

Посвящается памяти профессора А. В. Бутина, друга, коллеги, учителя

Простой метод синтеза фурфурилкетонов и производных фурилуксусных кислот

Петракис Н. Чаликиди¹, Татьяна А. Неволлина², Максим Г. Учускин²,
Владимир Т. Абаев^{1*}, Александр В. Бутин²

¹ Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова,
ул. Ватутина, 46, Владикавказ 362025, Россия; e-mail: hampazero@mail.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия; e-mail: tu@psu.ru

Поступило 5.06.2015

Принято 15.06.2015



Разработан простой препаративный метод синтеза арил(фурфурил)кетонов, амидов и эфиров фурилуксусной кислоты, основанный на радикальном алкилировании производных фурана по α -положению *O*-этил(фенацил)ксантогенатами и фенацил-иодидами под действием реагента Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в диметилсульфоксиде. Рассмотрены сфера применимости реакции и механизмы образования основных и побочных продуктов.

Ключевые слова: фураны, фурилацетамиды, фурфурилкетоны, эфиры фурилуксусных кислот, радикальное алкилирование.

В последние годы одним из ключевых направлений развития органического синтеза стало использование возобновляемого сырья, в первую очередь биомассы. На основе анализа как чисто химических, так и экономических аспектов среди продуктов переработки биомассы были выделены наиболее важные для тонкого органического синтеза соединения, получившие название молекулярных платформ.^{1a} Важное место в этом ряду занимают производные фурана, которые, с одной стороны, вступают в реакции, типичные для ароматических соединений, а с другой – могут выступать в качестве синтетических эквивалентов алкенов, 1,3-диенов, эфиров енолов и 1,4-дикетонов. Эта уникальная реакционная способность позволяет использовать фурановые молекулярные платформы для получения обладающих полезными свойствами продуктов как фуранового ряда,² так и относящихся к другим структурным классам.³ В частности, фураны, содержащие подходящую функциональную группу, в результате внутримолекулярных реакций, протекающих с потерей ароматичности фуранового ядра, легко могут быть превращены в другие гетероциклы.⁴

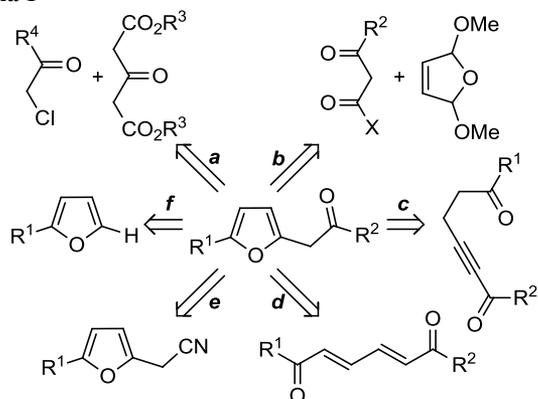
В рамках наших исследований рециклизаций фуранов нас заинтересовали их β -карбонильные производные, а именно фурфурилкетоны и производные (2-фурил)уксусных кислот. Одновременное наличие в этих соединениях фуранового цикла, карбонильной группы

и легкомодифицируемого метиленового звена делают такие фураны многообещающими строительными блоками для органического синтеза.⁵

Известные методы синтеза (2-фурил)уксусных кислот и фурфурилкетонов могут быть разделены на две большие группы: а) реакции формирования фуранового цикла, содержащего требуемую функцию, и б) функционализация имеющегося производного фурана.⁶ Так, для синтеза фурилуксусных кислот и их производных использовалась конденсация Фейста–Бенари эфира ацетондикарбоновой кислоты с α -хлоркарбонильными соединениями (путь *a*, схема 1)⁷ и связанные превращения.⁸ Другой метод синтеза этих соединений – кислотно-катализируемое взаимодействие 1,3-дикарбонильных соединений с 2,5-диметокси-2,5-дигидрофураном⁹ (путь *b*, схема 1) или его эквивалентом, 1,2-диацилэтиленом.¹⁰ Важное значение имеют циклизации γ -(алкинил)кетонов¹¹ (путь *c*, схема 1), 2-ен-4-ин-1-олов,¹² 2,4-диен-1,6-дионон¹³ (путь *d*, схема 1) и родственные процессы.¹⁴ Среди методов функционализации замещенных фуранов можно упомянуть гидролиз (2-фурил)ацетонитрилов¹⁵ (путь *e*, схема 1), окисление соответствующих спиртов,¹⁶ реакцию Сузуки¹⁷ и другие процессы.¹⁸

Наличие фрагмента фурфурилкетона в ряде природных соединений, интересных с точки зрения

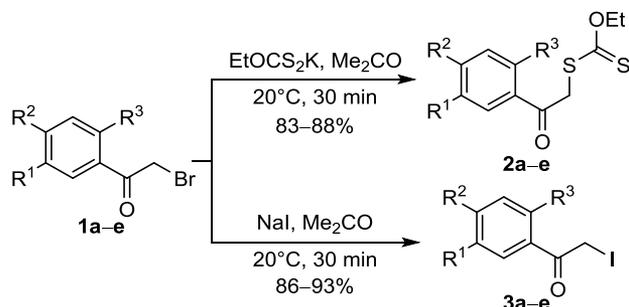
Схема 1

Ретросинтетический анализ
(2-фурил)уксусных кислот и фурфурилкетонов

медицинской химии, стимулирует разработку новых методов синтеза фурфурилкетов и (2-фурил)уксусных кислот. Перспективность методов прямой функционализации 2-замещенных фуранов обусловлена их легкой доступностью из фурфуrolа, являющегося продуктом переработки биомассы (путь *f*, схема 1).^{1b} Однако введение 2-оксоалкильной группы в фурановый цикл с помощью реакции Фриделя–Крафтса ограничено использованием глиоксилатов,¹⁹ α -ацил- α -хлорсульфидов²⁰ и родственных соединений, что приводит к продуктам, содержащим заместители в α -положении. С другой стороны, в 1981 г. было описано оксоалкилирование фурана радикалами, генерируемыми окислением ацетона или малонового эфира ацетатом Mn(III), протекающее с умеренными выходами.²¹ Эфиры 2-(гетарил)уксусных кислот, содержащие при атоме С-5 акцепторные заместители, получали при действии этил-ксантогенилацетата,²² однако условия этой реакции не являются общими, в частности не подходят для модификации 2-алкилфуранов.²³ Более перспективным представляется метод Бакьокки, по которому фуран алкилируют эфиром иодуксусной кислоты в ДМСО при комнатной температуре под действием реагента Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), что позволяет получить этиловый эфир (2-фурил)уксусной кислоты с выходом 65%.^{23,24}

Наши предварительные результаты показали, что при использовании в этих условиях *O*-этил(фенацил)-ксантогенатов для алкилирования 2-метилфурана с

Схема 2

1–3 a–c R¹ = R³ = H, a R² = Br, b R² = NO₂, c R² = OMe,
1–3 d, e R¹ = R² = OMe, d R³ = H, e R³ = NO₂

хорошими выходами могут быть получены соответствующие 2-(фенацил)фураны.²⁵ В настоящей работе представлены полные результаты по радикальному алкилированию производных фурана фенацилиодидами и ксантогенатами, а также впервые описано получение фениловых эфиров и ариламинов фурилуксусной кислоты в упомянутых условиях. Исходные *O*-этил(фенацил)ксантогенаты **2** и фенацилиодиды **3** получали из легкодоступных фенацилбромидов **1** (схема 2).

Изучение алкилирования фуранов мы начали с оптимизации условий модельной реакции между ксантогенатом **2a** и 2-метилфураном (**4a**) (схема 3). Мы нашли, что максимальный выход продукта достигается при проведении реакции в течение 1 ч при мольном соотношении **2a**: H_2O_2 :**4a** равном 1:8:4. Использование меньшего избытка фурана **4a** в отношении соединения **2a** (1:2) приводит к незначительному снижению выхода конечного продукта.²⁵ Напротив, увеличение избытка 2-метилфурана (**4a**) до соотношения 1:10 и выше не приводит к заметному увеличению выхода 2-(фенацил)фурана **5a**. Использование меньшего количества перекиси не позволяет осуществить конверсию ксантогената **2a** в полном объеме, тогда как увеличение количества перекиси приводит к снижению выхода продукта **5a**, что, вероятно, связано с его окислением избытком перекиси. Увеличение времени реакции также приводит к накоплению продуктов разложения 2-фенацилфурана **5a**. Кроме того, мы изучили возможность алкилирования фурана **4a** *O*-*трет*-бутил-, *O*-[2-(метилсульфанил)этил]- и *O*-[2-(диметиламино)этил]ксантогенатами, однако обнаружили, что исполь-

Схема 3

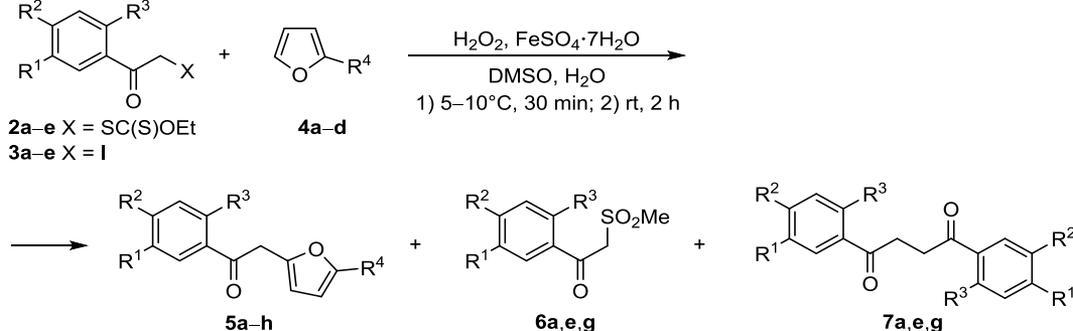


Таблица 1. Структуры и выходы фенацилфуранов **5a–h**, сульфонов **6a,e,g** и дикетонов **7a,e,g**

Ксантогенат или иодид	R ¹	R ²	R ³	Фуран	R ⁴	2-Фенацилфуран (выход, %)	Сульфон (выход, %)	Дикетон (выход, %)
2a	H	Br	H	4a	Me	5a (61)	6a (22)	7a (7)
3a	H	Br	H	4a	Me	5a (54)	–	–
2a	H	Br	H	4b	<i>t</i> -Bu	5b (58)	–	–
2a	H	Br	H	4c	4-ClC ₆ H ₄	5c (55)	–	–
2a	H	Br	H	4d	H	5d (53)	–	–
2a	H	Br	H	4e	CO ₂ Et	–	6a (62)	–
2b	H	NO ₂	H	4a	Me	5e (55)	6e (31)	7e (5)
3b	H	NO ₂	H	4a	Me	5e (47)	–	–
2c	H	OMe	H	4a	Me	5f (58)	–	–
3c	H	OMe	H	4a	Me	5f (35)	–	–
2d	OMe	OMe	H	4a	Me	5g (64)	6g (25)	7g (5)
3d	OMe	OMe	H	4a	Me	5g (56)	–	–
2e	OMe	OMe	NO ₂	4a	Me	5h (52)	–	–
3e	OMe	OMe	NO ₂	4a	Me	5h (37)	–	–

зование этих более сложных в получении реагентов не приводит к улучшению результатов реакции.

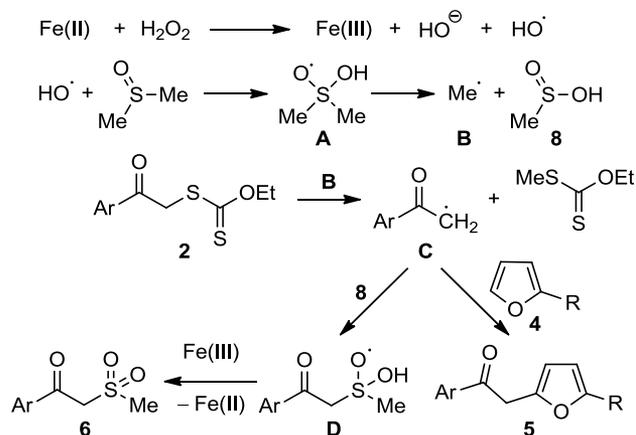
Используя оптимизированные условия, мы получили ряд 2-(фенацил)фуранов **5a–h** (табл. 1). Следует отметить, что во всех случаях наблюдалось образование двух побочных продуктов. В трех случаях эти продукты были выделены, на основании анализа спектральных данных и данных элементного анализа им была приписана структура сульфонов **6a,e,g** и получающихся в минорных количествах (5–7%) 1,4-диарил-1,4-дикетонов **7a,e,g** (схема 3).

Тем не менее хорошие выходы продуктов **5** были получены как для 2-алкилфуранов **4a,b**, так и для самого фурана (**4d**), а также для 2-арилфурана **4c**. Напротив, введение акцепторного заместителя в α -положение фуранового цикла подавляет алкилирование, как в случае реакции ксантогената **2a** со сложным эфиром **4e**, в котором в качестве единственного продукта с выходом 62% был выделен сульфон **6a**. Аналогичный результат был получен для 2-ацетилфурана. Заметим также, что иодиды **3** дают несколько меньшие выходы продуктов алкилирования по сравнению с соответствующими ксантогенатами.

Предполагаемый механизм реакции изображен на схеме 4. Первой стадией этого процесса является хорошо известное одноэлектронное восстановление перекиси водорода под действием солей железа(II) с образованием гидроксид-иона и гидроксильного радикала. Высокая реакционная способность гидроксильного радикала может быть смягчена путем использования ДМСО в качестве растворителя, что повышает селективность реакции. Действительно, использование других растворителей (ДМФА, ацетонитрила, 1,4-диоксана) приводит к намного худшим результатам. Так, в ДМФА выход фенацилфурана **5a** составил всего 20%, а в ацетонитриле и 1,4-диоксане этот продукт был зафиксирован лишь хроматографически. Как известно, гидроксильный радикал быстро реагирует с ДМСО с образованием интермедиата **A**, разложение которого приводит к метильному радикалу **B**

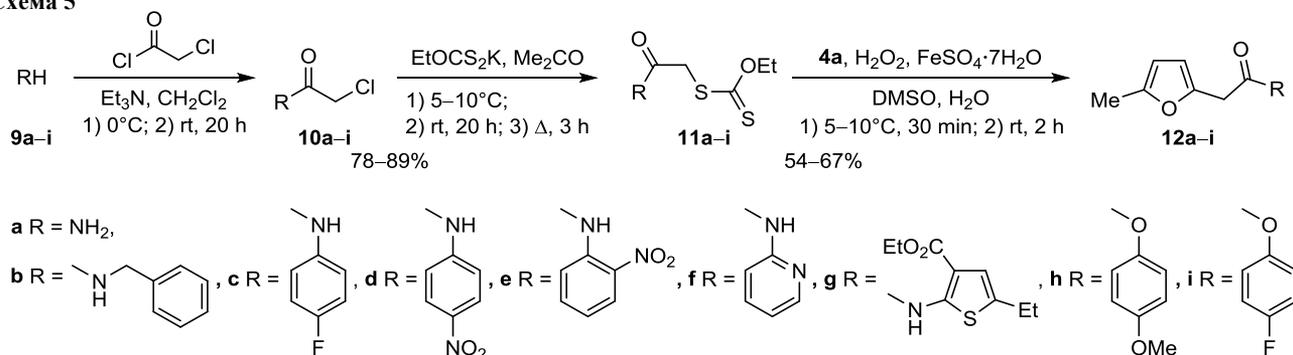
и метилсульфиновой кислоте **8**.²⁶ Взаимодействие радикала **B** с ксантогенатом **2** сопровождается образованием фенацильного радикала **C**, который, реагируя с фураном **4**, дает соединение **5**. Образование в качестве побочного продукта сульфона **6**, вероятно, можно объяснить взаимодействием радикала **C** с накапливающейся в реакционной смеси метилсульфиновой кислотой **8**, приводящем к интермедиату **D**. Окисление последнего ионами Fe(III) приводит к сульфону **6**.

Схема 4



Мы изучили также возможность использования радикального алкилирования ксантогенатами в ДМСО в присутствии реагента Фентона для синтеза фениловых эфиров и амидов (5-метилфуран-2-ил)-уксусной кислоты. Исходные ксантогенаты **11a–i** получали через две последовательные стадии – реакцию ацилирования аминов **9a–g** и фенолов **9h,i** хлорангидридом монохлоруксусной кислоты и последующую обработку образующихся хлоридов **10** ксантогенатом калия в ацетоне. Мы нашли, что в условиях, аналогичных использованным для получения фенацилфуранов **5**, ксантогенаты **11** алкилируют 2-метилфуран (**4a**) с удовлетворительными выходами, образуя амиды **12a–g** и фениловые эфиры **12h,i** (схема 5).

Схема 5



Несмотря на умеренные выходы, простота данного метода сборки эфиров и амидов фурилуксусной кислоты и доступность исходных соединений делают разработанный нами метод предпочтительным по сравнению с традиционным ацилированием труднодоступными фурилуксусными кислотами.

Таким образом, мы показали, что инициируемое реагентом Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) алкилирование фуранов соответствующими ксантогенатами в ДМСО при комнатной температуре позволяет получать различные 2-оксоалкильные производные фурана с удовлетворительными выходами. В реакцию могут быть введены ксантогенаты различного строения и фураны, содержащие алкильные или ароматические заместители, а также незамещенный фуран. Напротив, фураны с акцепторными заместителями не вступают в данную реакцию. Показано, что при использовании фенацилксантогенатов в качестве побочных продуктов образуются метил(фенацил)сульфоны и симметричные 1,4-диарил-1,4-дикетоны. Предложен механизм образования как основных, так и побочных продуктов реакции.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометрах ФСМ-1202 (соединения **2e**, **5b–d,g,h**, **11c,e,f-i**, **12b,c,e-i**) и Bruker Alpha FT-IR (соединения **11d**, **12d**). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DRX-300 (300 и 75 МГц соответственно), Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц соответственно) и Bruker Avance III HD 400 (400 и 100 МГц соответственно) при комнатной температуре в CDCl_3 или ДМСО- d_6 ; химические сдвиги указаны относительно сигналов остаточных протонов растворителя (CDCl_3 : 7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.16 м. д. для ядер ^{13}C ; ДМСО- d_6 : 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.52 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры записаны на спектрометрах Kratos MS-30, ионизация ЭУ (ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 200 °С) или хромато-масс-спектрометре NEVO TQD ACQUITY UPLC-I, ионизация электрораспылением. Элементный анализ проведен на спектрометре vario MICRO cube CHNS Analyzer. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. ТСХ проведена на пластинах Sorbfil. Для очистки реакционных смесей использован силикагель марки КСК.

Фенацилксантогенаты **2** получают согласно описанной процедуре.²⁷

S-[2-(4-Бромфенил)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (2a). Выход 88%, белый порошок, т. пл. 84–86 °С

(петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 3:1) (т. пл. 81–83 °С²⁸). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.61 (2H, с, CH_2); 4.64 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.65 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.4$, H Ar); 7.88 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.4$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 43.5; 71.0; 129.2; 130.1 (2C); 132.3 (2C); 134.7; 191.6; 213.3.

S-[2-(4-Нитрофенил)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (2b). Выход 87%, белый порошок, т. пл. 87–89 °С (петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 3:1) (т. пл. 88–89 °С (петролейный эфир – диэтиловый эфир)²⁹). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.64 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.66 (2H, с, CH_2); 8.18 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.8$, H Ar); 8.35 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 43.6; 71.3; 124.1 (2C); 129.6 (2C); 140.6; 150.8; 191.5; 213.0.

S-[2-(4-Метоксифенил)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (2c). Выход 83%, бежевый порошок, т. пл. 68–69 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 67 °С (гексан – EtOAc)³¹). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.89 (3H, с, OCH_3); 4.62 (2H, с, CH_2); 4.65 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.97 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.8$, H Ar); 8.00 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 43.5; 55.7; 70.7; 114.2 (2C); 129.1; 131.0 (2C); 164.2; 191.0; 213.7.

S-[2-(3,4-Диметоксифенил)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (2d). Выход 84%, белый порошок, т. пл. 75–77 °С (петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 3:1) (т. пл. 73–74 °С (EtOH)²⁷). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.93 (3H, с, OCH_3); 3.95 (3H, с, OCH_3); 4.63 (2H, с, CH_2); 4.63 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.91 (1H, д, $^3J = 8.4$, H Ar); 7.54 (1H, д, $^4J = 1.8$, H Ar); 7.67 (1H, д, $^3J = 8.4$, $^4J = 1.8$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 43.3; 56.2; 56.3; 70.8; 110.3; 110.7; 123.4; 129.1; 149.4; 154.0; 191.0; 213.7.

S-[2-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (2e). Выход 88%, светло-желтый порошок, т. пл. 117–119 °С (петролейный эфир – EtOAc, 3:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1721 (C=O), 1581, 1533, 1335, 1279, 1219, 1177, 1114, 1055, 1005. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.97 (3H, с, OCH_3); 3.99 (3H, с, OCH_3); 4.43 (2H, с, CH_2); 4.59 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.89 (1H, с, H Ar); 7.64 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.8; 45.7; 56.7; 56.9; 71.2; 106.7; 110.0; 130.9; 138.5; 150.0;

154.2; 196.0; 213.7. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 $[M]^+$ (29), 312 (39), 299 (32), 240 (23), 224 (35), 210 (100), 195 (52), 181 (51), 164 (38), 136 (71), 123 (40), 106 (43), 93 (62), 75 (55). Найдено, %: С 45.18; Н 4.42; N 4.09. $C_{13}H_{15}NO_6S_2$. Вычислено, %: С 45.21; Н 4.38; N 4.06.

Фенацлиноиды 3 получают согласно описанной процедуре.³⁰

1-(4-Бромфенил)-2-иодэтанон (3a). Выход 89%, бесцветные иглы, т. пл. 94–96 °С (петролейный эфир – EtOAc, 3:1) (т. пл. 95–96 °С (гексан–EtOAc, 6:1)³⁰). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.31 (2H, с, CH_2); 7.63 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar); 7.85 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 1.0; 129.2; 130.7 (2C); 132.4 (2C); 132.6; 191.9.

2-Иод-1-(4-нитрофенил)этанон (3b). Выход 92%, желтый порошок, т. пл. 96–98 °С (петролейный эфир – EtOAc, 3:1) (т. пл. 93.5–94.5 °С³²). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.39 (2H, с, CH_2); 8.14 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.7$, Н Ar); 8.33 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.7$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 0.8; 124.2 (2C); 130.2 (2C); 138.3; 150.9; 191.3.

2-Иод-1-(4-метоксифенил)этанон (3c). Выход 86%, бледно-желтый порошок, т. пл. 59–60 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 58–59 °С³²). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.88 (3H, с, OCH_3); 4.31 (2H, с, CH_2); 6.94 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.9$, Н Ar); 7.97 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.9$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 1.8; 55.7; 114.1 (2C); 126.5; 131.5 (2C); 164.1; 191.6.

2-Иод-1-(3,4-диметоксифенил)этанон (3d). Выход 88%, бледно-желтый порошок, т. пл. 66–67 °С (петролейный эфир – EtOAc, 3:1) (т. пл. 65.2–66.2 °С (пентан–ацетон)³³). Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.93 (3H, с, OCH_3); 3.95 (3H, с, OCH_3); 4.32 (2H, с, CH_2); 6.89 (1H, д, $^3J = 8.4$, Н Ar); 7.53 (1H, д, $^4J = 2.0$, Н Ar); 7.61 (1H, д, д, $^3J = 8.4$, $^4J = 2.0$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 1.4; 56.2; 56.3; 110.2; 111.1; 124.0; 126.7; 149.4; 154.0; 191.8.

2-Иод-1-(4,5-диметокси-2-нитрофенил)этанон (3e). Выход 93%, желтый порошок, т. пл. 153–155 °С (петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 1:1) (т. пл. 138–141 °С (EtOH)³⁴). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.00 (3H, с, OCH_3); 4.01 (3H, с, OCH_3); 4.20 (2H, с, CH_2); 6.92 (1H, с, Н Ar); 7.66 (1H, с, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 6.9; 56.8; 57.0; 106.9; 112.1; 129.4; 138.3; 150.3; 154.4; 195.3.

Получение 2-(фенацли)фуранов 5a–h, ацетамидов 12a–g, карбоксилатов 12h,i (общая методика). К охлажденному (5–10 °С) раствору 10 ммоль ксантогената **2a–e** или **11a–i** или иодида **3a–e** и 80 ммоль фурана **4a–d** (12 ммоль фурана **4c**, 200 ммоль фурана **4d**) в 30 мл ДМСО добавляют 1.52 г (5 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а затем прикапывают 2 мл (20 ммоль) H_2O_2 (34% в воде). После добавления H_2O_2 реакционную смесь перемешивают при температуре 5–10 °С в течение 30 мин, а затем в течение 2 ч при комнатной температуре (контроль методом ТСХ). После завершения реакции смесь выливают в 300 мл воды, экстрагируют этилацетатом (4 × 50 мл), объединенные экстракты промывают насыщенным водным раствором NaCl, сушат над безводным Na_2SO_4

и упаривают досуха. Остаток разделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир – EtOAc, 4:1 (для соединений **5g,h** – 9:1).

1-(4-Бромфенил)-2-(5-метилфуран-2-ил)этанон (5a).²⁵ Выход 1.70 г (61%), светло-бежевый порошок, т. пл. 58–59 °С (петролейный эфир – EtOAc, 9:1) (т. пл. 58–59 °С (петролейный эфир – EtOAc)²⁵). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (3H, с, CH_3); 4.20 (2H, с, CH_2); 5.90 (1H, д, $^3J = 3.0$, Н Fur); 6.08 (1H, д, $^3J = 3.0$, Н Fur); 7.60 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar); 7.86 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 13.6; 38.9; 106.8; 109.3; 128.6; 130.3 (2C); 132.1 (2C); 135.4; 146.1; 152.0; 194.3.

1-(4-Бромфенил)-2-(5-трет-бутилфуран-2-ил)этанон (5b). Выход 1.86 г (58%), светло-бежевый порошок, т. пл. 57–60 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1689 ($C=O$), 1584, 1334, 1209, 1071, 994. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.23 (9H, с, $C(CH_3)_3$); 4.21 (2H, с, CH_2); 5.87 (1H, д, $^3J = 3.1$, Н Fur); 6.07 (1H, д, $^3J = 3.1$, Н Fur); 7.60 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.6$, Н Ar); 7.87 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.6$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 29.2 (3C); 32.7; 39.1; 103.1; 108.7; 128.5; 130.4 (2C); 132.0 (2C); 135.3; 145.6; 164.1; 194.4. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 $[M(^{81}Br)]^+$ (2), 320 $[M(^{81}Br)]^+$ (2), 185 (14), 183 (15), 159 (5), 157 (5), 137 (100), 122 (9), 107 (9), 95 (7), 76 (5). Найдено, %: С 59.72; Н 5.30. $C_{16}H_{17}BrO_2$. Вычислено, %: С 59.83; Н 5.33.

1-(4-Бромфенил)-2-[5-(4-хлорфенил)фуран-2-ил]-этанон (5c). Выход 2.06 г (55%), светло-бежевый порошок, т. пл. 118–120 °С (петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 2:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1689 ($C=O$), 1582, 1221, 1096, 1074, 1016, 960. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.33 (2H, с, CH_2); 6.32 (1H, д, $^3J = 3.3$, Н Fur); 6.58 (1H, д, $^3J = 3.3$, Н Fur); 7.32 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.6$, Н Ar); 7.53 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.6$, Н Ar); 7.63 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.0$, Н Ar); 7.90 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.0$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 38.8; 106.7; 110.9; 125.0 (2C); 128.9; 129.0 (2C); 129.3; 130.3 (2C); 132.2 (2C); 133.0; 135.0; 148.0; 152.8; 193.8. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378/377/376/375/374 $[M]^+$ (3/2/10/1/6), 193 (35), 191 (100), 157 (10), 155 (10), 128 (25), 76 (10). Найдено, %: С 57.61; Н 3.27. $C_{18}H_{12}BrClO_2$. Вычислено, %: С 57.55; Н 3.22.

1-(4-Бромфенил)-2-(фуран-2-ил)этанон (5d). Выход 1.40 г (53%), светло-желтый порошок, т. пл. 97–98 °С (петролейный эфир – EtOAc, 9:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1698 ($C=O$), 1586, 1465, 1328, 1071, 993. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 4.27 (2H, с, CH_2); 6.23 (1H, д, $^3J = 3.0$, Н Fur); 6.34 (1H, д, д, $^3J = 3.0$, $^4J = 2.0$, Н Fur); 7.37 (1H, д, $^4J = 2.0$, Н Fur); 7.61 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar); 7.87 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 8.5$, Н Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 38.7; 108.6; 110.9; 128.8; 130.3 (2C); 132.2 (2C); 135.1; 142.4; 148.0; 194.2. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 266 $[M(^{81}Br)]^+$ (8), 264 $[M(^{79}Br)]^+$ (8), 185 (98), 183 (100), 157 (34), 155 (35), 104 (15), 76 (40), 53 (30). Найдено, %: С 54.41; Н 3.37. $C_{12}H_9BrO_2$. Вычислено, %: С 54.37; Н 3.42.

2-(5-Метилфуран-2-ил)-1-(4-нитрофенил)этанон (5e).²⁵ Выход 1.35 г (55%), светло-бежевые иглы, т. пл. 67–

69 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 67–69 °С (петролейный эфир – EtOAc)²⁵). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.24 (3H, с, CH₃); 4.28 (2H, с, CH₂); 5.91 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.11 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 8.15 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.5, H Ar); 8.29 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 39.3; 106.8; 109.7; 124.0 (2C); 129.8 (2C); 140.8; 145.1; 150.5; 152.3; 193.9.

2-(5-Метилфуран-2-ил)-1-(4-метоксифенил)этанон (5f).²⁵ Выход 1.33 г (58%), светло-бежевый порошок, т. пл. 69–70 °С (петролейный эфир – диэтиловый эфир, 4:1) (т. пл. 69–70 °С (петролейный эфир – EtOAc)²⁵). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.25 (3H, с, CH₃); 3.86 (3H, с, OCH₃); 4.20 (2H, с, CH₂); 5.89 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.07 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.93 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.8, H Ar); 7.99 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.7; 38.5; 55.6; 106.6; 108.9; 113.9 (2C); 129.4; 131.1 (2C); 146.8; 151.7; 163.8; 194.1.

1-(3,4-Диметоксифенил)-2-(5-метилфуран-2-ил)-этанон (5g). Выход 1.66 г (64%). Бесцветные иглы, т. пл. 116–117 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1677 (C=O), 1582, 1517, 1417, 1265, 1162, 1019, 795. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.24 (3H, с, CH₃); 3.91 (3H, с, OCH₃); 3.93 (3H, с, OCH₃); 4.19 (2H, с, CH₂); 5.89 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.07 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.88 (1H, д, ³J = 8.4, H Ar); 7.56 (1H, д, ⁴J = 2.0, H Ar); 7.65 (1H, д, д, ³J = 8.4, ⁴J = 2.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 38.4; 56.0; 56.2; 106.6; 108.9; 110.1; 110.8; 123.6; 129.6; 146.8; 149.1; 151.6; 153.5; 194.0. Масс-спектр (ЭУ), m/z (I_{отн.}, %): 260 [M]⁺ (25), 165 (100), 137 (33), 122 (32), 107 (24), 95 (70), 77 (66), 43 (38). Найдено, %: C 69.13; H 6.29. C₁₅H₁₆O₄. Вычислено, %: C 69.22; H 6.20.

1-(4,5-Диметокси-2-нитрофенил)-2-(5-метилфуран-2-ил)этанон (5h). Выход 1.59 г (52%), светло-желтые иглы, т. пл. 117–118 °С (петролейный эфир – CH₂Cl₂, 3:1). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1706 (C=O), 1578, 1524, 1334, 1287, 1229, 1176, 1084, 1024, 950. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.19 (3H, с, CH₃); 3.90 (3H, с, OCH₃); 3.96 (3H, с, OCH₃); 4.05 (2H, с, CH₂); 5.85 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.03 (1H, д, ³J = 3.0, H Fur); 6.59 (1H, с, H Ar); 7.60 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 42.7; 56.6; 56.7; 106.7; 106.8; 109.3; 110.0; 132.0; 138.3; 145.6; 149.6; 152.1; 154.0; 198.7. Масс-спектр (ЭУ), m/z (I_{отн.}, %): 305 [M]⁺ (1), 211 (4), 181 (3), 136 (7), 121 (3), 110 (10), 95 (100). Найдено, %: C 58.91; H 5.03; N 4.67. C₁₅H₁₅NO₆. Вычислено, %: C 59.01; H 4.95; N 4.59.

1-(4-Бромфенил)-2-(метилсульфонил)этанон (6a). Выделен наряду с продуктом **5a**. Выход 0.61 г (22%), светло-желтые иглы, т. пл. 142–144 °С (EtOAc) (т. пл. 134–139 °С³⁵). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м. д. (J, Гц): 3.13 (3H, с, CH₃); 4.55 (2H, с, CH₂); 7.68 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.6, H Ar); 7.87 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц), δ, м. д.: 42.0; 61.6; 130.6; 130.9 (2C); 132.6 (2C); 134.6; 188.5.

1,4-Бис(4-бромфенил)бутан-1,4-дион (7a). Выделен наряду с продуктом **5a**. Выход 0.28 г (7%), светло-бежевые иглы, т. пл. 174–175 °С (этанол) (т. пл. 176–178 °С³⁶). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.

(J, Гц): 3.40 (4H, с, CH₂); 7.60 (4H, AA'BB'-система, ³J = 8.3, H Ar); 7.87 (4H, AA'BB'-система, ³J = 8.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 32.9; 128.8; 130.1; 132.4; 135.8; 197.9.

2-(Метилсульфонил)-1-(4-нитрофенил)этанон (6e). Выделен наряду с продуктом **5e**. Выход 0.75 г (31%), светло-желтые иглы, т. пл. 155–157 °С (EtOAc) (т. пл. 148.9–149.4 °С (гексан–CH₂Cl₂)³⁷). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.16 (3H, с, CH₃), 4.65 (2H, с, CH₂); 8.19 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.8, H Ar); 8.37 (2H, AA'BB'-система, ³J = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 41.9; 61.9; 124.3 (2C); 130.6 (2C); 140.0; 151.2; 188.2.

1,4-Бис(4-нитрофенил)бутан-1,4-дион (7e). Выделен наряду с продуктом **5e**. Выход 0.16 г (5%), желтые иглы, т. пл. 178–180 °С (этанол) (т. пл. 195–196 °С (CHCl₃)³⁸). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.51 (4H, с, CH₂); 8.17 (4H, AA'BB'-система, ³J = 7.3, H Ar); 8.33 (4H, AA'BB'-система, ³J = 8.3, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 33.4; 124.4; 129.6; 141.3; 150.9; 197.2.

2-(Метилсульфонил)-1-(3,4-диметоксифенил)этанон (6g). Выделен наряду с продуктом **5g**. Выход 0.65 г (25%), белый порошок, т. пл. 142–143 °С (EtOAc). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1675 (C=O), 1516, 1303, 1152, 1119, 1020, 976. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.11 (3H, с, CH₃); 3.91 (3H, с, OCH₃); 3.93 (3H, с, OCH₃); 4.55 (2H, с, CH₂); 6.90 (1H, д, ³J = 8.5, H Ar); 7.50 (1H, д, ⁴J = 2.0, H Ar); 7.60 (1H, д, д, ³J = 8.5, ⁴J = 2.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (150 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 41.7; 56.0; 56.2; 61.1; 110.3; 110.6; 125.0; 128.8; 149.4; 154.8; 187.4. Масс-спектр (ЭУ), m/z (I_{отн.}, %): 258 [M]⁺ (100), 166 (22), 165 (90), 151 (13), 137 (14), 43 (20). Найдено, %: C 51.22; H 5.51. C₁₁H₁₄O₅S. Вычислено, %: C 51.15; H 5.46.

1,4-Бис(3,4-диметоксифенил)бутан-1,4-дион (7g).²⁷ Выделен наряду с продуктом **5g**. Выход 0.18 г (5%), бесцветные иглы, т. пл. 185–187 °С (этанол) (т. пл. 176–178 °С²⁷). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.41 (4H, с, CH₂); 3.92 (6H, с, OCH₃); 6.89 (2H, д, ³J = 8.1, H Ar); 7.55 (2H, уш. с, H Ar); 6.89 (2H, уш. д, ³J = 8.1, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 32.7; 56.4; 56.5; 110.5; 110.6; 123.2; 130.5; 149.4; 153.7; 197.9.

2-Хлорацетамиды 10a–i получают согласно описанной процедуре и используют далее без идентификации.³⁹

Получение ксантогенатов 11a–i (общая методика). К охлажденному (5–10 °С) раствору 18 ммоль 2-хлорацетамида **10a–i** в 60 мл безводного ацетона порциями присыпают 3.52 г (22 ммоль) этилксантогената калия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем кипятят в течение 3 ч. Растворитель упаривают досуха при пониженном давлении. В колбу с полученным остатком наливают 200 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (3 × 50 мл) и сушат на воздухе.

S-(2-Амино-2-оксоэтил)-O-этилдитиокарбонат (11a). Выход 2.51 г (78%), белый порошок, т. пл. 114–115 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 114–115 °С⁴⁰). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.43 (3H, т, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 3.85 (2H, с, CH₂); 4.67 (2H, к, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 6.05 (1H, уш. с, NH); 6.27 (1H,

уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.8; 38.9; 71.3; 169.8; 213.0.

S-[2-(Бензиламино)-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (11b). Выход 3.87 г (80%), белый порошок, т. пл. 86–88 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 94–95 °С⁴¹). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.42 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.92 (2H, с, CH_2); 4.48 (2H, д, $^3J = 5.8$, CH_2NH); 4.66 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.66 (1H, уш. с, NH); 7.28–7.37 (5H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.8; 39.3; 44.0; 71.3; 127.7; 127.8 (2C); 128.8 (2C); 137.9; 167.0; 213.1.

S-[2-[(4-Фторфенил)амино]-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (11c). Выход 4.37 г (89%), светло-бежевые иглы, т. пл. 108–109 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3306 (N–H), 1667 (C=O), 1549, 1362, 1229, 1113, 1047. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.99 (2H, с, CH_2); 4.68 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.97–7.03 (2H, м, H Ar); 7.42–7.47 (2H, м, H Ar); 8.28 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 13.9; 40.0; 71.7; 115.8 (2C, д, $^2J_{\text{CF}} = 22.5$); 122.1 (2C, д, $^3J_{\text{CF}} = 7.9$); 133.5 (1C, д, $^4J_{\text{CF}} = 2.8$); 159.7 (1C, д, $^1J_{\text{CF}} = 244.2$); 165.6; 213.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 273 [$\text{M}]^+$ (48), 184 (19), 163 (98), 150 (18), 135 (21), 124 (27), 111 (100), 95 (27), 82 (16), 47 (43), 43 (35). Найдено, %: С 48.27; Н 4.39; N 5.16. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FNO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 48.33; Н 4.42; N 5.12.

S-[2-[(4-Нитрофенил)амино]-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (11d). Выход 4.75 г (88%), светло-бежевые иглы, т. пл. 108–109 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (НПВО), ν , cm^{-1} : 3360 (NH), 1680 (C=O), 1552, 1493, 1333, 1252, 1114, 1051, 851. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.45 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.05 (2H, с, CH_2); 4.70 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.69 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 9.1$, H Ar); 8.20 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 9.1$, H Ar); 8.69 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 40.3; 72.1; 119.5 (2C); 125.2 (2C); 143.4; 143.9; 166.3; 214.3. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 [$\text{M}]^+$ (100), 277 (13), 240 (54), 211 (52), 180 (31), 163 (84), 147 (23), 138 (56), 122 (23), 108 (27), 95 (21), 75 (26), 43 (42). Найдено, %: С 44.07; Н 4.11; N 9.38. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 43.99; Н 4.03; N 9.33.

S-[2-[(2-Нитрофенил)амино]-2-оксоэтил]-O-этилдитиокарбонат (11e). Выход 4.43 г (82%), светло-желтые иглы, т. пл. 89–91 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3306 (NH), 1664 (C=O), 1552, 1511, 1230, 1114, 1050. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.10 (2H, с, CH_2); 4.71 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.17–7.23 (1H, м, H Ar); 7.63–7.67 (1H, м, H Ar); 8.19–8.21 (1H, м, H Ar); 8.72–8.74 (1H, м, H Ar); 10.90 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 40.9; 71.5; 122.6; 123.9; 125.9; 134.3; 135.9; 137.1; 166.4; 212.1. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 323 [$\text{M}+\text{Na}]^+$ (100). Найдено, %: С 44.04; Н 4.09; N 9.36. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 43.99; Н 4.03; N 9.33.

S-[2-Оксо-2-(пиридин-2-иламино)этил]-O-этилдитиокарбонат (11f). Выход 3.59 г (78%), белый порошок, т. пл. 98–100 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1667 (C=O),

1577, 1551, 1433, 1328, 1287, 1229, 1205, 1177, 1117, 1054. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.04 (2H, с, CH_2); 4.70 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.03–7.06 (1H, м, H Py); 7.68–7.73 (1H, м, H Py); 8.17–8.19 (1H, м, H Py); 8.26–8.28 (1H, м, H Py); 8.71 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 40.5; 71.5; 114.3; 120.3; 138.6; 147.9; 151.2; 165.8; 212.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 [$\text{M}]^+$ (3), 210 (25), 168 (30), 137 (28), 78 (100), 59 (16). Найдено, %: С 46.94; Н 4.69; N 10.86. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 46.85; Н 4.72; N 10.93.

S-(2-Оксо-2-[[5-этил-3-(этоксикарбонил)тиофен-2-ил]амино]этил)-O-этилдитиокарбонат (11g). Выход 5.46 г (84%), белый порошок, т. пл. 48–50 °С (петролейный эфир – EtOAc, 9:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3285 (N–H), 1677 (C=O), 1562, 1535, 1407, 1295, 1241, 1204, 1179, 1114, 1050. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH_2CH_3); 1.37 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 1.42 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.74 (2H, к, $^3J = 7.5$, CH_2CH_3); 4.07 (2H, с, CH_2); 4.34 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.69 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.88 (1H, с, H Th); 11.41 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.8; 14.5; 15.7; 23.0; 39.4; 60.8; 71.2; 113.4; 119.5; 137.7; 146.1; 164.3; 165.3; 211.8. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 384 [$\text{M}+\text{Na}]^+$ (99), 163 (100). Найдено, %: С 46.64; Н 5.19; N 3.86. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: С 46.51; Н 5.30; N 3.87.

(4-Метоксифенил)-2-[(этоксикарботиоил)сульфанил]ацетат (11h). Выход 4.53 г (88%), светло-желтое масло. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1762 (C=O), 1596, 1504, 1235, 1192, 1109, 1051, 938. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.79 (3H, с, OCH_3); 4.12 (2H, с, CH_2); 4.68 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 6.88 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 9.1$, H Ar); 7.03 (2H, AA'BB'-система, $^3J = 9.1$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 38.0; 55.7; 71.0; 114.6 (2C); 122.2 (2C); 144.3; 157.6; 167.0; 212.6. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 [$\text{M}]^+$ (1), 163 (100), 135 (84), 124 (68), 109 (60), 95 (19), 81 (15), 65 (10). Найдено, %: С 50.28; Н 4.99. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 50.33; Н 4.93.

(4-Фторфенил)-2-[(этоксикарботиоил)сульфанил]ацетат (11i). Выход 4.39 г (89%), бесцветные иглы, т. пл. 43–45 °С (петролейный эфир – CH_2Cl_2 , 3:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1760 (C=O), 1502, 1308, 1229, 1192, 1150, 1110, 1046, 946. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, т, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.13 (2H, с, CH_2); 4.68 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.04–7.11 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 13.2; 37.3; 70.4; 115.6 (2C, д, $^2J_{\text{CF}} = 23.5$); 122.2 (2C, д, $^3J_{\text{CF}} = 8.7$); 145.9 (1C, д, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$); 159.8 (1C, д, $^1J_{\text{CF}} = 245.0$); 166.1; 211.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 163 [$\text{M}-4\text{FC}_6\text{H}_4\text{O}]^+$ (100), 135 (93), 112 (78), 107 (43), 93 (11), 83 (37), 75 (11), 57 (16). Найдено, %: С 48.21; Н 4.00. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FO}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 48.16; Н 4.04.

2-(5-Метилфуран-2-ил)ацетамид (12a). Выход 0.86 г (62%), бежевый порошок, т. пл. 124–126 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1) (т. пл. 112–114 °С (петролейный эфир)⁴²). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.

(*J*, Гц): 2.25 (3H, с, CH₃); 3.53 (2H, с, CH₂); 5.79 (1H, уш. с, NH); 5.90 (1H, д, ³*J* = 2.8, H Fur); 6.08 (1H, д, ³*J* = 2.8, H Fur); 6.16 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 36.1; 106.7; 109.4; 146.9; 152.3; 172.0.

***N*-Бензил-2-(5-метилфуран-2-ил)ацетамид (12b)**. Выход 1.44 г (63%), белый порошок, т. пл. 65–67 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3286 (NH), 1644 (C=O), 1545, 1262, 1160, 1080, 1016. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.25 (3H, с, CH₃); 3.60 (2H, с, CH₂); 4.45 (2H, д, ³*J* = 5.8, CH₂NH); 5.90 (1H, д, ³*J* = 2.8, H Fur); 6.03 (1H, уш. с, NH); 6.10 (1H, д, ³*J* = 2.8, H Fur); 7.22–7.34 (5H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 36.6; 43.7; 106.8; 109.6; 127.5; 127.6 (2C); 128.8 (2C); 138.3; 146.9; 152.4; 169.0. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 229 [M]⁺ (12), 147 (5), 96 (68), 95 (100), 91 (40), 65 (11). Найдено, %: C 73.42; H 6.58; N 6.14. C₁₄H₁₅NO₂. Вычислено, %: C 73.34; H 6.59; N 6.11.

***N*-4-Фторфенил-2-(5-метилфуран-2-ил)ацетамид (12c)**. Выход 1.56 г (67%), бесцветные иглы, т. пл. 116–117 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3276 (N–H), 1658 (C=O), 1533, 1507, 1218, 1032, 833. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH₃); 3.69 (2H, с, CH₂); 5.96 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.17 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.95–7.00 (2H, м, H Ar); 7.40–7.44 (2H, м, H Ar); 7.66 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 13.7; 37.3; 106.9; 110.0; 115.7 (2C, д, ²*J*_{CF} = 22.5); 122.0 (2C, д, ³*J* = 7.9); 133.7 (1C, д, ⁴*J*_{CF} = 2.9); 146.4; 152.7; 159.6 (1C, д, ¹*J*_{CF} = 243.7); 167.3. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 233 [M]⁺ (94), 150 (10), 138 (25), 122 (38), 111 (45), 96 (66), 95 (100), 81 (36), 67 (22), 43 (32). Найдено, %: C 66.92; H 5.23; N 5.96. C₁₃H₁₂FNO₂. Вычислено, %: C 66.94; H 5.19; N 6.01.

2-(5-Метилфуран-2-ил)-*N*-(4-нитрофенил)ацетамид (12d). Выход 1.96 г (65%), светло-бежевый порошок, т. пл. 138–139 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3266 (N–H), 1665 (C=O), 1552, 1512, 1342, 1256, 854. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.30 (3H, с, CH₃); 3.76 (2H, с, CH₂); 5.98 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.21 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 7.67 (2H, AA'BB'-система, ³*J* = 9.1, H Ar); 7.93 (1H, уш. с, NH); 8.18 (2H, AA'BB'-система, ³*J* = 9.1, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.7; 37.7; 107.1; 110.4; 119.3 (2C); 125.1 (2C); 143.5; 143.7; 145.6; 153.1; 167.6. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 260 [M]⁺ (54), 165 (11), 150 (26), 122 (15), 104 (12), 96 (100), 95 (98), 81 (24), 76 (16), 59 (20), 53 (30), 44 (54). Найдено, %: C 59.94; H 4.61; N 10.82. C₁₃H₁₂N₂O₄. Вычислено, %: C 60.00; H 4.65; N 10.76.

2-(5-Метилфуран-2-ил)-*N*-(2-нитрофенил)ацетамид (12e). Выход 1.61 г (62%), светло-желтый порошок, т. пл. 65–67 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3263 (N–H), 1675 (C=O), 1592, 1574, 1532, 1521, 1365, 1314, 1215, 1196, 1023. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.24 (3H, с, CH₃); 3.60 (2H, с, CH₂); 6.02 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.20 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 7.32–7.36 (1H, м, H Ar); 7.68–7.72 (1H, м, H Ar); 7.90–7.92 (1H, м, H Ar); 7.98–8.00 (1H, м, H Ar); 10.34 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ, м. д.: 13.2;

36.0; 106.6; 109.0; 124.5; 124.9; 125.0; 131.6; 134.3; 141.2; 146.5; 151.0; 167.3. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 260 [M]⁺ (14), 122 (15), 95 (100), 79 (5), 65 (6), 55 (5).

2-(5-Метилфуран-2-ил)-*N*-(пиридин-2-ил)ацетамид (12f). Выход 1.34 г (62%). Светло-бежевый порошок, т. пл. 94–95 °С (петролейный эфир – EtOAc, 4:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3239 (N–H), 1666 (C=O), 1578, 1537, 1434, 1300, 1221, 775. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.28 (3H, с, CH₃); 3.75 (2H, с, CH₂); 5.94 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.19 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 7.02–7.07 (1H, м, H Py); 7.69–7.75 (1H, м, H Py); 8.23–8.26 (2H, м, H Py); 8.63 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.7; 37.7; 106.9; 110.2; 114.4; 120.0; 139.1; 145.7; 147.1; 151.1; 152.8; 167.8. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 216 [M]⁺ (90), 122 (42), 96 (20), 95 (100), 79 (21), 78 (74), 67 (22), 51 (24), 43 (32). Найдено, %: C 66.71; H 5.63; N 12.99. C₁₂H₁₂N₂O₂. Вычислено, %: C 66.65; H 5.59; N 12.96.

Этил-2-[2-(5-метилфуран-2-ил)ацетамидо]-5-этилнофен-3-карбоксилат (12g). Выход 1.73 г (54%), светло-желтые призмы, т. пл. 77–78 °С (петролейный эфир – EtOAc, 9:1). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 3253 (N–H), 1661 (C=O), 1530, 1401, 1226, 1037, 782. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, ³*J* = 7.5, CH₂CH₃); 1.33 (3H, т, ³*J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.33 (3H, с, CH₃); 2.71 (2H, к, ³*J* = 7.5, CH₂CH₃); 3.80 (2H, с, CH₂); 4.27 (2H, к, ³*J* = 7.1, OCH₂CH₃); 5.97 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.20 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.83 (1H, с, H Th); 11.11 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.6; 14.5; 15.7; 22.9; 36.5; 60.5; 106.7; 110.0; 112.8; 119.2; 137.1; 145.2; 146.4; 153.0; 165.2; 166.1. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 321 [M]⁺ (61), 226 (22), 216 (18), 199 (100), 184 (40), 180 (38), 153 (46), 138 (31), 122 (39), 96 (42), 95 (45), 58 (37), 44 (52), 42 (41). Найдено, %: C 59.68; H 6.01; N 4.33. C₁₆H₁₉NO₄S. Вычислено, %: C 59.79; H 5.96; N 4.36.

(4-Метоксифенил)-2-(5-метилфуран-2-ил)ацетат (12h). Выход 1.33 г (54%), светло-желтое масло. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 1762 (C=O), 1597, 1571, 1506, 1341, 1298, 1249, 1192, 1124, 1022, 971. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH₃); 3.79 (3H, с, OCH₃); 3.85 (2H, с, CH₂); 5.94 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.18 (1H, д, ³*J* = 3.0, H Fur); 6.88 (2H, AA'BB'-система, ³*J* = 9.0, H Ar); 7.02 (2H, AA'BB'-система, ³*J* = 9.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 13.7; 34.4; 55.7; 106.6; 109.2; 114.6 (2C); 122.3 (2C); 144.4; 145.3; 152.0; 157.5; 168.6. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 246 [M]⁺ (6), 122 (69), 109 (8), 95 (100), 79 (5). Найдено, %: C 68.23; H 6.01. C₁₄H₁₄O₄. Вычислено, %: C 68.28; H 5.73.

(4-Фторфенил)-2-(5-метилфуран-2-ил)ацетат (12i). Выход 1.31 г (56%), светло-желтое масло. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 1764 (C=O), 1569, 1503, 1341, 1186, 1124, 1022, 971. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.29 (3H, с, CH₃); 3.86 (2H, с, CH₂); 5.94 (1H, д, ³*J* = 2.9, H Fur); 6.18 (1H, д, ³*J* = 2.9, H Fur); 7.02–7.26 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 13.6; 34.3; 106.6; 109.3; 116.2 (2C, д, ²*J*_{CF} = 23.6); 123.0 (2C, д, ³*J*_{CF} = 8.6); 145.0; 146.7 (1C, д, ⁴*J*_{CF} = 3.0); 152.2; 160.4 (1C, д, ¹*J*_{CF} = 244.3); 168.3. Масс-спектр (ЭУ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 234

[M]⁺ (7), 122 (20), 112 (3), 95 (100), 83 (6). Найдено, %: C 66.79; H 4.81. C₁₃H₁₁FO₃. Вычислено, %: C 66.66; H 4.73.

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

Результаты работы получены при финансовой поддержке Совета по грантам президента РФ (грант МК-1476.2014.3) и Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 2754 и № 4.246.2014/К).

Список литературы

- (a) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 539. (b) Hoydonckx, H. E.; Van Rhijn, W. M.; Van Rhijn, W.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002. DOI: 10.1002/14356007.a12_119.pub2
- (a) Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. *Green Chem.* **2011**, *13*, 754. (b) Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538. (c) van Putten, R. J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499.
- (a) Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepúlveda-Escribano, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5266. (b) Corma, A.; de la Torre, O.; Renz, M.; Villandier, N. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2423. (c) Hu, L.; Zhao, G.; Hao, W.; Tang, X.; Sun, Y.; Lin, L.; Liu, S. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11184. (d) Piancatelli, G.; D'Auria, M.; D'Onofrio, F. *Synthesis* **1994**, 867.
- (a) Lichtenthaler, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728. (b) Palmer, L. I.; Read de Alaniz, J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 476. (c) Parr, B. T.; Green, S. A.; Davies, H. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4716. (d) Fructos, M. R.; Álvarez, E.; Diaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4600. (e) Hashmi, A. S. K.; Häffner, T.; Rudolph, M.; Rominger, F. *Chem.–Eur. J.* **2011**, *17*, 8195. (g) Ghorai, B. K.; Jiang, D.; Herndon, J. W. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4261.
- (a) Etschells, L. L.; Sardarian, A.; Whitehead, R. C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2803. (b) Loiseau, F.; Kholod, I.; Neier, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4642.
- Serdyuk, O. V.; Chalikidi, P. N.; Butin A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1281. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1376.]
- (a) Ghosh, K.; Karmakar, R.; Mal, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4037. (b) Venkatram, A.; Colley, T.; DeRuiter, J.; Smith, F. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 297.
- (a) Wang, Q.; Yang, L.; Fan, X. *Synlett* **2014**, 687. (b) Nair, D. K.; Mobin, S. M.; Namboothiri, I. N. N. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3349. (c) Hu, J.; Wei, Y.; Tong, X. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3068.
- (a) Chen, H. Y.; Kim, S.; Wu, J. Y.; Birzin, E. T.; Chan, W.; Yang, Y. T.; Dahllund, J.; DiNinno, F.; Rohrer, S. P.; Schaeffer, J. M.; Hammond, M. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2551. (b) Antonioletti, R.; Bonadies, F.; Scettri, A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5540.
- Asta, C.; Schmidt, D.; Conrad, J.; Frey, W.; Beifuss, U. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5692.
- (a) Kambe, T.; Maruyama, T.; Nakano, M.; Yamaura, Y.; Shono, T.; Seki, A.; Sakata, K.; Maruyama, T.; Nakai, H.; Toda, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, *59*, 1523. (b) Marshall, J. A.; Van Devender, E. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8037.
- (a) Gabriele, B.; Plastina, P.; Salerno, G.; Mancuso, R. *Synthesis* **2006**, 4247. (b) Gabriele, B.; Salerno, G.; De Pascali, F.; Costa, M.; Chiusoli, G. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7693.
- (a) Kawano, T.; Ogawa, T.; Islam, S. M.; Ueda, I. *Heterocycles* **2000**, *52*, 1279. (b) Ong, C. W.; Chen, C.-M.; Juang, S. S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3135.
- (a) Wang, Y.-H.; Liu, H.; Zhu, L.-L.; Li, X.-X.; Chen, Z. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 707. (b) Hayes, S. J.; Knight, D. W.; Smith, A. W. T.; O'Halloran, M. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 717.
- (a) Kassainidis, E.; Pearson, R. J.; Philp, D. *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 8798. (b) Breen, L.; Eastwood, F. W.; Ockman, T.; Rae, I. D.; Redwood, A. M. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2221.
- (a) Li, J.-L.; Yue, C.-Z.; Chen, P.-Q.; Xiao, Y.-C.; Chen, Y.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5449. (b) Hashmi, A. S. K.; Wölflle, M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9021.
- Molander, G. A.; Traister, K. M.; Barcellos, T. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4123.
- (a) Wommack, A. J.; Kingsbury, J. S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10573. (b) Cafiero, L. R.; Snowden, T. S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3853. (c) Della Rosa, C.; Gil, S.; Rodríguez, P.; Parra, M. *Synthesis* **2006**, 3092.
- Shue, Y.-K.; Carrera, G. M.; Hutchins, C. W.; Garvey, D. S.; Nadzan, A. M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2936.
- Ishibashi, H.; Ikeda, M.; Choi, H. D.; Nakagawa, H.; Ueda, Y.; Tamura, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 5310
- Min, R. S.; Aksenov, V. S.; Vinogradov, M. G.; Nikishin, G. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1981**, *30*, 1902. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1981**, 2315.]
- Osornio, Y. M.; Cruz-Almanza, R.; Jiménez-Montaño, V.; Miranda, L. D. *Chem. Commun.* **2003**, 2316.
- Loiseau, F.; Simone, J.-M.; Carcache, D.; Bobal, P.; Neier, R. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 121.
- (a) Baciocchi, E.; Muraglia, E.; Sleiter, G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6817. (b) Vassilikogiannakis, G.; Alexopoulou, I.; Tofi, M.; Montagnon, T. *Chem. Commun.* **2011**, 259. (c) Gryparis, C.; Lykakis, I. N.; Efe, C.; Zaravinos, I.-P.; Vidali, T.; Kladou, E.; Stratakis, M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5655.
- Abaev, V. T.; Bosikova, K. V.; Serdyuk, O. V.; Butin, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 611. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 772.]
- Veltwisch, D.; Jamata, E.; Asmus, K. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 146.
- Veetil, A. T.; Šolomek, T.; Ngoy, B. P.; Pavlíková, N.; Heger, D.; Klán, P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8232.
- Batanero, B.; Picazo, O.; Barba, F. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 320.
- Parham, W. E.; Harper, E. T.; Berger, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4932.
- Pérez, D. I.; Palomo, V.; Pérez, C.; Gil, C.; Dans, P. D.; Luque, F. J.; Conde, S.; Martínez, A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 4042.
- Guignard, R. F.; Zard, S. Z. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12185.
- Prebil, R.; Stavber, S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5643.
- Jereb, M.; Stavber, S.; Zupan, M. *Synthesis* **2003**, 853.
- Yanagisawa, H.; Nakao, H.; Ando, A. *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, *21*, 1080.
- Shi, X.; Ren, X.; Ren, Z.; Li, J.; Wang, Y.; Yang, S.; Gu, J.; Gao, Q.; Huang, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5083.
- Xuan, J.; Feng, Z. J.; Chen, J. R.; Lu, L. Q.; Xiao, W. J. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 3045.
- Kamigata, N.; Udodaira, K.; Shimizu, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 783.
- Nevar, N. M.; Kel'in, A. V.; Kulinkovich, O. G. *Synthesis* **2000**, 1259.
- Ma, L.; Xie, C.; Ma, Y.; Liu, J.; Xiang, M.; Ye, X.; Zheng, H.; Chen, Z.; Xu, Q.; Chen, T.; Chen, J.; Yang, J.; Qiu, N.; Wang, G.; Liang, X.; Peng, A.; Yang, S.; Wei, Y.; Chen, L. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2060.
- Harano, K.; Shinohara, I.; Sugimoto, S.; Matsuoka, T.; Hisano, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 576.
- Torres-Murro, J.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7691.
- Blanchette, J. A.; Brown, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2098.