

Одностадийное получение 1,4-бис(гет)арилизохинолинов взаимодействием 1,2,4-триазинов с аринами

Дмитрий С. Копчук^{1,2}, Игорь Л. Никонов^{1,2}, Альберт Ф. Хасанов^{1,2}, Сравия Гундала¹, Алексей П. Кривоносов^{1,2}, Павел А. Слепухин^{1,2}, Григорий В. Зырянов^{1,2*}, Падмавати Венкатапурам³, Олег Н. Чупахин^{1,2}, Валерий Н. Чарушин^{1,2}

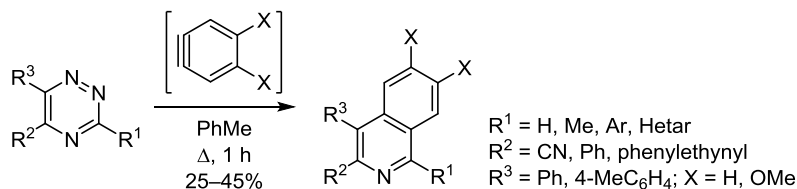
¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: gvzyryanov@gmail.com

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620990, Россия

³ Университет Шри Венкатесвара, Тирупати-517502, Андхра Продеш, Индия

Поступило 15.04.2019

Принято после доработки 9.06.2019



Изучено взаимодействие 3,6-бис(гет)арил-1,2,4-триазинов (гетарил \neq 2-пиридил) с ариновыми интермедиями, генерируемыми *in situ*. В результате с выходами до 45% синтезированы новые 1,4-бис(гет)арилизохинолины. Изучены основные закономерности протекания реакций, проведено сравнение полученных экспериментальных данных с описанными в литературе.

Ключевые слова: антралиновые кислоты, ариновые интермедияты, 1,2,4-триазины, аза-реакция Дильса–Альдера.

Изохинолиновый цикл является распространенным компонентом встречающихся в природе соединений, в частности алкалоидов.^{1,2} Соединения данного класса обладают различными видами биологической активности,³ включая антиВИЧ⁴ и противоопухолевую⁵ активность. Кроме этого, (бензо)(изо)хинолины широко представлены в составе флуоресцентных хемосенсоров/лигандов катионов переходных металлов,⁶ взрывчатых веществ,⁷ а также флуорофоров или флуоресцентных меток/(био)зондов различного назначения,⁸ при этом введение сопряженных или аннелированных ароматических фрагментов в (изо)хинолиновый цикл приводит к улучшению фотофизических свойств этих соединений.⁹

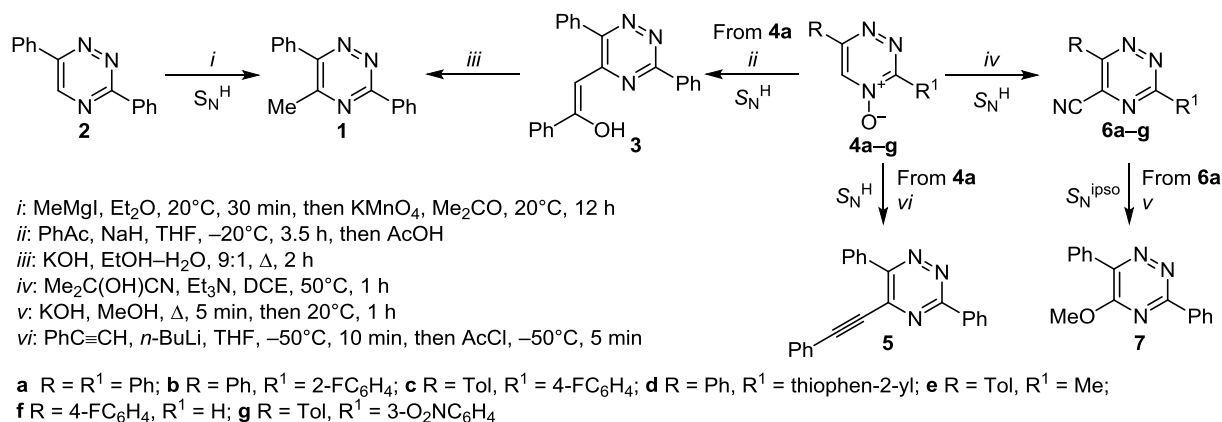
К настоящему времени описан ряд методов синтеза производных изохинолинов,¹⁰ среди которых следует отметить "1,2,4-триазиновый" подход. В его рамках изохинолины могут быть получены в две стадии через промежуточные 5,6,7,8-тетрагидропроизводные¹¹ или одностадийно в результате взаимодействия 1,2,4-триазинов с ариновыми интермедиями.

Ранее нашей исследовательской группой было подробно изучено взаимодействие 1,2,4-триазинов, содер-

жащих фрагмент 2-пиридила или его аналогов в положении С-3, с аринами. При этом в реакциях с арином или его 4,5-диметоксипроизводным в качестве основных продуктов неожиданно были получены продукты домино-трансформаций.¹² В то же время при взаимодействии 3-(2-пиридил)-5-циано-1,2,4-триазинов с аринами в основном образовывались изохинолины,¹³ (бензо)-изохинолины или 2-азаантрацены, которые являются пуш-пульными флуорофорами с перспективными физико-химическими свойствами.¹⁴ Наконец, в качестве продуктов в реакциях 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов или 3-(2-пиридил)-5-циано-1,2,4-триазинов с ди- или тетрафторированными аринами вместо изохинолинов фиксировались только продукты домино-трансформаций.^{15,16}

Объектом исследования в рамках настоящей работы являются изохинолины, содержащие в положении С-1 фрагмент, отличный от 2-пиридила или его аналогов. Синтезы изохинолинов на основе 1,2,4-триазинов к настоящему времени в основном ограничены примерами получения соединений с такими электроноакцепторными заместителями в положении С-1, как сложноэфирная или циановая группа.^{17–19} При этом

Схема 1



изохинолины, содержащие (гетеро)ароматические заместители в положениях С-1 и С-4, несмотря на перспективные прикладные свойства данных соединений (в частности, возможности использования изохинолинов в качестве флуорофоров²⁰), "ариновым" методом получены ранее не были. Также необходимо отметить широкие возможности пре-функционализации положения С-5 исходных 1,2,4-триазинов, в частности при использовании реакций нуклеофильного замещения водорода.²¹ В данной статье мы приводим результаты исследования возможностей использования 3,6-ди(гет)арил-1,2,4-триазинов, содержащих различные заместители в положении С-5, в реакциях с ариновыми интермедиатами (как собственно 1,2-дегидробензолом, так и его 4,5-дифтор- и 4,5-диметоксипроизводными).

Для получения 5-функционализированных 3,6-ди(гет)арил-1,2,4-триазинов могут быть использованы способы, показанные на схеме 1. В частности, 5-метил-1,2,4-триазины **1** могут быть получены несколькими методами, например в результате взаимодействия 3,6-дифенил-1,2,4-триазина (**2**) с иодидом метилмагния и последующей окислительной ароматизацией σ^H -аддукта.²² Кроме этого, метильная группа в положении С-5 может быть сформирована в результате щелочного гидролиза 1,2,4-триазина **3**, замещенного в данном положении фрагментом ацетофенона,²³ который, в свою очередь, образуется в результате прямой СН-функционализации 5Н-1,2,4-триазин-4-оксида **4a**.²⁴ Реакция 1,2,4-триазин-4-оксида **4a** с фенилацетиленидом лития с последующей дезоксигенативной ароматизацией σ^H -аддукта позволяет получить 5-фенилэтинил-1,2,4-триазин **5**.²⁵ 1,2,4-Триазин-5-карбонитрилы **6a–g** образуются в результате взаимодействия 1,2,4-триазин-4-оксидов **4a–g** с ацетонциангидрином в присутствии Et₃N.²⁶ Цианогруппа в положении С-5 весьма лабильна, и ее последующее *ipso*-замещение в соединении **6a** действием, например, КОН приводит к 5-метокси-1,2,4-триазину **7**.²⁶ Остальные триазины – 3,5,6-трифенил-1,2,4-триазин (**8**),²⁷ а также незамещенные по положению 5 1,2,4-триазины **2** и **9a,b**,^{28,29} были получены по описанным методикам с применением различных методов гетероциклизации.

Далее нами было исследовано взаимодействие полученных 1,2,4-триазинов как с незамещенным арином, 1,2-дегидробензолом, так и с его дифтор- и диметокси-

производными (схема 2, табл. 1). Мы показали, что 1,2,4-триазины, незамещенные по положению С-5 (рассмотрено на примере соединения **2**) или содержащие в положении С-5 электронодонорные заместители, например, метильную или метоксильную группу (триазины **1** и **7**), не реагируют с незамещенным арином. В ходе

Схема 2

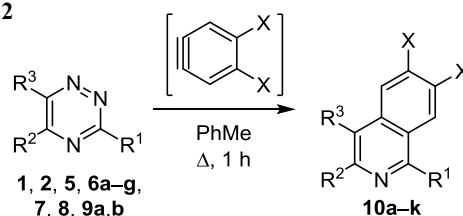


Таблица 1. Результаты взаимодействия 1,2,4-триазинов **1, 2, 5, 6a–g, 7, 8, 9a,b** с ариновыми интермедиатами

| Триазин | R ¹ | R ² | R ³ | X | Продукт (выход, %) |
|-----------|---|----------------|-----------------------------------|-----|--------------------|
| 1 | Ph | Me | Ph | H | –* |
| 1 | Ph | Me | Ph | OMe | – |
| 2 | Ph | H | Ph | H | – |
| 2 | Ph | H | Ph | OMe | – |
| 5 | Ph | PhC≡C | Ph | H | 10k (27) |
| 5 | Ph | PhC≡C | Ph | OMe | – |
| 6a | Ph | CN | Ph | H | 10b (42) |
| 6b | 2-FC ₆ H ₄ | CN | Ph | H | 10c (39) |
| 6c | 4-FC ₆ H ₄ | CN | 4-MeC ₆ H ₄ | H | 10d (37) |
| 6d | Тиофен-2-ил | CN | Ph | H | 10e (45) |
| 6e | Me | CN | 4-MeC ₆ H ₄ | H | 10f (40) |
| 6f | H | CN | 4-FC ₆ H ₄ | H | 10g (40) |
| 6c | 4-FC ₆ H ₄ | CN | 4-MeC ₆ H ₄ | OMe | 10h (25) |
| 6b | 2-FC ₆ H ₄ | CN | Ph | OMe | 10i (27) |
| 6g | 3-O ₂ NC ₆ H ₄ | CN | 4-MeC ₆ H ₄ | H | 10j (39) |
| 7 | Ph | OMe | Ph | H | – |
| 7 | Ph | OMe | Ph | OMe | – |
| 8 | Ph | Ph | Ph | H | 10a (45) |
| 8 | Ph | Ph | Ph | OMe | – |
| 9a | 3-Py | H | Ph | H | Смесь |
| 9b | 4-Py | H | Ph | H | Смесь |

* Реакция не идет.

реакции 1,2,4-триазинов **9a,b**, содержащих в положении С-3 фрагмент 3- или 4-пиридила, с 1,2-дегидробензолом происходит образование сложной неидентифицируемой смеси продуктов. Это, вероятно, объясняется конкурентными трансформациями, инициированными нуклеофильной атакой пиридинового атома азота, несущего неподеленную электронную пару, по формальной тройной связи аринового интермедиата. Возможный механизм инициированных аринами домино-трансформаций в рядах 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов при взаимодействии с аринами обсуждался ранее.^{13,15}

Введение ароматического заместителя в положение С-5 1,2,4-триазина меняет ситуацию. Так, при реакции 3,5,6-трифенил-1,2,4-триазина (**8**) с 1,2-дегидробензолом происходит образование соответствующего изохинолина **10a**. Взаимодействие 1,2,4-триазинов с электроноакцепторными заместителями в положении С-5 (триазины **5** и **6a–g**) с 1,2-дегидробензолом протекает также успешно и приводит к образованию изохинолинов **10b–j,k**, хотя в первом случае выход продукта несколько меньше. При этом природа заместителя в положении С-3 в 1,2,4-триазин-5-карбонитрилах ((гетеро)ароматический заместитель, метильная группа или атом водорода) не влияет на результат. Что касается возможностей использования 4,5-диметокси-1,2-дегидробензола, то при взаимодействии с 1,2,4-триазинами его реакционная способность как диенофила оказалась существенно ниже по сравнению с незамещенным арином. В частности, реакция успешно протекала лишь при наличии в положении С-5 1,2,4-триазинов сильно-электроноакцепторной цианогруппы, выходы полученных при этом 6,7-диметоксиизохинолинов были ниже. При наличии при атоме С-5 заместителей иного характера реакция с данным арином не протекает даже при использовании более высококипящих растворителей (например, *o*-ксилола).

Все попытки проведения реакций между наиболее электрон-дефицитным 4,5-дифтор-1,2-дегидробензолом и рассмотренными выше 1,2,4-триазинами **1**, **2**, **5–9** ни в одном случае не привели к образованию ожидаемых 6,7-дифторизохинолинов: исходные 1,2,4-триазины были выделены из реакционной смеси в неизменном виде даже в условиях использования более высококипящих растворителей (*o*-ксилола, 1,2-дихлорбензола). Эти результаты коррелируют с изложенными ранее выводами,¹⁵ а именно с тем фактом, что во всех случаях использования фторированных аринов в реакциях с 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинами или их аза-аналогами взаимодействие реализуется лишь по пути домино-трансформации, но не классической аза-реакции Дильса–Альдера.

Структуры продуктов **10a–k** были подтверждены спектроскопией ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрией и элементным анализом. В частности, в спектрах ЯМР ¹H отмечаются сигналы резонанса протонов изохинолинового фрагмента (например, два синглета в спектрах 6,7-диметоксиизохинолинов; в случае соединения **10i** один из сигналов проявляется в виде дублета ввиду взаимодействия протона с атомом фтора в положении 2

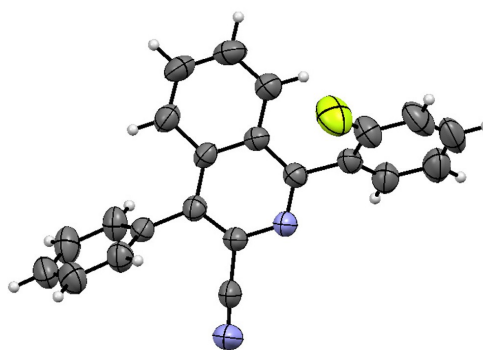


Рисунок 1. Молекулярная структура изохинолина **10c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

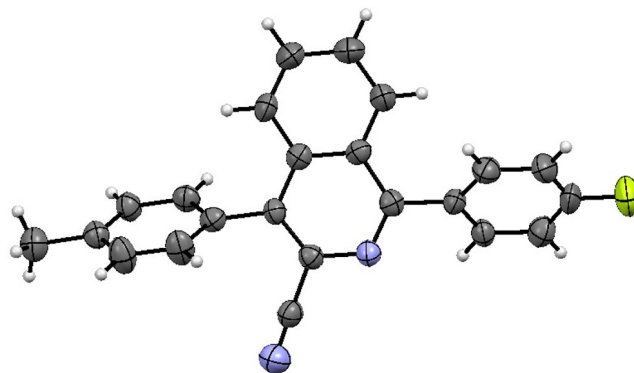


Рисунок 2. Молекулярная структура изохинолина **10d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

соседнего ароматического заместителя). Также наблюдается сохранение сигналов протонов всех заместителей исходного 1,2,4-триазина при изменении химических сдвигов, каких-либо трансформаций данных фрагментов в ходе реакции с аринами не зафиксировано. В этом аспекте следует отметить, что ранее при использовании енаминов в качестве диенофилов, наряду с протеканием ожидаемой аза-реакции Дильса–Альдера, были отмечены химические трансформации, затрагивающие нитро- или цианогруппу в составе 1,2,4-триазинового цикла или его заместителей.³⁰

Структуры двух полученных изохинолин-3-карбонитрилов **10c,d** были также подтверждены РСА (рис. 1, 2).

Таким образом, нами была показана возможность применения ариновых интермедиатов в качестве диенофилов в аза-реакциях Дильса–Альдера с 1,2,4-триазинами (азадиенами), содержащими (гетеро)ароматические заместители в положениях С-3 и С-6 триазинового цикла и дополнительно функционализированными различными группами, такими как фенильные заместители, цианогруппа и фенилэтинил, по положению С-5, для одностадийного получения 1,4-бис(гет)арилизохинолинов с выходами до 45%. Причем реакционная способность незамещенного 1,2-дегидробензола в данных реакциях оказалась выше по сравнению с его 4,5-диметоксипроизводным, а 4,5-дифторарин не реагировал с триазинами, и соответствующие изохинолины не образовывались.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F записаны на спектрометре Bruker Avance II (400, 100 и 376 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС (для ядер ^1H и ^{13}C) или CFCl_3 (для ядер ^{19}F , δ 0 м. д.). Масс-спектры записаны на спектрометре серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, ионизация электрораспылением. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sigma-Aldrich 91835. Продукты очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (230–400 меш).

Исходные соединения 3,6-дифенил-1,2,4-триазин (2),²⁸ 2-(3,6-дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-1-фенилэтанол (3),²⁴ 3,6-дифенил-5-фенилэтинил-1,2,4-триазин (5),²⁵ 1,2,4-триазин-5-карбонитрилы 6a,e,²⁶ 6c,d,¹⁴ 5-метокси-3,6-дифенил-1,2,4-триазин (7),²⁶ 3,5,6-трифенил-1,2,4-триазин (8),²⁷ 3-(3-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (9a)²⁹ и 3-(4-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (9b)²⁹ получены по литературным методикам.

6-Фенил-3-(2-фторфенил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрил (6b) получают согласно ранее опубликованной методике.²⁶ Выход 103 мг (76%), желтые кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.26–7.30 (1H, м, H фторфенил); 7.35 (1H, т, $J = 7.6$, H фторфенил); 7.52–7.55 (1H, м, H фторфенил); 7.63–7.70 (3H, м, H Ph); 8.15–8.20 (2H, м, H Ph); 8.23–8.28 (1H, м, H фторфенил). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 69.69; H 3.15; N 20.12. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{FN}_4$. Вычислено, %: C 69.56; H 3.28; N 20.28.

6-(4-Фторфенил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрил (6f) получают согласно ранее опубликованной методике.²⁶ Выход 99 мг (74%), желтые кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.40–7.44 (2H, м, H фторфенил); 8.17–8.21 (2H, м, H фторфенил); 10.07–10.11 (1H, м, H-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 201 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 60.16; H 2.63; N 27.85. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{FN}_4$. Вычислено, %: C 60.00; H 2.52; N 27.99.

6-(4-Метилфенил)-3-(3-нитрофенил)-1,2,4-триазин-5-карбонитрил (6g) получают согласно ранее опубликованной методике.²⁶ Выход 106 мг (80%), желтые кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, с, CH_3); 7.50 (2H, д, $J = 7.6$, H метилфенил); 7.97 (1H, т, $J = 8.0$, H-5 нитрофенил); 8.03 (2H, д, $J = 8.0$, H метилфенил); 8.49–8.51 (1H, м, $J = 8.4$, H-6 нитрофенил); 8.92–8.94 (1H, м, $J = 8.4$, H-4 нитрофенил); 9.25–9.26 (1H, м, H-2 нитрофенил). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 318 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 64.24; H 3.38; N 22.18. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 64.35; H 3.49; N 22.07.

5-Метил-3,6-дифенил-1,2,4-триазин (1). В смеси 45 мл EtOH и 5 мл H_2O растворяют 210 мг (0.60 ммоль) 2-(3,6-дифенил-1,2,4-триазин-5-ил)-1-фенилэтанола (3), вносят 101 мг (1.80 ммоль) KOH, полученную смесь кипятят в течение 2 ч. Продукт экстрагируют CH_2Cl_2 (3 \times 25 мл). Полученный экстракт сушат над безводным Na_2SO_4 , растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из EtOH.

Выход 123 мг (83%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 129–131 °С (т. пл. 122–124 °С²²). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.71 (3H, с, CH_3); 7.51–7.59 (6H, м, H Ph); 7.70–7.74 (2H, м, H Ph); 8.58–8.62 (2H, м, H Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 77.58; H 5.21; N 17.20. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 77.71; H 5.30; N 16.99.

Получение изохинолинов 10a–k (общая методика). В 50 мл сухого PhMe суспендируют 1.5 ммоль соответствующего триазина **1**, **2**, **5**, **6a–g**, **7**, **8**, **9a,b**, добавляют 0.8 мл (6 ммоль) изоамилнитрита. Полученную смесь перемешивают при кипячении в атмосфере аргона и по каплям в течение 30 мин добавляют раствор 6 ммоль соответствующей антралиновой кислоты в 15 мл сухого 1,4-диоксана, после чего смесь перемешивают при кипячении еще в течение 1 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь промывают 3 М водным раствором NaOH (3 \times 75 мл), органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворители отгоняют при пониженном давлении. Продукты выделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент CH_2Cl_2 , R_f 0.5. Аналитические образцы продуктов получают перекристаллизацией из MeCN.

1,3,4-Трифенилизохинолин (10a). Выход 241 мг (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–180 °С (т. пл. 178–180 °С^{12d}). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.15–7.19 (3H, м, H Ph); 7.28–7.32 (2H, м, H Ph); 7.34–7.45 (5H, м, H Ph); 7.48–7.62 (5H, м, H Ph); 7.72 (1H, д, $J = 8.0$, $J = 1.2$, H-8); 7.81–7.83 (2H, м, H-6,7); 8.18 (1H, д, $J = 8.0$, $J = 1.2$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 125.5; 126.1; 126.6; 127.0; 127.3; 127.5; 127.6; 128.3; 128.4; 128.6; 129.8; 130.0; 130.3; 130.5; 131.4; 137.0; 137.6; 139.9; 141.0; 149.7; 159.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 90.52; H 5.25; N 3.66. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено, %: C 90.72; H 5.36; N 3.92.

1,4-Дифенилизохинолин-3-карбонитрил (10b). Выход 193 мг (42%), бесцветные кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.52–7.57 (2H, м, H Ph); 7.58–7.69 (6H, м, H Ph); 7.69–7.77 (3H, м, H Ph, H-5); 7.78–7.87 (2H, м, H-6,7); 8.21 (1H, д, $J = 7.6$, $J = 1.5$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 117.7; 125.7; 126.7; 127.6; 128.1; 128.6; 129.0; 129.4 (2C); 129.8; 130.1; 130.3; 131.4; 133.8; 135.5; 138.1; 139.4; 161.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 307 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (100). Найдено, %: C 86.08; H 4.53; N 9.00. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 86.25; H 4.61; N 9.14.

4-Фенил-1-(2-фторфенил)изохинолин-3-карбонитрил (10c). Выход 190 мг (39%), бесцветные кристаллы, т. пл. 165–167 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.27–7.29 (1H, м, H фторфенил); 7.39 (1H, д, $J = 7.6$, $J = 7.3$, $J = 1.0$, H фторфенил); 7.51–7.58 (3H, м, H Ar); 7.59–7.68 (4H, м, H Ar); 7.69–7.78 (2H, м, H Ar); 7.80–7.82 (1H, м, H фторфенил); 7.92–7.94 (1H, м, H изохинолин). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 116.0 (д, $J = 22.5$); 117.5; 124.7 (д, $J = 4.0$); 126.6; 127.8 (д, $J = 2.7$); 128.2; 128.8; 128.9; 129.5; 130.0; 130.2; 130.9; 131.5 (д, $J = 8.6$); 131.6; 132.0 (д, $J = 2.7$); 132.5; 133.6; 135.0; 140.1; 157.2; 160.0 (д,

$J = 249.1$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 81.55; Н 3.89; N 8.29. $C_{22}H_{13}FN_2$. Вычислено, %: С 81.47; Н 4.04; N 8.64.

4-(4-Метилфенил)-1-(4-фторфенил)изохинолин-3-карбонитрил (10d). Выход 186 мг (37%), бесцветные кристаллы, т. пл. 158–160 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 2.50 (3H, с, CH_3); 7.24–7.31 (3H, м, Н фторфенил, Н изохинолин); 7.39–7.45 (4H, м, Н метилфенил); 7.69–7.77 (3H, м, Н фторфенил, Н изохинолин); 7.84–7.86 (1H, м, Н изохинолин) 8.17–8.19 (1H, м, Н изохинолин). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 21.4; 115.6; 115.8; 117.7; 125.7; 126.9; 127.5; 127.7; 129.1; 129.7; 130.1; 130.6; 132.0; 132.1; 134.2 (д, $J = 3.0$); 135.7; 139.5 (д, $J = 10.5$); 160.3; 163.6 (д, $J = 249.5$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 81.47; Н 4.31; N 8.02. $C_{23}H_{15}FN_2$. Вычислено, %: С 81.64; Н 4.47; N 8.28.

1-(Тиофен-2-ил)-4-фенилизохинолин-3-карбонитрил (10e). Выход 211 мг (45%), бесцветные кристаллы, т. пл. 169–171 °С (т. пл. 169–171 °С^{13b}). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.31 (1H, д, д, $J = 4.8$, $J = 3.6$, Н-4 тиофен); 7.51–7.55 (2H, м, Н Ph); 7.60–7.68 (3H, м, Н Ph); 7.71–7.73 (1H, м, Н изохинолин); 7.79 (1H, д, д, $J = 3.6$, $J = 0.8$, Н-3 тиофен); 7.82 (1H, д, д, $J = 4.8$, $J = 0.8$, Н-5 тиофен); 7.85–7.94 (2H, м, Н изохинолин); 8.66–8.68 (1H, м, Н изохинолин). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 117.5; 125.6; 126.9 (2C); 127.4; 127.8; 129.0; 129.3; 129.4; 130.0; 130.3; 131.5; 133.7; 135.8; 139.0; 141.0; 154.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 76.72; Н 3.78; N 8.81. $C_{20}H_{12}N_2S$. Вычислено, %: С 76.90; Н 3.87; N 8.97.

1-Метил-4-(4-метилфенил)изохинолин-3-карбонитрил (10f). Выход 155 мг (40%), бесцветные кристаллы, т. пл. 115–117 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 2.48 (3H, с, $C_6H_4CH_3$); 3.03 (3H, с, CH_3); 7.33–7.40 (4H, м, Н Ar); 7.69–7.79 (3H, м, Н-6,7,8); 8.20–8.25 (1H, м, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 21.4; 22.5; 118.0; 125.2; 125.9; 127.0; 128.3; 129.6; 129.7; 130.1; 130.8; 131.2; 134.5; 139.1; 139.2; 159.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 259 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 83.56; Н 5.34; N 10.99. $C_{18}H_{14}N_2$. Вычислено, %: С 83.69; Н 5.46; N 10.84.

4-(4-Фторфенил)изохинолин-3-карбонитрил (10g). Выход 145 мг (40%), бесцветные кристаллы, т. пл. 111–113 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.25–7.32 (2H, м, Н Ar); 7.45–7.50 (2H, м, Н Ar); 7.70–7.74 (1H, м, Н-8); 7.76–7.84 (2H, м, Н-6,7); 8.10–8.14 (1H, м, Н-5); 9.05 (1H, с, Н-1). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 115.2 (д, $J = 21.0$); 124.9; 127.1; 128.1; 128.3 (д, $J = 3.8$); 129.1; 129.9; 131.0; 131.1; 133.3; 138.3; 152.2; 162.4 (д, $J = 250.0$). Спектр ЯМР ^{19}F ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: –111.32 (1F, с). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 77.29; Н 3.52; N 11.13. $C_{16}H_9FN_2$. Вычислено, %: С 77.41; Н 3.65; N 11.28.

6,7-Диметокси-4-(4-метилфенил)-1-(4-фторфенил)-изохинолин-3-карбонитрил (10h). Выход 149 мг (25%), бесцветные кристаллы, т. пл. 155–157 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, с, $C_6H_4CH_3$); 3.35 (3H, с, OCH_3); 3.85 (3H, с, OCH_3); 7.00 (1H, с, Н-8); 7.41 (1H, с, Н-5); 7.41–7.53 (6H, м, Н Ar);

7.81–7.87 (2H, м, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 21.5; 56.1 (2C); 105.0; 105.8; 115.6; 115.9; 118.1; 123.9; 124.8; 129.8; 129.9; 131.1; 131.6 (д, $J = 8.1$); 132.4; 134.7 (д, $J = 3.9$); 138.1; 139.3; 151.1; 154.1; 157.7, 163.4 (д, $J = 249.0$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 399 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 75.46; Н 4.89; N 7.13. $C_{25}H_{19}FN_2O_2$. Вычислено, %: С 75.36; Н 4.81; N 7.03.

6,7-Диметокси-4-фенил-1-(2-фторфенил)изохинолин-3-карбонитрил (10i). Выход 156 мг (27%), бесцветные кристаллы, т. пл. 160–162 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 3.78 (3H, с, OCH_3); 3.83 (3H, с, OCH_3); 6.94 (1H, с, Н-5); 7.04 (1H, д, $J = 3.8$, Н-8); 7.33–7.35 (1H, м, Н фторфенил); 7.41–7.43 (1H, м, Н фторфенил); 7.48–7.69 (6H, м, Н Ph, Н фторфенил). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 56.1 (2C); 104.6; 105.7 (д, $J = 2.9$); 115.9 (д, $J = 21.7$); 117.8; 124.8 (2C); 124.9; 126.3 (д, $J = 16.2$); 129.0; 129.4; 130.0; 131.3 (д, $J = 8.6$); 131.8; 132.0 (д, $J = 3.7$); 134.2; 138.5; 152.1; 153.6; 154.3; 159.9 (д, $J = 247.8$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 385 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 74.76; Н 4.31; N 7.09. $C_{24}H_{17}FN_2O_2$. Вычислено, %: С 74.99; Н 4.46; N 7.29.

4-(4-Метилфенил)-1-(3-нитрофенил)изохинолин-3-карбонитрил (10j). Выход 213 мг (39%), бесцветные кристаллы, т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.54 (3H, с, CH_3); 7.43–7.51 (4H, м, Н Ar); 7.81–7.97 (4H, м, Н-5,6 нитрофенил, Н-6,7); 8.17–8.21 (2H, м, Н-5,8); 8.45–8.47 (1H, м, Н-4 нитрофенил); 8.55 (1H, д, д, $J = 1.8$, $J = 1.8$, Н-2 нитрофенил). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 21.5; 117.6; 124.2; 125.1; 125.7; 127.0; 127.2; 129.8; 129.9; 130.1 (2C); 130.3; 130.6; 131.9; 135.8; 136.1; 139.6; 139.7; 140.5; 148.3; 158.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 75.77; Н 4.21; N 11.42. $C_{23}H_{15}N_3O_2$. Вычислено, %: С 75.60; Н 4.14; N 11.50.

1,4-Дифенил-3-(фенилэтинил)изохинолин (10k). Выход 154 мг (27%), бесцветные кристаллы, т. пл. 129–131 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.20–7.25 (5H, м, Н Ph); 7.48–7.63 (10H, м, Н Ph); 7.69–7.72 (1H, м, Н-8); 7.74–7.77 (2H, м, Н-6,7); 8.08–8.12 (1H, м, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 89.8; 92.5; 122.9; 125.9; 127.4; 128.0; 128.2; 128.3; 128.4; 128.8; 129.7; 129.9; 130.1; 130.4; 130.5; 130.9; 131.8; 133.0; 134.8; 135.9; 136.0; 136.8; 139.2; 160.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 382 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 91.22; Н 5.17; N 3.81. $C_{29}H_{19}N$. Вычислено, %: С 91.31; Н 5.02; N 3.67.

Масштабирование получения изохинолина 10a. К суспензии 2.00 г (6.47 ммоль) триазина **8** в 250 мл сухого PhMe добавляют 3.45 мл (25.88 ммоль) изоамилнитрита. К полученной смеси по каплям в течение 30 мин при перемешивании и кипячении в атмосфере аргона добавляют раствор 3.55 г (25.88 ммоль) антрапиловой кислоты в 60 мл сухого 1,4-диоксана, после чего смесь перемешивают при кипячении еще в течение 1 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь промывают 3 М водным раствором NaOH (3 × 250 мл), органический слой сушат над безводным Na_2SO_4 , растворители отгоняют при пониженном давлении. Продукт выделяют перекристаллизацией из MeCN. Выход 1.00 г (43%).

Рентгенструктурное исследование соединений 10c,d выполнено на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3 (Oxford Diffraction). Расшифровка и уточнение структур проведено с использованием программного пакета SHELXTL.³¹ Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Основные кристаллографические параметры соединения **10c** (брутто-формула $C_{22}H_{13}FN_2$, M_r 324.36): кристалл моноклинный; пространственная группа $P2_1/c$; a 10.860(7), b 16.074(3), c 9.681(6) Å; β 104.51(5)°; V 1635.9(15) Å³; Z 4; μ 0.086 мм⁻¹. На углах рассеяния $5.64 < 2\theta < 52.8^\circ$ собрано 9930 отражений, из них независимых 3339 (R_{int} 0.0399). Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0497 ($I > 2\sigma(I)$), R_1 0.1212, wR_2 0.0963 (все отражения) при факторе добротности $GOOF$ 1.002. Пики остаточной электронной плотности 0.28/–0.31 еА⁻³. Основные кристаллографические параметры соединения **10d** (брутто-формула $C_{23}H_{15}FN_2$, M_r 338.37): кристалл ромбический; пространственная группа $Pbca$; a 17.1411(16), b 9.8087(10), c 20.2589(17) Å; V 3406.2(5) Å³; Z 8; μ 0.086 мм⁻¹. На углах рассеяния $4.68 < 2\theta < 61.66^\circ$ собрано 12538 отражений, из них независимых 4711 (R_{int} 0.0684). Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0604, wR_2 0.0949 ($I > 2\sigma(I)$), R_1 0.1893, wR_2 0.1375 (все отражения) при факторе добротности $GOOF$ 0.974. Пики остаточной электронной плотности 0.23/–0.19 еА⁻³. Полные кристаллографические данные рентгеноструктурного исследования соединений **12c,d** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1921341 и CCDC 1921342 соответственно).

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 18-13-00365).

Элементный анализ выполнен группой элементного анализа Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

Список литературы

- (a) *Heterocycles in Natural Product Synthesis*; Majumdar, K. C.; Chattopadhyay, S. K., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. (b) *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Coppola, G. M.; Schuster, H. F.; Wiley: New York, 1981, vol. 38, part 3, p. 552.
- Merck, G. *Ann. Chem. Pharm.* **1848**, 66, 125.
- (a) Handley, D. A.; Van Valen, R. G.; Melden, M. K.; Houlihan, W. J.; Saunders, R. N. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1988**, 247, 617. (b) Houlihan, W. J.; Cheon, S. H.; Parrino, V. A.; Handley, D. A.; Larson, D. A. *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 3098. (c) Scholz, D.; Schmidt, H.; Prieschl, E. E.; Csonga, R.; Scheirer, W.; Weber, V.; Lembachner, A.; Seidl, G.; Werner, G.; Mayer, P.; Baumruker, T. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1050. (d) Griffin, R. J.; Fontana, G.; Golding, B. T.; Guiard, S.; Hardcastle, I. R.; Leahy, J. J. J.; Martin, N.; Richardson, C.; Rigoreau, L.; Stockley, M.; Smith, G. C. M. *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 569.
- (a) Iwasa, K.; Moriyasu, M.; Tachibana, Y.; Kim, H. S.; Wataya, Y.; Wiegrebe, W.; Bastow, K. F.; Cosentino, L. M.; Kozuka, M.; Lee, K. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, 9, 2871. (b) Miller, J. F.; Gudmundsson, K. S.; D'Aurora Richardson, L.; Jenkinson, S.; Spaltenstein, A.; Thomson, M.; Wheelan, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 3026. (c) Kashiwada, Y.; Aoshima, A.; Ikeshiro, Y.; Chen, Y.-P.; Furukawa, H.; Itoigawa, M.; Fujioka, T.; Mihashi, K.; Cosentino, L. M.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 443.
- (a) Mukherjee, A.; Dutta, S.; Sanyal, U. *J. Cancer Res. Ther.* **2013**, 9, 442. (b) Fontana, A.; Cavaliere, P.; Wahidulla, S.; Naik, C. G.; Cimino, G. *Tetrahedron* **2000**, 56, 7305.
- (a) Jiang, Y.; Kong, W.; Shen, Y.; Wang, B. *Tetrahedron* **2015**, 71, 5584. (b) Kho, Y.-M.; Shin, E. *J. Molecules* **2017**, 22, 1569.
- (a) Halder, S.; Ghosh, P.; Hazra, A.; Banerjee, P.; Roy, P. *New J. Chem.* **2018**, 42, 8408. (b) Ma, Y.; Hao, Li, H.; Peng, S.; Wang, L. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8415. (c) Zyryanov, G. V.; Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 783. [*Учену химии* **2014**, 83, 783.]
- (a) Kumar, N. S.; Rao, L. C.; Babu, N. J.; Meshram, H. M. *RSC Adv.* **2015**, 5, 95539. (b) Roya, B.; Hazraab, P. *J. Mol. Liq.* **2018**, 261, 520. (c) Zhao, Y.; Zhang, G.; Liu, Z.; Guo, C.; Peng, C.; Pei, M.; Li, P. *J. Photochem. Photobiol., A* **2016**, 314, 52. (c) Li, G.; Zhu, D.; Xue, L.; Jang, H. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5020.
- (a) Rottzoll, S.; Willy, B.; Schönhaber, J.; Rominger, F.; Müller, T. J. *J. Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3516. (b) Woody, K. B.; Henry, E. M.; Jagtap, S.; Collard, D. M. *Macromolecules* **2011**, 44, 9118. (c) Schaffroth, M.; Lindner, B. D.; Vasilenko, V.; Rominger, F.; Bunz, U. H. F. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 3142. (d) Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Kim, G. A.; Nosova, E. V.; Zyryanov, G. V.; Kovalev, I. S.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, 64, 872. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2015**, 872.] (e) Moni, L.; Gers-Panther, C. F.; Anselmo, M.; Müller, T. J. J.; Riva, R. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 2020.
- (a) Pomeranz, C. *Monatsh. Chem.* **1893**, 14, 116. (b) Bischler, A.; Napieralski, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 190. (c) *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; Wang, Z., Ed.; Wiley-Interscience: New Jersey, 2010, p. 2206. (d) Doi, S.; Shirai, N.; Sato, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2217. (e) *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; Wang, Z., Ed.; Wiley-Interscience: New Jersey, 2010, p. 544. (f) Loones, K. T. J.; Maes, B. U. W.; Dommissie, R. A.; Lemiere, G. L. F. *Chem. Commun.* **2004**, 2466. (g) Sharon, A.; Pratap, R.; Maulik, P. R.; Ram, V. J. *Tetrahedron* **2005**, 61, 3781.
- Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Khasanov, A. F.; Zyryanov, G. V.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2013**, 23, 142.
- (a) Kopchuk, D. S.; Chepchugov, N. V.; Khasanov, A. F.; Kovalev, I. S.; Santra, S.; Nosova, E. V.; Zyryanov, G. V.; Majeed, A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3862. (b) Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Zyryanov, G. V.; Nosova, E. V.; Kovalev, I. S.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 13. (c) Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Zyryanov, G. V.; Kovalev, I. S.; Taniya, O. S.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1170. [*Журн. орган. химии* **2015**, 51, 1189.] (d) Nikonov, I. L.; Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Khasanov, A. F.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6427.
- (a) Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Zyryanov, G. V.; Kovalev, I. S.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 907. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 983.] (b) Kopchuk, D. S.; Krinochkin, A. P.; Khasanov, A. F.; Kovalev, I. S.; Slepukhin, P. A.; Starnovskaya, E. S.; Mukherjee, A.; Rahman, M.; Zyryanov, G. V.;

- Majee, A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Santra, S. *Synlett* **2018**, 483. (c) Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Krinochkin, A. P.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 959. [*Журн. орган. химии* **2017**, 53, 942.]
14. Kopchuk, D. S.; Chepchugov, N. V.; Taniya, O. S.; Khasanov, A. F.; Giri, K.; Kovalev, I. S.; Santra, S.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5639.
15. Kopchuk, D. S.; Nikonov, I. L.; Khasanov, A. F.; Giri, K.; Santra, S.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Gundala, S.; Venkatapuram, P.; Zyryanov, G. V.; Majee, A.; Chupakhin, O. N. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 5119.
16. Kopchuk, D. S.; Chepchugov, N. V.; Gorbunov, E. B.; Zyryanov, G. V.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, 14, 1507.
17. Gonsalves, A. M. d'A. R.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Gilchrist, T. L. *Tetrahedron* **1992**, 48, 6821.
18. Dhar, R.; Hühnermann, W.; Kämpchen, T.; Overheu, W.; Seitz, G. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 97.
19. Himmelsbach, F.; Langkopf, E.; Eckhardt, M.; Maier, R.; Mark, M.; Tadayyon, M.; Lotz, R. WO Patent 2004/041820 A1.
20. Balog, J.; Riedl, Z.; Hajós, G.; Miskolczy, Z.; Biczók, L. *ARKIVOC* **2012**, (v), 109.
21. (a) *Metal Free C–H Functionalization of Aromatics*; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2014, p. 283. (b) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2665. (c) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Pure Appl. Chem.* **2017**, 89, 1195. (d) Chupakhin, O. N.; Postovskii, I. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **1976**, 45, 454. [*Ученых химии* **1976**, 45, 908.]
22. Konno, S.; Sagi, M.; Takaharu, E.; Fujimura, S.; Hayashi, K.; Yamanaka, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 1721.
23. Krinochkin, A. P.; Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 266. [*Журн. орган. химии* **2019**, 55, 303.]
24. Kozhevnikov, D. N.; Kovalev, I. S.; Prokhorov, A. M.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 1588. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2003**, 1504.]
25. Prokhorov, A. M.; Małosza, M.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1444.
26. Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Kovalev, I. S.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Aleksandrov, G. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 744. [*Журн. орган. химии* **2002**, 38, 780.]
27. Dubovtsev, A. Yu.; Dar'in, D. V.; Krasavin, M.; Kukushkin, V. Yu. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1856.
28. Saraswathi, T. V.; Srinivasan, V. R. *Tetrahedron* **1977**, 33, 1043.
29. Kozhevnikov, V. N.; Shabunina, O. V.; Kopchuk, D. S.; Ustinova, M. M.; König B.; Kozhevnikov, D. N. *Tetrahedron* **2008**, 64, 8963.
30. (a) Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2013**, 23, 209. (b) Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Krinochkin, A. P.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1036. [*Журн. орган. химии* **2016**, 52, 1041.] (c) Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Chepchugov, N. V.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 99. [*Журн. орган. химии* **2017**, 53, 103.]
31. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.