гидрохлорид 3-амино-1,6-ангидро-3-дидезокси-β-D-маннопиранозы (10e) получают из 130 мг (0.45 ммоль) оксазолина **5e**. Выход 84 мг (94%), белые кристаллы, т. пл. 205°C (с разл., EtOH) (т. пл. 187°C (с разл.)²¹). $[\alpha]_D^{21} -104.0^\circ$ (*c* 1.0, H₂O) ($[\alpha]_D -102^\circ$ (*c* 0.7, H₂O)²¹). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3253, 2922, 1514, 1082, 959, 893. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.46 (1H, д., *J* = 6.3, 3-CH); 3.71 (1H, д. д. д., *J* = 9.0, *J* = 5.2, *J* = 1.7) и 3.87 (1H, д., *J* = 9.0, 6-CH₂); 3.95–4.02 (2H, м, 2,4-CH); 4.53 (1H, д., *J* = 5.2, 5-CH); 5.37 (1H, с, 1-CH). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м. д.: 52.9 (C-3); 63.3 (C-4); 65.6 (C-6); 68.4 (C-2); 76.4 (C-5); 101.0 (C-1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 162 [M–Cl]⁺ (90), 203 [M–Cl+MeCN]⁺ (100). Найдено, %: C 36.41; H 6.17; N 6.98. C₆H₁₂ClNO₄. Вычислено, %: C 36.47; H 6.12; N 7.09.

(1S,2R,4S,5S,6R)-7,9-Диокса-3-азатрицикло[4.2.1.0^{2,4}]-нонан-5-ол (11). Метод I. К раствору 113 мг (0.43 ммоль) броамина **10b** в 10 мл MeOH добавляют 180 мг (1.30 ммоль) K₂CO₃. Гетерогенную систему перемешивают при комнатной температуре в течение 48 ч, затем реакционную смесь фильтруют, осадок промывают EtOAc. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент EtOAc с добавлением 1% Et₃N. Выход 53 мг (86%).

Метод II. К раствору 120 мг (0.39 ммоль) иодамина **10c** в 10 мл MeOH добавляют 162 мг (1.17 ммоль) K₂CO₃. Гетерогенную систему перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч, затем реакционную смесь фильтруют, осадок промывают EtOAc. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент EtOAc с добавлением 1% Et₃N. Выход 48 мг (87%), белые кристаллы, т. пл. 103–105°C. $[\alpha]_D^{21} -41.5^\circ$ (с 1.0, CHCl₃). R_f 0.2 (EtOAc). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3307, 2954, 1062, 901, 817. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.60–2.20 (2H, м, NH, OH); 2.48 (1H, д, д, $J = 6.2, J = 5.2$, 4-CH); 2.98 (1H, т, $J = 6.2, 2$ -CH); 3.40 (1H, д, д, $J = 6.2, J = 4.5$, 8-CH₂); 3.70 (1H, д, д, $J = 5.2, J = 3.9$, 5-CH); 3.95 (1H, д, $J = 6.2$, 8-CH); 4.73 (1H, д, д, $J = 6.2, J = 4.5$, 1-CH); 5.19 (1H, д, $J = 3.9$, 6-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 29.5 (C-4); 36.8 (C-2); 64.4 (C-8); 65.8 (C-5); 71.9 (C-1); 97.9 (C-6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 144 [M+H]⁺ (46), 185 [M+H+MeCN]⁺ (100). Найдено, %: C 50.42; H 6.25; N 9.69. C₆H₉NO₃. Вычислено, %: C 50.35; H 6.34; N 9.79.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования "Химия" Уфимского института химии, Региональному центру коллективного пользования "Агидель" Уфимского федерального исследовательского центра РАН за аналитические и спектральные исследования и Circa Group (Мельбурн, Австралия) за щедрый подарок в виде левоглюкозенона.

Список литературы

- Zurabyan, S. E.; Antonenko, T. S.; Khorlin, A. Y. *Carbohydr. Res.* **1970**, *15*, 21.
- (a) Fustero, S.; Salavert, E.; Pina, B.; Ramírez de Arellano, C.; Asensio, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6475. (b) Pauls, H. W.; Fraser-Reid, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1031.
- (a) Deng, T.; Cai, C. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *156*, 183. (b) Zhao, Q. Y.; Shi, M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3724.
- Javadi, M. M.; Moghadam, M.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Kargar, H.; Tahir, M. N. *Polyhedron* **2014**, *72*, 19.
- (a) Plisson, F.; Prasad, P.; Xiao, X.; Piggott, A. M.; Huang, X.; Khalil, Z.; Capon, R. J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 1579. (b) Sakuda, S.; Isogai, A.; Matsumoto, S.; Suzuki, A. *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 296.
- Pirrung, M. C.; Tumej, L. N.; McClerren, A. L.; Raetz, C. R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1575.
- Padmavathi, V.; Mahesh, K.; Venkata Subbaiah, D. R. C.; Deepti, D.; Sudhakar Reddy, G. *ARKIVOC* **2009**, (x), 195.
- Moraski, G. C.; Markley, L. D.; Chang, M.; Cho, S.; Franzblau, S. G.; Hwang, C. H.; Boshoff, H.; Miller, M. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 2214.
- Gordey, E. E.; Yadav, P. N.; Merrin, M. P.; Davies, J.; Ward, S. A.; Woodman, G. M. J.; Sadowy, A. L.; Smith, T. G.; Gossage, R. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 4512.
- Li, Q.; Woods, K. W.; Claiborne, A.; Gwaltney, S. L.; Barr, K. J.; Liu, G.; Gehrke, L.; Credo, R. B.; Hui, Y. H.; Lee, J.; Warner, R. B.; Kovar, P.; Nukkala, M. A.; Zielinski, N. A.; Tahir, S. K.; Fitzgerald, M.; Kim, K. H.; Marsh, K.; Frost, D.; Ng, S.-C.; Rosenberg, S.; Sham, H. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 465.
- Diana, G. D.; Oglesby, R. C.; Akullian, V.; Carabateas, P. M.; Cutcliffe, D.; Mallamo, J. P.; Otto, M. J.; McKinlay, M. A.; Maliski, E. G.; Michalec, S. J. *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 383.
- (a) Irmak, M.; Groschner, A.; Boysen, M. M. K. *Chem. Commun.* **2007**, 177. (b) Kraft, J.; Golkowski, M.; Ziegler, T. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 166. (c) Mata, Y.; Diéguez, M.; Pàmies, O.; Claver, C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1943.
- Davydova, A. N.; Sharipov, B. T.; Valeev, F. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1408.
- Das, B.; Venkateswarlu, K.; Damodar, K.; Suneel, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 17.
- (a) Bongini, A.; Cardillo, G.; Orena, M.; Sandri, S.; Tomasini, C. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3801. (b) Shabany, H.; Spilling, C. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1465.
- Shafizadeh, F.; Furneaux, R. H.; Stevenson, T. T. *Carbohydr. Res.* **1979**, *71*, 169.
- Ma, X.; Liu, X.; Yates, P.; Raverty, W.; Banwell, M. G.; Ma, C.; Willis, A. C.; Carr, P. D. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 5000.
- (a) Giuliano, R. M.; Deisenroth, T. W.; Frank, W. C. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2304. (b) Smith, G. R.; Giuliano, R. M. *Carbohydr. Res.* **1999**, *323*, 208.
- Russell, G. A.; Shi, B. Z. *Synlett* **1993**, 701.
- (a) Comba, M. B.; Mangione, M. I.; Suárez, A. G.; Sarotti, A. M.; Spanevello, R. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 6848. (b) Matsumoto, K.; Ebata, T.; Koseki, K.; Okano, K.; Kawakami, H.; Matsushita, H. *Heterocycles* **1992**, *34*, 1935. (c) Ma, X.; Anderson, N.; White, L. V.; Bae, S.; Raverty, W.; Willis, A. C.; Banwell, M. G. *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 593.
- Jacobsen, S. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1988**, *B42*, 605.