

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»

(РУДН)

Факультет физико-математических и естественных наук

Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой органической химии

Л.Г. Воскресенский

« _____ » _____ 2020 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

на тему

«Фотокаталитическое хлортрифторметилирование 4-метилфенилаллена»

04.03.01 – «Химия»

Выполнила

Студентка группы НХМбд-01-17

Студенческий билет № 1032172860

Золотарева В.А.

« _____ » _____ 2020 г.

Руководитель:

асс.,

Стороженко О.А.

Москва 2020

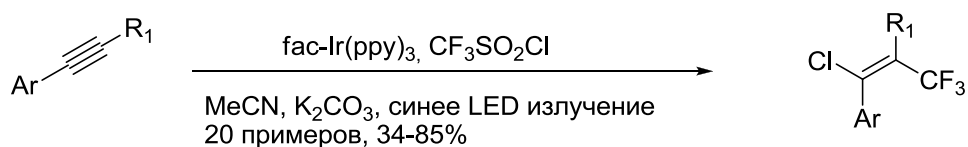
Оглавление

Введение	3
Литературный обзор.....	5
Радикальные реакции трифторметилирования алленов.	5
Радикальное трифторметилирование алкенов и алкинов	15
Металлкатализируемое	15
С использованием фотокатализаторов	18
Обсуждение результатов.....	21
Выводы	25
Экспериментальная часть	26
Список литературы.....	29

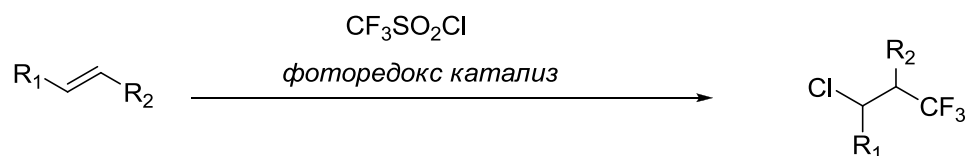
Введение

В настоящее время важность разработки методов синтеза фторсодержащих соединений возрастает, т.к. соединения с одним или несколькими атомами фтора достаточно часто используются в качестве агрохимикатов или входят в состав фармпрепаратов. Как правило, синтез лекарственных соединений и других сложных молекул осуществляется на основе использования «билдинг-блоков» - небольших исходных структур, которые в зависимости от реакционной способности можно объединить в группы. В качестве таких веществ можно выделить группу акцепторов Михаэля – алкенов, содержащих электроноакцепторные заместители при двойной связи. Другими очень важными предшественниками для синтеза сложных молекул являются галогенпроизводные, которые применяют в реакциях алкилирования или кросс-сочетания. Алкены, содержащие трифторметильную группу, могли бы быть использованы в качестве акцепторов Михаэля, за счет акцепторного действия такого заместителя. Как правило, введение фторсодержащих групп к двойной или тройной связи осуществляют радикально, с использованием различных прекурсоров. Например, известно, что трифторметилйодид и родственные соединения в присутствии восстановителей или под действием УФ-излучения образуют перфторалкил-радикалы. Кроме того, трифторметилирующими радикальными агентами являются реагент Тогни или реагент Умемото. Последние успехи в области радикальных реакций, несомненно, принадлежат мощной методологии фоторедокс-катализа – использованию видимого света и фотокатализаторов для инициирования радикальных реакций за счет одноэлектронного восстановления или окисления [1]. Так, недавно в условиях фоторедокс-катализа с целью введения трифторметильного радикала к тройной и двойной связи было продемонстрировано использование трифторметилсульфонил хлорида (Схема 1). При этом происходила дифункционализация кратной связи – одновременно к концам связи вводился атом хлора и фторированный заместитель. Аналогично протекают превращения с использованием йодзамещенных перфторалканов. К сожалению, селективное радикальное фторалкилирование алкенов, алкинов и алленов представляет собой сложную задачу, так как возможно образование нескольких региоизомеров, не считая геометрических *цис*- и *транс*-изомеров.

Схема 1



H. S. Han, Y. J. Lee, Y. S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.*, **2017**, 19, pp. 1962–1965



Oh, S. H.; Malpani, Y. R.; Ha, N.; Jung, Y.-S.; Han, S. B. *Org. Lett.* **2014**, 16, p. 1310

Tang, X.-J.; Dolbier, W.R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 4246

Bagal, D. B.; Kachkovskiy, G.; Knorn, M.; Rawner, T.; Bhanage, B. M.; Reiser, O. *Angew. Chem., Int., Ed.* **2015**, 54, p.6999

Принимая во внимание недавние результаты по хлортрифторметилированию алкенов и алкинов, интересным было осуществить аналогичное взаимодействие алленов, не описанное в литературе. Данное превращение могло бы привести к образованию различных продуктов, в зависимости от первоначального направления атаки трифторметильного радикала. Ранее нами было установлено, что трифторметил-радикалы, образующиеся *in situ* из трифторметилсульфонил хлорида, предпочтительно атакуют *sp*-гибридизованный атом углерода фенилаллена (β -положение) с образованием аллильного радикала, который далее окисляется и нуклеофильно присоединяет хлорид анион в γ -положение. Целью данной работы стало расширение круга субстратов для исследуемого превращения – синтез *n*-метилфенилаллена и осуществление его фотокаталитического хлортрифторметилирования.

Литературный обзор

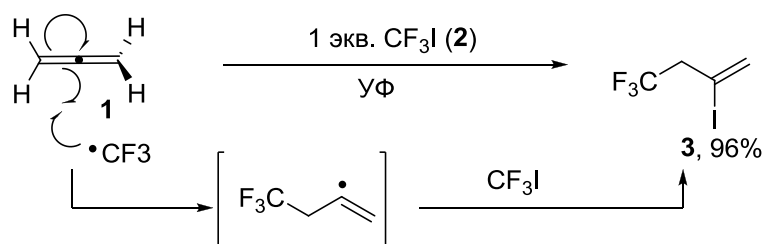
Данный обзор посвящен радикальным реакциям трифторметилирования алленов, а также алкенов и алкинов как их ближайших аналогов. Обзор состоит из двух глав. В первой рассматриваются немногочисленные методы фторалкилирования алленов, вторая глава обобщает последние данные по металлкатализируемому и фоторедокс-опосредованному радикальному трифторметилированию алкенов и алкинов.

Радикальные реакции трифторметилирования алленов.

Важность алленов в органическом синтезе известна достаточно давно [2, 3]. Уникальная структура алленов с двумя кумулированными C=C связями и высокой реакционной способностью привлекает химическое научное сообщество и создает благоприятную почву для исследований. Несмотря на огромный интерес со стороны химиков органиков к области алленов и массу работ опубликованных в этой области, радикальные превращения данных субстратов все еще оставляют большое пространство и возможности для научных открытий. В то же время большое внимание уделяется фторалкилированным соединениям, которые вследствие характерных особенностей атомов фтора могут быть использованы в области медицинской и сельскохозяйственной химии и материаловедении, благодаря своей способности повышать биодоступность, метаболическую стабильность и липофильность молекул.

Впервые, радикальное трифторметилирование аллена было осуществлено в 1954 г Хасзелдином и коллегами. [4] В результате облучения смеси пропадиена **1** и трифторметилюдида **2** УФ-излучением им было получено соединение **3** с брутто-формулой $\text{CF}_3(\text{C}_3\text{H}_4)\text{I}$ (Схема 1). Спектральные данные подтвердили факт присоединения CF_3 -радикала к 1 или к 3 положениям аллена.

Схема 1



Затем Шварцем [5] была изучена кинетика процесса на примере трифторметилирования алленов и алкенов, где в качестве источника трифторметил-радикала им применялся гексафторазометан в условиях фотолиза. Им было установлено, что электрофильный CF_3 радикал быстрее реагирует с пентадиеном-2,3 чем с пропадиеном из-за электронодонорного эффекта метильных групп (Схема 2). Более подробные кинетические исследования фотоприсоединения трифторметилюдида к пропадиену Абелля и Меунера (1967 г) [6] позволили установить региохимию присоединения – радикал присоединялся по терминальному

атому углерода аллена, а также выявили обратную зависимость скорости реакции от температуры, на основании чего был предложен механизм превращения (Схема 3).

Схема 2

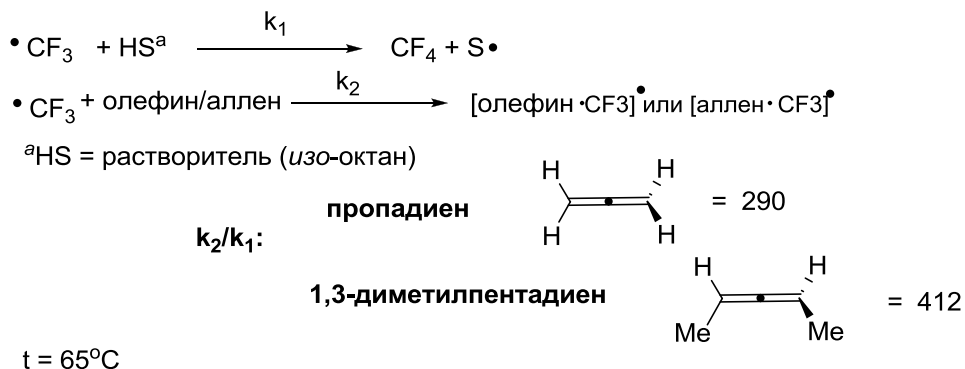
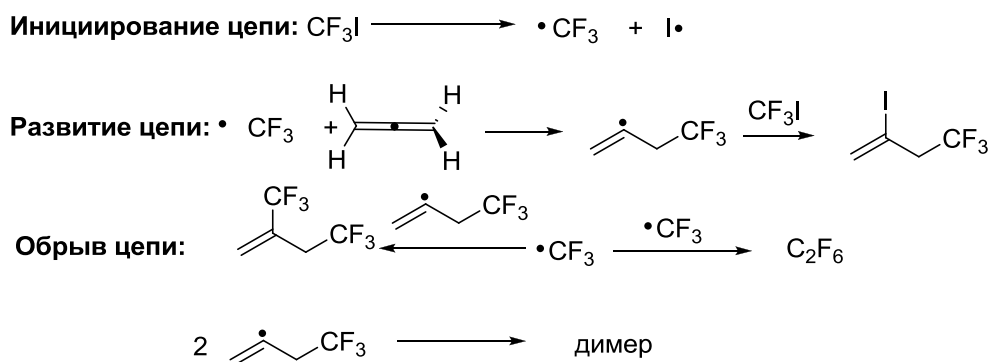
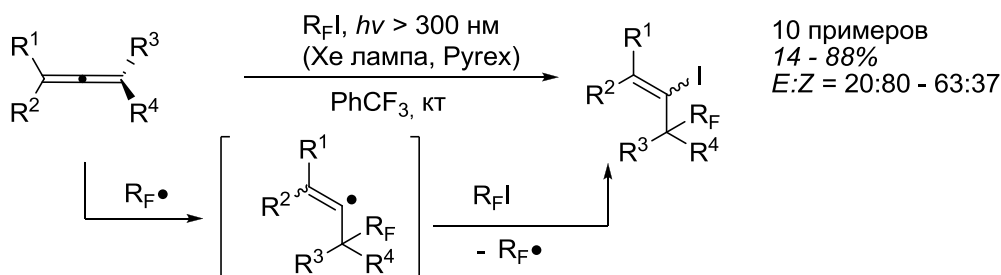


Схема 3



На этом исследовании по присоединению алкильных радикалов к алленам в литературе исчезают до 2001 г, когда Огава и Хиарао [7, 8] описали фотоиницируемое региоселективное радикальное присоединение перфторалкилиодидов к различным алленам, приводящее к моноаддуктам (Схема 4). Перфторрадикалы присоединялись по терминальному положению аллена с образованием винильных радикалов, которые выхватывали атом йода из другой молекулы йодперфторалкана. Продукты присоединения фторалкильных радикалов по центральному атому аллена были обнаружены в следовых количествах для 1,3- и 1,1-замещенных алленов. Для превращения наиболее подходящими оказались неполярные и галоген-содержащие растворители, такие как толуол, C_6F_6 , PhCF_3 , CHCl_3 .

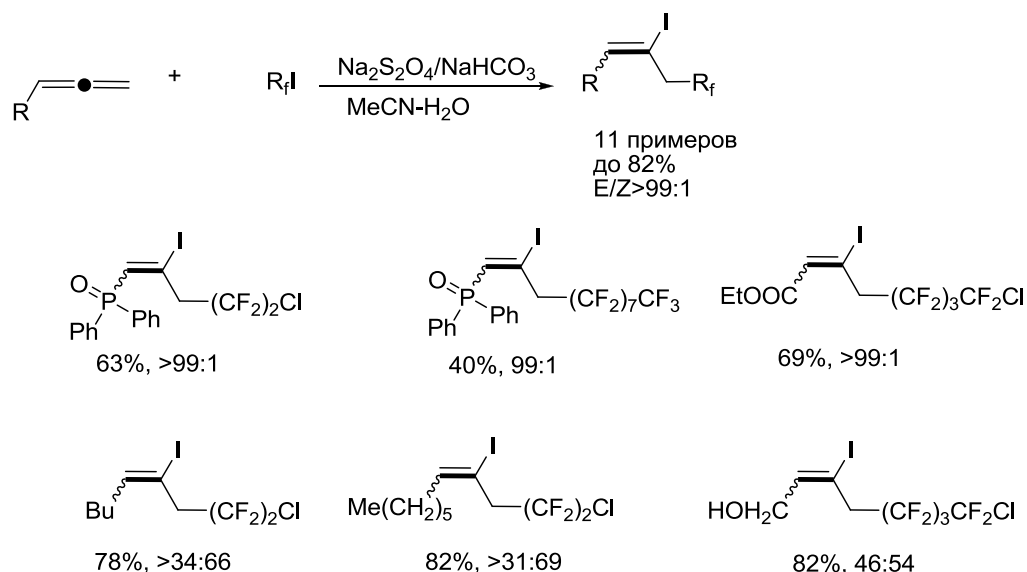
Схема 4



Лю [9] вместе с соавторами описали метод избирательного введения перфторалкильных групп и атомов йода к двойной связи аллена (Схема 5). Реакция проводилась при комнатной

температуре в присутствии тетраоксодисульфата натрия со средними выходами. В случае использования субстратов, содержащих фосфонатные и сложноэфирные группы наблюдалась высокая регио- и стереоселективность процесса.

Схема 5

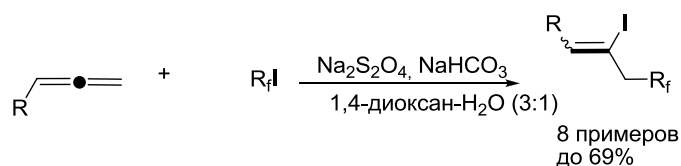


Таким образом, перфторалкильные группы были введены в терминальное положение в аллене, преимущественно давая продукты с *E*-конфигурацией. Однако в случае других заместителей, подобной селективности не наблюдалось, образовывалась смесь *Z/E* изомеров. Стереоселективность реакций с некоторыми субстратами может быть объяснена стабильностью переходных состояний.

Тетраоксодисульфат натрия генерирует анион-радикал диоксида серы, который реагирует с перфторалкил йодидом, приводя к перфторалкильному радикалу, который и атакует менее стерически затрудненный концевой атом углерода аллена. Образующийся при этом промежуточный винильный радикал стабилизируется за счет кислород-содержащих групп. Впоследствии происходит отщепление йода из перфторалкилйодида, что приводит к образованию винилйодида с генерацией перфторалкильного радикала

Аналогичные реакции радикального присоединения перфторалкилйодидов, промотированные тетраоксодисульфатом, но с другими заместителями были проведены Ма [10, 11] и его коллегами (схема 6). Выходы варьировались от 52 до 69%.

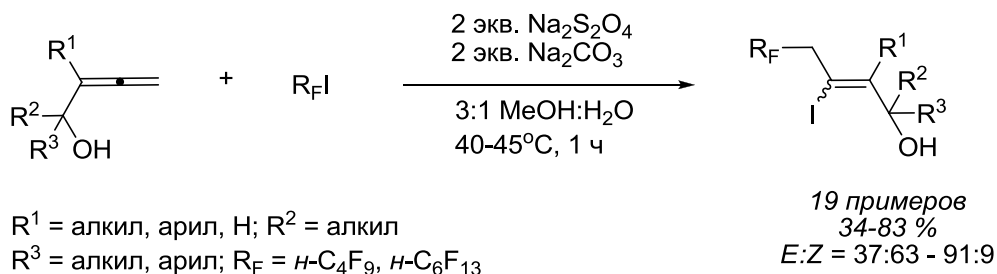
Схема 6



В 2011 этой же группой [12] описали похожий подход с использованием системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ для инициирования радикалов (Схема 7). В общем этот метод позволяет получать 3-йод-4-перфторалкил-замещенные аллильные спирты со средними выходами и

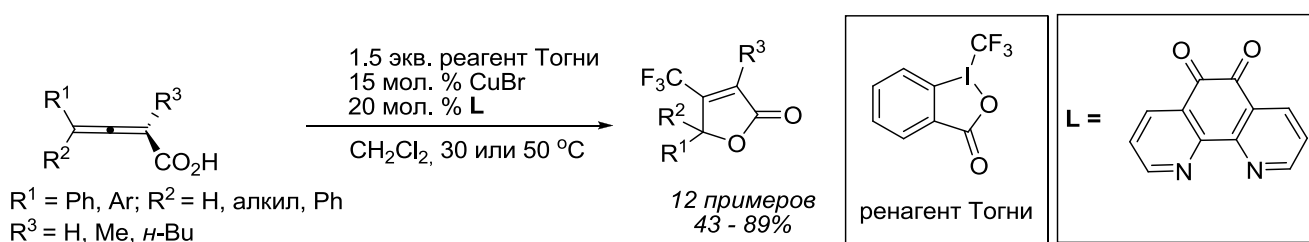
средней и хорошей стереоселективностью. 1,1-Замещенные аллены давали более низкие выходы по сравнению с монозамещенными, в то время как при использовании три- и тетразамещенных алленолов получались сложные смеси, в которых не удалось найти желаемых продуктов.

Схема 7



Позже, в 2013 г, этими же авторами [13] было описано Cu(I)-катализируемое окситрифторметилирование пропadiensовых кислот в присутствии реагента Тогни (Схема 8). Продуктами реакции становились трифторметил-лактоны. В отличие от предыдущих примеров в данном случае, трифторметильный радикал присоединялся преимущественно по центральному атому аллена. Кроме того, для успешного протекания реакции необходимо наличие хотя бы одного ароматического заместителя у С1. Однако введение дополнительных алкил-или арил-групп по С1 или С3 не влияло на выход реакции. Контрольные эксперименты позволили установить, что наличие карбоксильной группы также является критическим для протекания реакции.

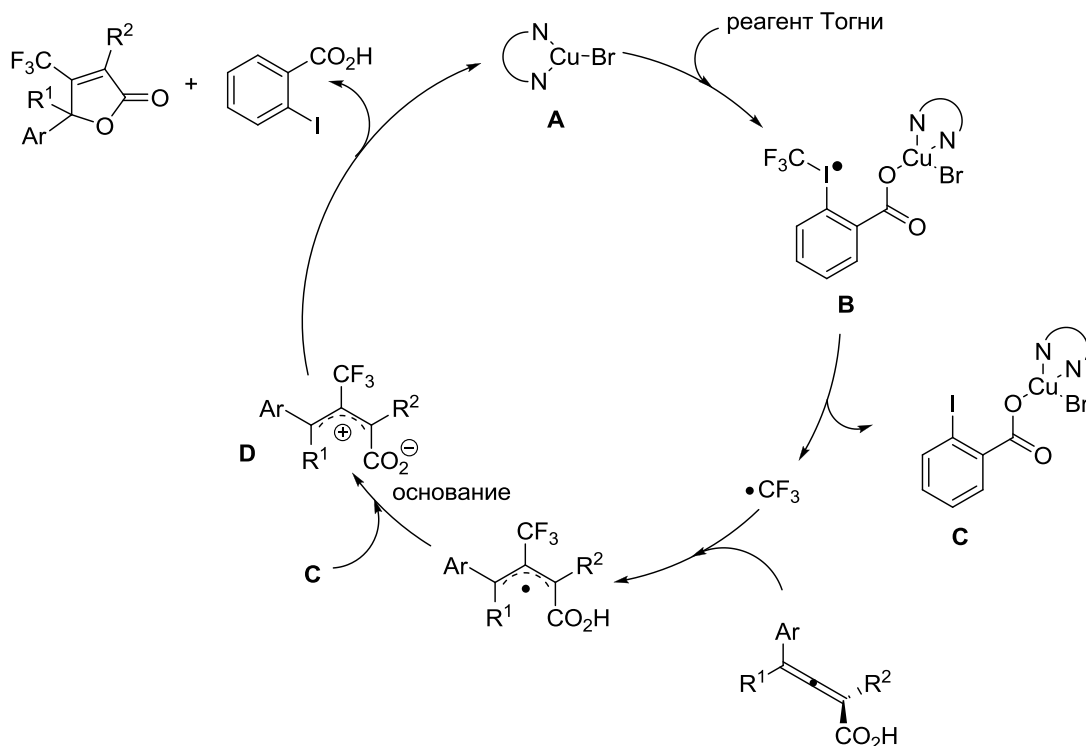
Схема 8



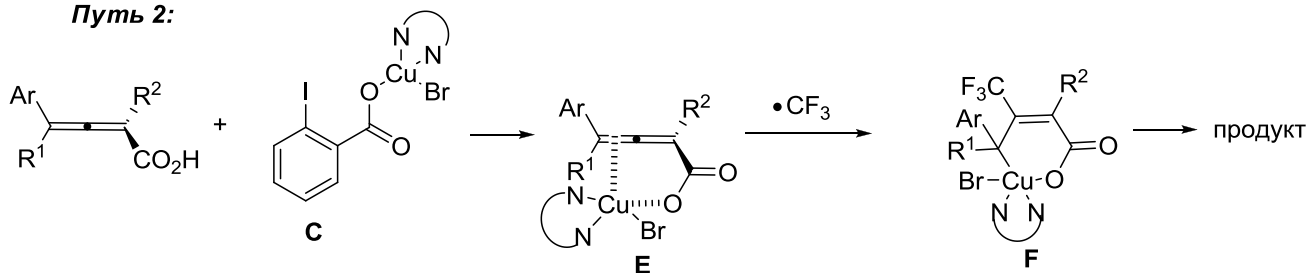
Авторами было предложено два возможных механизма превращения (Схема 9). Согласно первому, активированный катализатор **A** и реагент Тогни взаимодействуют с образованием радикала **B**, который высвобождает трифторметил-радикал и **C**. Трифторметил-радикал атакует центральный атом углерода аллена с образованием аллильного радикала, который затем окисляется соединением **C** и образует **D**. Циклизация **D** дает продукт реакции и 2-йодобензойную кислоту. Альтернативный путь включает координацию исходной кислоты с **C** с образованием комплекса **E**, который затем атакуется трифторметил-радикалом с образованием **F**. Восстановительное элиминирование **F** приводит к продукту реакции.

Схема 9

Путь 1:

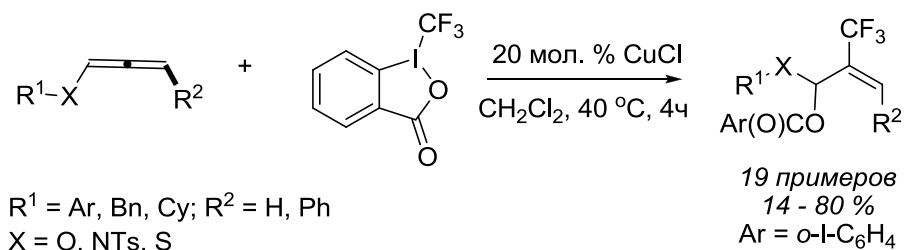


Путь 2:



Реагент Тогни также был применен для окситрифторметилирования алленов, содержащих гетероатом при двойной связи (Схема 10) [14]. Большинство используемых субстратов представляют собой монозамещенные аллены, которые давали средние и высокие выходы продукта реакции. Аналогично предыдущей работе Ма, трифторметил-радикал присоединялся по центральному атому углерода. Однако более стерически затрудненные 1,3-замещенные аллены давали низкий выход продукта реакции.

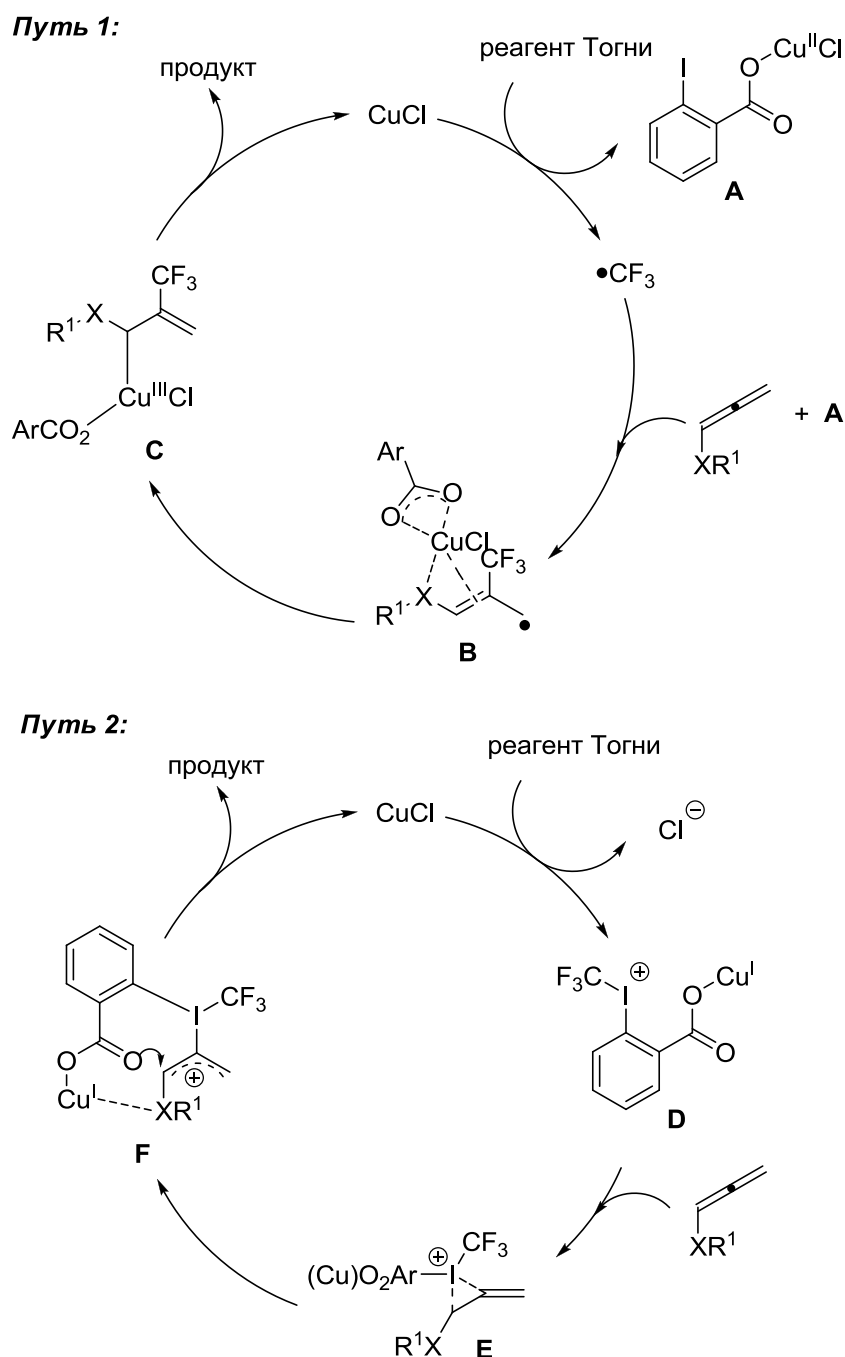
Схема 10



На основании контрольных экспериментов авторами было предложено два возможных пути реакции (Схема 11). Согласно первому, взаимодействие реагента Тогни и хлорида меди (I) генерирует CF_3 -радикал, который атакует центральный атом углерода аллена с образованием аллильного радикала А. Восстановительное элиминирование С приводит к продукту реакции. В

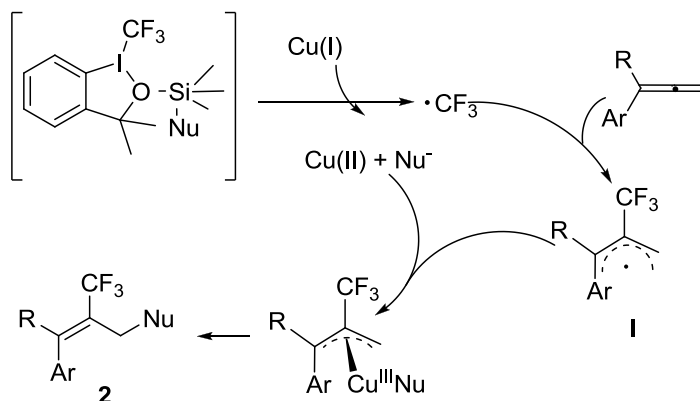
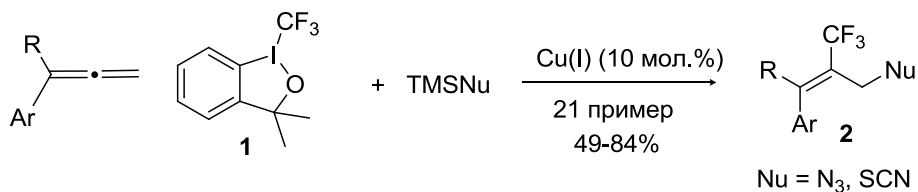
свою очередь, второй путь, включает положительно –заряженные частицы **D**, образующиеся из реагента Тогни и хлорида меди (I). Предположительно катионы реагируют с алленом с образованием интермедиата **E**. Атака карбонильного атома кислорода по терминальному положению аллена в более стабильном аллильном катионе **F** в конечном счете приводит к продукту реакции.

Схема 11



В 2015 году Лю и коллеги [15] описали синтез CF_3 -содержащих аллилазидов и тиоцианатов **2**, представляющий собой медь (I) катализируемое трифторметилазидирование и трифторметилтиоцианирование алленов. Схема, разработанного ими процесса, представлена ниже:

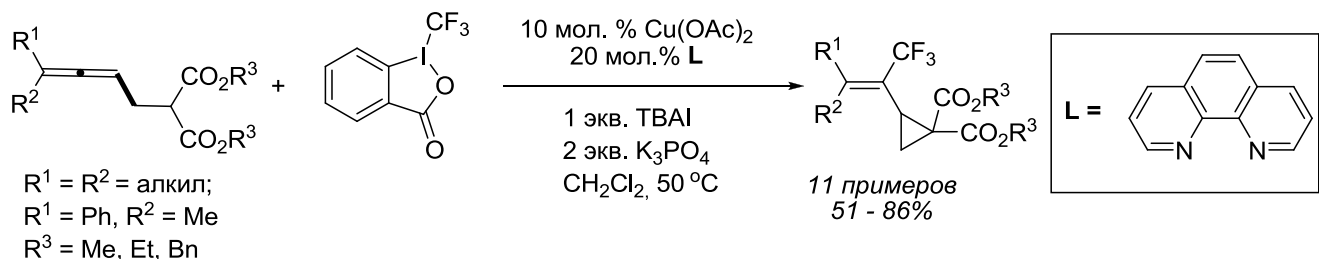
Схема 12:

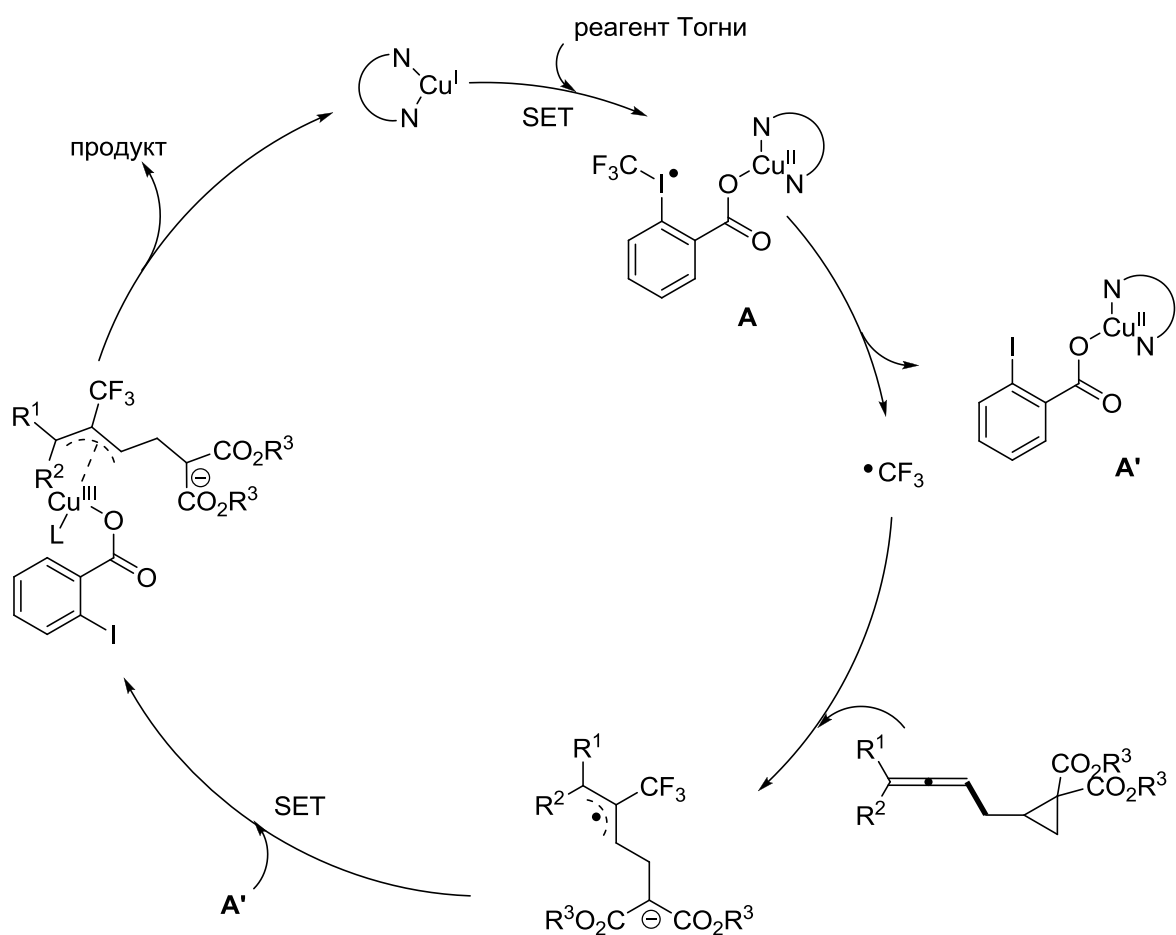


Авторами статьи был получен большой ряд CF₃-содержащих аллилазидов и тиоцианатов с хорошими выходами и высокой степенью стереоселективности. Заместители видимого влияния на ход реакции не оказывали.

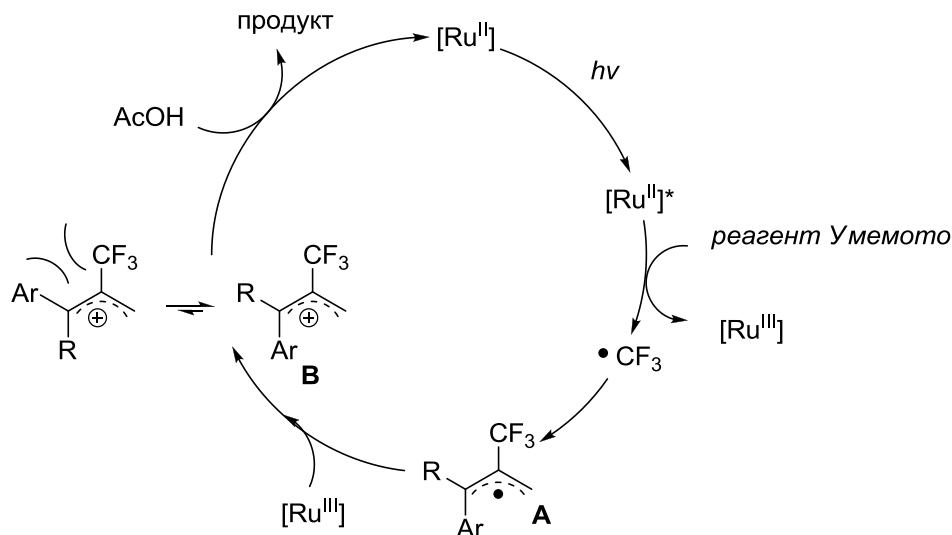
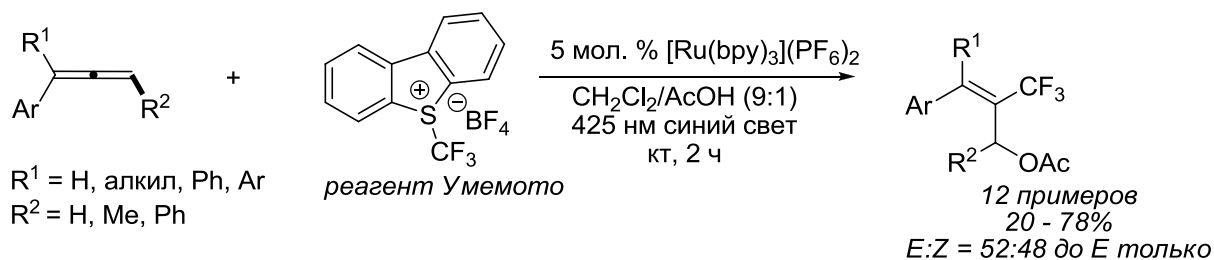
Во время реакции трифторметильный радикал, образующийся *in situ* из реагента Тогни **1**, атакует аллен по центральному атому углерода, что приводит к промежуточному аллильному радикалу **I**, взаимодействие которого с нуклеофилом в присутствии медного катализатора далее дает соответствующие CF₃-содержащие аллилазиды и роданиды.

В 2017 г группа Ма [16] сообщила о Cu(II)-катализируемом образовании трифторметил-замещенных винилциклопропанов из 2,3-бутадиенилмалонатов в присутствии реагента Тогни (Схема 13). Трифторметил-радикал селективно атакует центральный атом углерода аллена, чему способствует использование 1,1,3-замещенных субстратов. Ключевой стадией в предполагаемом механизме реакции является высвобождение трифторметил-радикала из интермедиата **A**.

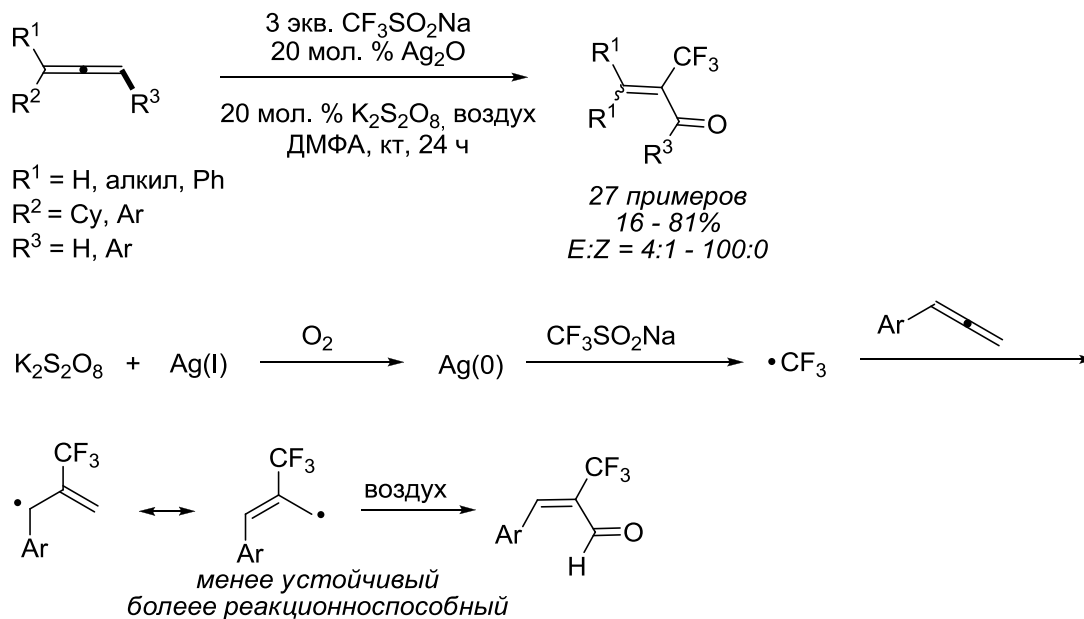




В 2017 г группой Акиты [17] было описано Ru(II)-катализируемое окситрифторметилирование алленов с образованием 2-трифторметил-замещенных аллил ацетатов в присутствии реагента Уемото, который служит в качестве источника трифторметил-радикалов (Схема 14). Продукты реакции образуются региоселективно из 1,1-ди-, 1,3-ди- и 1,1,3-тризамещенных алленов. Монозамещенные аллены приводили к продуктам реакции с низкой региоселективностью, стереоселективностью и низкими выходами, в то время как тетразамещенные аллены оказались неподходящими субстратами для данного превращения. Кроме того, в процессе также неэффективны алкил-замещенные субстраты. Согласно механизму реакции под действием видимого света фотовозбужденный катализатор восстанавливает реагент Уемото с образованием трифторметил-радикалов. Присоединение данного радикала к аллену приводит аллильному радикалу **A**, который окисляется Ru(III) в аллильный катион и регенерирует фотокатализатор. Термодинамически более устойчивая конформация **A** позволяет избежать пространственных взаимодействий трифторметильной группы и ароматического кольца. Нуклеофильная атака уксусной кислоты по катиону **B** приводит к продукту реакции.



Загони и Маити в 2018 г [18] описали синтез $\alpha\text{-CF}_3$ акролеинов по $\text{Ag}(\text{I})$ -катализируемой реакции трифторметилирования алленов под действием реагента Ланглюа (Схема 15) в воздушной атмосфере. Согласно механизму реакции, персульфат восстанавливает $\text{Ag}(\text{I})$ до $\text{Ag}(0)$, который в свою очередь восстанавливает реагент Ланглюа с образованием трифторметил-радикала. Присоединение радикала к аллену приводит к аллильному радикалу А. Окисление по $\text{C}3$ – к карбонильному соединению. Авторы полагают, что спиновая плотность на атомах углерода аллильного радикала определяет стабильность соответствующего радикала – радикал с меньшей спиновой плотностью по квантово-химическим расчетам оказывается более реакционно-способным, что объясняет предпочтительное окисление этого положения. Сопряжение с бензольным кольцом у $\text{C}1$ увеличивает спиновую плотность в этом месте и стабилизирует бензильный радикал.



В заключение, можно сделать вывод, что и источник перфторрадикала и определенный тип замещения в аллене влияют на регио- и хемоселективность радикального присоединения. Присоединение перфторалкилиодидов происходит, как правило, по терминальному положению аллена. В то же время такое присоединение оказывается сайт-селективным – протекает по менее замещенной двойной связи аллена, независимо от типа замещения в нем. Стереоселективность не зависит от радикальных источников, однако на нее оказывают влияние карбонил-содержащие заместители в аллене, в данном случае исключительно образуются продукты с *E*-конфигурацией двойной связи.

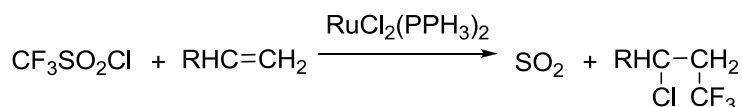
При металл-катализируемом трифторметилировании алленов происходит изменение направления атаки трифторэтил-радикала – главным образом радикал присоединяется по центральному атому углерода аллена. Однако такая региоселективность может быть достигнута лишь с определенными субстратами, а именно с арилалленами или гетероатомзамещенными алленами. Такая региоселективность главным образом достигается благодаря стабилизации алильного радикала или катионного интермедиата присутствием арильного заместителя или гетероатома. При наличии алкильных групп атака трифторметилрадикала по терминальному положению стерически блокируется. Будущие работы в этой области должны быть сконцентрированы на достижении региоселективности не за счет структуры субстрата, а за счет природы катализатора. Другие сведения о проведении радикального *перфторалкилирования* алленов отсутствуют, однако известны примеры подобных реакций с алкенами и алкинами с использованием различных катализаторов.

Радикальное трифторметилирование алкенов и алкинов

Металлкатализируемое

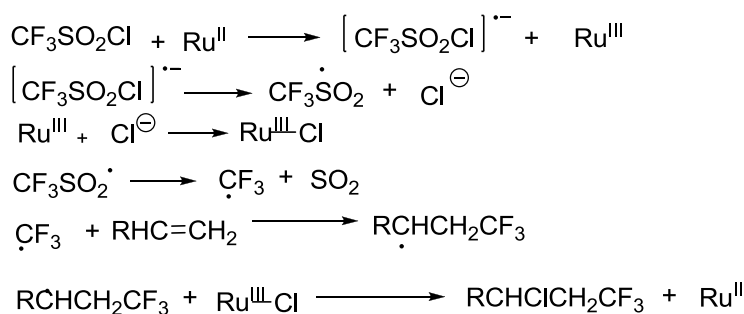
Впервые взаимодействие трифторметансульфонилхлорида с ароматическими алкенами в присутствии дихлоро-трис(трифенилфосфина)рутения было описано еще в 1989 году Йошидой [19]. В ходе экспериментов было установлено, что в присутствии каталитического количества комплекса рутения (II) реакция протекает гладко в мягких условиях, при этом получают соответствующие аддукты с высокими выходами (до 84%), что сопровождается экстррузией диоксида серы (Схема 1).

Схема 1:



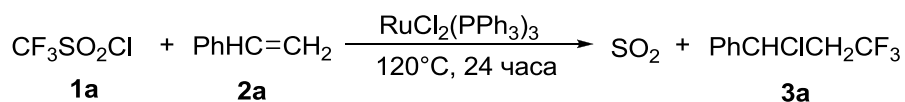
Другие металло-катализаторы, например, Pd(OAc)₂, Rh(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₄, Ni(PPh₃)₂Cl₂ или RuCl₃, были гораздо менее эффективными, продукты были получены с очень низким выходом. Механизм превращения отражает Схема 2.

Схема 2:

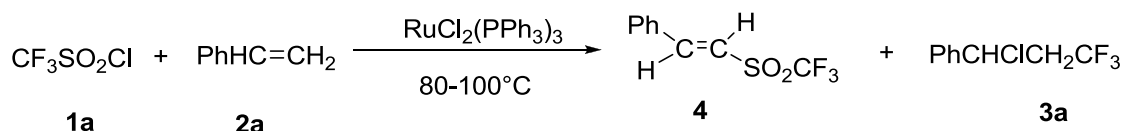


Позднее, в 1991 году этими же учеными были произведены аналогичные исследования, но выяснилось, что при взаимодействии трифторметансульфонилхлорида **1a** и стирола **2a** в присутствии дихлоро-трис(трифенилфосфина)рутения или иридия в бензоле, при нагревании при 120°C в течение 24 часов и предварительном дегазировании, реакция протекает гладко с выделением диоксида серы [20]. Образующийся 3-хлор-1,1,1-трифтор-3-фенилпропан **3a** получают с 70% выходом без образования каких-либо побочных продуктов реакции (Схема 3).

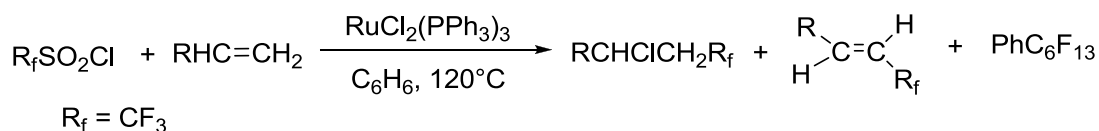
Схема 3



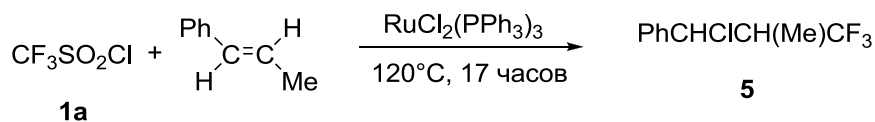
Однако понижение температуры (ниже 120 °C), приводило к уменьшению выхода соединения **3a** и к образованию побочного продукта 1-фенил-2-(трифторметилсульфонил-1)этена **4** (Схема 4).



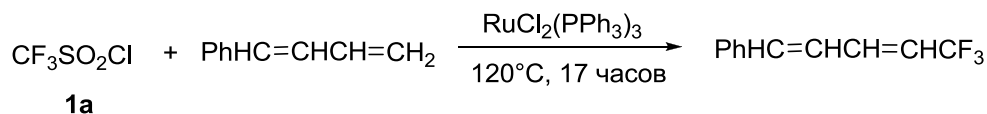
Температура реакции, превышающая 120°C, способствует экстрюзии диоксида серы и селективному образованию галогенида **3a**. Также были исследованы каталитические эффекты других металлов, таких как палладий, никель, родий и рутений, или их комплексов, однако эти катализаторы были гораздо менее эффективными или не проявляли какого-либо каталитического эффекта. Кроме того, в аналогичных условиях реакции был исследован перфторгексансульфонилхлорид (Схема 5).



Далее было обнаружено, что реакция **1a** с интернальными олефинами, такими как (*E*)-β-метилстирол, дает 3-хлор-1,1,1-трифтор-2-метил-3-фенилпропан **5** с выходом 52% в аналогичных условиях (Схема 6).

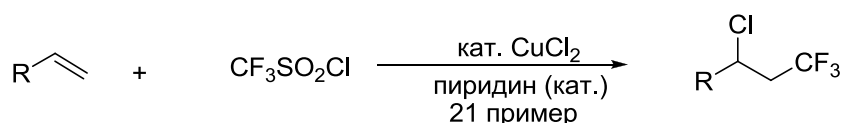


Реакция **1a** с 1-фенилбута-1,3-диеном в присутствии комплекса рутения (II) давала 5,5,5-трифтор-1-фенилпента-1,3-диен, хотя и с низким выходом (Схема 7).



Реакция соединения **1a** с фенилацетиленом вообще не давала ожидаемого 1-хлор-3,3,3-трифтор-1-фенилпропена в аналогичных условиях.

В 2018 г. похожие превращения были осуществлены с использованием каталитических количеств хлорида меди (II) и пиридина при кипячении в диоксане [21] (Схема 8).

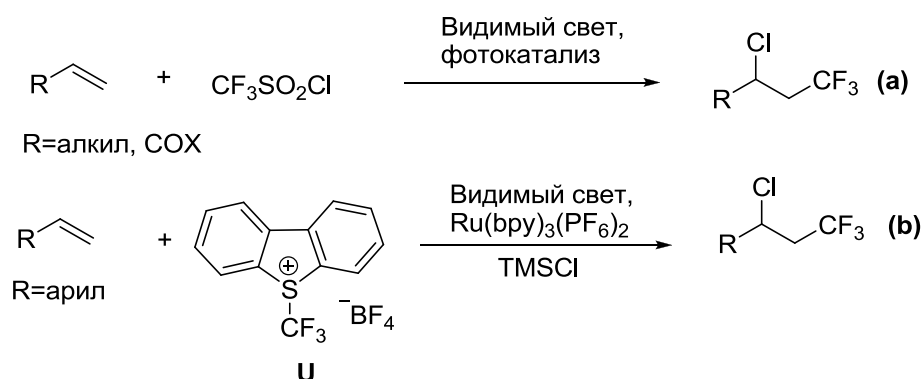


Примечательно, что реакция толерантна по отношению к различным функциональным группам, таким как сложноэфирная, кетонная, циано-, галоген, сульфонат, сульфон, нитро- и пиридинил. Тем не менее, наличие сильных электронодонорных групп, таких как метокси- и диметиламино-, давало сложные смеси.

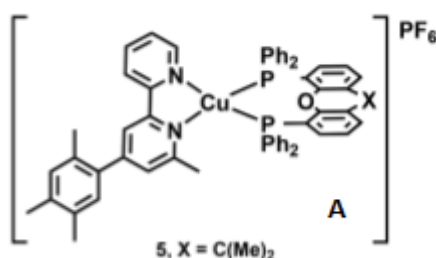
С использованием фотокатализаторов

В последние десятилетия был разработан широкий спектр новых и эффективных методов трифторметилирования. В том числе, относительно недавно Массон сообщил о фотокаталитическом хлортрифторметилировании стиролов с использованием реагента Умемото (**U**) в качестве источника CF_3 и TMSCl в качестве источника Cl (схема 11, б) [24]. Примерно в это же время, Хан [25], Доблер [26] и Райзер [27] сообщили о фотокаталитическом хлортрифторметилировании алифатических алкенов или α, β -ненасыщенных амидов и сложных эфиров с использованием трифторметансульфонилхлорида в качестве CF_3 и одновременно источника хлора (схема 11, а). В обоих случаях границы обнаруженных превращений оказались достаточно узкими.

Схема 11



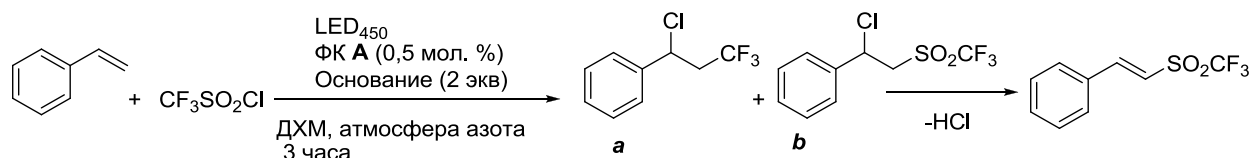
Комплекс $[\text{Cu}^{\text{I}}(4)(\text{Xantphos})][\text{PF}_6]$ (**A**) является эффективным катализатором для хлортрифторметилирования алкенов, демонстрируя самые широкие возможности для ФК на основе меди [28]. Эта реакция обеспечивает удобный метод введения трифторметильной группы в органические молекулы, что представляет большой современный интерес для медицинской химии.



Активность данного катализатора **A** в качестве фоторедокс-катализатора была протестирована в реакции хлортрифторметилирования стиролов с использованием $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

(Схема 12). Хлортрифторметилирование стиролов с помощью фоторедокс-катализа ранее было достигнуто только с использованием $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ и реагента Умемото. По сравнению с реагентом Умемото $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ менее дорогой и генерирует только газообразный побочный продукт (SO_2), который облегчает выделение продукта.

Схема 12:



При трифторметилировании стирола с использованием в качестве фотокатализатора соединения **A** наблюдалось образование 2-х продуктов (**a** и **b**) хлортрифторметилирования (**a**) и хлортрифторсульфонилирования (**b**). Реакция протекала в атмосфере азота при облучении видимым светом. В качестве основания использовался фосфат и карбонат калия, при этом наибольшие выходы были достигнуты при использовании поташа в качестве основания. На селективность реакции влияло соотношение реагентов, а также температура. Использование арильного субстрата с разнообразными заместителями по-разному влияло на выход продуктов и стереоселективность.

В период с 2014 по 2018 год был осуществлен ряд исследований по йодперфторалкилированию алкинов в условиях фоторедокс-катализа (схема 13).

Схема 13:



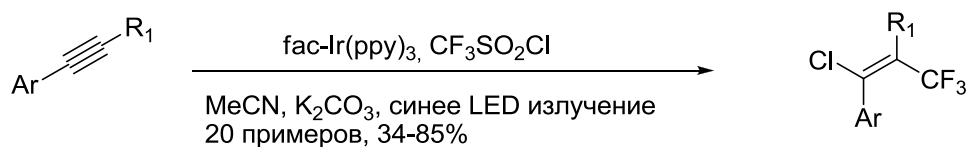
2014 – Чо: $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$	13 примеров реакций, выходы 78-95%, <i>E:Z</i> 2.6:1 к только <i>E(Z)</i>
2016 – Чо: $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$	10 примеров реакций, выходы 52-95%, <i>E:Z</i> 1:1.1 к 1:3.8
2017 – Шибата: TfEOZnPc	1 пример реакции, выход 82%
2017 – Ядзима: <i>esoin Y</i>	7 примеров реакций, выходы 73-89%, <i>E:Z</i> 54:46 к 87:13
2018 – Ю: Vn_2NH	23 примера реакций, выходы 50-95%, <i>E:Z</i> 2.2:1 к >20:1
2018 – Райзер: $\text{Cu}(\text{dap})_2^+$	12 примеров реакций, выходы 40-93%, <i>E:Z</i> 50:50 к >99:1

В 2014 и 2016 году Чо [29, 30] и его коллеги осуществили синтез соответствующих фторсодержащих винил йодидов (схема 13). Радикальным фторсодержащим прекурсором в данных превращениях являлся перфторалкилиодид. В превращениях учеными использовался фотокатализатор $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ в качестве восстановителя при облучении видимым светом. Стоит заметить, что для этого процесса был предложен цепной механизм реакции.

В 2017 году Шибата с соавторами [31] описали иницилируемую видимым светом реакцию радикального присоединения алкинов и перфторалкилиодидов с использованием комплекса цинка в качестве фотокатализатора. В этом же году Ядзима [32] и его коллеги изучали аналогичные превращения, используя в качестве фотокатализатора эозин Y. Реакции протекали с хорошим выходом, а соотношение Z/E изомеров достигало 87:13. В 2018 году Ю [33] и Райзером [34] также было показано йодперфторалкилирование алкинов. В методе, разработанном Ю, была использована комбинация перфторалкилиодидов и вторичного амина. Выходы реакции сильно варьировались. В работе Райзера фотоиндуцированная реакция арилацетиленов, катализируемая $\text{Cu}(\text{dap})^{2+}$, протекала значительно стереоселективнее, чем реакции, катализируемые фотокатализаторами Ir/Ru.

В 2017 году Ханом [35] было осуществлено фоторедокскаatalитическое хлортрифторметилирование арилалкинов (схема 14). В качестве фотокатализатора использовался *fac*-Ir(ppy)₃. Авторы полагают, что в процессе реакции происходит присоединение трифторметилрадикала с образованием винильного радикала, который затем окисляется фотокатализатором до катиона, который далее нуклеофильно присоединяет хлорид анион.

Схема 14:



В последние десятилетия был разработано несколько эффективных методов трифторметилирования алкенов, алкинов и алленов, включающих использование радикальных прекурсоров. Такие методы приводят к дифункционализации двойной или тройной связи. Однако, радикальные источники, используемые в открытых превращениях, имеют ряд недостатков – высокая стоимость, газообразное агрегатное состояние, что делает их применение неудобным. Наиболее оптимальными с этой точки зрения прекурсорами трифторметил-радикалов выступают реагент Ланглуа и трифторметилсульфонил хлорид. Однако, наряду с известными фоторедокс- или металл-катализируемыми методами, включающими использованием этих реагентов для функционализации алкенов и алкинов, в литературе не было описано фоторедокс-катализируемых превращений данных веществ с алленами. Это позволило бы получить новые реагенты, содержащие трифторметильную группу у двойной связи, а также подвижный атом галогена, что позволило бы использовать данные вещества в качестве билдинг-блоков для органического синтеза.

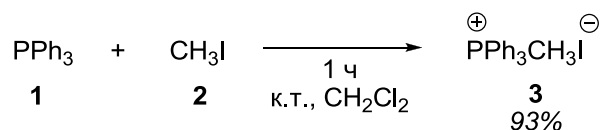
Обсуждение результатов

Органические соединения, содержащие трифторметильный фрагмент, являются ценными с точки зрения медицинской химии, а также с точки зрения синтетической органической химии. Поэтому, получение трифторметилированных производных является актуальным направлением исследований. В настоящее время бурно развиваются методы генерирования радикалов под действием видимого света с использованием фотокатализаторов. Поэтому целью настоящей работы было осуществить фотокаталитическое хлортрифторметилирование *n*-метилфенилаллена.

Для этого мы синтезировали исходный аллен по методу Деринга-Мура-Скатебёля, который основан на обработке дибромциклопропанов металлическими Na или Mg в эфире или металлоорганическими соединениями лития и магния также в эфире или ТГФ. Соответствующие дибромциклопропаны в свою очередь получают из стиролов, которые удобно синтезировать по реакции Виттига.

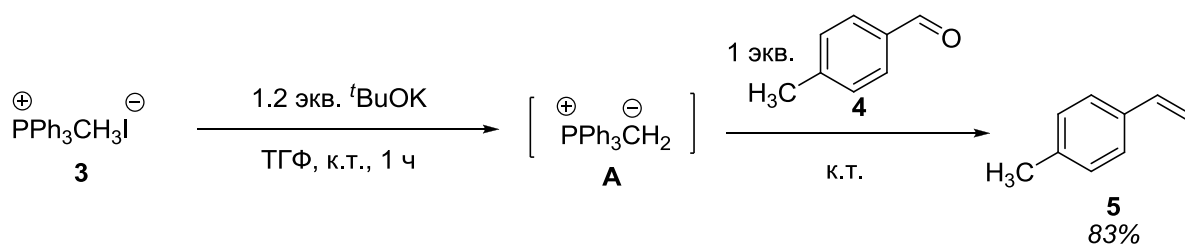
Сначала необходимый для реакции Виттига трифенилметилфосфоний иодид **3** мы получили алкилированием трифенилфосфина **1** метилйодидом **2** (Схема 1). Для этого метилйодид добавляли по каплям к раствору трифенилфосфина в безводном дихлорметане при комнатной температуре и перемешивании в течение часа. Затем упарили растворитель и остаток сушили в вакууме несколько часов при 40°C. Фосфониевая соль **3** была получена в виде белых кристаллов с выходом 93%.

Схема 1



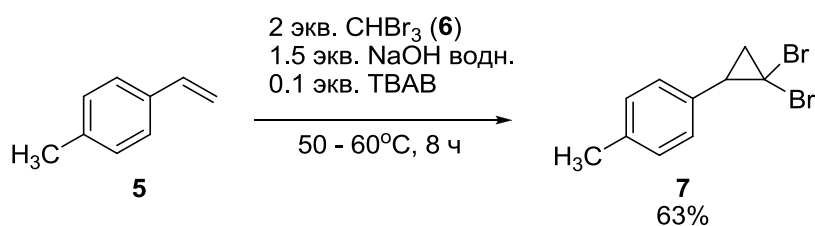
Далее из *n*-метилбензальдегида **4** и трифенилметилфосфоний йодида **3** нами по реакции Виттига был получен *n*-метилстирол **5** (Схема 2). Синтез осуществляли в два этапа: сначала действием *трет*-бутилата калия на фосфониевую соль **3** в безводном ТГФ генерировали илид **A**, а затем к реакционной смеси добавляли *n*-метилбензальдегид и оставляли на ночь. Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ. В итоге после обработки реакционной массы нами был получен необходимый стирол с выходом 83%. Продукт выделялся методом колоночной хроматографии на силикагеле. *n*-Метилстирол представляет собой бесцветное масло.

Схема 2



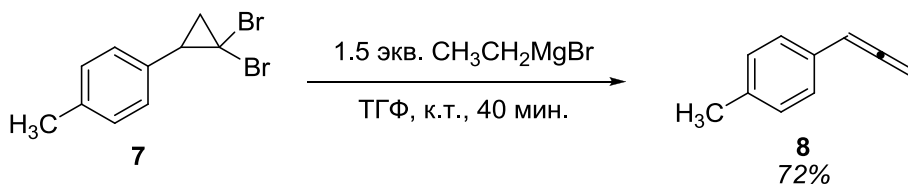
Полученный таким образом стирол **5**, мы далее циклопропанировали дибромкарбеном, который генерировали из бромформа **6** в присутствии NaOH и ТВАВ (тетрабутиламмоний бромид) в качестве катализатора межфазового переноса (Схема 3). Реакцию проводили при нагревании в пределах 50 – 60°C и интенсивном перемешивании в течении 8 ч, протекание реакции контролировали методом ТСХ. Дибромциклопропан **7** выделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле с выходом 63%. Продукт реакции представляет собой бесцветное масло.

Схема 3



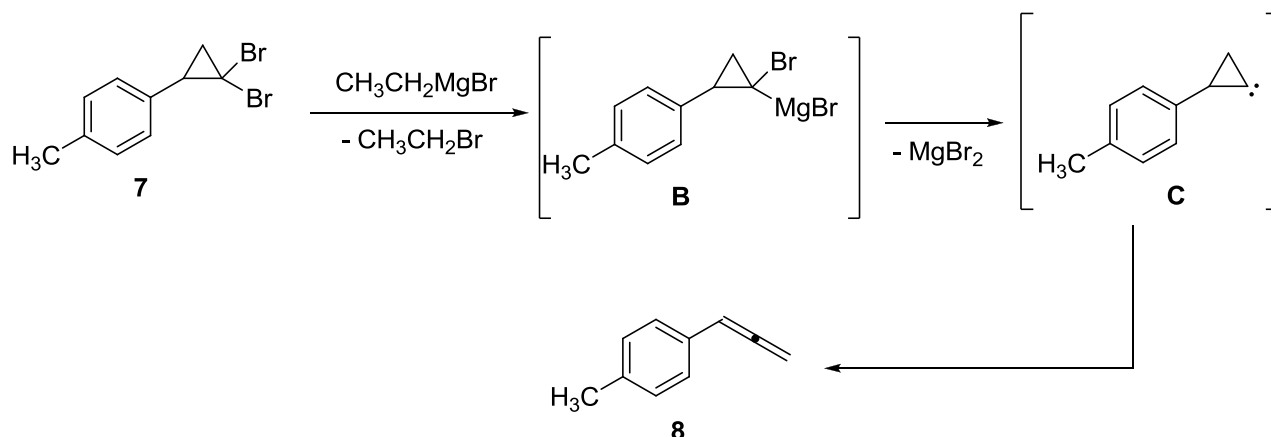
Для генерации аллена из дибромциклопропана мы использовали этилмагнийбромид в ТГФ, полученный по классической методике (см. Экспериментальную часть). К раствору циклопропана **7** при комнатной температуре добавляли раствор этилмагний бромида в ТГФ и перемешивали в течение 40 минут (Схема 4). Протекание реакции контролировали с помощью ТСХ. Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 72%. *n*-Метилфенилаллен **8** был получен в виде бесцветного масла.

Схема 4



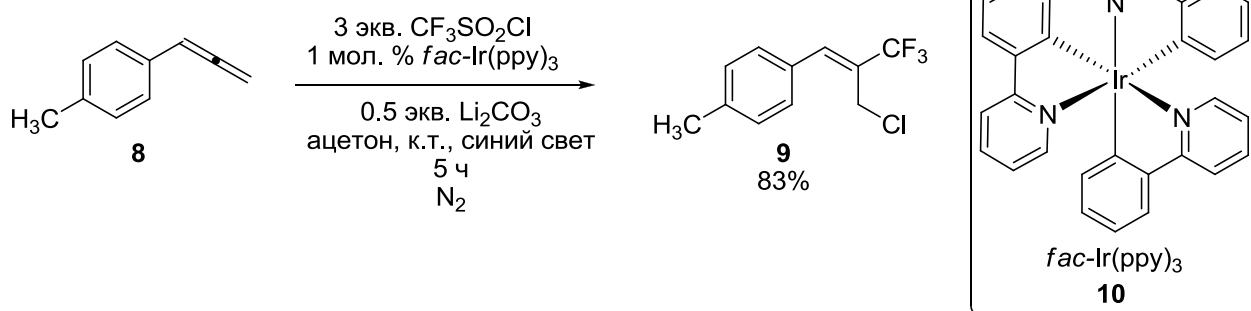
Механизм данной реакции включает образование магнийорганического соединения **B** из циклопропана **7**, и дальнейшее отщепление бромида магния (Схема 5). Полученный циклопропилиден **C** далее, претерпевает перегруппировку, в результате которой, образуется аллен.

Схема 5



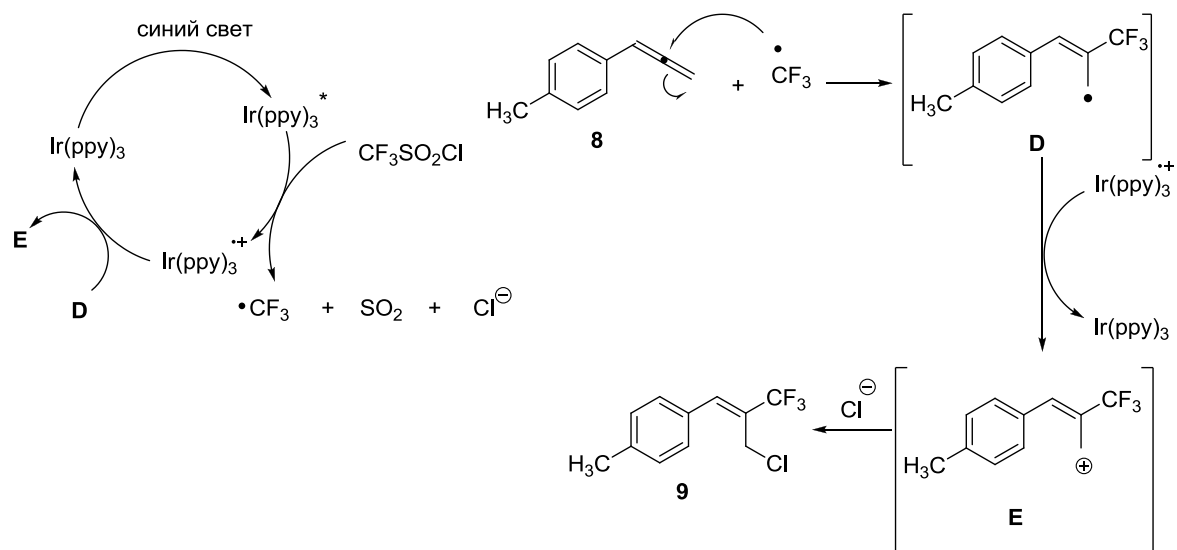
Полученный аллен **8** затем вводили в реакцию с трифторметилсульфонилхлоридом (Схема 6). В качестве фотокатализатора использовали комплекс иридия с 2-фенилпиридином *fac*-Ir(ppy)₃ **10**. В качестве растворителя использовали безводный ацетон, реакцию проводили в атмосфере азота, в присутствии 0.5 экв. карбоната лития при облучении синим светом. Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ. По окончании продукт выделяли колоночной хроматографией на оксиде алюминия с выходом 83%. Продукт реакции представляет собой бесцветное кристаллизирующееся масло.

Схема 6



Предполагаемый механизм превращения включает несколько стадий (Схема 7). Под действием видимого света фотокатализатор переходит в возбужденное состояние, в котором он восстанавливает трифторметилсульфонилхлорид. При этом образуются трифторметил-радикал, хлорид анион и выделяется SO_2 . Далее трифторметил-радикал атакует *sp*-гибридный атом углерода аллена, в результате чего образуется аллильный радикал **D**. Затем фотокатализатор окисляет данный радикал в катион **E**, который в свою очередь присоединяет хлорид анион, давая продукт реакции.

Схема 7



Таким образом, нами был осуществлен синтез *n*-метилфенилаллена и его фотокаталитическое хлортрифторметилирование.

Выводы

1. Осуществлен поиск и систематизация литературных данных, охватывающих реакции радикального трифторметилирования алленов, алкенов и алкинов.
2. Осуществлен 3-х стадийный синтез *n*-метилфенилаллена по методу Деринга-Мура-Скатебёля, начиная с соответствующего альдегида.
3. Проведено фотокаталитическое хлортрифторметилирование *n*-метилфенилаллена.

Экспериментальная часть

Реагенты – трифенилфосфин, йодистый метил, *n*-метилбензальдегид, ^tBuOK, *fac*-Ir(ppy)₃, Li₂CO₃, трифторметилсульфонил хлорид, EtBr были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. В реакциях использовались абсолютные растворители, которые были очищены согласно общепринятым методикам. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F записаны на приборе JEOL-600 (600, 150 и 565 МГц соответственно), растворитель CDCl₃. Спектры ГХ-МС были зарегистрированы на хроматомассспектрометре JMS-GC Mate II (JEOL, Япония). ИК-спектры записаны на фурье-спектрометре Инфралаюм ФТ-801. Температуры плавления определены на приборе SMP 10 в открытых капиллярах. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Alugram® Xtra SIL G/UV254, проявление в УФ-свете. Для колоночной хроматографии использовали силикагель (0.06–0.2 мм), 60 Å и нейтральный оксид алюминия.

Трифенилметилфосфоний йодид (3)

К трифенилфосфину (10 г, 0.057 моль) в безводном ДХМ (25 мл) добавляют из капельной воронки метил йодид (4.752 мл, 0.076 моль) и перемешивают в течение часа при комнатной температуре. Затем упаривают растворитель и сушат в вакууме несколько часов при 40°C. Выход 93% (14.33 г, 0.03544 моль). Белые кристаллы, с температурой плавления 183–186°C, что совпадает с данными, приведёнными в литературе (184–186°C).

n-Метилстирол (5)

К трифенилметилфосфоний йодиду (14.33 г, 0.0354 моль) в абсолютном ТГФ прибавляют *трет*-бутилат калия (3.97 г, 0.0354 моль) и полученную смесь ярко-желтого цвета перемешивают в течение часа. Затем к реакционной смеси добавляют *n*-метилбензальдегид (3.05 г, 2.99 мл, 0.0253 моль) и оставляют при комнатной температуре на ночь. По окончании реакции к смеси добавляют воду и ДХМ. Экстрагируют и промывают органический слой насыщенным раствором хлорида натрия. Затем сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют, и растворитель упаривают в вакууме. Продукт выделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент гексан. Получают 2,48 г. (0.0209 моль, 83%) *n*-метилстирола в виде бесцветного масла. R_f = 0.44 (силикагель, гексан). ¹H ЯМР: (600 МГц, CDCl₃, J (Гц)) δ м.д: 2.37 (с, 3H, CH₃), 5.22 (д, J = 10.9 Гц, 1H), 5.73 (д, J = 17.6 Гц, 1H), 6.72 (дд, J = 10.9, 17.6 Гц, 1H), 7.17 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 7.34 (д, J = 7.4 Гц, 2H). ¹³C (CDCl₃, 150МГц) δ м.д: 21.2 (CH₃), 112.7 (2C), 126.1, 129.2 (2C), 134.8, 136.7, 137.6. ИК (KBr, см⁻¹): = 2954, 2923, 2852, 1697 – 1559, 1512, 1459, 1116, 990, 902, 823.

1-(2,2-дибромциклопропил)-4-метилбензол (7)

К смеси *n*-метилстирола (3.371 г, 0.0285 моль), бромформа (4.96 мл, 0.057 моль) и тетрабутиламмоний бромид (0.9194 г, 0.00285 моль) при интенсивном перемешивании прибавляют раствор NaOH (2.97 г., 0.00742 моль) в 4 мл воды небольшими порциями, избегая

перегревания свыше 50 – 60°C, и нагревают при перемешивании в течение 8 часов при температуре 50 – 60°C. Затем реакционную смесь обрабатывают хлоридом аммония и экстрагируют ДХМ несколько раз. Экстракт промывают раствором хлорида аммония и сушат безводным сульфатом натрия. Продукт выделяют методом флэш-хроматографии на силикагеле с выходом 63% (0.0180 моль, 5.225 г), бесцветное масло. $R_f = 0.30$ (силикагель, гексан); ^1H ЯМР: (600 МГц, CDCl_3 , J (Гц)) δ м.д.: 2.04-2.07 (м, 1H), 2.17 (дд, $J = 8.0, 10.0$ Гц, 1H), 2.43 (с, 3H. CH_3), 2.98-3.01 (м, 1H), 7.22 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.25 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 150МГц) δ м.д.: 21.2, 27.1, 28.9, 35.6, 128.7 (2C), 128.9 (2C), 132.9, 137.2. Масс-спектр GCMS (ИЭ, 70 эВ): 7.15 мин, m/z ($z_{\text{отн}}$, %): 288 (M^+), 209 (13), 211 (25), 130 (74), 129 (100), 115 (45), 77 (15), 63 (11), 51 (12). ИК (KBr, cm^{-1}): = 3047 – 3000, 2974 – 2859, 1517, 1433, 1109, 1040, 815, 678.

Этилмагнийбромид

К 1.584 г. (1.1 экв.) магниевых стружек в абсолютном ТГФ из капельной воронки прибавляют половину от всего объема этилбромида (4.45 мл, 0.00600 моль, 1 экв.) и аккуратно подогревают реакционную массу, чтобы запустить реакцию. Затем по каплям прибавляют оставшийся объем этилбромида так, чтобы поддерживалось кипение, при необходимости охлаждая на водяной бане. Перемешивание при кипячении ведут в течение часа. По окончании раствор охлаждают. При этом получают 3M раствор этилмагний бромида в ТГФ серого цвета. Хранят под азотом. Такой реактив пригоден к использованию в течение нескольких недель.

***n*-Метилфенилаллен (8)**

К перемешиваемому раствору циклопропана **7** (0.594 г, 0.00205 моль) в 4 мл ТГФ порциями добавляют 3M раствор EtMgBr (1.02 мл, 0.00307 моль) при комнатной температуре. Смесь перемешивают до исчезновения исходного, контроль по ТСХ. Затем добавляют *p-p* хлорида аммония и продукт экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия, упаривают эфир в вакууме, температура водяной бани комнатная. Продукт выделяют колоночной хроматографией на силикагеле, элюент *n*-пентан, растворитель затем упаривают на холодной водяной бане и сушат в вакууме. Продукт получают в виде бесцветного масла. Выход 72%, (0.192 г, 0.00148 моль). $R_f = 0.41$ (силикагель, гексан). ^1H ЯМР: (600 МГц, CDCl_3 , J (Гц)) δ м.д.: 2.36 (с, 3H), 5.15 (д, $J = 6.6$ Гц, 2H), 6.16-6.18 (м, 1H), 7.19 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 150МГц) δ м.д.: 21.2, 78.8, 93.7, 126.6 (2C), 129.3 (2C), 130.9, 136.6, 209.6. ИК (KBr, cm^{-1}): = 2918 – 2855, 1942, 1708, 1671, 1606, 1512, 1159, 853, 818.

1-[(1Z)-2-(хлорметил)-3,3,3-трифторпропен-1-ил]-4-метилбензол (9)

В колбе Шленка, снабженной магнитной мешалкой и силиконовой септой, в атмосфере азота смешивают *n*-метилфенилаллен (0,654 ммоль, 0.085 г, 1 экв.), прокаленный карбонат лития (0.5 экв., 0.0242 г), абсолютный ацетон (12 мл), 0.2075 мл (3 экв.) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ и 0.004 г. (1 мол. %) *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Смесь облучают синим светом при комнатной температуре при

перемешивании (охлаждение вентилятором) несколько часов. По окончании (ТСХ) реакционную смесь хроматографируют через небольшой слой оксида алюминия, элюент – гексан. После чего растворитель упаривают. Сушат в вакууме. Получают 0.127 г. (0.605 ммоль) бесцветного кристаллизующегося масла с выходом 83%. $R_f = 0.33$ (силикагель, гексан). ^1H ЯМР: (600 МГц, CDCl_3 , J (Гц)) δ м.д: 2.41 (с, 3H), 4.32 (с, 2H), 7.27 – 7.29 (м, 3H), 7.44 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 150МГц) δ м.д: 21.4, 37.1, 121.1 (q, $J = 274.6$ Гц), 123.0 (q, $J = 274.6$ Гц), 124.8 (q, $J = 274.6$ Гц), 126.55, 126.6 (q, $J = 274.6$ Гц), 127.5, 129.3 (2С), 129.7 (2С), 137.9 (q, $J = 5.8$ Гц), 140.0. ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 565 МГц) δ м.д: 66.1. ИК (KBr, cm^{-1}): = 3049 – 3026, 3002 – 2861, 1656, 1612, 1541, 1325, 1304, 1163, 1123, 1055, 816.

Список литературы

- [1] – Photoredox Catalysis in Organic Chemistry, Megan H. Shaw, Jack Twilton, David W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 16, pp. 6898-6926.
- [2] – Modern Allene Chemistry. Edited by N. Krause and A.S.K. Hashmi, **2004**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30671-4.
- [3] – Mechanistic Aspects and Synthetic Applications of Radical Additions to Allenes. Lu Liu, Robert M. Ward, and Jennifer M. Schomaker, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00312.
- [4] – Haszeldine, R. N.; Leedham, K.; Steele, B. R. Addition of Free Radicals to Unsaturated Systems. Part IX. The Direction of Free Radical Addition to Allene and Allyl Chloride. *J. Chem. Soc.*, **1954**, pp. 2040–2042.
- [5] – Stefani, A. P.; Herk, L.; Szwarc, M. Kinetics of Addition of CF₃ Radicals to Olefins and Their Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, pp. 4732–4730.
- [6] – Meunier, H. G.; Abell, P. I. Kinetics of the Photoaddition of Trifluoromethyl Iodide to Allene. *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, pp. 1430–1435.
- [7] – Ogawa, A.; Imura, M.; Kamada, N.; Hirao, T. Highly Regioselective Iodoperfluoroalkylation of Allenes with Perfluoroalkyl Iodides upon Irradiation with Near-UV Light. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, pp. 2489–2492.
- [8] – Tsuchii, K.; Imura, M.; Kamada, N.; Hirao, T.; Ogawa, A. An Efficient Photoinduced Iodoperfluoroalkylation of Carbon-Carbon Unsaturated Compounds with Perfluoroalkyl Iodides. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, pp. 6658–6665.
- [9] – Mei, Y.-Q.; Liu, J.-T.; Liu, Z.-J. Regio- and Stereoselective Addition of Perfluoroalkyl Iodide to Allenes Conjugated with Carbon-Oxygen or Phosphorus-Oxygen Double Bonds. *Synthesis*, **2007**, pp. 739–743
- [10] – Ma, S.; Ma, Z. Na₂S₂O₄-Promoted Radical Addition Reaction of Perfluoroalkyl Iodides with Allenes and the Pd(0)-Catalyzed Stereoselective Sonogashira Coupling Reaction of Addition Products with Propargyl Alcohol. *Synlett*, **2006**, 2006, 1263–1265.
- [11] – Ma, Z.; Ma, S. Stereoselective Synthesis of 2-Iodo-1-perfluoroalkyl-2(Z)-alkenes and E or Z-4-Perfluoroalkylmethyl-4-en-2-ynol via Na₂S₂O₄-Promoted Radical Addition Reaction of Perfluoroalkyl Iodides with Allenes and the Palladium-Catalyzed Kinetic Resolution with Sonogashira Coupling Reaction. *Tetrahedron*, **2008**, 64, 6500–6509.
- [12] – Ma, Z.; Zeng, R.; Fu, C.; Ma, S. Studies on the Radical Addition Reaction of Perfluoroalkyl Iodides with 2,3-Allenols and the Pd-Catalyzed Kinetic Resolution via Sonogashira Coupling Reaction. *Tetrahedron* **2011**, 67, pp. 8808–8818.
- [13] – Yu, Q.; Ma, S. Copper-Catalyzed Cyclic Oxytrifluoromethylation of 2,3-Allenic Acids to Trifluoromethylated Butenolides. *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, pp. 13304–13308.

- [14] – Wang, Y.; Jiang, M.; Liu, J.-T. Copper-Catalyzed Regioselective Oxytrifluoromethylation of Allenes Using a CF₃-Transfer Reagent. *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, pp. 2907–2912.
- [15] – Zhu, N.; Wang, F.; Chen, P.; Ye, J.; Liu, G. Copper-Catalyzed Intermolecular Trifluoromethylazidation and Trifluoromethylthiocyanation of Allenes: Efficient Access to CF₃-Containing Allyl Azides and Thiocyanates. *Org. Lett.*, **2015**, 17, pp. 3580–3583.
- [16] – Tang, Y.; Yu, Q.; Ma, S. Efficient Trifluoromethylation via the Cyclopropanation of Allenes and Subsequent C-C Bond Cleavage. *Org. Chem. Front.*, **2017**, 4, pp. 1762–1767.
- [17] – Tomita, R.; Koike, T.; Akita, M. Photoredox-Catalyzed Oxytrifluoromethylation of Allenes: Stereoselective Synthesis of 2-Trifluoromethylated Allyl Acetates. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, pp. 4681–4684.
- [18] – Brochetta, M.; Borsari, T.; Gandini, A.; Porey, S.; Deb, A.; Casali, E.; Chakraborty, A.; Zanoni, G.; Maiti, D. Trifluoromethylation of Allenes: An Expedient Access to α -Trifluoromethylated Enones at Room Temperature. *Chem. - Eur. J.*, **2019**, 25, pp. 750–753.
- [19] – Kamigata, Nobumasa; Fukushima, Takamasa; Yoshida, Masato, *Journal of the Chemical Society. Chemical communications*, **1989**, 20, pp. 1559 – 1560.
- [20] – Kamigata, Nobumasa; Fukushima, Takamasa; Terakawa, Yoshie; Yoshida, Masato; Sawada, Hideo, *Journal of the Chemical Society. Perkin transactions I*, **1991**, 3, pp. 627 – 633.
- [21] – Zhang, Wei; Lin, Jin-Hong; Xiao, Ji-Chang, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2018**, 215, pp. 25 – 31.
- [22] – Yang, Bin; Xu, Xiu-Hua; Qing, Feng-Ling, *Chinese Journal of Chemistry*, **2016**, vol. 34, 5, pp. 465 – 468.
- [23] – Guo, Jing-Yu; Wu, Ruo-Xin; Jin, Ji-Kang; Tian, Shi-Kai, *Organic Letters*, **2016**, vol. 18, 15, pp. 3850 – 3853.
- [24] – Carboni, A.; Dagousset, G.; Magnier, E.; Masson, G. *Synthesis*, **2015**, 47, p. 2439.
- [25] – Oh, S. H.; Malpani, Y. R.; Ha, N.; Jung, Y.-S.; Han, S. B. *Org. Lett.*, **2014**, 16, p. 1310.
- [26] – Tang, X.-J.; Dolbier, W.R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 4246.
- [27] – Bagal, D. B.; Kachkovskiy, G.; Knorn, M.; Rawner, T.; Bhanage, B. M.; Reiser, O. *Angew. Chem., Int., Ed.* **2015**, 54, p. 6999.
- [28] – Alkan-Zambada, Murat; Hu, Xile, *Organometallics*, **2018**, 37 (21), pp. 3928 – 3935.
- [29] – N. Iqbal, J. Jung, S. Park, E. J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, pp. 539 – 542.
- [30] – G. B. Roh, N. Iqbal, E. J. Cho, *Chin. J. Chem.*, **2016**, 34, pp. 459 – 464.
- [31] – K. Matsuzaki, T. Hiromura, H. Amii, N. Shibata, *Molecules*, **2017**, 22, p. 1130.
- [32] – T. Yajima, M. Ikegami, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, pp. 2126 – 2129.
- [33] – X. Sun, Y. He, S. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2018**, 355, pp. 326 – 331.
- [34] – T. Rawner, E. Lutsker, C. A. Kaiser, O. Reiser, *ACS Catal.*, **2018**, 8, pp. 3950 – 3956.

[35] – H. S. Han, Y. J. Lee, Y. S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.*, **2017**, 19, pp. 1962–1965.