

Kemijski seminar 1

Alilne C-H oksidacije

Pisano na temelju Akihiko Nakamura, Masahisa Nakada, "Allylic Oxidations in Natural Product Synthesis", *Synthesis* **45** (2013) 1421-1451.

Gregor Talajić

Sadržaj

1. Uvod	3
2. Selenijev dioksid	5
3. Ostale metode koje koriste selenijeve reagense	7
4. Krom(VI) reagensi	8
5. Alilne C-H oksidacije direktnom apstrakcijom vodika	10
6. Zaključak	13
7. Reference	14

1.Uvod

Reakcije oksidacije imaju ključnu ulogu u sintezi organskih spojeva. Razlog tome često je nemogućnost direktnog uvođenja funkcionalnosti željenog stupnja oksidacije u reakcijama korištenima za uvođenje potrebne konektivnosti, nedostupnost polaznih spojeva s odgovarajućim stupnjem oksidacije ili potreba za strateškim uvođenjem željene funkcionalnosti oksidativnim putem.

Dok je korištenje oksidacijskih reakcija u slučajevima nemogućnosti direktnog uvođenja željenog stupnja oksidacije u reakcijama koje uvode potrebnu konektivnost “nužno zlo” koje kao posljedicu ima smanjenje ukupnog iskorištenja i povećanje broja koraka sinteze, strateško korištenje ovih reakcija može uvelike pojednostaviti retrosintetsku analizu i omogućiti brzo povećanje molekulske kompleksnosti. Odličan primjer takvog korištenja selektivnih C-H oksidacija je u bioinspiriranim pristupima klasama prirodnih spojeva u dvije faze, tzv. “Two phase approach” koji su razvili Baran i suradnici¹ te ga iskoristili za sintezu niza taksanskih diterpena raznih stupnjeva oksidacije iz zajedničkog prekursora.² Ovakvo planiranje sintetskog puta postaje sve popularnije čemu svjedoči niz publikacija posljednjih godina koje ovaj retrosintetski pristup koriste za pripravu spojeva iz klase fomaktina,³ seskviterpena izoliranih iz zvjezdastog anisa (rod *Illicium*)⁴ i sinteze hidroksiliranih derivata oleanolne kiseline.⁵

Osim demonstracija efektivnih oksidativnih koreografija na kompleksnim supstratima ove su studije ukazale na potrebu boljeg razumijevanja regio- i kemoselektivnosti u poznatim oksidacijskim reakcijama te na potrebu razvoja novih selektivnih metoda C-H oksidacije.

Naime, selektivna oksidacija C_{sp3}-H veza predstavlja vrlo izazovan sintetski problem zbog velikog broja takvih veza u molekuli koje imaju sličnu reaktivnost. Oksidacija neaktiviranih C_{sp3}-H veza područje je intenzivnog istraživanja s velikim brojem izazova.⁶ Probleme u regioselektivnosti oksidacije C_{sp3}-H veza moguće je umanjiti koristeći funkcionalnost već prisutnu u molekuli. Veliki je broj primjera reakcija u kojima je regioselektivnost reakcije kontrolirana nekom pomoćnom skupinom, no da bismo proveli takvu transformaciju potrebno je pomoćnu skupinu uvesti, izvesti željenu transformaciju te pomoćnu skupinu nakon toga ukloniti što često osjetno smanjuje

iskorištenje cijelog procesa te zahtjeva veću količinu vremena i resursa od reakcije koju bi bilo moguće provesti direktno na željenom supstratu.

Ugljik-ugljik dvostruke veze su također dobre usmjeravajuće skupine za provedbu C-H oksidacija zbog toga što alilne C_{sp^3} -H veze imaju nižu energiju disocijacije od neaktiviranih C_{sp^3} -H veza što omogućuje selektivnu abstrakciju vodika s ovih položaja, u prisutnosti drugih neaktiviranih alkilnih skupina.⁷ Osim direktne apstrakcije vodika, dvostruka veza sama može sudjelovati u različitim reakcijama koje kao krajnji produkt daju spojeve oksidirane na alilnoj poziciji.

Zbog velikog broja opisanih metodologija za alilnu C-H oksidaciju opis svih literaturno dostupnih metoda ne bi bio pregledan ili koristan te su u ovom radu opisane metodologije koje su najčešće korištene za oksidaciju kompleksnih supstrata, s naglaskom na totalnu sintezu prirodnih spojeva.

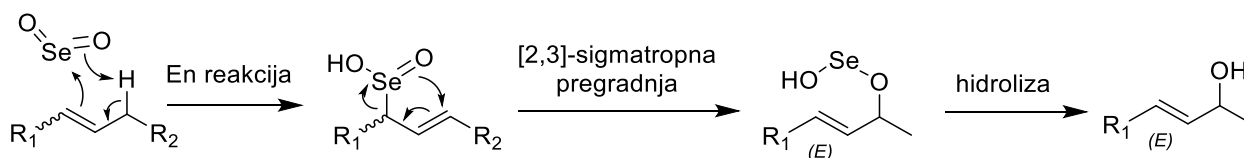
Korištenje ovih reakcija u kontekstu oksidacija kompleksnih supstrata uvelike smanjuje broj dostupnih oksidativnih uvjeta, pošto korisne metodologije moraju moći postići visoku razinu regio-, kemo-, i stereoselektivnosti.

Nažalost, za veliki dio navedenih metodologija nisu provedene detaljne mehanističke studije te se u praksi pronalazak zadovoljavajućih reakcijskih uvjeta uglavnom svodi na ispitivanje različitih klasa reakcija za pronalazak uvjeta sa željenom regioselektivnošću te zatim ispitivanje sličnih uvjeta za optimizaciju iskorištenja.

2. Selenijev dioksid

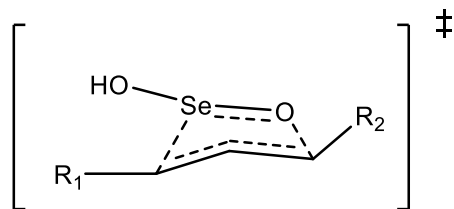
Selenijev dioksid jedan je od najstarijih i najčešće korištenih oksidansa za selektivnu alilnu oksidaciju. Prve primjere korištenja ovog reagensa u reakcijama oksidacije opisao je Riley 1932. godine⁸ za oksidacije alfa pozicije ketona i aldehida. Ubrzo nakon toga je selenijev dioksid našao i širu primjenu otkrićem njegove selektivnosti u alilnim oksidacijama.⁹

Danas prihvaćeni mehanizam ove oksidacije predložio je Sharpless 1972. godine.¹⁰ Ovaj mehanizam uključuje dva periciklička procesa; en reakciju selenijeva dioksida kojom nastaje alilselenasta kiselina, [2,3]-sigmatropnu pregradnju ove vrste u alilselenitni ester te hidrolizu nastalog estera (shema 1).



Shema 1. Mehanizam alilne oksidacije alkena selenijevim dioksidom

Za razliku od prethodno predloženih mehanizma, ovaj mehanizam objašnjava eksperimentalno pokazanu selektivnost prema nastajanju (E)- alilnih alkohola pomoću prijelaznog stanja u [2,3]-sigmatropnoj pregradnji (slika 1).



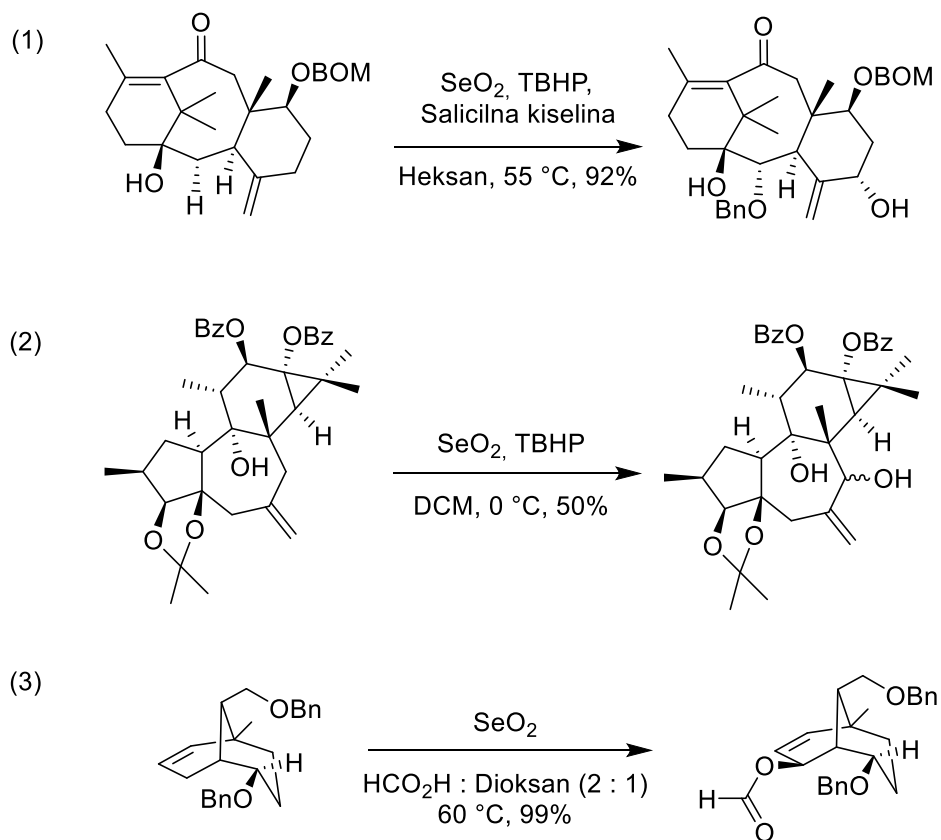
Slika 1. Prikaz prijelaznog stanja u [2,3]-sigmatropnoj pregradnji alilselenaste kiseline u alilnoj oksidaciji alkene selenijevim dioksidom.

Produkti alilne oksidacije selenijevim dioksidom najčešće su alilni alkoholi ili enoni, ovisno o sustavu i stehiometrijskom omjeru reaktanata, no moguć je i nastanak alilnih etera ili estera.

Zbog toksičnosti selenija i s ciljem smanjenja količine kemijskog otpada generiranog u ovim reakcijama te zbog pojednostavljenja izolacije produkta razvijen je i čitav niz metodologija koje

koriste selenijev dioksid kao katalizator, uz neki ekološki prihvativiji stehiometrijski oksidans poput vodikovog peroksida i *tert*-butilhidroperoksida (TBHP).¹¹

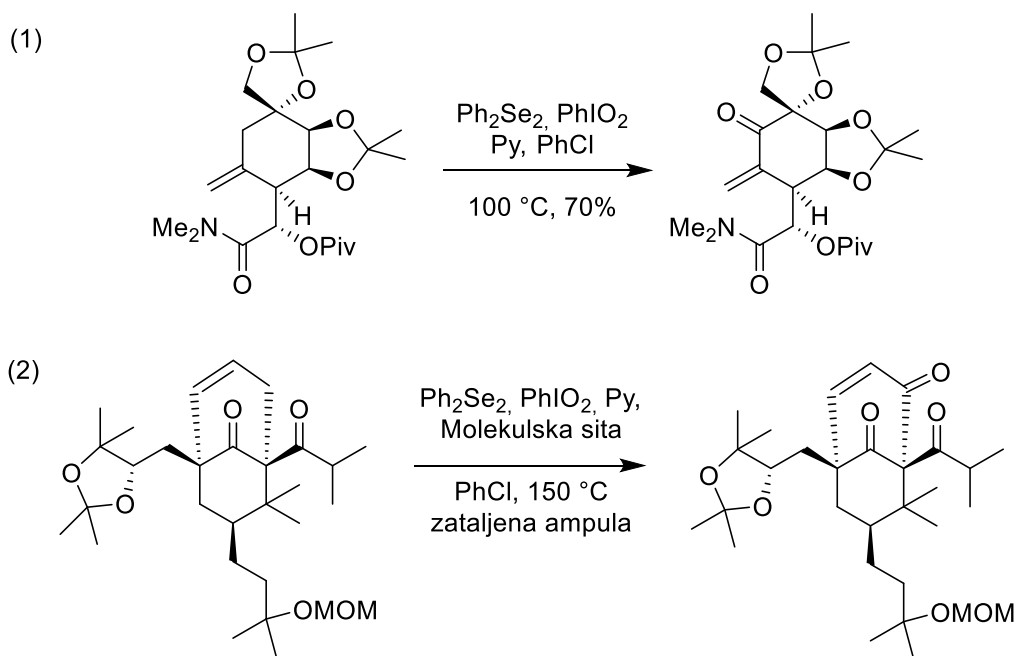
Obzirom na veliki broj primjera korištenja selenijevog dioksida u sintezama kompleksnih spojeva ovdje su prikazani samo neki reprezentativni primjeri (shema 2).



Shema 2. Primjeri alilnih oksidacija selenijevim dioksidom u sintezi kompleksnih prirodnih spojeva: (1) koristeći katalitičku količinu selenijeva dioksida, TBHP kao stehiometrijski oksidans i salicinu kiselinu kao aditiv u formalnoj sintezi paklitaksela¹² (2) koristeći katalitičku količinu selenijeva dioksida i TBHP kao stehiometrijski oksidans u totalnoj sintezi forbola¹³ (3) koristeći stehiometrijsku količinu selenijeva dioksida u totalnoj sintezi (+)-upiala¹⁴

3. Ostale metode koje koriste selenijeve reagense

Osim korištenja samog selenijevog dioksida primjenu u alilnim oksidacijama našli su i organski diselenidi. Barton i suradnici su opisali su korištenje katalitičke količine 2,2'-dipiridildiselenida uz stehiometrijsku količinu jodoksibenzena kao odličan sustav za alilne oksidacije.¹⁵ Aktivni oksidans u ovom sustavu je *in situ* generiran anhidrid 2-piridinselenaste kiseline. Pokazano je i da je difenildiselenid prikladan katalizator. Iako daje niža iskorištenja od 2,2'-dipiridildiselenida, difenildiselenid je našao širu primjenu zbog komercijalne dostupnosti (shema 3).



Shema 3. Primjeri korištenja modificiranih Bartonovih uvijeta za alilnu oksidaciju u sintezi kompleksnih prirodnih spojeva: (1) u totalnoj sintezi (-)-tetrodoksina¹⁶ (2) u totalnoj sintezi garsubellina A¹⁷

4. Krom(VI) reagensi

Krom(VI) reagensi su također našli široku primjenu u reakcijama alilne oksidacije. Zbog toga što su krom(VI) reagensi jaki oksidansi potrebno je pomno planiranje supstrata za ove oksidacije te je postizanje kemoselektivnosti u ovim procesima često izazovno te zahtjeva pomno planiranje korištenih zaštitnih skupina i funkcionalnosti prisutne u molekuli. Osim alilne oksidacije često do oksidacije dolazi na benzilnim i propargilnim pozicijama te u nekim sustavima dolazi do oksidativnog cijepanja dvostruke veze.¹⁸

Iako su sintetski vrlo korisni, krom (VI) reagensi su kancerogeni te predstavljaju veliku opasnost za okoliš.¹⁹ Ovaj problem je posebno izražen zbog potrebe korištenja velikog suviška ovih reagensa (najčešće između 5 i 40 ekvivalenata) za efikasno provođenje oksidacija. Osim utjecaja na okoliš potreba za korištenjem velikog suviška kroma (VI) često predstavlja i problem u izolaciji produkta, zbog velike količine reduciranog kroma kojeg je potrebno ukloniti iz reakcijske smjese.

Produkti prilikom alilne oksidacije krom (VI) reagensima su α,β nezasićeni karbonilni spojevi no ovi reagensi ne oksidiraju metilne skupine u α,β nezasićene aldehide. Ovakvu je regioselektivnost moguće iskoristiti u sustavima u kojima drugi reagensi takvu regioselektivnost ne mogu postići.

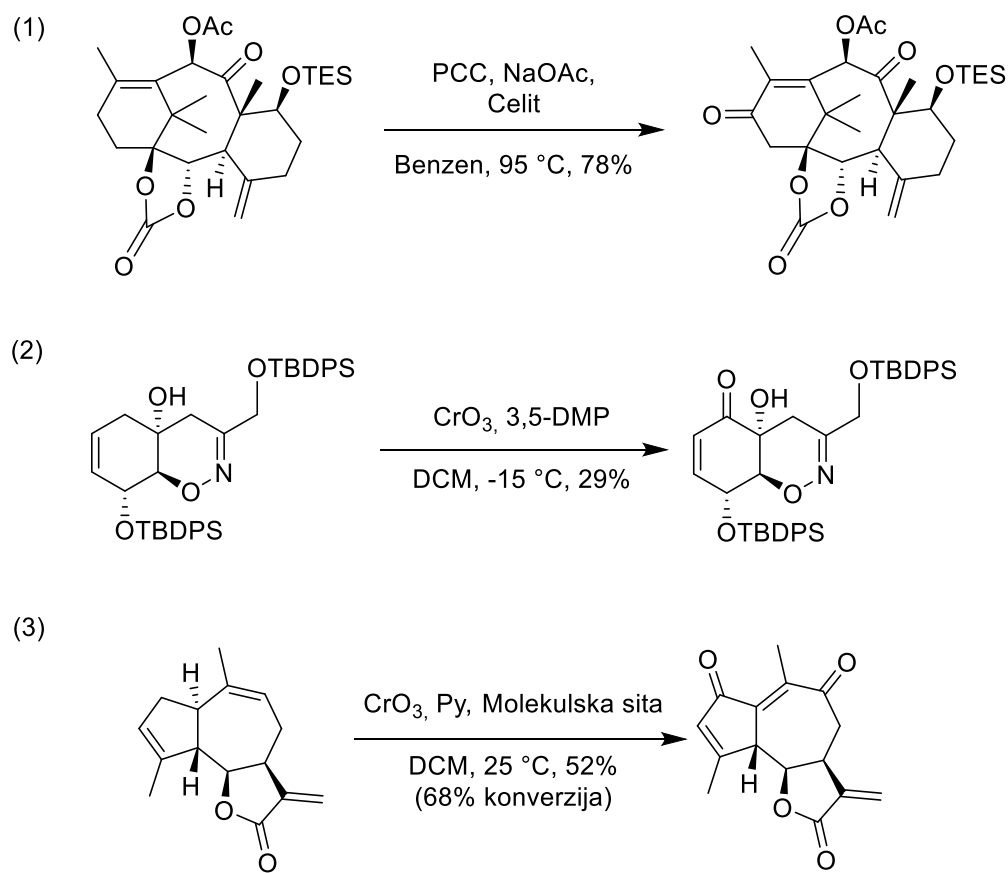
Veliki je broj krom (VI) reagensa s primjenom u sintetskoj organskoj kemiji. Prvi primjeri korištenja ovih reagensa koristili su jednostavne spojeve poput kromova (VI) oksida (CrO_3) i natrijeva dikromata (Na_2CrO_4). Primjena ovih reagensa ograničena je njihovom kiselošću u slučaju CrO_3 odnosno lošom topivosti u većini organskih otapala u slučaju Na_2CrO_4 . Poboljšanu topivost u organskim otapalima pokazao je kompleks CrO_3 i piridina (Collinsonov reagens)²⁰ no njegovu primjenu ograničava potreba za pripravom neposredno prije reakcije zbog osjetljivosti reagensa na vodu te lakog samozapaljenja reakcijske smjese prilikom pripreme kompleksa čak i pri niskim temperaturama.²¹

Iako ovi reagensi i dalje nalaze primjenu u organskoj sintezi, najčešće korišteni krom (VI) reagensi danas su piridinijev klorokromat (PCC) i piridinijev dikromat (PDC) koji su blago higroskopne krutine kojima je lako rukovati te pokazuju nešto bolju topivost u organskim otapalima. Odličnim reagensom za alilne oksidacije pokazao se i kompleks kromova(VI) oksida i 3,5-dimetilpirazola (3,5-DMP).²² Prednost ovog kompleksa je puno veća topivost u usporedbi s PCC-om i PDC-om, brža reakcijska kinetika i mogućnost provođenja reakcija pri niskim temperaturama. Nedostaci

ovog reagensa uključuju potrebu za pripremom kompleksa *in situ* prije provođenja oksidacije, osjetljivost na vodu i kvalitetu polaznog krom(VI) oksida te nestabilnost reagensa na sobnoj temperaturi.

Mehanizam alilnih oksidacija krom(VI) reagensima nije potpuno razjašnjen no prihvaćeni mehanizam uključuje apstrakciju vodika s alilne pozicije te oksidaciju nastalog alilnog radikala.

Reprezentativni primjeri alilnih oksidacija krom(VI) reagensima prikazani su u shemi 4.



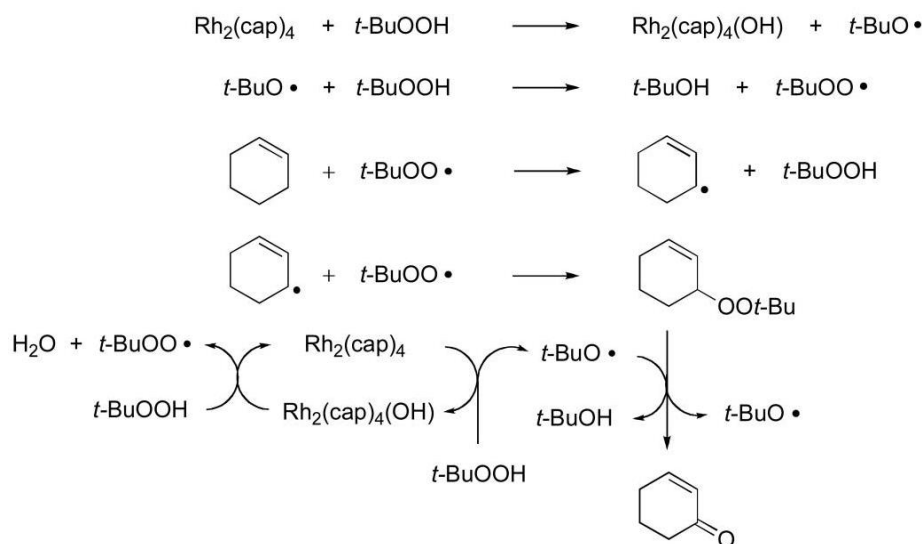
Shema 4. Primjeri alilnih oksidacija krom-(VI) reagensima: (1) koristeći PCC i NaOAc kao bazu u totalnoj sintezi paklitaksela²³ (2) koristeći CrO₃ 3,5-DMP kompleks u totalnoj sintezi trikodermamida A i B²⁴ (3) koristeći Collinsov reagens u totalnoj sintezi oksoizodehidroleukodina

5. Alilne C-H oksidacije direktnom apstrakcijom vodika

Izvor kemoselektivnosti u reakcijama alilne C-H oksidacije direktnom apstrakcijom vodika je razlika u energiji disocijacije između vodika na alilnim pozicijama i ostalih, neaktiviranih, C_{sp3}-H veza u molekuli, dok je regioselektivnost ovih reakcija prilikom oksidacije asimetričnih alkena teška za predvidjeti i uvjetovana steričkim i elektronskim svojstvima supstrata. Ove reakcije su radikalskog tipa te se razlikuju u radikalskoj vrsti koja apstrahira alilni vodik i načinu generacije tog reaktivnog radikala.

Najčešće se u ovu svrhu koriste radikali kisika koje je moguće generirati na više načina: homolitičkim cijepanjem raznih perokso vrsta, poput vodikovog peroksida, alkil-hidroperoksida i diacil-peroksida, te oksidacijom *N*-hidroksiimida (najčešće *N*-hidroksisukcinimida ili *N*-hidroksiftalimida).

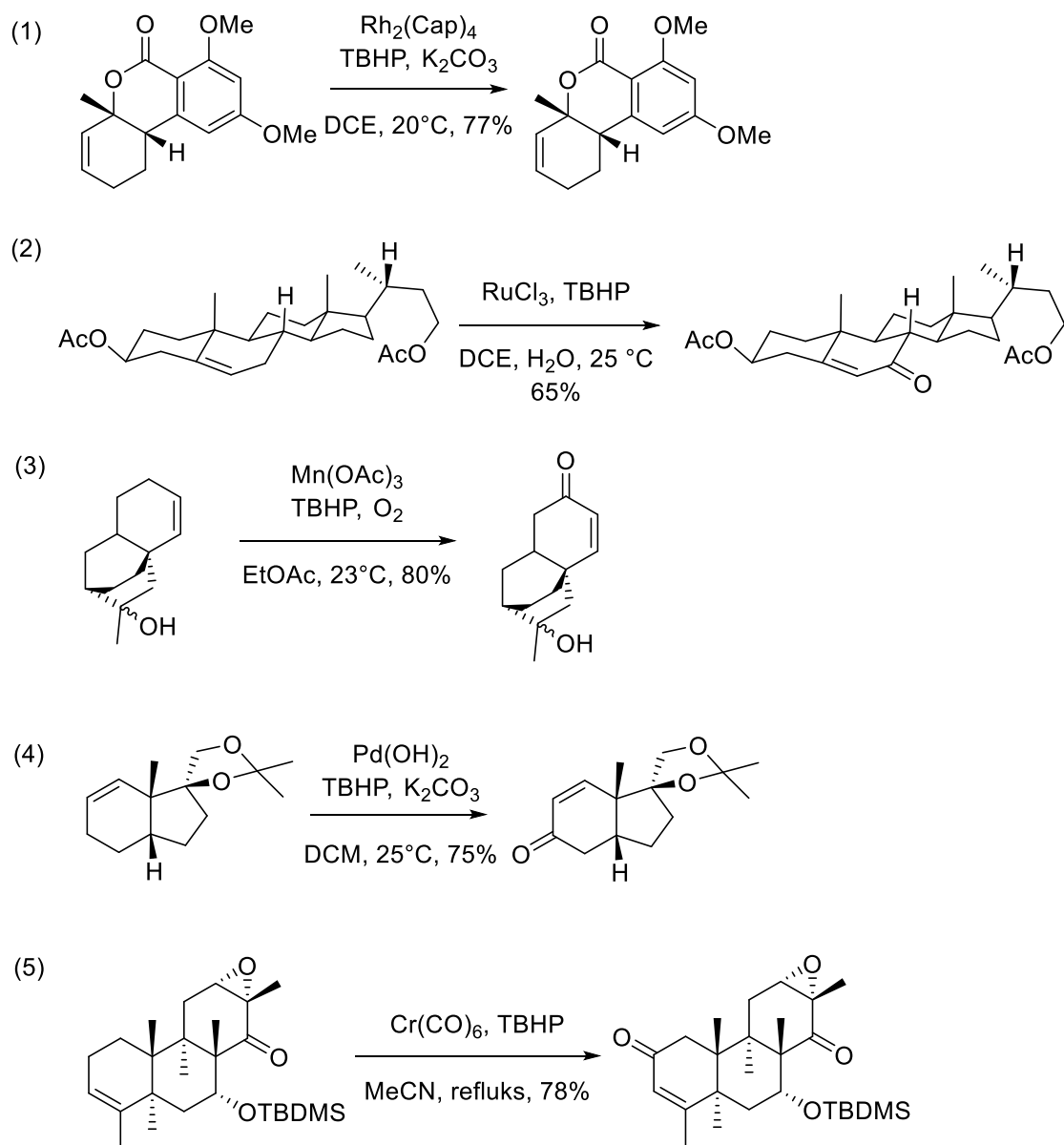
Jedan od najčešćih stehiometrijskih oksidansa u ovim reakcijama je *tert*-butilhidroperoksid (TBHP). TBHP reagira s raznim prijelaznim metalima u reakcijama kojima se generiraju *tert*-butoksi- i *tert*-butilperoksi-radikali. Mehanizam ove reakcije možemo proučiti na temelju mehanističkih studija koje su Doyle i suradnici proveli za slučaj korištenja rodijeveg kompleksa s ϵ -kaprolaktamom (Rh₂(Cap)₄) (shema 5).²⁵ Oni su predložili mehanizam u kojem prvo dolazi do oksidacije jednog od metalnih centra u Rh₂(Cap)₄ TBHP-om u hidrokso kompleks Rh₂(Cap)₄(OH) uz generaciju *tert*-butoksi-radikala. Nastali *tert*-butoksi-radikal reagira s drugom molekulom TBHP-a dajući *tert*-butanol i *tert*-butilperoksi radikal. I nastali kompleks Rh₂(Cap)₄(OH) reagira s molekulom TBHP-a dajući vodu i *tert*-butilperoksi-radikal. Nastali *tert*-butilperoksi radikal selektivno apstrahira atom vodika na alilnoj poziciji te nastaje alilni radikal i *tert*-butilhidroperoksid. Ovaj radikal reagira s drugom molekulom *tert*-butilperoksi-radikala dajući alilni *tert*-butilperoksid koji u posljednjem koraku eliminira *tert*-butanol u koraku kataliziranom *tert*-butoksi-radikalom i daje enon kao krajnji produkt.



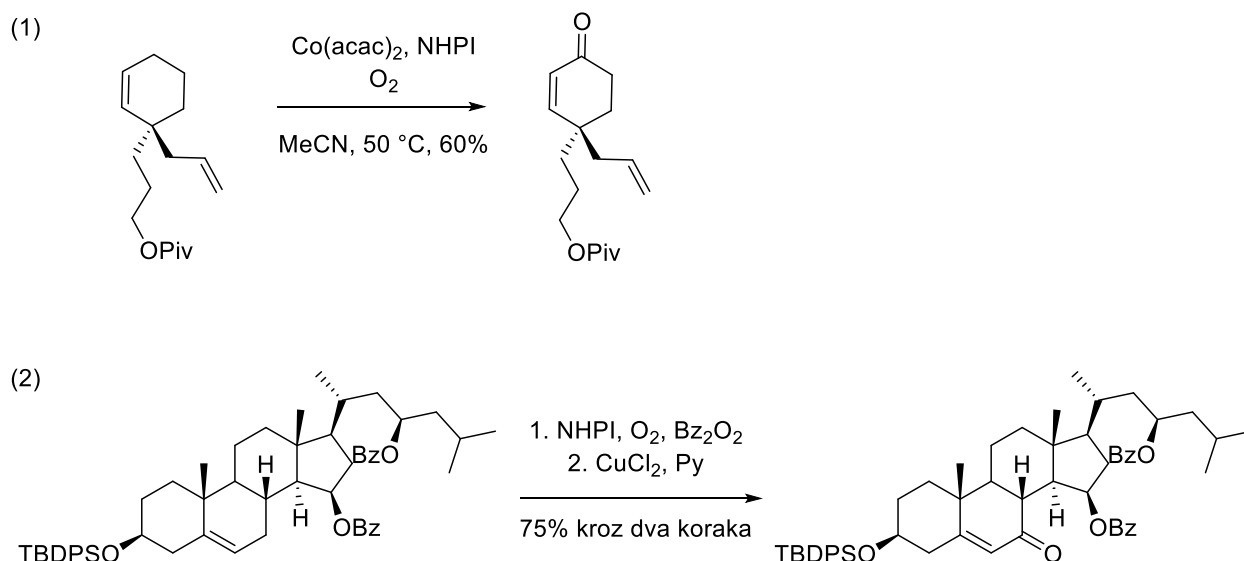
Shema 5. Mehanizam alilne oksidacije cikloheksena tert-butilhidroperoksidom katalizirana rodijevim kompleksom s ϵ -kaprolaktamom.

Osim korištenja navedenog rodijevog kompleksa kao katalizatora u literaturi je opisano i korištenje bakrovih(I) soli,²⁶ paladijevog hidroksida (poznato kao Corey-Yu oksidacija),²⁷ krom(0) heksakarbonila,²⁸ manganovog(III) acetata²⁹ i rutenijeva(III) klorida³⁰ za oksidaciju kompleksnih supstrata (shema 6).

Preparativno korisnim su se pokazale i reakcije autooksidacije alkena uz *N*-hidroksi imide kao katalizatore.³¹ U ovim je reakcijama kemijska vrsta koja reagira s alilnim radikalom tripletni kisik. Korištenje kisika kao stehiometrijskog oksidansa je idealno u reakcijama oksidacije pošto je ove reakcije često dovoljno provoditi na zraku, bez potrebe za korištenjem inertne atmosfere, a sve što nastaje redukcijom stehiometrijskog oksidansa, kisika, je voda. U literaturi je poznato više sustava koji koriste *N*-hidroksiimide za katalizu reakcija autooksidacije često uz razne kokatalizatore. Produkti ove reakcije su alilni hidroperoksidi koji se ponekad spontano dehidriraju u enone. Kada to nije slučaj ove je hidroperoksidge moguće dehidrirati uz dodatak soli prijelaznih metala (shema 7). Često se uz *N*-hidroksiimide koriste kobaltove(II) soli poput $\text{Co}(\text{acac})_2$ kao kokatalizatori zbog toga što one kataliziraju dehidraciju nastalih alilnih hidroperoksida.



Shema 6. Primjeri korištenja alilnih oksidacija apstrakcijom vodika u sintezi kompleksnih prirodnih spojeva: (1) koristeći $\text{Rh}_2(\text{Cap})_4$ katalitički sustav u totalnoj sintezi dehidroaltenuena B^{32} (2) koristeći RuCl_3 kao katalizator u totalnoj sintezi ksestobergsterola A^{33} (3) koristeći $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ kao katalizator u totalnoj sintezi (-)-platencina²⁹ (4) koristeći $\text{Pd}(\text{OH})_2$ kao katalizator u totalnoj sintezi peribisina E^{34} (5) koristeći $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kao katalizator u totalnoj sintezi (+)-kvasina³⁵



Shema 7. Primjeri korištenja reakcija autooksidacije uz NHPI kao katalizator: (1) koristeći $\text{Co}(\text{acac})_2$ kao kokatalizator u totalnoj sintezi serofendinskih kiselina A i B³⁶ (2) uz dehidraciju alilnog hidroperoksida u posebnom koraku koristeći CuCl_2 kao katalizator u totalnoj sintezi ksestobergsterola A³⁷

6. Zaključak

Iako je u literaturi opisan veliki broj metodologija za alilnu C-H oksidaciju većina reakcijskih uvjeta pogodnih za sintezu kompleksnih spojeva zahtjeva korištenje toksičnih i ekološki neprihvatljivih oksidansa. Bez obzira na limitacije, alilne C-H oksidacije pokazale su se kao ključne reakcije u velikom broju sinteza kompleksnih prirodnih spojeva. Ove činjenice ukazuju na potrebu za razvojem novih metodologija s ortogonalnom regioselektivnosti koje bi omogućile selektivnu i efikasnu oksidaciju alkena na željenim alilnim pozicijama.

Razvoj takvih metodologija bi, uz razvoj novih metoda regioselektivne C-H oksidacije neaktiviranih alkana, mogao imati veliki utjecaj na retrosintetsku analizu kompleksnih prirodnih spojeva. Mogućnost efikasne sinteze čitavih klasa prirodnih spojeva s različitim stupnjevima i rasporedima oksidacije uvelike bi olakšao provođenje istraživanja odnosa strukture i aktivnosti te otkriće novih sintetskih biološki aktivnih spojeva.

7. Reference

- ¹ P. Baran, Y. Ishihara, *Synlett* **12** (2010) 1733–1745.
- ² Y. Kanda, Y. Ishihara, N. C. Wilde, P. S. Baran, *J. Org. Chem.* **85** (2020) 10293–10320.
- ³ Y. Kuroda, K. J. Nicacio, I. A. da Silva-Jr, P. R. Leger, S. Chang, J. R. Gubiani, V. M. Deflon, N. Nagashima, A. Rode, K. Blackford, A. G. Ferreira, L. D. Sette, D. E. Williams, R. J. Andersen, S. Jancar, R. G. S. Berlinck, R. Sarpong, *Nature Chem* **10** (2018) 938–945.
- ⁴ K. Hung, M. L. Condakes, L. F. T. Novaes, S. J. Harwood, T. Morikawa, Z. Yang, T. J. Maimone, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 3083–3099.
- ⁵ M. Berger, C. Knittl-Frank, S. Bauer, G. Winter, N. Maulide, *Chem* **6** (2020) 1183–1189.
- ⁶ H. Junrong, Y. Min, D. Chuan, Z. Yajun, F. Huilong, Z. Lizhi, Y. Feng, L. Zigang, *Front. Chem.* **9** (2021) DOI 10.3389/fchem.2021.737530.
- ⁷ Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, 2007.
- ⁸ H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. C. Friend, *J. Chem. Soc.* (1932) 1875.
- ⁹ A. Guillemonat *Ann. Chim. Appl.* **11** (1939) 143
- ¹⁰ K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7154–7155.
- ¹¹ D. M. Freudendahl, S. Santoro, S. A. Shahzad, C. Santi, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 8409–8411.
- ¹² T. Doi, S. Fuse, S. Miyamoto, K. Nakai, D. Sasuga, T. Takahashi, *Chem. Asian J.* **1** (2006) 370–383.
- ¹³ P. A. Wender, K. D. Rice, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7897–7898.
- ¹⁴ K. Takahashi, M. Watanabe, T. Honda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 131–133.
- ¹⁵ D. H. R. Barton, D. Crich, *Tetrahedron* **41** (1985) 4359–4364.
- ¹⁶ A. Hinman, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11510–11511.
- ¹⁷ A. Kuramochi, H. Usuda, K. Yamatsugu, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14200–14201.
- ¹⁸ W. G. Dauben, M. E. Lorber, D. S. Fullerton, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3587–3592.
- ¹⁹ K. E. Ukhurebor, U. O. Aigbe, R. B. Onyancha, W. Nwankwo, O. A. Osibote, H. K. Paumo, O. M. Ama, C. O. Adetunji, I. U. Siloko, *Journal of Environmental Management* **280** (2021) 111809.
- ²⁰ J. C. Collins, W. W. Hess, F. J. Frank, *Tetrahedron Letters* **9** (1968) 3363–3366.
- ²¹ *Org. Synth.* **55** (1976) 84.
- ²² W. G. Salmond, M. A. Barta, J. L. Havens, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2057–2059.
- ²³ T. Mukaiyama, I. Shiina, H. Iwadare, M. Saitoh, T. Nishimura, N. Ohkawa, H. Sakoh, K. Nishimura, Y. Tani, M. Hasegawa, K. Yamada, K. Saitoh, *Chem. Eur. J.* **5** (1999) 121–161.
- ²⁴ X. Wan, M. M. Joullié, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17236–17237.
- ²⁵ E. C. McLaughlin, H. Choi, K. Wang, G. Chiou, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **74** (2008) 730–738.
- ²⁶ J. A. R. Salvador, M. L. Sâe Melo, A. S. Campos Neves, *Tetrahedron Letters* **38** (1997) 119–122.
- ²⁷ J.-Q. Yu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 3232–3233.
- ²⁸ T. K. M. Shing, Q. Jiang, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 7059–7069.
- ²⁹ K. C. Nicolaou, Q.-Y. Toh, D. Y.-K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 11292–11293.
- ³⁰ R. A. Miller, W. Li, G. R. Humphrey, *Tetrahedron Letters* **37** (1996) 3429–3432.

-
- ³¹ Y. Ishii, K. Nakayama, M. Takeno, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Y. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 3934–3935.
- ³² D. Soorukram, T. Qu, A. G. M. Barrett, *Org. Lett.* **10** (2008) 3833–3835.
- ³³ M. E. Jung, T. W. Johnson, *Org. Lett.* **1** (1999) 1671–1674.
- ³⁴ H.-Y. Lee, C.-K. Sha, *J. Org. Chem.* **77** (2011) 598–605.
- ³⁵ T. K. M. Shing, Q. Jiang, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 7059–7069.
- ³⁶ M. Toyota, T. Asano, M. Ihara, *Org. Lett.* **7** (2005) 3929–3932.
- ³⁷ A. Nakamura, Y. Kaji, K. Saida, M. Ito, Y. Nagatoshi, N. Hara, Y. Fujimoto, *Tetrahedron Letters* **46** (2005) 6373–6376.