

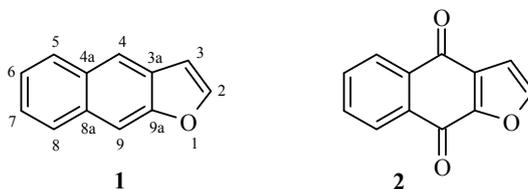
М. Г. Учускин¹, В. А. Щербинин², А. В. Бутин^{1,2*}

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НАФТО[2,3-*b*]ФУРАНОВ (ОБЗОР)

Систематизирован материал по методам синтеза нафто[2,3-*b*]фуранов за последние 20 лет. Дан обзор по распространённости этих соединений в природных источниках, их биологической активности и превращениям.

Ключевые слова: нафто[2,3-*b*]фураны, фураны, окисление, перегруппировки, циклизация, электрофильное замещение.

Фуран и его производные на протяжении длительного времени притягивают к себе интерес исследователей благодаря многогранной реакционной способности, распространённости в природе, а также разнообразию их практического использования. Многие фурановые соединения находят применение в фармакологии, сельском хозяйстве и промышленности. Среди производных фурана особого внимания, по нашему мнению, заслуживает немногочисленный и малоизученный класс нафто[2,3-*b*]фуранов **1**, так как представители этого класса соединений были выделены из природных источников и представляют интерес для фармации. Ввиду ограниченности объёма обзора в нём не рассматриваются частично гидрированные нафто[2,3-*b*]фураны и нафто[2,3-*b*]фуран-4,9-дионы **2**.



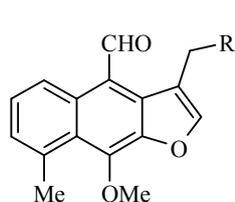
Настоящий обзор состоит из трёх частей. В первой части рассматриваются природные и фармакологически активные производные нафто[2,3-*b*]фурана. Во второй представлены методы построения нафто[2,3-*b*]фуранового каркаса, описанные в литературе за последние 20 лет, и, наконец, в третьей приводятся сведения о реакционной способности нафто[2,3-*b*]фуранов.

ПРИРОДНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАФТО[2,3-*b*]ФУРАНЫ

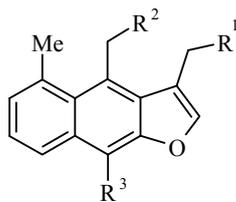
Впервые производные нафто[2,3-*b*]фурана матуринин (**3**) и матурин (**4**) выделили из корней распространённого на севере Мексики кустарника *Cacalia decomposita* A. Gray в 1966 г. [1]. Позднее, в 1973 г., из дикорастущей *Cacalia hastata* был выделен дегидроакалохастин (**5**) [2, 3], который содержится также в молодых зелёных листьях или корнях таких представителей рода Крестовник семейства астровых, как *Senecio canescens* [4, 5], *Senecio macrospermus* [6], *Senecio lydenburgensi* [7] и *Senecio crispus* [8]. Помимо дегидроакалохастина (**5**) из этих растений были выделены

гидрокси- (6) и ацетоксидегидроакалохастины (7) [5], дегидроакалохастинол (8) [8], метоксидегидроакалохастин (9) [6] и нафто[2,3-*b*]фураны 10–12 [7].

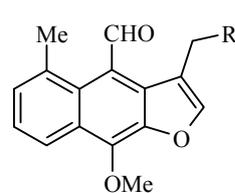
В 80-х гг. XX века была опубликована серия работ, в которых сообщается о выделении производных дегидроакалохастина 6, 9, 11–17 из некоторых других представителей рода Крестовник [9–12]. Позднее группа японских исследователей выделила из коры и листьев распространённого в Мексике кустарника *Trichilia cuneata* альдегиды 11, 12 [13] и нордегидроакалохастины 18, 19 [14]. Недавно из корней *Ligularia veitchiana*, распространённой в Китае, был выделен нафто[2,3-*b*]фуран 20 [15], а из коры *Avicennia alba Blume* – авиценол Б (21) [16].



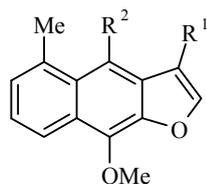
3 R = H;
4 R = OH



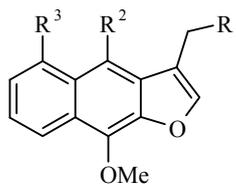
5 R¹ = H, R² = H, R³ = OMe;
6 R¹ = OH, R² = H, R³ = OMe;
7 R¹ = OAc, R² = H, R³ = OMe;
8 R¹ = H, R² = OH, R³ = OMe;
9 R¹ = H, R² = OMe, R³ = OMe;
10 R¹ = H, R² = OAc, R³ = CO₂Et



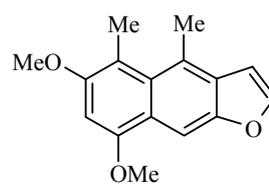
11 R¹ = OH;
12 R¹ = OAc



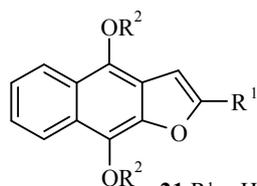
13 R¹ = H, R² = Me;
14 R¹ = OH, R² = CHO;
15 R¹ = OAc, R² = CHO



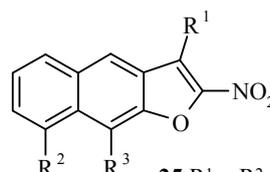
16 R¹ = OH, R² = Me, R³ = CHO;
17 R¹ = H, R² = H, R³ = Me;
18 R¹ = OH, R² = H, R³ = Me;
19 R¹ = OAc, R² = H, R³ = Me



20

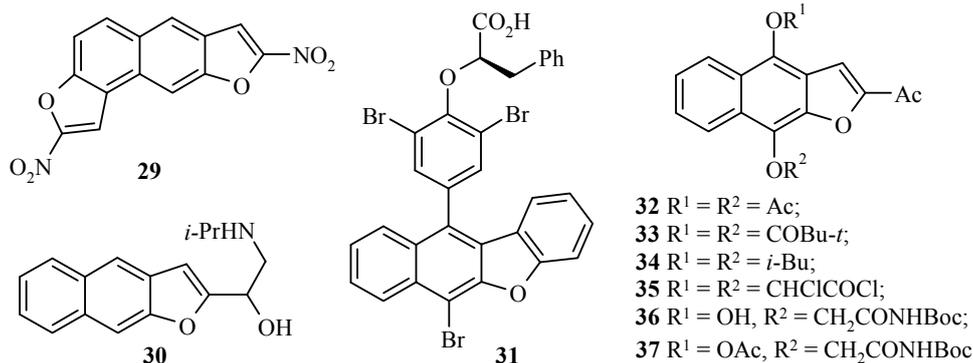


21 R¹ = H, R² = Me;
22 R¹ = Ac, R² = Me;
23 R¹ = COEt, R² = Ac;
24 R¹ = Bz, R² = Ac



25 R¹ = R² = R³ = H;
26 R¹ = R² = H, R³ = Br,
27 R¹ = R³ = H, R² = OMe;
28 R¹ = Me, R² = R³ = H

Сведения о фармакологической активности природных и синтетических нафто[2,3-*b*]фуранов на сегодняшний день немногочисленны. Известно, что ацетилавиценол Б (22) проявляет цитотоксическую активность [17]; дегидроакалохастин (5) сильно пролонгирует гипноз, вызванный фенобарбиталом, и проявляет обезболивающее действие [4]; нафто[2,3-*b*]фуран 20 обладает бактерицидной активностью [15]. Синтетические производные авиценола Б 23, 24 подавляют гиперпролиферацию кератиноцитов [18], 2-нитронафто[2,3-*b*]фураны 25–29 проявляют антибактериальную активность [19–22], а нафто[2,3-*b*]фуран 30 является блокатором β-адренорецепторов [23]. Соединение 31 – аналог эртипротафиба – в высокой степени проявляет инги-



бирующую активность протеинтирозинфосфатаз [24, 25]. Недавно появились сведения о противораковой активности нафто[2,3-*b*]фуранов **32–37** [26, 27].

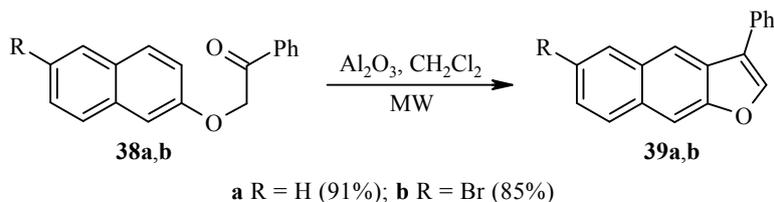
МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАФТО[2,3-*b*]ФУРАНОВ

В настоящем обзоре методы синтеза нафто[2,3-*b*]фуранового каркаса разделены на три группы. Первая группа включает методы, основанные на формировании фуранового кольца при нафталиновом каркасе, вторая – на построении центрального ароматического цикла, в третьей собраны методы синтеза нафто[2,3-*b*]фуранов, основанные на построении бензофуранового фрагмента.

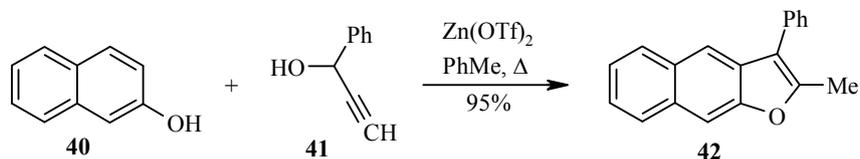
Построение фуранового цикла

Построение фуранового цикла при нафталиновом каркасе является наиболее распространённым способом синтеза нафто[2,3-*b*]фуранов. Вероятно, это связано с коммерческой доступностью и изученной реакционной способностью 2-нафтола и его производных. Разработанные методы позволяют формировать как конкретную связь фуранового кольца, так и несколько связей одновременно.

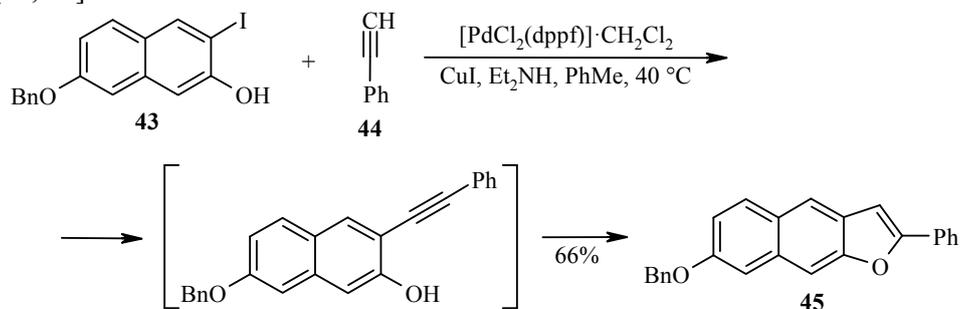
Простейшим способом синтеза 3-фенилнафто[2,3-*b*]фуранов **39a,b**, основанным на построении связи C(3)–C(3a) фуранового цикла, является реакция циклодегидратации легкодоступных нафтоксикетонов **38a,b**, катализируемая монтмориллонитом под действием микроволнового облучения [28]. Позднее был предложен одnoreакторный способ получения 3-фенилнафто[2,3-*b*]фурана из 2-нафтола и фенацилбромиды, приводящий к одновременному построению связей C(2)–O и C(3)–C(3a) фуранового цикла [29]. Реакция кислотно-катализируемой циклодегидратации нафтоксикетонов является ключевой стадией синтеза нордегидрокакалохастина (**17**) [30] и аналога виридина [31].



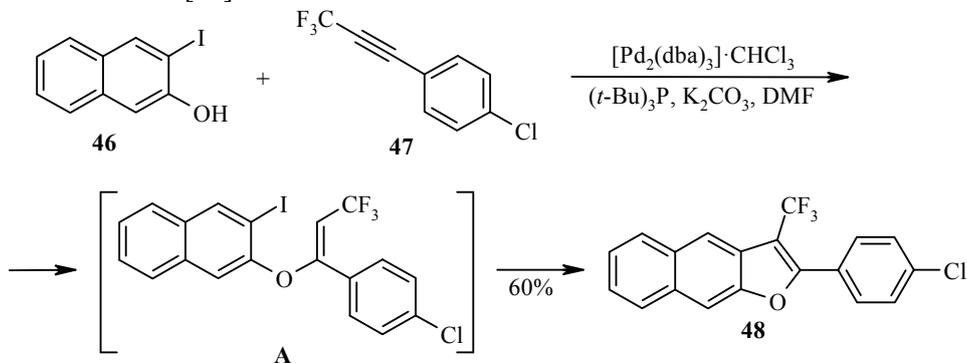
Ещё один пример одновременного формирования двух связей фуранового кольца заключается в одnoreакторном взаимодействии 2-нафтола **40** и пропаргилового спирта **41**. Реакция, катализируемая трифлатом цинка, протекает через промежуточное образование нафтоксикетона и приводит к 2-метил-3-фенилнафто[2,3-*b*]фурану (**42**) с высоким выходом [32].



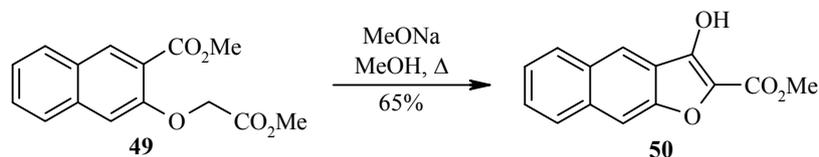
Для построения фуранового ядра применение нашли и реакции, катализируемые палладием. В классических условиях реакции Соногаширы взаимодействием 2-нафтола **43** и фенилацетилена **44** был осуществлён одnoreакторный синтез 2,7-дизамещённого нафто[2,3-*b*]фурана **45** [33]. Позднее аналогично был получен 2,4-дифенилнафто[2,3-*b*]фуран [34]. Помимо одnoreакторных, разработаны и двустадийные методы, которые основаны на реакции Соногаширы и последующей циклизации, катализируемой Cs_2CO_3 [35, 36].



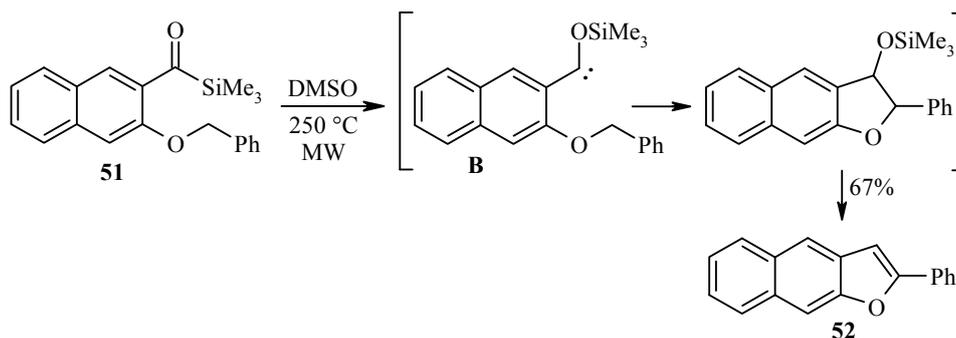
Весьма интересный метод построения фуранового ядра за счёт одновременного формирования связей C(2)–O и C(3)–C(3a), основанный на регио-селективной палладий-катализируемой реакции, предложили японские исследователи. Метод синтеза 2-(4-хлорфенил)нафто[2,3-*b*]фурана **48**, содержащего в положении 3 трифторметильную группу, заключается во взаимодействии 3-иод-2-нафтола (**46**) с несимметричным ацетиленом **47**. Необходимо отметить, что реакция протекает не по пути реакции Соногаширы с последующей циклизацией, а начинается с присоединения по Михаэлю, сопровождается образованием винилового эфира **A** и последующей внутримолекулярной реакцией Хека [37].



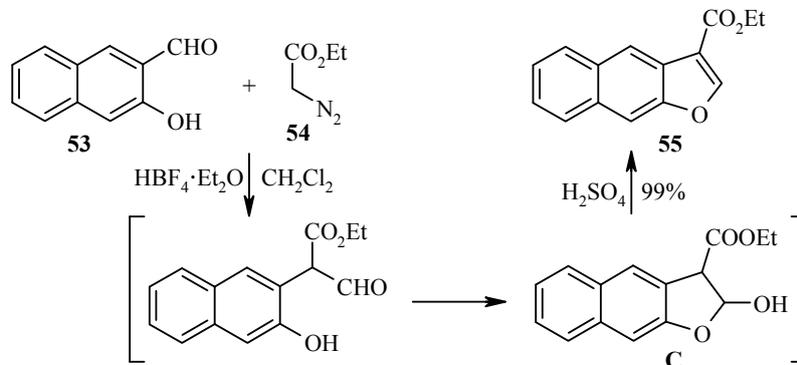
Использование реакции Дикмана для построения нафто[2,3-*b*]фуранового каркаса позволяет формировать связь С(2)–С(3) фуранового ядра. Метод заключается в катализируемой основаниями внутримолекулярной конденсации эфира **49** в 3-гидрокси-нафто[2,3-*b*]фуран **50** [38]. Данный метод был использован в синтезе γ -рубромидина, который проявляет высокую активность по отношению к теломеразе человека и ингибирует ДНК-полимеразу млекопитающих и ревертазу ВИЧ-1 [39].



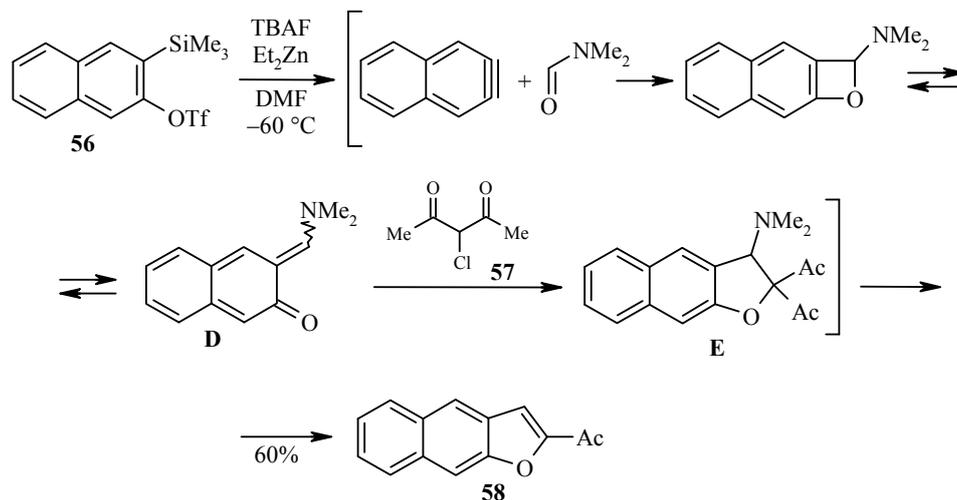
Недавно описан весьма интересный метод построения связи С(2)–С(3) фуранового ядра, основанный на перегруппировке Брука. При нагревании ацилсилана **51** за счёт 1,2-миграции триметилсилильной группы образуется карбен **B**, который внедряется по связи С–Н бензильного фрагмента, а последующее отщепление силанола приводит к 2-фенилнафто[2,3-*b*]фурану (**52**) с умеренным выходом [40]. Синтез нафто[2,3-*b*]фуранов за счёт генерации карбена и формирования связи С(2)–С(3) фуранового ядра описан также в работе [41].



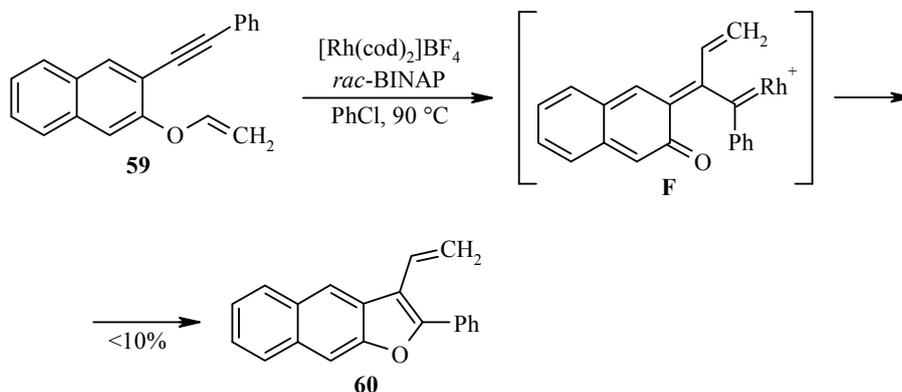
Американскими учёными разработан высокоэффективный метод синтеза нафто[2,3-*b*]фуранового каркаса, позволяющий одновременно формировать связи С(2)–О и С(2)–С(3) фуранового кольца. Взаимодействие альдегида **53** с этилдиазоацетатом (**54**) приводит к 2-гидрокси-2,3-дигидронафто[2,3-*b*]фурану **C**, обработка которого серной кислотой позволяет количественно выделить эфир **55** [42, 43].



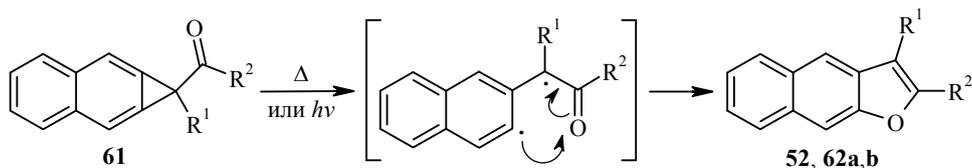
Оригинальный трёхкомпонентный метод синтеза 2-ацетилнафто[2,3-*b*]-фурана (**58**), основанный на одновременном построении всех связей фуранового цикла, предложили японские исследователи. Реакция протекает через генерацию арина *in situ* из трифлата **56**, внедрение которого по связи C=O ДМФА сопровождается образованием *o*-хинонметида **D** и приводит к формальному (4+1)-аддукту **E** за счёт взаимодействия с 3-хлорпентан-2,4-дионом (**57**). Последующая ароматизация аддукта позволяет выделить целевой нафто[2,3-*b*]фуран **58** с умеренным выходом [44].



Ещё один интересный метод синтеза 2,3-дизамещённого нафто[2,3-*b*]-фурана **60** заключается в катализируемой родием реакции внутримолекулярной циклоизомеризации/миграции 1,6-енина **59** с разрывом и образованием связи C–O. Низкий выход нафто[2,3-*b*]фурана **60** авторы объясняют высокой реакционной способностью интермедиата **F** и, как следствие, образованием смеси побочных продуктов [45].

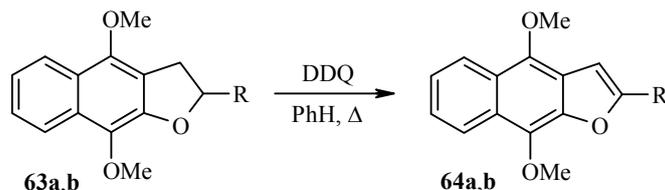


Относительно недавно появилась работа, где формирование фуранового цикла происходит за счёт образования связи C(9a)–O. Гомолитическое расщепление связи C–C при термоллизе производных нафталина **61** приводит к расширению циклопропанового кольца за счёт включения кислорода карбонильной группы в новый цикл и образованию 2,3-дизамещённых нафто[2,3-*b*]фуранов **52**, **62a,b**. Однако метод малоэффективен для синтеза 2-алкил- или 2-арилнафто[2,3-*b*]фуранов [46].



52 R¹ = H, R² = Ph (17%); **62 a** R¹ = H, R² = Me (20%); **b** R¹ = CONMe₂, R² = NMe₂ (100%)

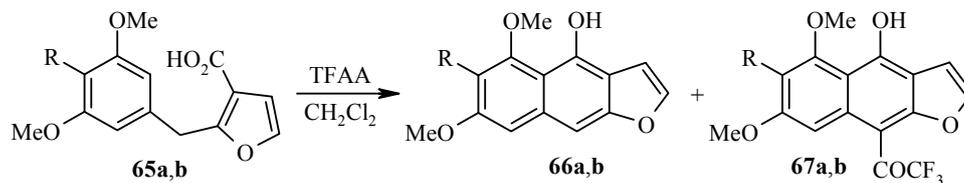
Простейший метод синтеза нафто[2,3-*b*]фуранов **64a,b** заключается в окислении 2,3-дигидронафто[2,3-*b*]фуранов **63a,b** 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) при кипячении в бензоле [47].



a R = H (75%); **b** R = Me (72%)

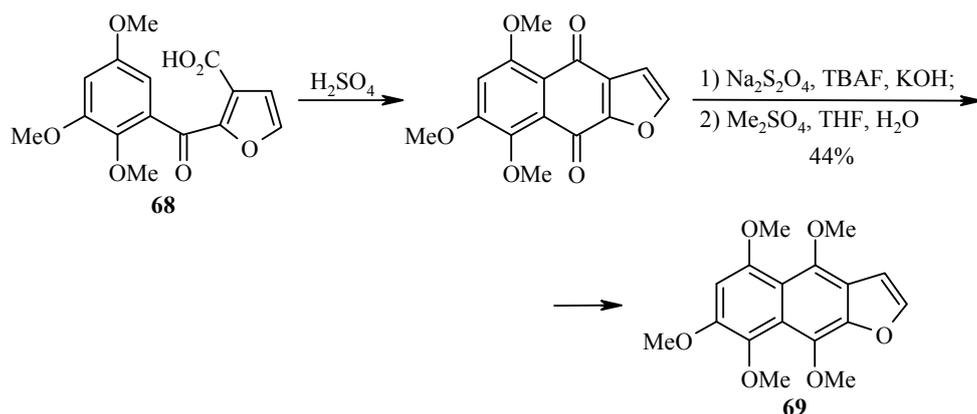
Построение центрального ароматического цикла

Вторая группа включает методы синтеза нафто[2,3-*b*]фуранов, основанные на построении центрального кольца нафто[2,3-*b*]фурановой системы. В основе большинства таких подходов лежит использование внутримолекулярной циклизации в условиях реакции Фриделя–Крафтса. Обработка 2-бензилфуран-3-карбоновых кислот **65a,b** ангидридом трифторуксусной кислоты (TFAA) в дихлорметане при 0 °С приводит к образованию смеси продуктов **66**, **67** в соотношении 40:60. Образование 9-трифторацетилнафто[2,3-*b*]фуранов **67a,b** объясняется протеканием вторичной реакции ацилирования по активированному положению 9 нафтофуранового цикла. Проведение этой реакции при комнатной температуре позволяет выделить в качестве единственных продуктов соединения **67a,b**, которые в дальнейшем были использованы для синтеза нафто[2,3-*b*]фуран-4,9-дионов, обладающих цитотоксичной активностью [48, 49]. Аналогичной циклизацией могут быть получены и другие производные нафто[2,3-*b*]фурана [50, 51].

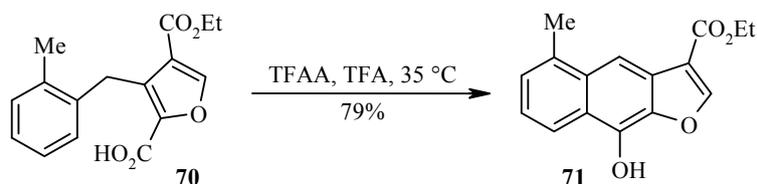


a R = H, **b** R = OMe

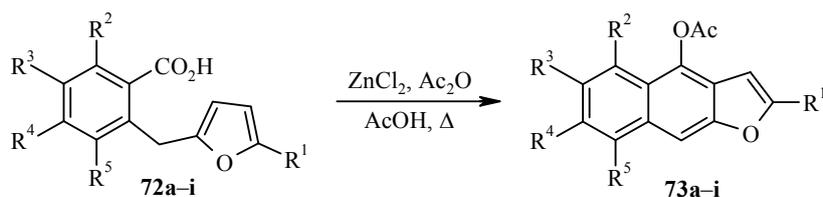
Позднее предложен метод, основанный на внутримолекулярной реакции ацилирования фуран-3-карбоновой кислоты **68** с последующим восстановительным метилированием, приводящим к образованию соединения **69** с выходом 44% [52]. Полученный нафто[2,3-*b*]фуран **69** использован для синтеза гелихиномицина, продуцируемого *Streptomyces* sp. Использование восстановительного метилирования или ацилирования описано также в работах [18, 53].



Синтез нафто[2,3-*b*]фурана **71** заключается в обработке 3-бензил-2-фуран-карбоновой кислоты **70** трифторуксусным ангидридом в трифторуксусной кислоте. Интересно отметить, что в этом случае вторичного ацилирования не наблюдается. По-видимому, это можно объяснить наличием электроноакцепторного заместителя в положении 3 нафто[2,3-*b*]фурановой системы [14]. Соединение **71** авторы использовали для синтеза природных нордегидрокакалохастинов **18**, **19**.

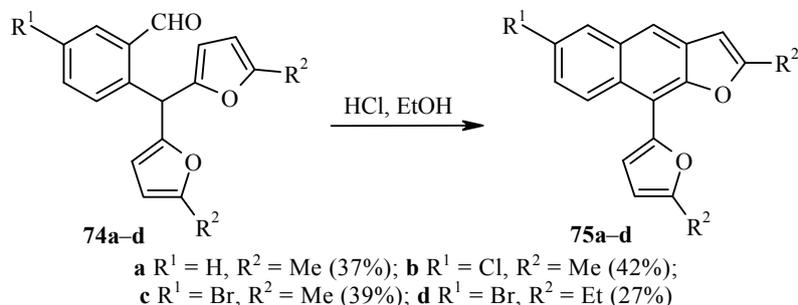


Кипячение 2-(2-карбоксивензил)фуранов **72a-i** в системе AcOH–Ac₂O в присутствии каталитических количеств хлористого цинка приводит к 4-ацетоксинафто[2,3-*b*]фуранам **73a-i**. Наличие заместителя в положении 5 исходных фуранов **72a-e** позволяет выделить целевые продукты **73a-e** с высокими выходами (82–87%) [54]. Отсутствие заместителя в этом положении приводит к снижению стабильности конечных продуктов **73f-i** и, соответственно, к снижению выходов до 32–40% [55].

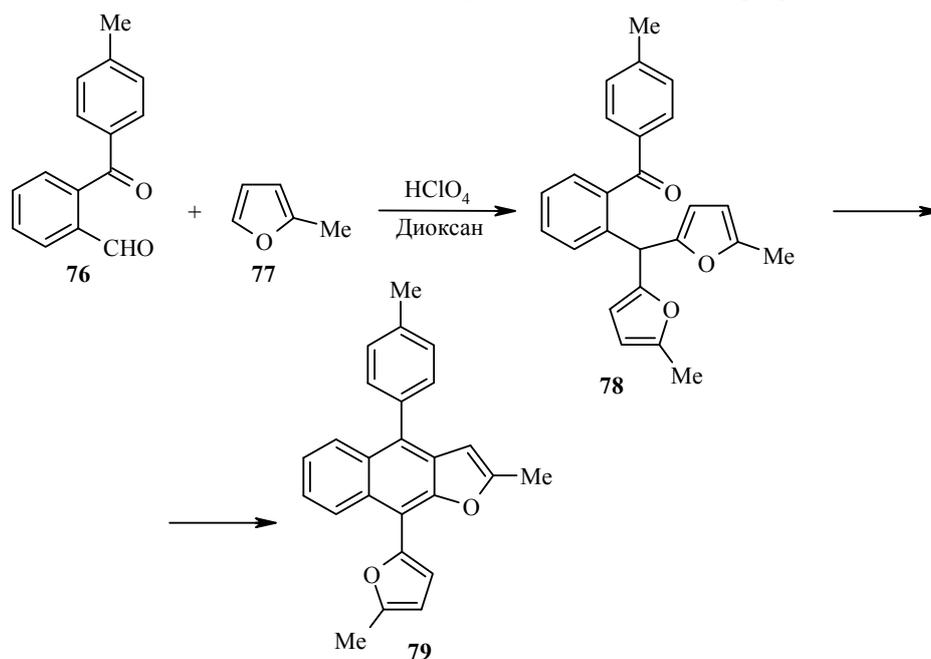


Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	Me	H	H	OMe	H
b	Et	H	H	OMe	H
c	<i>n</i> -Pr	H	H	OMe	H
d	<i>n</i> -Bu	H	H	OMe	H
e	Ph	H	H	OMe	H
f	H	H	H	H	H
g	H	OMe	H	H	H
h	H	H	H	H	OMe
i	H	H	H	OMe	OMe

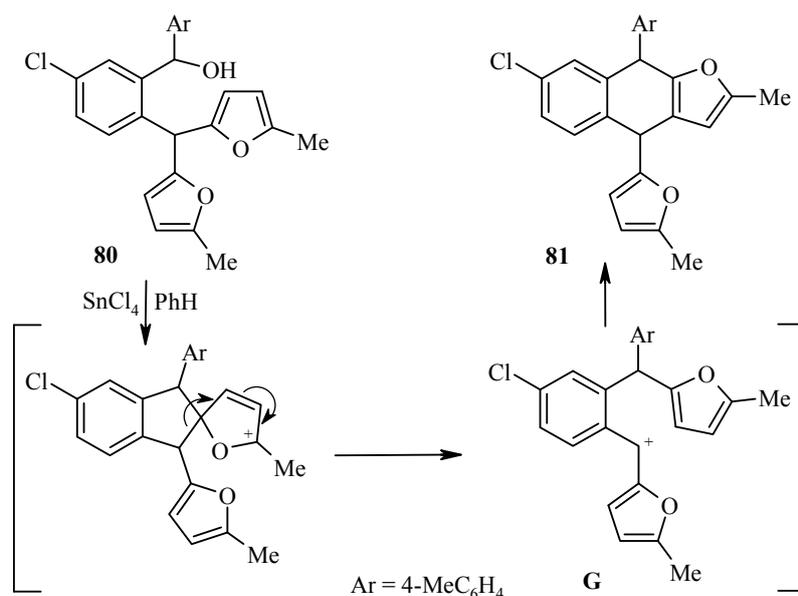
Нашей группой был использован аналогичный подход для синтеза 4-ацетокси-9-фурилнафто[2,3-*b*]фуранов. Кроме этого, был описан метод синтеза 9-фурилнафто[2,3-*b*]фуранов **75a-d**, основанный на кислотнокатализируемой внутримолекулярной циклизации 2-(2-формилбензил)-фуранов **74a-d** [56, 57].



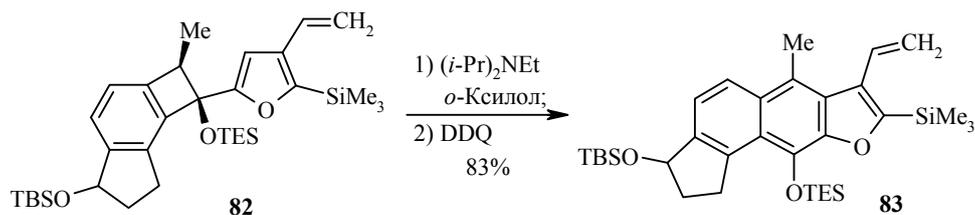
Позднее мы предложили одnoreакторный метод синтеза нафтофурана **79** из доступного 2-ароилбензальдегида **76** и сильвана (**77**) в 1,4-диоксане в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты при температуре 70 °С. Необходимо отметить, что проведение реакции при температуре 40 °С позволяет выделить промежуточный арилдифурилметан **78** [58].



Недавно нами описан весьма интересный пример синтеза нафтофурана **81**, основанный на кислотнокатализируемой циклизации бензгидрола **80**. Вместо ожидаемого 4-толил-9-фурил-4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фурана из реакционной смеси выделен 9-толил-4-фурил-4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фуран (**81**). Реакция, вероятно, протекает через образование карбкатиона бензгидрильного типа, который изомеризуется в катион **G** в результате электрофильной атаки по положению 2 одного из фурановых циклов с последующей его миграцией. Дальнейшая электрофильная циклизация приводит к образованию 4,9-дигидронафто[2,3-*b*]фурана **81** [59]. По нашим данным ароматизация соединения **81** легко протекает при кипячении в толуоле в присутствии DDQ.

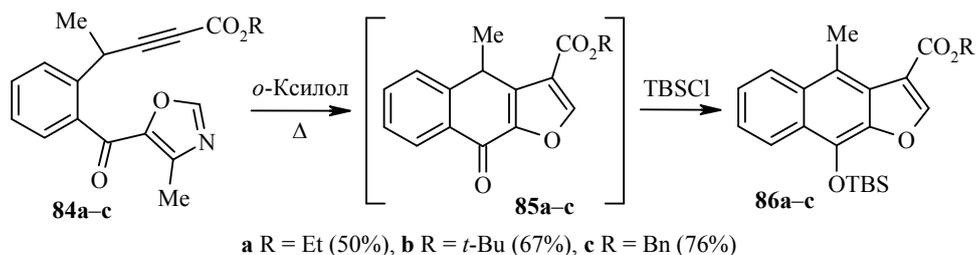


Необычный подход к построению центрального бензольного кольца нафто[2,3-*b*]фурановой системы соединения **83** основан на тандемной электроциклической реакции раскрытия–циклизации бензоциклобутана **82** с последующим окислением промежуточного продукта [60].

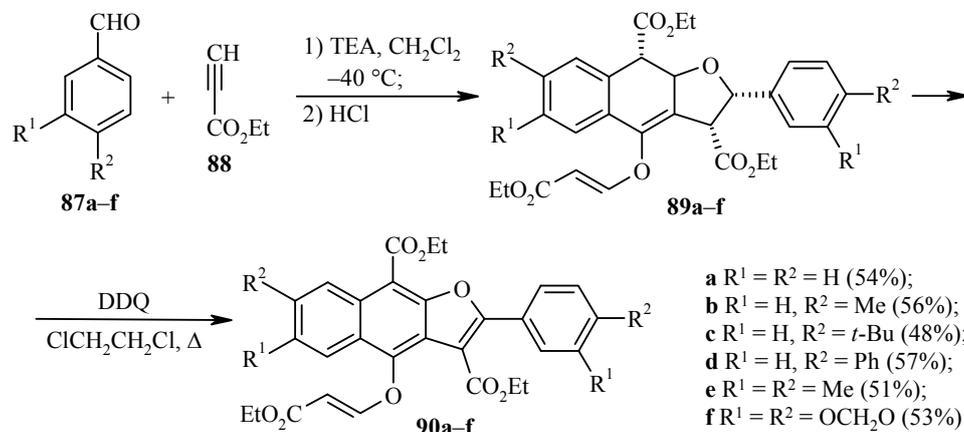


Формирование бензо[*b*]фурановой бициклической системы

Синтезы нафто[2,3-*b*]фуранов через формирование бензофуранового фрагмента весьма немногочисленны. Так, нагревание оксазолов **84a–c** активизирует протекание внутримолекулярной реакции Дильса–Альдера, приводящей к нафто[2,3-*b*]фуран-9-онам **85a–c**. Дальнейшее силилирование *in situ* последних сопровождается образованием целевых нафто[2,3-*b*]фуранов **86a–c** [61]. Внутримолекулярная реакция Дильса–Альдера является ключевой стадией синтеза фураностероидов – новых пентациклических грибковых метаболитов [61–63]. Необходимо отметить, что помимо силилирования *in situ* описано и ацилирование нафто[2,3-*b*]фуран-9-онов с образованием 9-ацетокси-нафто[2,3-*b*]фуранов [64].

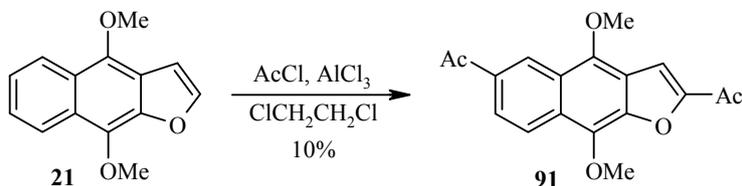


Другим примером одновременного формирования бензольного и фуранового циклов является домино-реакция замещённых бензальдегидов **87a-f** с этилпропиолатом **88**, в результате которой происходит образование тетрагидронафто[2,3-*b*]фуранов **89a-f**. Их последующее окисление приводит к целевым нафто[2,3-*b*]фуранам **90a-f** [65].

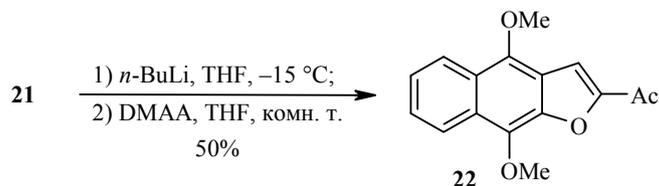


РЕАКЦИИ НАФТО[2,3-*b*]ФУРАНОВ

Наиболее характерными реакциями нафто[2,3-*b*]фуранов как π -избыточных соединений являются реакции электрофильного замещения. Замещение протекает предпочтительно по положению 2 нафто[2,3-*b*]фуранового цикла. Однако, наряду с продуктами монозамещения, нередко образуются и продукты дизамещения. Например, ацилирование авиценола Б (**21**) в условиях реакции Фриделя–Крафтса протекает с образованием 2,6-диацетил-4,9-диметоксинафто[2,3-*b*]фурана (**91**) с низким выходом [53].

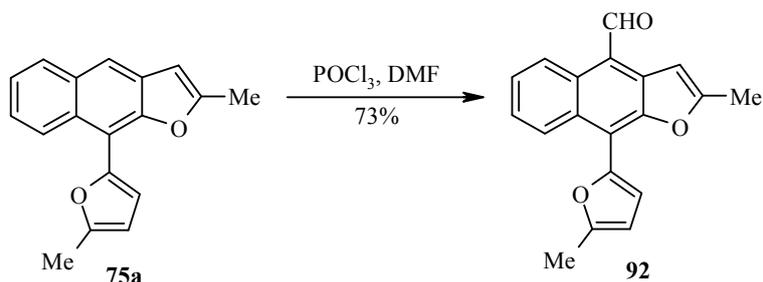


Литирование авиценола Б (**21**) позволяет селективно получить 2-литий-4,9-диметоксинафто[2,3-*b*]фуран, взаимодействие которого с диметилацетамидом (DMAA) приводит к 2-ацетилавиценолу Б **22** с выходом 50% [53]. Именно таким способом недавно был синтезирован широкий ряд 2-ацил-4,9-диметоксинафто[2,3-*b*]фуранов [18].

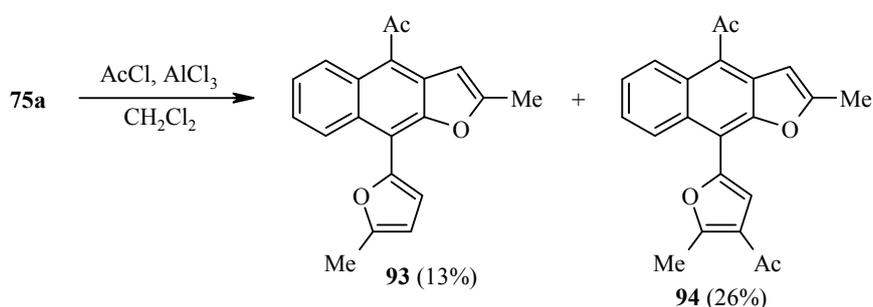


Формилирование по Вильсмейеру–Хааку замещённого по положениям 2 и 9 нафто[2,3-*b*]фурана **75a** протекает исключительно по свободному положению 4 с образованием 4-формилнафто[2,3-*b*]фурана **92** с выходом 73%. Необходимо

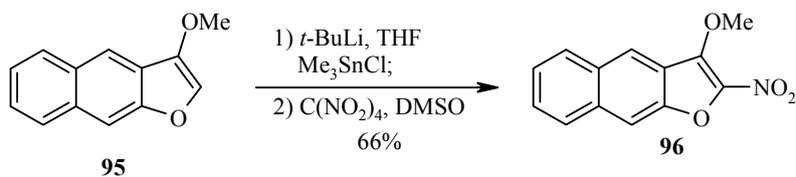
отметить, что нитрование нафто[2,3-*b*]фуранов **75a,b** также приводит к атаке по свободному положению 4 и образованию 4-нитронафто[2,3-*b*]фуранов [57].



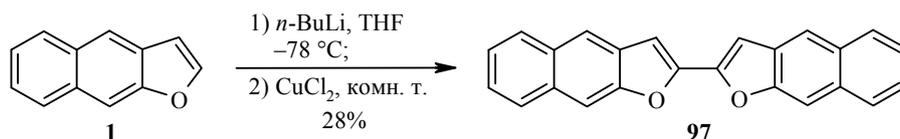
Ацилирование нафто[2,3-*b*]фурана **75a** по Фриделю–Крафтсу ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 приводит к образованию смеси продуктов моно- и диацилирования **93**, **94** в соотношении 1:2 с общим выходом 39% [57].



Селективное нитрование по положению 2 возможно в результате последовательной обработки 3-метоксинафто[2,3-*b*]фурана (**95**) *тrem*-бутиллитием, а затем триметилхлорстаннаном с образованием промежуточного триметилстаннилнафто[2,3-*b*]фурана, взаимодействие которого с тетранитрометаном приводит к 3-метокси-2-нитронафто[2,3-*b*]фурану (**96**) [66].

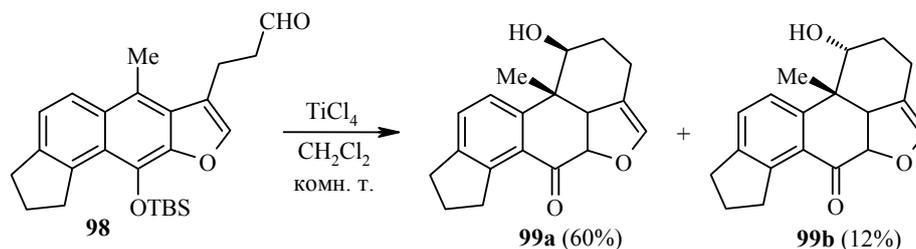


Недавно описан пример димеризации нафто[2,3-*b*]фурана (**1**) в результате обработки *n*-бутиллитием с образованием 2-литийнафто[2,3-*b*]фурана, который под действием CuCl_2 , вероятно, в результате одноэлектронного переноса трансформируется в 2,2'-бинафто[2,3-*b*]фуран (**97**). Полученный 2,2'-бинафто[2,3-*b*]фуран (**97**) является перспективным соединением для создания органических полупроводниковых материалов [35].



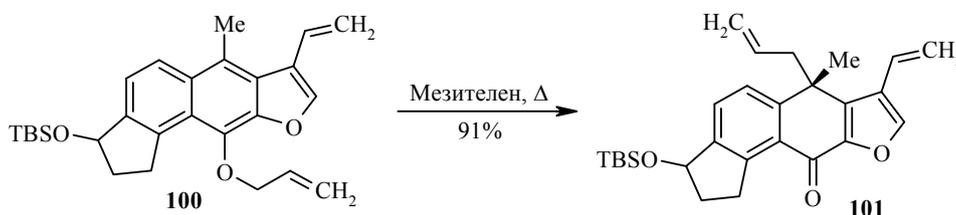
Заслуживает внимания пример циклизации альдольного типа, предложенный группой Якоби. Нафто[2,3-*b*]фуран **98** в дихлорметане при комнатной

температуре под действием избытка TiCl_4 трансформируется в смесь изомеров **99a,b** в соотношении 5:1 с общим выходом 72% [31, 62, 63].

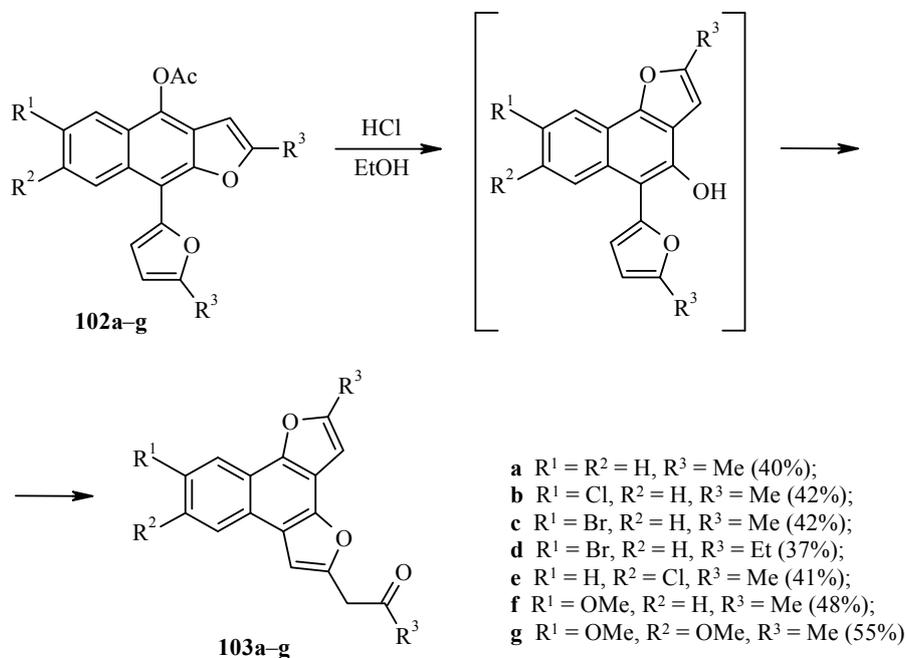


Преобладание *син*-изомера **99a** в смеси объясняется подходящим для атаки торсионным углом и кинетическим контролем реакции.

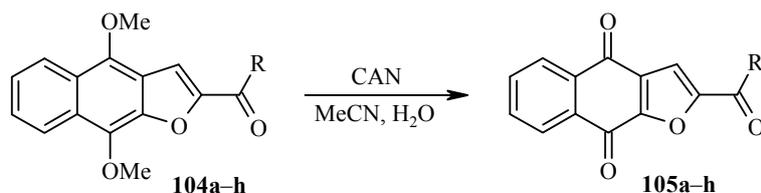
Кроме этого, интересный пример перегруппировки Кляйзена–Коупа был продемонстрирован американскими исследователями при осуществлении полного синтеза виридина. Нагревание нафто[2,3-*b*]фурана **100** приводит к протеканию электроциклической реакции с образованием диена **101** с высоким выходом [60].



Нашей группой была изучена кислотно-катализируемая перегруппировка 4-ацетоксинафто[2,3-*b*]фуранов **102a–g** в нафто[1,2-*b*:3,4-*b'*]дифураны **103a–g** [67, 68]. Установлено, что аналогичная реакция рециклизации производных 4-аминонафто[2,3-*b*]фуранов в бензо[*g*]фууро[2,3-*e*]индолы не происходит [68].

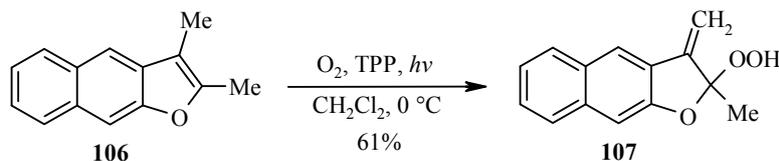


Помимо реакций с различными электрофильными агентами и немногочисленных перегруппировок к важным превращениям нафто[2,3-*b*]фуранов необходимо отнести окисление в нафто[2,3-*b*]фуран-4,9-дионы, поскольку именно нафто[2,3-*b*]фуран-4,9-дионы обладают более выраженной фармакологической активностью. В литературе был описан простой метод окисления производных авиценола **104a–h** в нафто[2,3-*b*]фуран-4,9-дионы **105a–h** нитратом церия–аммония (CAN) в водном ацетонитриле с выходами 25–78% [18, 53]. Помимо нитрата церия–аммония для окисления замещённых нафто[2,3-*b*]фуранов применение нашли перекись водорода в щелочной среде [48, 49], оксид хрома(VI) [51, 55] и соль Фреми [55].



a R = Et, **b** R = *i*-Pr, **c** R = Ph, **d** R = 2-тиенил, **e** R = 2-фурил, **f** R = 3-пиридил, **g** R = NEt₂, **h** R = H

Интересный результат получен при низкотемпературном фотоокислении 2,3-диметилнафто[2,3-*b*]фурана **106** в присутствии тетрафенилпорфина (TPP). В качестве единственного продукта из реакционной смеси был выделен гидропероксид **107**, хотя известно, что 2,3-диметилнафто[1,2-*b*]фуран и 2,3-диметилнафто[2,1-*b*]фуран в аналогичных условиях окисляются в производные диоксетана [69].



Таким образом, приведённые в обзоре данные демонстрируют, что производные нафто[2,3-*b*]фурана являются перспективными для поиска среди них новых фармакологических препаратов, хотя этот класс соединений к настоящему времени недостаточно изучен. В этой связи дальнейшие исследования в области синтеза, превращений, а также тестирование биологической активности указанных соединений представляются весьма актуальными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации в рамках государственного задания (2515) и Министерства образования Пермского края.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Correa, J. Romo, *Tetrahedron*, **22**, 685 (1966).
2. K. Hayashi, H. Nakamura, H. Mitsuhashi, *Phytochemistry*, **12**, 2931 (1973).
3. K. Naya, Y. Miyoshi, H. Mori, K. Takai, M. Nakanishi, *Chem. Lett.*, **5**, 73 (1976).
4. E. Okuyama, K. Umeyama, S. Ohmori, M. Yamazaki, M. Satake, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2183 (1994).
5. S. Abdo, M. Bernardi, G. Marinoni, G. Mellerio, S. Samaniego, G. Vidari, P. V. Finzi, *Phytochemistry*, **31**, 3937 (1992).

6. J. Jakupovic, V. P. Pathak, M. Grenz, S. Banerjee, C. Wolfrum, R. N. Baruah, F. Bohlmann, *Phytochemistry*, **26**, 1049 (1987).
7. F. Bohlmann, M. Bapuji, *Phytochemistry*, **21**, 681 (1982).
8. F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.*, **111**, 3140 (1978).
9. F. Bohlmann, J. Ziesche, R. M. King, H. Robinson, *Phytochemistry*, **19**, 2675 (1980).
10. F. Bohlmann, C. Zdero, *Phytochemistry*, **21**, 2537 (1982).
11. F. Bohlmann, C. Zdero, J. Jakupovic, L. Misra, S. Banerjee, P. Singh, R. N. Baruah, M. A. Metwally, G. Schmeda-Hirschmann, L. P. H. Vincent, R. M. King, H. Robinson, *Phytochemistry*, **24**, 1249 (1985).
12. P. Torres, R. Chinchilla, M. C. Asensi, M. Grande, *Phytochemistry*, **28**, 3093 (1989).
13. M. Doe, Y. Hirai, T. Kinoshita, K. Shibata, H. Haraguchi, Y. Morimoto, *Chem. Lett.*, **33**, 714 (2004).
14. M. Doe, T. Shibue, H. Haraguchi, Y. Morimoto, *Org. Lett.*, **7**, 1765 (2005).
15. Q. Liu, L. Shen, T.-T. Wang, C.-J. Chen, W.-Y. Qi, K. Gao, *Food Chem.*, **122**, 55 (2010).
16. C. Ito, S. Katsuno, Y. Kondo, H. T.-W. Tan, H. Furakawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 339 (2000).
17. M. Ogawa, J. Koyanagi, A. Sugaya, T. Tsuda, H. Ohguchi, K. Nakayama, K. Yamamoto, A. Tanaka, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, **70**, 1009 (2006).
18. A. Reichstein, S. Vortherms, S. Bannwitz, J. Tentrop, H. Prinz, K. Mueller, *J. Med. Chem.*, **55**, 7273 (2012).
19. R. Cavier, J.-P. Buisson, J. Lemoine, R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, **73** (1981).
20. R. Cavier, J.-P. Buisson, R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, **91** (1982).
21. R. Cavier, P. Demerseman, J. Einhorn, R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, **175** (1983).
22. C. Bilger, P. Demerseman, J.-P. Buisson, R. Royer, P. Gayral, J. Fourniat, *Eur. J. Med. Chem.*, **213** (1987).
23. L. Garuti, A. Ferranti, G. Giovanninetti, R. Gaggi, *Farmaco, Ed. Sci.*, **38**, 527 (1983).
24. J. Wrobel, J. Sredy, C. Moxham, A. Dietrich, Z. Li, D. R. Sawicki, L. Seestaller, L. Wu, A. Katz, D. Sullivan, C. Tio, Z.-Y. Zhang, *J. Med. Chem.*, **42**, 3199 (1999).
25. J.-Z. Liu, S.-E. Zhang, F. Nie, Y. Yang, Y.-B. Tang, W. Yin, J.-Y. Tian, F. Ye, Z. Xiao, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **23**, 6217 (2013).
26. Z. Jiang, A. Wang, H. Hu, J. Xu, Y. Hu, X. Li, Y. Ye, J. Wang, Q. Li, WO Pat. Appl. 2012119265.
27. Z. Jiang, Y. Hu, J. Wang, Y. Ye, X. Li, H. Xu, H. Yang, Y. Fu, WO Pat. Appl. 2013166618.
28. H. M. Meshram, K. C. Sekhar, Y. S. S. Ganesh, J. S. Yadav, *Synlett*, 1273 (2000).
29. Z. Wang, J. Gu, H. Jing, Y. Liang, *Synth. Commun.*, **39**, 4079 (2009).
30. Y. Hirai, M. Doe, T. Kinoshita, Y. Morimoto, *Chem. Lett.*, **33**, 136 (2004).
31. K. C. Mascall, P. A. Jacobi, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 1620 (2012).
32. M. P. Kumar, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.*, **71**, 4951 (2006).
33. A. S. Droz, U. Neidlein, S. Anderson, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **84**, 2243 (2001).
34. X. Zhang, S. Sarkar, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **71**, 236 (2006).
35. K. Niimi, H. Mori, E. Miyazaki, I. Osaka, H. Kakizoe, K. Takimiya, C. Adachi, *Chem. Commun.*, **48**, 5892 (2012).
36. M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya, *Chem. Mater.*, **24**, 190 (2012).
37. T. Konno, J. Chae, T. Ishihara, H. Yamanaka, *Tetrahedron*, **60**, 11695 (2004).
38. J. Svoboda, M. Nic, J. Palecek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 592 (1993).
39. L. Wei, J. Xue, H. Liu, W. Wang, Y. Li, *Org. Lett.*, **14**, 5302 (2012).
40. Z. Shen, V. M. Dong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 784 (2009).
41. Y. Hari, R. Kondo, K. Date, T. Aoyama, *Tetrahedron*, **65**, 8708 (2009).
42. M. E. Dudley, M. M. Morshed, M. M. Hossain, *Synthesis*, 1711 (2006).
43. M. E. Dudley, M. M. Morshed, M. M. Hossain, *Org. Synth.*, **86**, 172 (2009).
44. E. Yoshioka, H. Tanaka, S. Kohtani, H. Miyabe, *Org. Lett.*, **15**, 3938 (2013).
45. N. Sakiyama, K. Noguchi, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 5976 (2012).
46. B. Halton, C. S. Jones, D. Margetic, *Tetrahedron*, **57**, 3529 (2001).

47. H. M. Godbole, A. A. Ranadea, A. R. Josepha, M. V. Paradkara, *Synth. Commun.*, **30**, 2951 (2000).
48. P. J. Perry, V. H. Pavlidis, J. A. Hadfield, I. G. C. Coutts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1085 (1995).
49. P. J. Perry, V. H. Pavlidis, J. A. Hadfield, *Tetrahedron*, **53**, 3195 (1997).
50. C. Wu, R. K. Johnson, M. R. Mattern, J. C. Wong, D. G. I. Kingston, *J. Nat. Prod.*, **62**, 963 (1999).
51. Y. Ohta, M. Doe, Y. Morimoto, T. Kinoshita, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 731 (2000).
52. D. Qin, R. X. Ren, T. Siu, C. Zheng, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4709 (2001).
53. J. Koyanagi, K. Yamamoto, K. Nakayama, A. Tanaka, *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 407 (1997).
54. S. M. Starling, D. S. Raslan, A. B. de Oliveira, *Synth. Commun.*, **28**, 1013 (1998).
55. S. M. Starling, D. S. Raslan, A. B. de Oliveira, C. L. Zani, *Synth. Commun.*, **28**, 3567 (1998).
56. V. V. Mel'chin, V. T. Abaev, A. V. Butin, G. D. Krapivin, *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 1429 (2005).
57. A. V. Butin, V. V. Mel'chin, V. T. Abaev, W. Bender, A. S. Pilipenko, G. D. Krapivin, *Tetrahedron*, **62**, 8045 (2006).
58. А. В. Финько, О. В. Сердюк, А. В. Бутин, *XTC*, 1040 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 969 (2012).]
59. А. В. Бутин, А. В. Финько, Е. В. Сударкин, Ф. А. Циунчик, *XTC*, 776 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 644 (2011).]
60. E. A. Anderson, E. J. Alexanian, E. J. Sorensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1998 (2004).
61. E. H. Sessions, R. T. O'Connor, Jr., P. A. Jacobi, *Org. Lett.*, **9**, 3221 (2007).
62. E. H. Sessions, P. A. Jacobi, *Org. Lett.*, **8**, 4125 (2006).
63. E. O. Onyango, P. A. Jacobi, *J. Org. Chem.*, **77**, 7411 (2012).
64. E. Burgueño-Tapia, M. A. Bucio, A. Rivera, P. Joseph-Nathan, *J. Nat. Prod.*, **64**, 518 (2001).
65. S.-L. Cui, X.-F. Lin, Y.-G. Wang, *Eur. J. Org. Chem.*, 5174 (2006).
66. J. Einhorn, P. Demerseman, R. Royer, *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1243 (1985).
67. V. V. Mel'chin, A. V. Butin, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 4117 (2006).
68. А. В. Фин'ко, В. О. Babikov, А. С. Pilipenko, V. T. Abaev, I. V. Trushkov, A. V. Butin, *Monatsh. Chem.*, **144**, 1711 (2013).
69. W. Adam, H. Hauer, T. Mosandl, C. R. Saha-Moller, W. Wagner, D. Wild, *Liebigs Ann. Chem.*, 1227 (1990).

¹ Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Поступило 6.02.2014

² НИИ ХГС Кубанского государственного
технологического университета,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Россия
e-mail: furan_sv@mail.ru