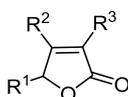


## Методы синтеза фуран-2(5H)-онов

Гаянэ Г. Токмаджян<sup>1\*</sup>, Лусине В. Карапетян<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Факультет химии, Ереванский государственный университет,  
ул. Алека Манукяна, 1, Ереван 0025, Армения; e-mail: tokmajang@ysu.am

Поступило 20.06.2024  
Принято после доработки 11.09.2024



Фуран-2(5H)-оны являются ценным классом гетероциклических соединений, входящих в состав многих природных биологически активных веществ, проявляющих разностороннюю активность и применяемых в органическом синтезе, в медицине, фармакологии и сельском хозяйстве. В обзоре рассмотрены методы синтеза фуран-2(5H)-онов, опубликованные за последние два десятилетия.

**Ключевые слова:** аллены, ацетиленовые соединения, тетроновые кислоты, фуран-2(3H)-оны, фуран-2(5H)-оны, фураны.

Производные фуран-2(5H)-она представляют собой важный класс гетероциклов, среди которых выявлено множество ценных природных и синтетических соединений. К широко известным природным производным фуран-2(5H)-она относятся такие соединения, как аскорбиновая кислота (витамин С), протоанемонин, клавацин, пеницилловая кислота,  $\alpha$ - и  $\beta$ -ангелика-лактоны, а также так называемые сердечные гликозиды, содержащие ненасыщенный  $\gamma$ -лактонный цикл в составе стероидного агликона. Обладая широким спектром биологической активности, производные фуран-2(5H)-она используются в медицине, фармакологии, косметологии и сельском хозяйстве.

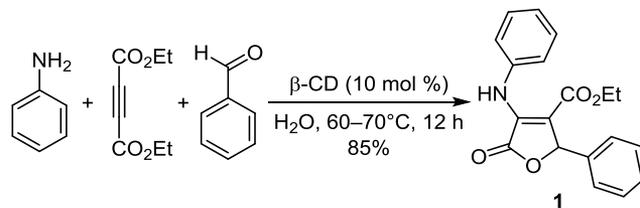
Исходя из вышесказанного понятен интерес исследователей к этому классу соединений и, как следствие, многочисленные публикации по данной теме, в том числе внушительное количество обзоров, мини-обзоров и микрообзоров.<sup>1–27</sup> В данном обзоре нами систематизированы и представлены методы синтеза фуран-2(5H)-онов (называемых также в различных литературных источниках 2,5-дигидрофуран-2-онами, 2-оксо-2,5-дигидрофуранами,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными  $\gamma$ -лактонами, 2-бутен-4-олидами), опубликованные за период 2000–2023 гг. и не вошедшие в указанные выше обзоры.

### 1. Получение производных фуран-2(5H)-онов из ацетиленовых соединений

Синтезы производных фуран-2(5H)-онов на основе соединений, содержащих ацетиленовую связь, можно разделить на несколько групп в зависимости от взаимодействующих компонентов. Исследователями широко используется трехкомпонентная реакция конденсации

диалкилацетилендикарбоксилатов, первичных аминов и карбонильных соединений, в частности альдегидов.<sup>28–39</sup> Так, производное 3,4,5-замещенного фуран-2(5H)-она **1**, синтезировано взаимодействием анилина, диэтилацетилендикарбоксилата и бензальдегида с использованием  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -CD) в качестве катализатора в воде (схема 1).<sup>28</sup>

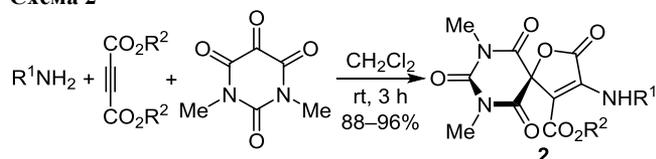
#### Схема 1



Трехкомпонентная домино-реакция, протекающая между первичными аминами, диалкилацетилендикарбоксилатами и 1,3-диметилаллоксаном, приводит к новым производным оксапирибициклических  $\gamma$ -бутенолидодобарбитуратов **2**. Процесс начинается с присоединения по Михаэлю первичных аминов к диалкилацетилендикарбоксилатам, далее происходит альдольная конденсация с 1,3-диметилаллоксаном, завершающаяся  $\gamma$ -лактонизацией, приводящей к целевому продукту. Реакция протекает в хлористом метиле в течение 3 ч при комнатной температуре (схема 2).<sup>29</sup>

3,4,5-Замещенные фуран-2(5H)-оны **3** образуются при взаимодействии альдегидов, первичных аминов и диалкилацетилендикарбоксилатов с применением в качестве катализаторов полифосфорной кислоты, осаж-

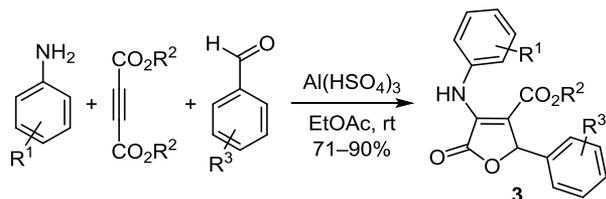
## Схема 2



$R^1 = 1\text{-Ad, Bn, } n\text{-Pr, } i\text{-Bu, } t\text{-Bu, } C_6H_{11}$   
 $R^2 = 1\text{-Ad, Bn, } CH_2=CHCH_2, i\text{-Bu, } t\text{-Bu}$

денной на силикагеле,<sup>30</sup> гидросульфата алюминия<sup>31</sup> или сахарозы.<sup>32</sup> Реакции протекают в мягких условиях, а продукты реакции образуются с высокими выходами (схема 3).

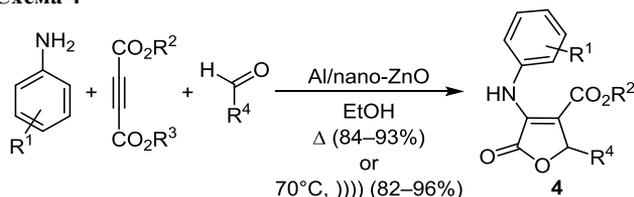
## Схема 3



$R^1 = H, 4\text{-Me, } 4\text{-MeO, } 4\text{-}t\text{-Bu, } 4\text{-Cl}$   
 $R^2 = Me, Et; R^3 = H, 4\text{-Me, } 4\text{-}t\text{-Bu, } 4\text{-Cl, } 2,4\text{-Cl}_2$

3,4,5-Замещенные фуран-2(5H)-оны 4 также образуются из упомянутых выше исходных соединений при применении в качестве катализаторов нано-CdZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>,<sup>33</sup> нанопорошкообразного НУ цеолита<sup>34</sup> или алюминия с нанесенным нанопорошкообразным оксидом цинка (схема 4).<sup>35</sup>

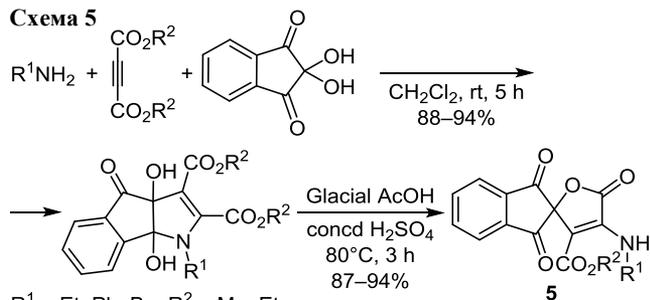
## Схема 4



$R^1 = H, 4\text{-Me, } 3,4\text{-Me}_2, 4\text{-MeO}; R^2 = Me, Et; R^3 = H, Me$   
 $R^4 = p\text{-Tol, } 1\text{-benzofuran-2-yl, } 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4,$   
 $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, o\text{-Tol}$

Спиробутонолидиндентрионы 5 получены взаимодействием первичных аминов, диалкилацетилендикарбоксилатов с нингидрином в присутствии серной кислоты.<sup>36</sup> Реакции протекают в мягких условиях в среде ледяной уксусной кислоты в течение 3 ч (схема 5).

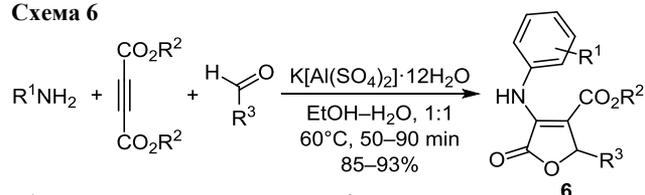
## Схема 5



$R^1 = Et, Ph, Bn; R^2 = Me, Et$

Функционализированные фуран-2-оны 6 синтезируются взаимодействием ароматических альдегидов, первичных аминов и диалкилацетилендикарбоксилатов с применением алюмосиликатного катализатора  $K[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ .<sup>37</sup> Применение экономичного и экологически чистого катализатора, недорогих реагентов, мягких условий и сравнительно короткое время реакции, а также высокие выходы целевых продуктов позволяют считать подобную стратегию проведения синтеза довольно перспективной (схема 6).

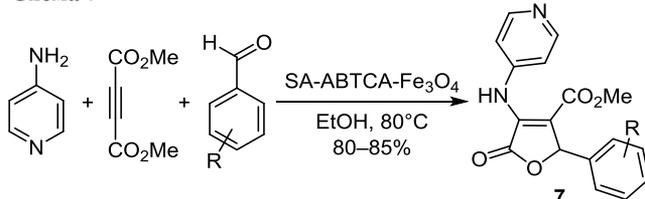
## Схема 6



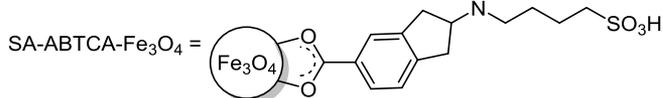
$R^1 = Ph, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4; R^2 = Me, Et$   
 $R^3 = Ph, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

3,4,5-Замещенные фуран-2(5H)-оны 7 образуются при взаимодействии альдегидов, первичных аминов и диалкилацетилендикарбоксилатов также с применением магнитного нанокатализатора (схема 7).<sup>38</sup> Биологические испытания синтезированных производных фуран-2(5H)-онов 7 показали их умеренную активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам. Для рассматриваемой реакции предложен также эффективный катализатор на основе сульфурованного углерода, позволяющий получать 3,4,5-замещенные производные фуран-2(5H)-онов 7 с высокими выходами.<sup>39</sup>

## Схема 7



$R = H, 3\text{-Me, } 3\text{-MeO, } 2\text{-Cl, } 4\text{-Cl, } 3\text{-NO}_2$

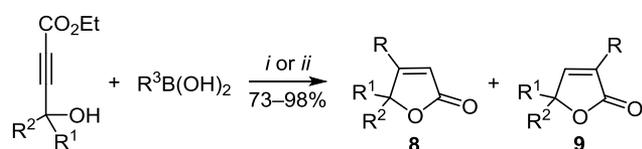


Следующая группа реакций синтеза производных фуран-2(5H)-онов основана на сложных эфирах 4-гидрокси-2-алкиновых кислот.<sup>40–51</sup> Так, разработан метод синтеза замещенных фуран-2(5H)-онов 8, 9 взаимодействием 4-гидрокси-2-алкинкарбоксилатов с арил- и алкилборными кислотами в присутствии палладиевого катализатора  $Pd(OAc)_2$  (схема 8).<sup>40</sup>

Ранее неизвестные 4-аминопроизводные фуран-2(5H)-онов 10, 11 получены взаимодействием ряда аминов с активированной тройной связью сложных эфиров 4-гидрокси-2-алкиновых кислот (схема 9).<sup>41</sup>

Предложен метод синтеза 5,5-дизамещенных производных тетреновых кислот (4-гидрокси-2(5H)-фурано-

## Схема 8

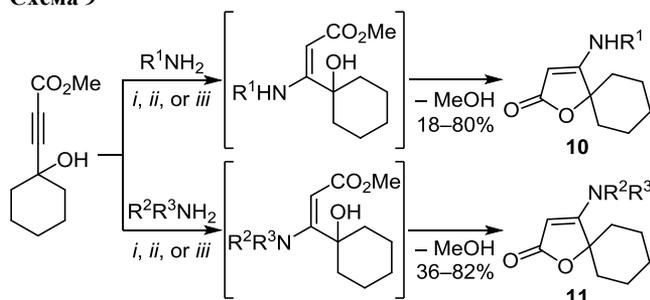


$R^1 = \text{H}; R^2 = \text{H, Me, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } t\text{-Bu, Ph}; R^1 = R^2 = \text{Me}$   
 $R^3 = n\text{-BuCH=CH, 4-MeOC}_6\text{H}_4$

*i*: Pd(OAc)<sub>2</sub> (3 mol %), dppe (3 mol %), AcOH (10 mol %), CHCl<sub>3</sub>; **8:9** = 3:1–11:1

*ii*: Pd(OAc)<sub>2</sub> (3 mol %), *t*-Bu<sub>3</sub>P (6 mol %), AcOH (10 mol %), THF or 1,4-dioxane; **8:9** = 1:1.4–1:100

## Схема 9



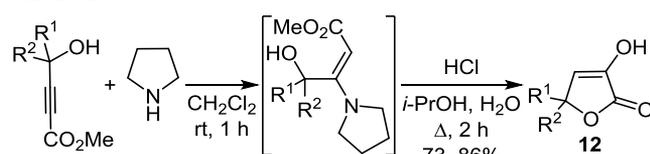
$R^1, R^2, R^3 = \text{Alk}; R^2 + R^3 = \text{Het}$

*i*: Et<sub>2</sub>O, MeOH, 1. rt, 2 days; 2. 55–60°C, 10–12 h

*ii*: *n*-BuOH, Δ, 12–15 h. *iii*: Et<sub>2</sub>O, rt, 10–12 days

нов) **12** присоединением по Михаэлю пирролидина к сложным эфирам вторичных или третичных γ-гидрокси-α,β-алкиновых кислот (схема 10).<sup>42</sup>

## Схема 10



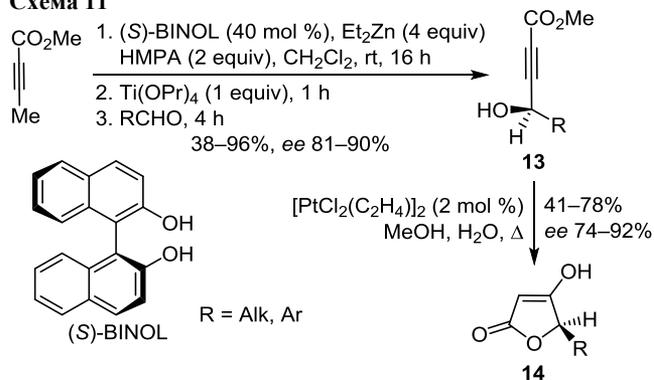
$R^1 = \text{Ph, } R^2 = \text{H}; R^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, R^2 = \text{H}; R^1 = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, R^2 = \text{H};$   
 $R^1 = (E)\text{-MeCH=CH, } R^2 = \text{H}; R^1 = R^2 = \text{Me}; R^1 = \text{Me, } R^2 = \text{Ph};$   
 $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5$

Сложные эфиры γ-гидрокси-α,β-алкиновых кислот **13**, синтезированные взаимодействием метилпропиолята с ароматическими и алифатическими альдегидами, были подвергнуты региоспецифическому гидрированию в присутствии в качестве катализатора димера Цейса ([PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), что привело к образованию производных тетрановой кислоты **14** (схема 11).<sup>43</sup>

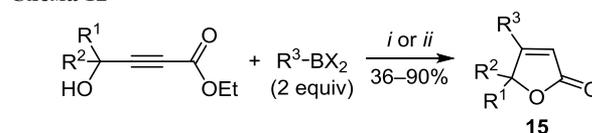
4-Арил(гетероарил)винил-2(5*H*)-фураноны **15** синтезированы катализируемой соединениями родия реакцией борорганических производных с диалкил-4-гидрокси-2-алкиноатами (схема 12).<sup>44</sup>

Катализируемая трифлатом серебра внутримолекулярная циклизация феноксиэтинилдиолов приводит к α-бромзамещенным α,β-ненасыщенным γ-лактонам **16**. Окисление субстрата *N*-бромсукцинимидом (NBS) приводит к α-бромзамещенному α,β-ненасыщенному γ-лактону **16'** (схема 13).<sup>45</sup>

## Схема 11



## Схема 12



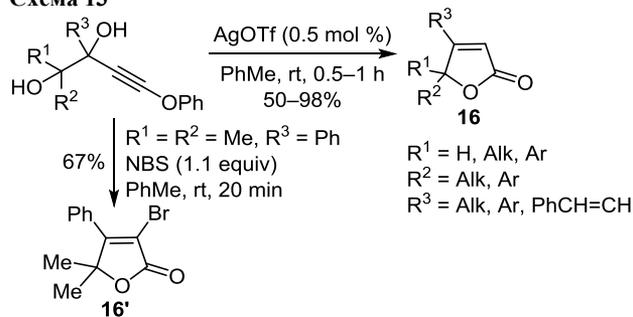
$\text{BX}_2 = \text{B(OH)}_2, \text{BPin, BF}_2\text{-KF}$

$R^1 = \text{H, Alk, Ar}; R^2 = \text{Alk, Ar}; R^3 = \text{Ar, 2-Fur, PhCH=CH}$

*i*: [Rh(cod)OH]<sub>2</sub> (0.03 equiv), dppb (0.06 equiv), dioxane–H<sub>2</sub>O, 10:1, 100°C, 1–3 h

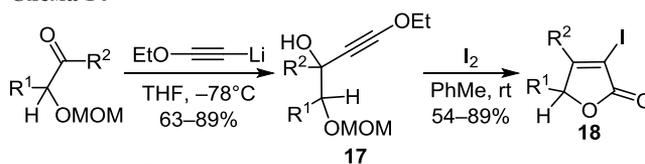
*ii*: [Rh(acac)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (0.03 equiv), dppf (0.066 equiv), dioxane–H<sub>2</sub>O, 10:1, 100°C, 1.5–5 h

## Схема 13



3-Иодзамещенные производные фуран-2(5*H*)-онов **18** получены циклизацией 1-метоксиметокси-4-этоксипропан-3-ин-2-олов **17** действием иода в хлористом метиле или толуоле при комнатной температуре (схема 14).<sup>46</sup>

## Схема 14

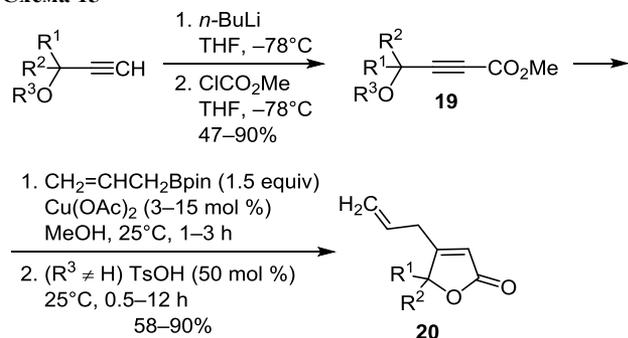


$R^1 = \text{H, Alk}; R^2 = \text{Alk, (Het)Ar}$

Предложен одностадийный катализируемый ацетатом меди способ получения β-аллилбутенолидов **20** взаимодействием γ-гидроксибутиноатов или γ-силлоксибутиноатов **19** с аллилборатами (схема 15).<sup>47</sup>

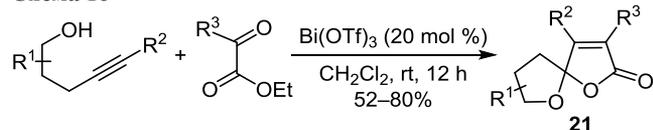
Катализируемое кислотами Льюиса взаимодействие алкинолов с кетоэфирами приводит к образованию γ-спирокеталей γ-лактонов **21**, структур, входящих в состав многих природных соединений (схема 16).<sup>48</sup>

Схема 15



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = t\text{-BuMe}_2\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{R}^3 = t\text{-BuMe}_2\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{biphenyl-2,2'-diyl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}_3\text{Si}$   
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{ethane-1,2-diyl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Boc})(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$

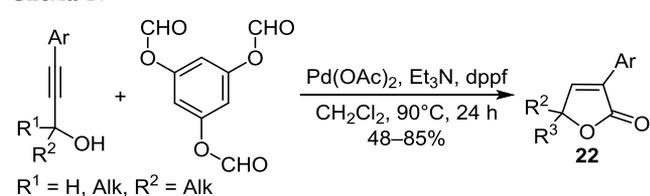
Схема 16



$\text{R}^1 = \text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{R}^3 = \text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{PhCH}=\text{CH}$

Прямое карбонилирование пропаргиловых спиртов, осуществляемое при участии бензол-1,3,5-триилтриформата как источника карбонильного углерода, приводит к ряду замещенных бутенолидов **22** с высокими выходами (схема 17).<sup>49</sup>

Схема 17



Пропаргиловые спирты, подвергаясь гидроалюминированию реагентом Red-Al ( $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{AlH}_2]\text{Na}$ ) и далее карбоксилированию в присутствии содержащих медь или серебро катализаторов, образуют широкий ряд  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов **23** (схема 18).<sup>50</sup>

Синтезирован новый класс  $\gamma$ -бутенолидов, а именно  $\beta$ -арил- $\gamma$ -пропенилиден- $\gamma$ -бутенолидов **24**, из  $\beta$ -арил- $Z$ -еноатов пропаргиловых спиртов в присутствии кислотного катализатора (схема 19).<sup>51</sup>

Осуществлены синтезы замещенных фуран-2(5H)-онов взаимодействием ацетиленовых соединений с  $\alpha$ -кетокислотами.<sup>52–54</sup> Так, были синтезированы заме-

Схема 18

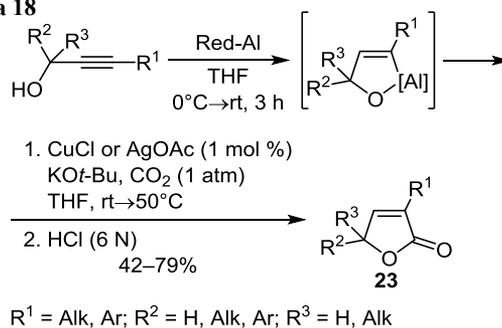
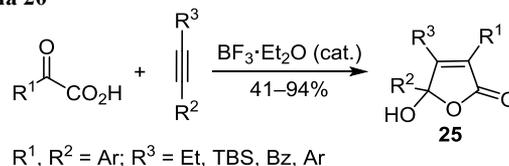


Схема 19



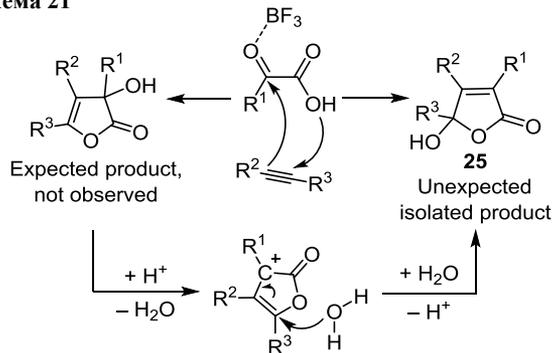
щенные  $\gamma$ -гидроксibuтенолиды **25** в присутствии эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора (схема 20).<sup>52</sup>

Схема 20



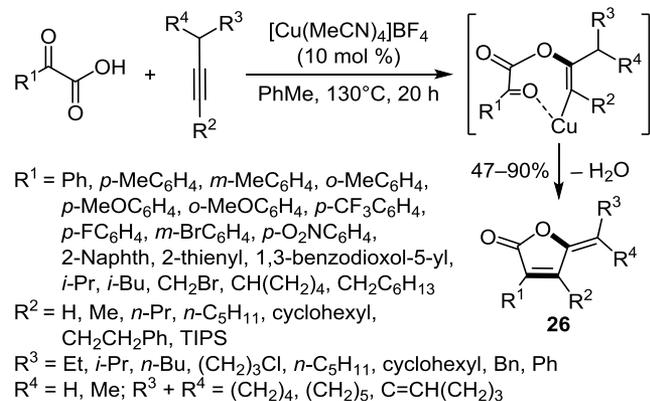
Предложен вероятный механизм протекания реакции (схема 21), согласно которому ожидаемый первоначальный продукт реакции сначала подвергается дегидратации (в условиях кислотного катализа) и далее гидратации, что в конечном счете приводит к производным фуран-2(5H)-она **25**.

Схема 21



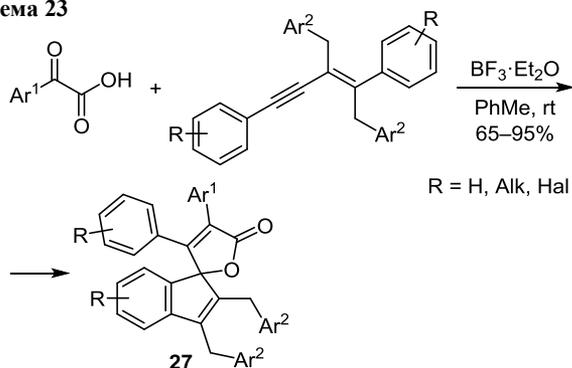
Описана аналогичная реакция  $\alpha$ -кетокислот с терминальными ароматическими алкинами с применением в качестве катализатора комбинированных кислот Льюиса и Бренстеда,<sup>53</sup> а также в условиях катализа медью, приводящая к замещенным  $\gamma$ -илиденбутенолидам **26** исключительно в форме  $Z$ -изомеров или с преобладанием их (схема 22).<sup>54</sup>

Схема 22



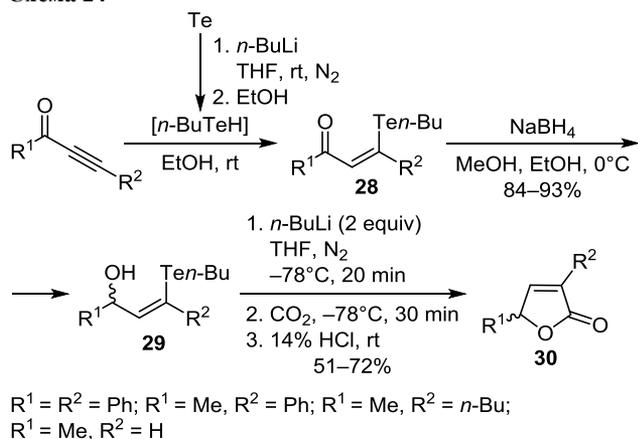
При взаимодействии  $\alpha$ -кетокислот с 1,3-енинами сложного строения образуются спироциклические структуры **27**, содержащие в своем составе  $\gamma$ -бутенолидный цикл (схема 23).<sup>55</sup> Реакция протекает в присутствии эфира трехфтористого бора при комнатной температуре и приводит к целевым функционализированным спиролактонам с высокими выходами.

Схема 23



На основе сопряженных ионов синтезированы (*Z*)- $\beta$ -бутилтеллууроены **28**, из которых восстановлением боргидридом натрия получены  $\gamma$ -гидроксивиниловые теллуриды **29**. Взаимодействием последних с 2 экв. *n*-бутиллития генерируются 1,4-С,О-дианионы, которые в реакции с диоксидом углерода образуют соответствующие бутенолиды **30** (схема 24).<sup>56</sup>

Схема 24



Описаны взаимодействия сопряженных ионов с диоксидом углерода в присутствии ацетата серебра как катализатора и 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (MTBD) как основания, приводящие к замещенным тетроновым кислотам **31** (схема 25),<sup>57</sup> а также взаимодействия сопряженных ионов с аллильными заместителями в присутствии золотосодержащего катализатора, приводящие к  $\gamma$ -замещенным  $\alpha$ -аллил- $\alpha,\beta$ -бутенолидам **32** с высокими выходами (схема 26).<sup>58</sup>

Схема 25

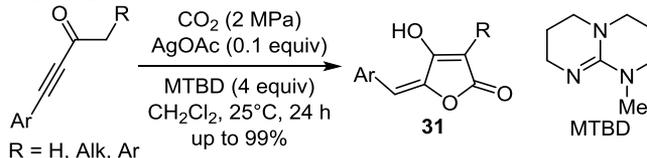
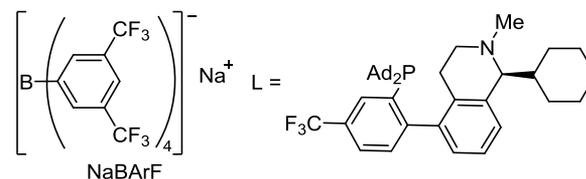
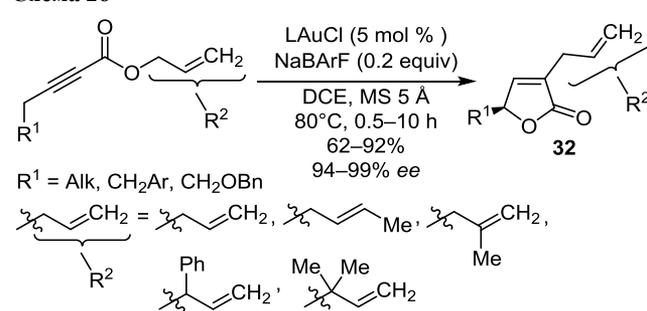


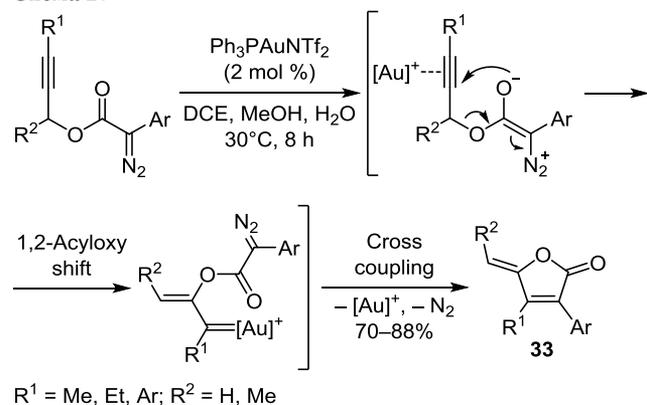
Схема 26



Ацетилпропаргильные сложные эфиры, полученные из соответствующих алкинкарбоновых кислот и 2-галоген-ацетофенонов, подвергаются циклизации при взаимодействии с 4 экв. ацетата калия в ацетонитриле, образуя 4,5-дизамещенные фуран-2(5*H*)-оны.<sup>59</sup>

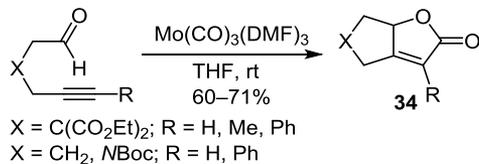
В присутствии золотосодержащего катализатора пропаргилдиазоацетаты подвергаются перегруппировке и последующей циклизации с образованием фуран-2(5*H*)-онов **33**, производных изомицина (схема 27).<sup>60</sup>

Схема 27



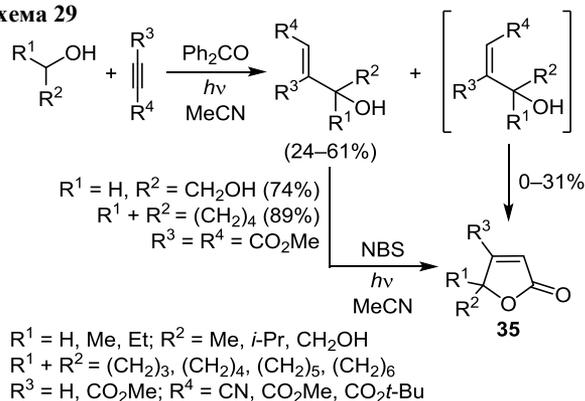
Описан синтез конденсированных бутенолидов **34** из алкинилальдегидов гетерореакцией Паусона–Ханда в присутствии в качестве катализатора трикарбонила молибдена.<sup>61</sup> Реакция протекает в ТГФ при комнатной температуре, приводя к целевым бутенолидам **34** с хорошими выходами (схема 28).

Схема 28



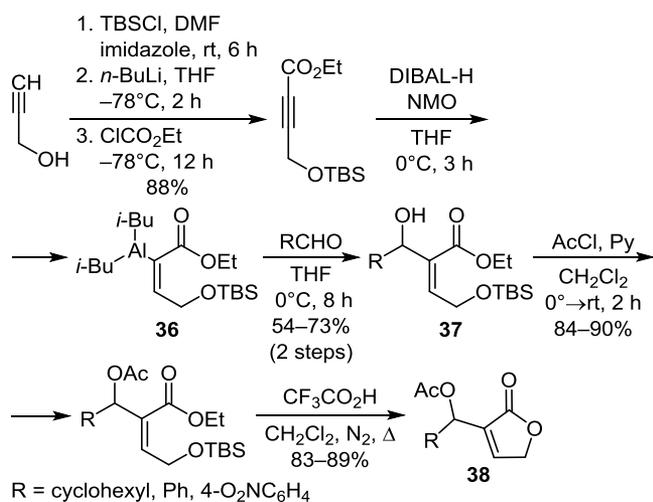
Реакция радикалов, фотохимически генерированных из ациклических и циклических спиртов, с алкинами приводит к замещенным  $\gamma$ -бутенолидам **35**, причем вторичные спирты в данной реакции более реакционноспособны, чем первичные (схема 29).<sup>62</sup>

Схема 29



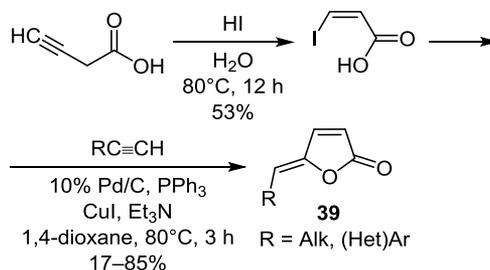
Алкинилалюминирование альдегидов [ $\alpha$ -(этоксикарбонил)- $\beta$ -(бутилдиметилсилилоксиалкил)алкенил]диизобутилалюминием (**36**) приводит к соответствующим этиловым эфирам (*Z*)- $\alpha$ -алкилиден- $\beta$ -гидроксикислот **37**, которые далее при взаимодействии с трифторуксусной кислотой подвергаются лактонизации с образованием  $\alpha$ -ацетоксиалкилбутенолидов **38** (схема 30).<sup>63</sup>

Схема 30



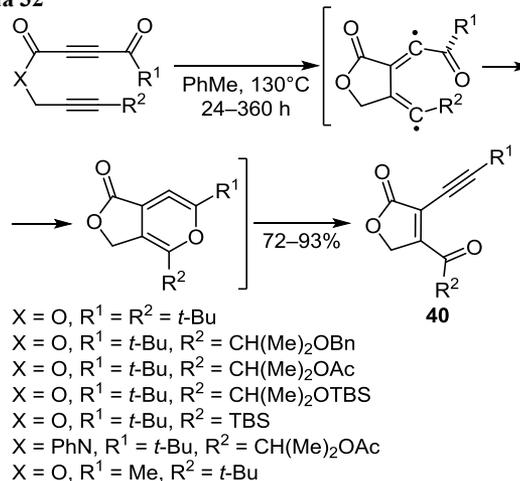
Описан синтез  $\gamma$ -илиденбутенолидов **39** взаимодействием (*Z*)-3-иодакриловой кислоты с терминальными алкинами в 1,4-диоксане с применением в качестве эффективного катализатора 10% Pd/C, комбинированного с CuI, PPh<sub>3</sub> и Et<sub>3</sub>N (схема 31).<sup>64</sup>

Схема 31



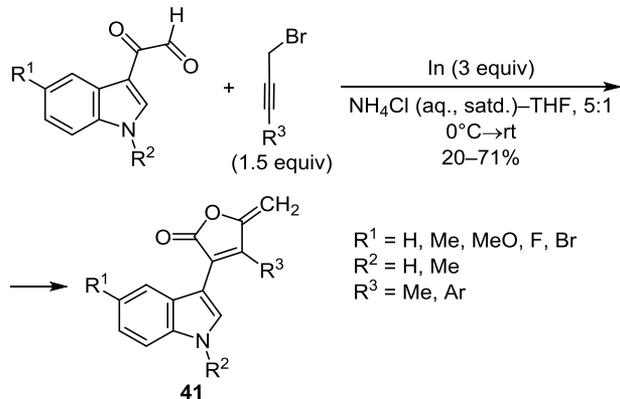
Термальная изомеризация ряда пропаргил-3-ацилпропиолатов, протекающая через промежуточное образование бирадикалов 2,3-дегидропиранов, приводит к 3-ацилбутенолидам **40** (схема 32).<sup>65</sup>

Схема 32



Взаимодействием 2-(индол-3-ил)-2-оксоацетальдегидов с пропаргилбромидами в присутствии индия в водной среде при комнатной температуре синтезированы  $\alpha$ -индолзамещенные  $\gamma$ -метиленбутенолиды **41** (схема 33).<sup>66</sup>

Схема 33



Катализируемые палладием последовательные реакции кросс-сочетания и циклизации между полиненасыщенными силилированными терминальными алкинами и (*Z*)-3-иод-2-пропеновой кислотой приводят к полиненасыщенным (*Z*)- $\gamma$ -алкилиденбутенолидам **42**, **43** с высокой степенью стереоселективности (схемы 34, 35).<sup>67</sup>

Схема 34

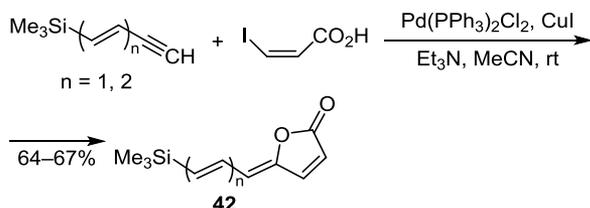
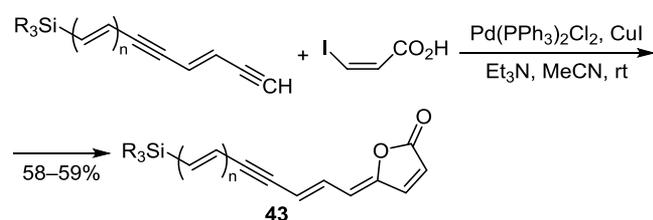


Схема 35



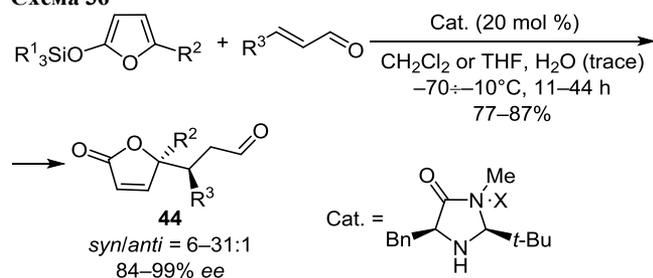
$n = 0, R = i\text{-Pr}; n = 1, R = \text{Me}$

## 2. Получение производных фуран-2(5H)-онов из производных фурана

Исходя из сходства строения цикла фурана и фуран-2(5H)-онов закономерным было ожидать наличия способов получения последних из различных производных фурана, которые мы и рассмотрим в этом разделе.<sup>68–84</sup>

Первая группа – синтез производных фуран-2(5H)-онов из триалкилсилилоксизамещенных производных фурана. Так, осуществлен энантиоселективный синтез 5-(1-алкил)-5-метилфуранонов **44** реакцией 1,4-присоединения Мукаямы–Михаэля триалкилсилилоксизамещенных фуранов с  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами в присутствии катализатора в виде соли 2,4-динитробензойной или трифторуксусной кислоты (схема 36).<sup>68</sup>

Схема 36

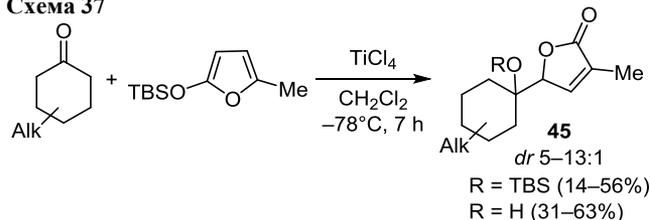


$\text{R}^1 = \text{Me}, i\text{-Pr}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{CO}_2\text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OBz}, \text{CO}_2\text{Me}; \text{X} = 2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{TFA}$

Описана альдольная реакция Мукаямы (одна из важнейших для образования связи C–C) триалкилсилилоксифуранов с замещенными циклическими кетонами, приводящая к образованию  $\gamma$ -бутенолидов **45** и

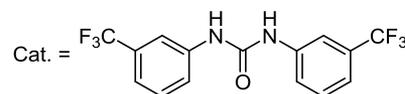
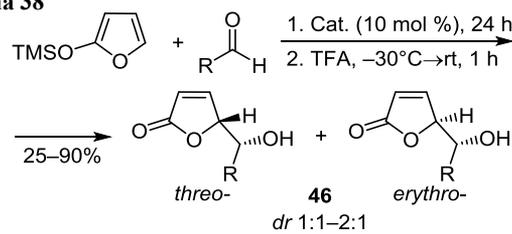
сопровождаемая частичным десилилированием. Дальнейшие преобразования бутенолидов **45** показали их потенциал в синтезе природных соединений (схема 37).<sup>69</sup>

Схема 37



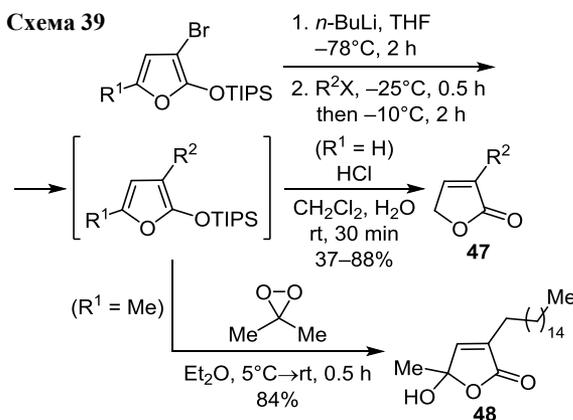
Взаимодействием триметилсилилоксифурана с альдегидами в присутствии в качестве эффективного катализатора замещенных производных мочевины осуществлен диастереоселективный синтез производных  $\gamma$ -бутенолидов **46**, содержащих в  $\gamma$ -положении заместитель с гидроксильной группой (схема 38).<sup>70</sup> Рассмотрено влияние катализатора на образование 3-трео- и 3-эритроизомеров синтезированных бутенолидов.<sup>70</sup>

Схема 38



Ряд  $\alpha$ -замещенных бутенолидов **47** получен из 3-бром-2-триизопропилсилилоксифуранов воздействием *n*-бутиллития. Этим же методом синтезировано обладающее противовоспалительными свойствами природное соединение **48** – липид коррала *Euplexaura flava* (схема 39).<sup>71</sup>

Схема 39

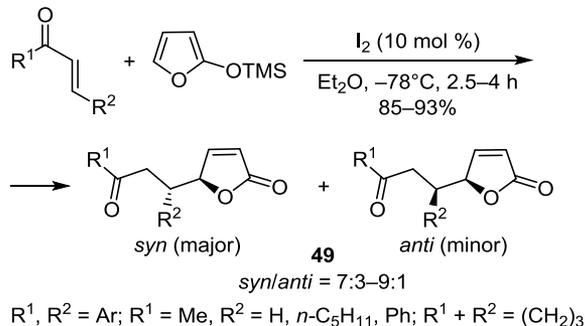


$\text{R}^2\text{X} = \text{MeI}, n\text{-BuI}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{I}, \text{AlBr}, \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{I}, \text{BnBr}, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}, \text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}, \text{C}_2\text{Cl}_6, (\text{PhSO}_2)_2\text{NF}, \text{EtSSEt}, \text{PhSeSePh}, \text{TMSCl}$

**47**  $\text{R}^2 = \text{Me}, n\text{-Bu}, \text{AlI}, \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2, \text{Bn}, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}, \text{I}, \text{Cl}, \text{F}, \text{EtS}, \text{PhSe}, \text{TMS}$

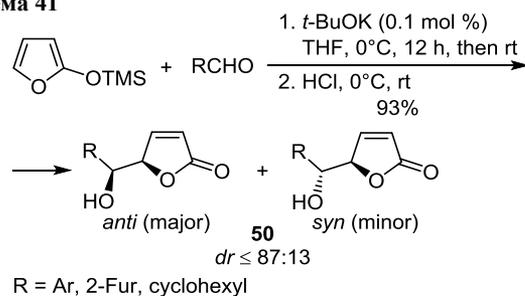
Взаимодействием триметилсилилоксифурана с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями в присутствии иода в качестве катализатора осуществлен диастереоселективный синтез  $\gamma$ -замещенных бутенолидов **49** с высокими выходами (схема 40).<sup>72</sup>

Схема 40



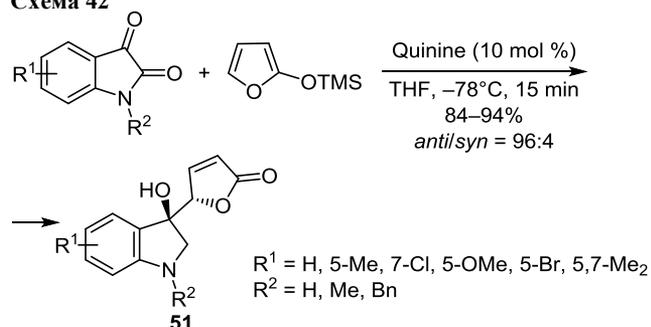
Винилогичная альдольная реакция Мукаямы, осуществленная взаимодействием алифатических и ароматических альдегидов с 2-(триметилсилилокси)фураном в присутствии *трет*-бутилата калия, также приводит к диастереоселективному синтезу  $\gamma$ -замещенных бутенолидов **50** с высокими выходами (схема 41).<sup>73</sup>

Схема 41



Та же реакция Мукаямы применена при диастереоселективном синтезе  $\delta$ -гидроксиалкилбутенолидоксииндолов **51** взаимодействием ряда (*N*-алкил)изатинов с триметилсилилоксифураном с применением в качестве катализатора раствора хинина в ТГФ (схема 42).<sup>74</sup>

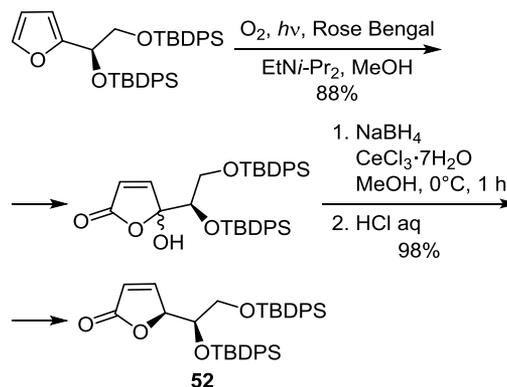
Схема 42



Следующая группа реакций – синтез  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -бутенолидов фотоокислением производных фуранов. Описан эффективный способ синтеза хирального бутенолида **52**, основанный на окислении хираль-

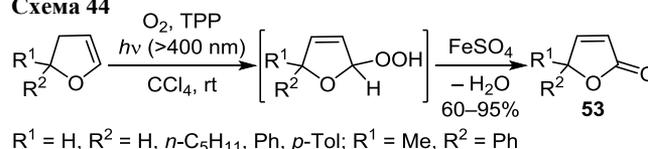
ного фуранового цикла в присутствии основания Хюнига (диизопропил(этил)амин) и заканчивающийся восстановлением по Луше и лактонизацией (схема 43).<sup>75</sup>

Схема 43



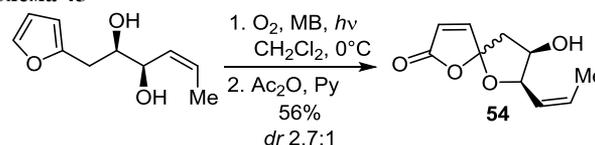
Фотоокисление 2,3-дигидрофуранов при комнатной температуре в четыреххлористом углероде в присутствии тетрафенилпорфирина (ТРР) в качестве сенсбилизатора и сульфата двухвалентного железа как катализатора приводит к производным  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -бутенолидов **53** с высокими выходами (схема 44).<sup>76</sup>

Схема 44



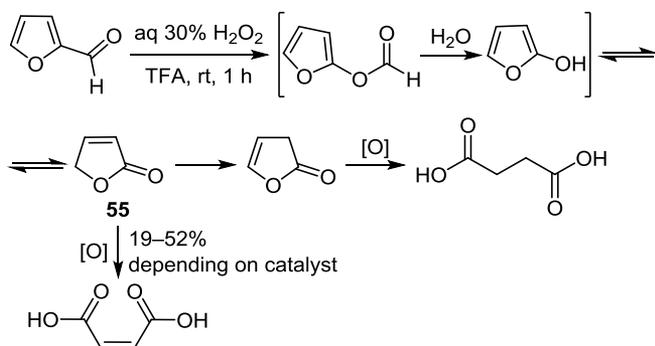
$\gamma$ -Спирокеталь- $\gamma$ -лактоны **54**, присутствующие во многих природных соединениях, получены фотоокислением 2-( $\gamma$ -гидроксиалкил)фуранов с применением в качестве фотосенсибилизатора метиленового голубого (МВ) с последующим разложением промежуточной перекиси действием уксусного ангидрида в пиридине (схема 45).<sup>77</sup>

Схема 45



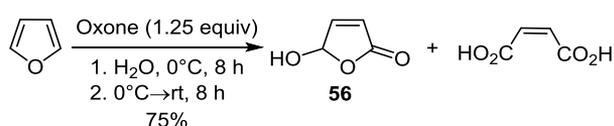
Изучено влияние каталитических количеств солей ниобия(II) и ниобия(V) на продолжительность и состав продуктов окисления фурфурола водным пероксидом водорода. Установлено, что данный процесс по своим основным характеристикам занимает промежуточное положение между реакциями этих соединений, протекающими в условиях автокатализа с образованием кислот и в присутствии солей ванадия. Основным продуктом изученной реакции является фуран-2(5*H*)-он с выходом 60%.<sup>78</sup> Осуществлено селективное окисление фурфурола 30% перекисью водорода, приводящее к образованию смеси фуран-2(5*H*)-она (**55**) и янтарной кислоты, протекающее, предположительно, по схеме 46.<sup>79</sup>

Схема 46



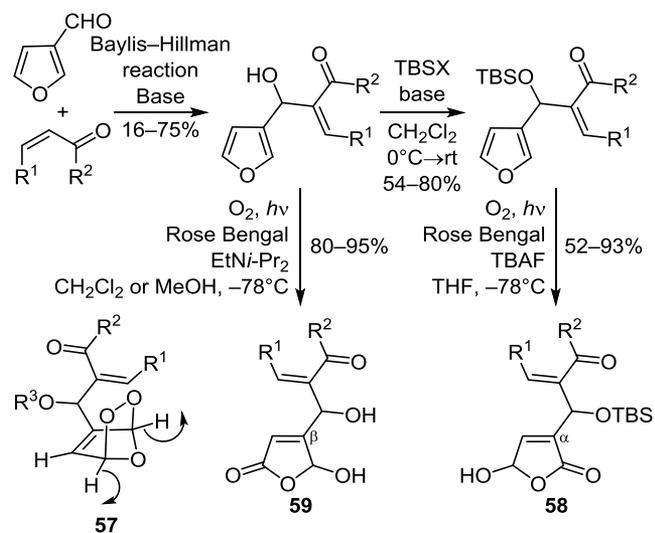
Предложен простой и эффективный метод получения 5-гидроксифуран-2(5H)-она (**56**) из фурана с применением в качестве окисляющего агента оксона в воде, что делает возможным использование данного метода на производстве (схема 47).<sup>80</sup>

Схема 47



Описан региоселективный синтез  $\alpha$ - или  $\beta$ -замещенных  $\gamma$ -гидроксибутенолидов **58**, **59** взаимодействием 3-фурфураля с енонами в условиях реакции Бейлиса–Хиллмана с последующим окислением образующихся аддуктов синглетным кислородом. Депротонирование вероятного промежуточного эндопероксида **57** в присутствии в качестве основания амина (основания Хюнига) или фторида тетрабутиламмония приводит соответственно к продуктам **59** или **58** (схема 48).<sup>81</sup>

Схема 48

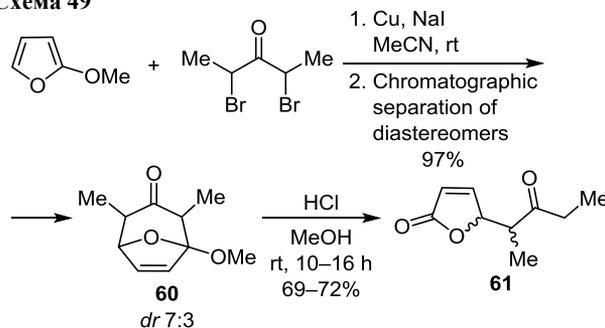


$R^1 = H$ ;  $R^2 = Me, CN, NH_2, Oalk$ ;  $R^1 + R^2 = (CH_2)_2, (CH_2)_3$   
 $R^3 = H, TBS$ ;  $X = Cl, OTf$

Стереоселективный синтез 4-замещенных бутенолидов **61** осуществлен расщеплением связи C(1)–C(2) в C<sup>1</sup>-функционализированных диастереомерах 8-оксаби-

цикло[3.2.1]окт-6-ен-3-она **60** кислотным гидролизом. Оксабициклические аддукты, являющиеся прекурсорами биологически активных соединений, в свою очередь, образуются взаимодействием C<sup>2</sup>-функционализированных фуранов с 2,4-дибромпентан-3-оном, способным генерировать оксаллильный катион (схема 49).<sup>82</sup>

Схема 49



Осуществлен синтез 5-замещенных производных фуранонов из 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуранов, которые синтетически эквивалентны фуран-2(5H)-онам или 2-триметилсилилоксифуранам.<sup>83</sup> Восстановлением производных малеинового ангидрида (фуран-2,5-диона) были получены производные фуран-2(5H)-онов **62** (схема 50).<sup>84</sup> Было также осуществлено сочетание производных фуран-2(5H)-онов **62** и 3-ацилфуран-2(5H)-онов с образованием с высокой гетеро- и стереоселективностью гетеродимеров **63** (схема 51).<sup>84</sup>

Схема 50

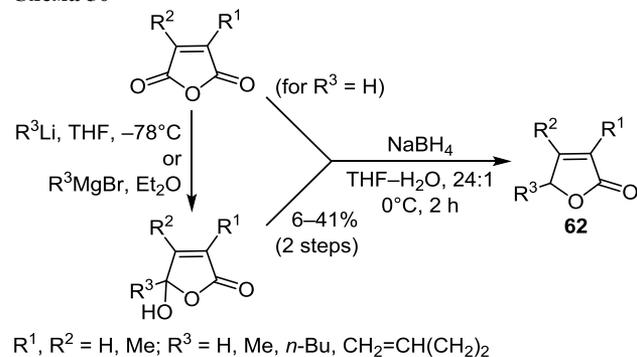
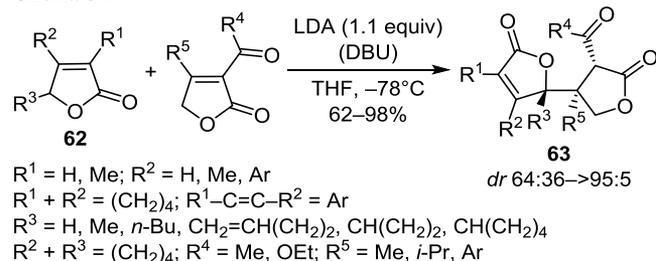


Схема 51

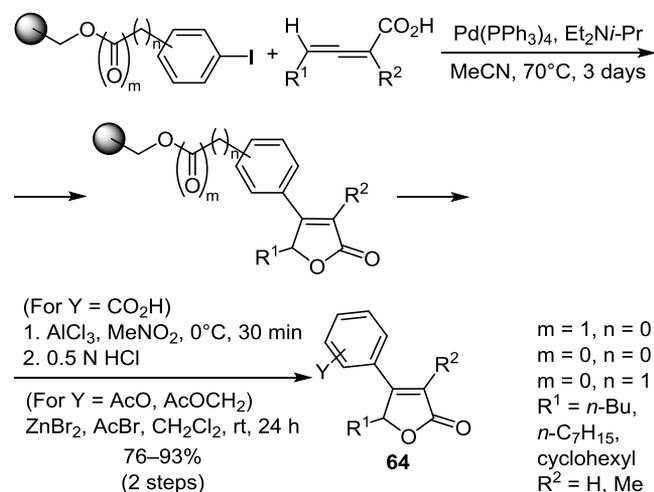


### 3. Получение производных фуран-2(5H)-онов из алленовых соединений

Алленовые соединения определенной структуры, в частности алленовые карбоновые кислоты, также могут служить исходными для синтеза полизамещенных

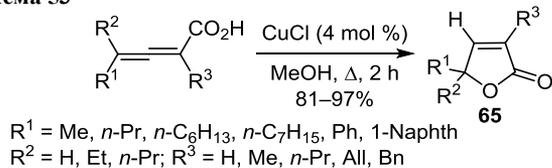
производных  $\gamma$ -бутенолидов. Так, арилиодиды, содержащие карбоксильные, гидроксильные и гидроксиметильные заместители в ароматическом цикле, эффективно взаимодействуют с производными алленовых карбоновых кислот в присутствии в качестве катализатора металлического палладия.<sup>85</sup> Полизамещенные бутенолиды, полученные с использованием полимерного иодарильного реагента, легко отщепляют полимерный остов под действием кислот Льюиса, образуя целевые продукты **64** с хорошими выходами и чистотой (схема 52).<sup>85</sup>

Схема 52



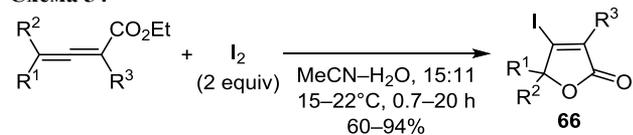
Описана реакция циклоизомеризации 1,2-алленовых карбоновых кислот (буга-2,3-диеновых кислот) в метаноле, катализируемая хлоридом одновалентной меди и приводящая к полизамещенным  $\gamma$ -бутенолидам **65** (всего 14 примеров, схема 53).<sup>86</sup>

Схема 53



Осуществлена иодциклизация этиловых эфиров 1,2-алленовых карбоновых кислот в водном ацетонитриле, в результате которой с высокими выходами получены 4-иодфуран-2(5H)-оны **66** (схема 54).<sup>87</sup>

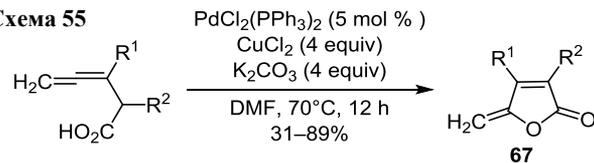
Схема 54



Катализируемый соединениями палладия эффективный метод синтеза  $\gamma$ -метилен- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов **67**, находящихся в центре внимания химиков-органиков в силу своей биологической активности и

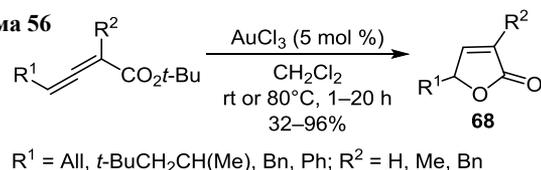
широкого применения в органическом синтезе, осуществлен исходя из 2,3-алленовых карбоновых кислот (пента-3,4-диеновых кислот) нагреванием их в ДМФА (схема 55).<sup>88</sup>

Схема 55



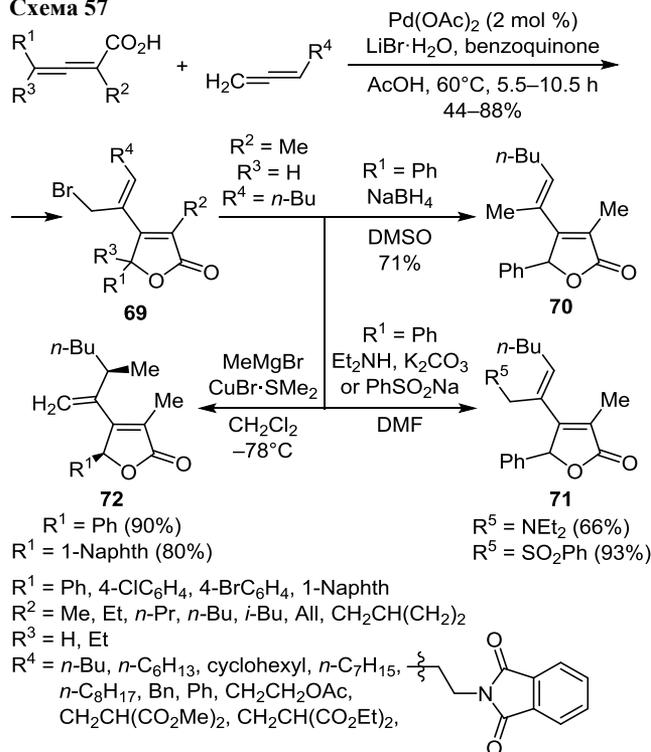
Трихлоридом золота катализируется циклизация *трет*-бутиловых эфиров 1,2-алленовых карбоновых кислот в сухом хлористом метиле, приводя к 2,4-функционализированным бутенолидам **68** (схема 56).<sup>89</sup>

Схема 56

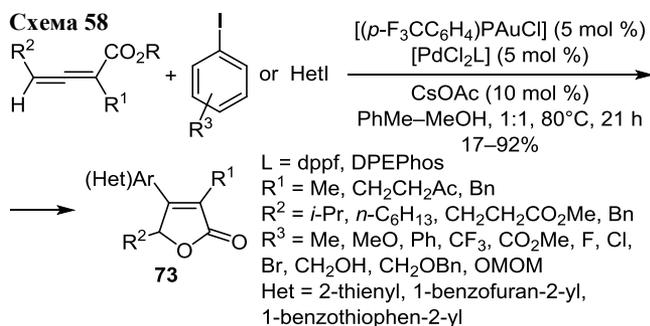


Осуществлена реакция кросс-сочетания между 1,2-алленовыми карбоновыми кислотами и алкил- или арилзамещенными алленами, катализируемая ацетатом палладия.<sup>90</sup> Полученные при этом 3-алкилзамещенные фуран-2(5H)-оны **69** далее были подвергнуты восстановительному дебромированию либо нуклеофильному S<sub>N</sub>2- или S<sub>N</sub>2'-замещению атома брома с образованием соответствующих производных фуран-2(5H)-онов **70–72**. Все реакции проводили при строгом контроле регио- и стереоселективности (схема 57).<sup>90</sup>

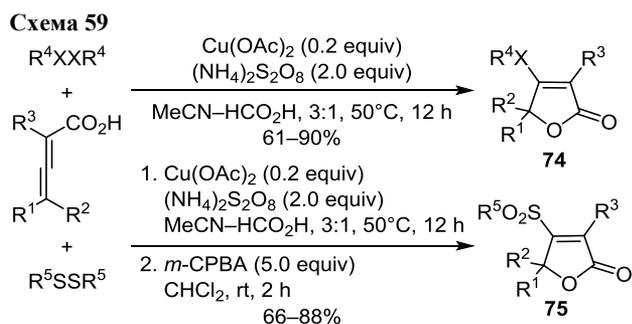
Схема 57



Биметаллическая каталитическая система золото–палладий предложена для реакции алкилалленоатов с иодзамещенными производными бензола и некоторых гетероциклов, приводящая к замещенным  $\gamma$ -бутенолидам **73** с высокими в большинстве случаев выходами (схема 58).<sup>91</sup>

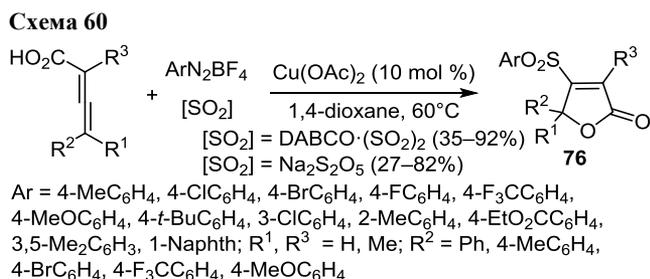


Катализируемое ацетатом меди(II) сульфонилирование и селенирование 1,2-алленовых карбоновых кислот дисульфидами или диселенидами приводит к образованию 4-сульфинированных и 4-селенированных производных  $\gamma$ -бутенолидов **74**, **75** с высокими выходами.<sup>92</sup> Реакция протекает как тандем двух процессов – радикального присоединения и внутримолекулярной циклизации (схема 59).

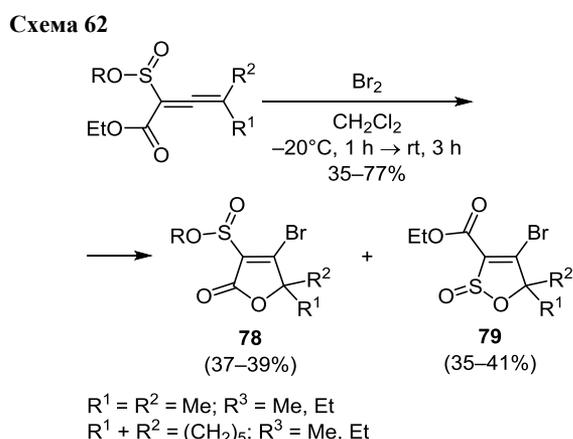
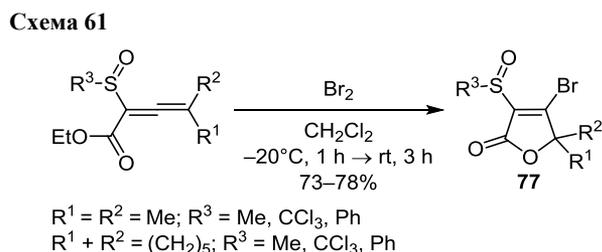


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4, 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-Naphth}; \text{R}^3 = \text{Me}, n\text{-Bu}; \text{R}^4 = i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, t\text{-Bu}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{cyclohexyl}; \text{R}^5 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$

4-Сульфенированные производные фуран-2(5*H*)-онов **76** получены также катализируемой ацетатом меди(II) трехкомпонентной реакцией 1,2-алленовых карбоновых кислот, диоксида серы и тетрафторборатов арилдиазония, протекающей в 1,4-диоксане при мягких условиях (60°C). Реакция происходит по радикальному механизму (схема 60).<sup>93</sup>



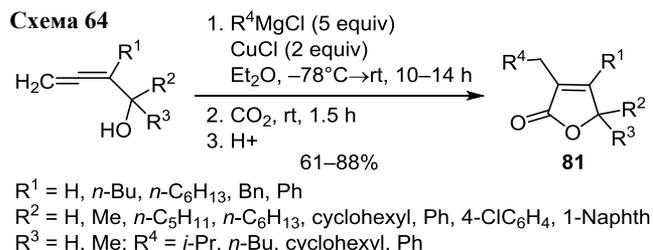
Описана реакция бромирования этил-2-(алкил(фенил)-сульфинил)алка-2,3-диеноатов, приводящая к селективному образованию 3-алкил(фенил)сульфинил-4-бромфуран-2(5*H*)-онов **77** (схема 61), в то время как из этил-2-(алкоксисулфинил)алка-2,3-диеноатов в аналогичных условиях образуется смесь 3-алкоксисулфинил-4-бромфуран-2(5*H*)-онов **78** и 4-бром-3-этоксикарбонил-5*H*-1,2-оксаиол-2-оксидов **79** (схема 62).<sup>94</sup>



Эффективный синтез производных фуран-2(5*H*)-она **80** осуществлен свободнорадикальной окислительной циклизацией продуктов взаимодействия диметилмалоната (или этилцианоацетата) с алленами при каталитическом воздействии ацетата марганца(II) (схема 63).<sup>95,96</sup>



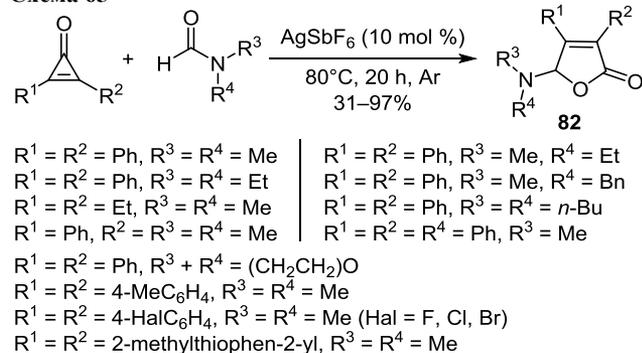
Взаимодействие 1,2-алленовых карбинолов с реактивами Гриньяра и далее с диоксидом углерода, осуществляемое в присутствии катализатора – хлорида меди(I), при мягких условиях приводит к производным фуран-2(5*H*)-онов **81** с высокими выходами (схема 64).<sup>97</sup>



#### 4. Получение производных фуран-2(5H)-онов из циклопропенонов, циклопропенкарбоновых кислот и циклобутенонов

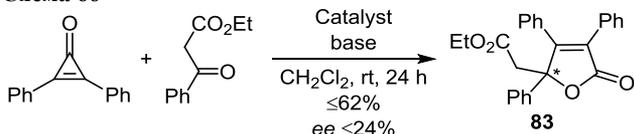
Описываемые в этом разделе синтезы, протекающие с расширением цикла, были разработаны исследователями в последние годы. Реакция [3+2]-циклоприсоединения циклопропенонов и *N,N*-дизамещенных формамидов в присутствии соединений серебра, протекающая с высокой хемо- и региоселективностью, приводит к  $\gamma$ -аминозамещенным бутенолидам **82** с высокими выходами, особенно в присутствии  $\text{AgSbF}_6$  (схема 65).<sup>98</sup>

Схема 65



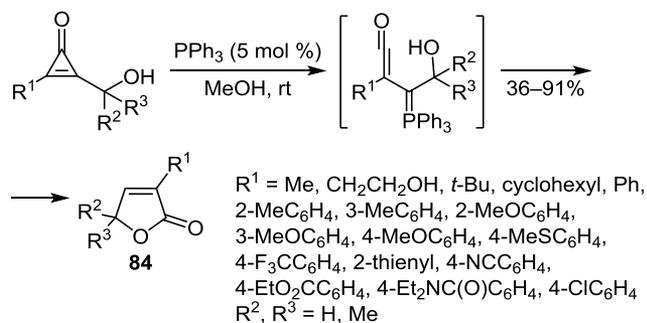
[3+2]-Аннелированием 1,2-дифенилциклопропен-3-она и этил-3-оксо-3-фенилпропаноата ( $\beta$ -кетозфира) в присутствии ряда основных хиральных катализаторов осуществлен асимметрический синтез этил-2-(5-оксо-2,3,4-трифенил-2,5-дигидрофуран-2-ил)ацетатов **83** с умеренными выходами и низкой энантиомерной чистотой (схема 66).<sup>99</sup>

Схема 66



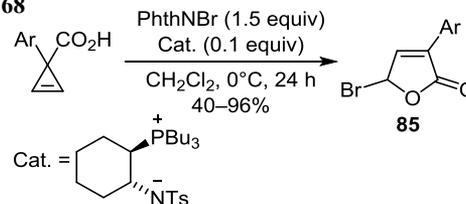
Разработан общий метод синтеза замещенных бутенолидов из гидроксиметилпропенонов при каталитическом воздействии трифенилфосфина. Реакция протекает в мягких условиях через промежуточно образующиеся кетенилиды, далее циклизующиеся в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -замещенные бутенолиды **84** (схема 67).<sup>100</sup>

Схема 67



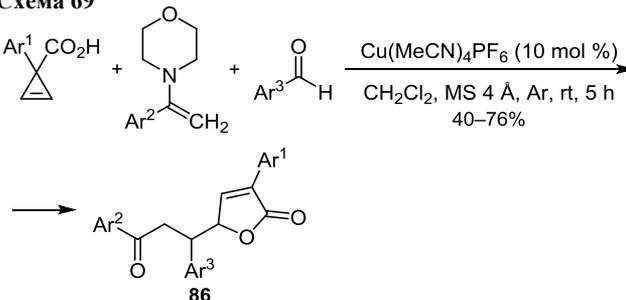
На основе циклопропенкарбоновых кислот предложены два способа получения производных  $\gamma$ -бутенолидов.<sup>101,102</sup> Так, осуществлен синтез галогенированных  $\gamma$ -бутенолидов **85** взаимодействием циклопропенкарбоновых кислот с *N*-галоамидами в присутствии цвиттер-ионных катализаторов (схема 68).<sup>101</sup>

Схема 68



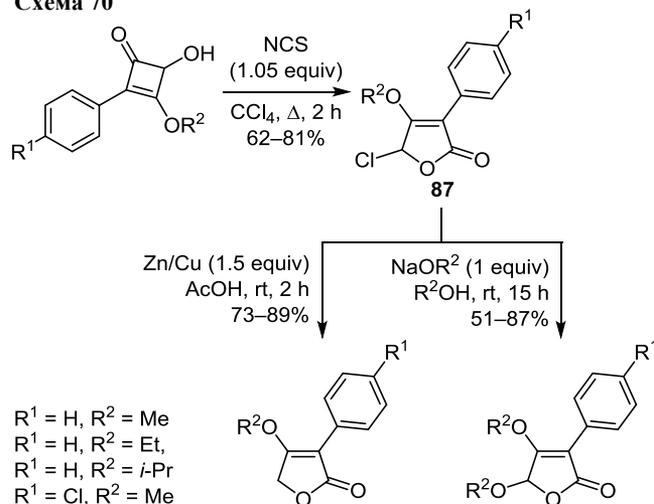
Второй способ – это катализируемая солями одновалентной меди трехкомпонентная реакция циклопропенов, енаминов и альдегидов, приводящая с хорошими выходами к полизамещенным бутенолидам **86** (схема 69).<sup>102</sup>

Схема 69



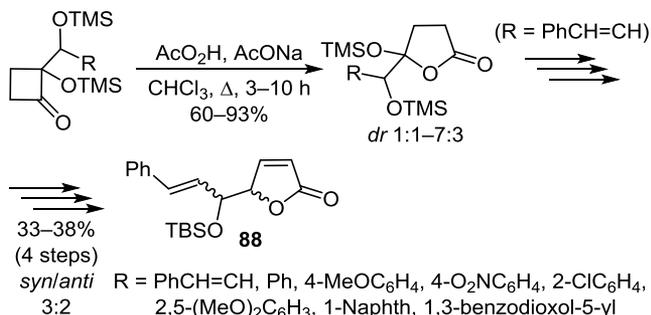
Синтез 5-галогенфуран-2(5H)-онов **87** осуществлен окислительным расщеплением цикла 4-гидрокси-2-циклобутенонов галогенирующими агентами.<sup>103</sup> Высокие выходы целевых соединений получены при применении в качестве окислителя *N*-хлорсукцинимид (NCS). С полученными 5-галогенфуран-2(5H)-онами **87** проведены некоторые химические превращения, в частности взаимодействие с восстанавливающей системой Zn/Cu–AcOH и алкоглятами натрия (схема 70).<sup>103</sup>

Схема 70



На основе производных циклобутанона проведена одnoreакторная изомеризация Байера–Виллигера, дальнейшие трансформации привели к образованию 5-замещенных производных фуран-2(5*H*)-онов **88** (схема 71).<sup>104</sup>

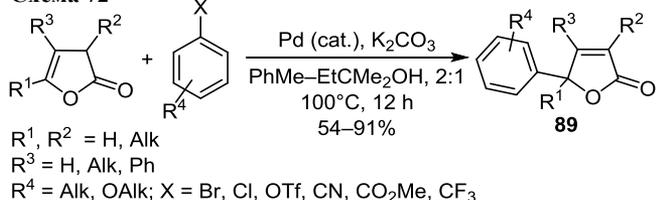
Схема 71



### 5. Получение производных фуран-2(5*H*)-онов из фуран-2(3*H*)-онов

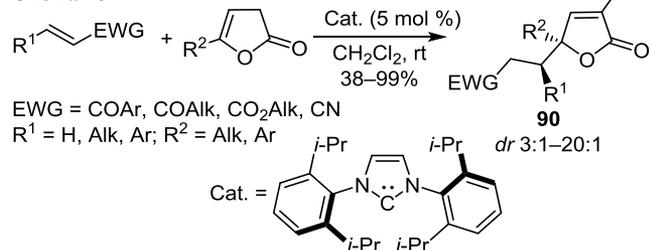
Синтезирован ряд 5,5-дизамещенных фуран-2(5*H*)-онов **89** методом катализируемого палладием  $\gamma$ -арилирования 3,5-дизамещенных производных фуран-2(3*H*)-онов (2-оксо-2,3-дигидрофуранов) (схема 72).<sup>105</sup>

Схема 72



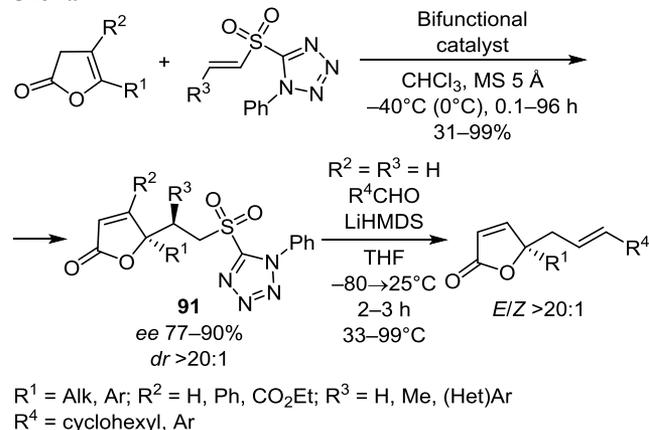
Взаимодействием 5-алкил(арил)замещенных производных фуран-2(3*H*)-онов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами, сложными эфирами или нитрилами по типу винилового присоединения по Михаэлю в присутствии *N*-гетероциклических карбенов в качестве катализатора синтезированы 5,5-дизамещенные фуран-2(5*H*)-оны **90** с высокими выходами и высокой диастереоселективностью (схема 73).<sup>106</sup>

Схема 73



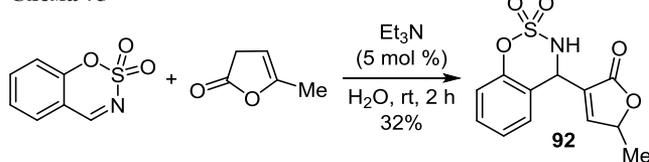
Проведено двустадийное  $\gamma$ -аллилирование 4,5-дизамещенных производных фуран-2(3*H*)-онов нуклеофильным присоединением винилсульфонов в присутствии хирального бифункционального катализатора, приведшее с высокими выходами и высокой энантио- и диастереоселективностью к 4,5,5-тризамещенным фуран-2(5*H*)-онам **91**, которые впоследствии олефинировали по Жюлиа–Кочиенски (схема 74).<sup>107</sup>

Схема 74



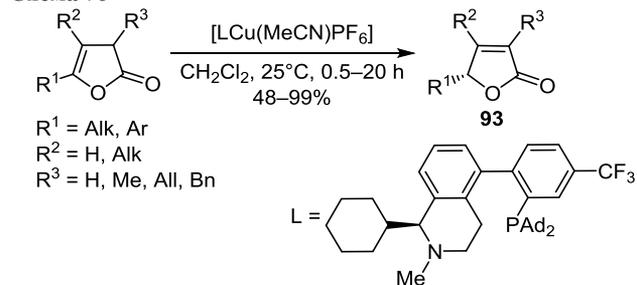
Выявлено, что каталитическое алкенилирование 5-арилзамещенных производных фуран-2(3*H*)-онов циклическими *N*-сульфонированными имидами в воде при комнатной температуре приводит к 3-арилденфуран-2(3*H*)-онам с высокими выходами, и лишь в случае ангеликактона образуется соответствующее производное фуран-2(5*H*)-она **92**, правда, с довольно низким выходом (схема 75).<sup>108</sup>

Схема 75



В присутствии медьсодержащего комплексного катализатора проведена изомеризация 3,4,5-тризамещенных производных фуран-2(3*H*)-онов в соответствующие производные фуран-2(5*H*)-онов **93** с энантиомерной чистотой 96% (схема 76).<sup>109</sup>

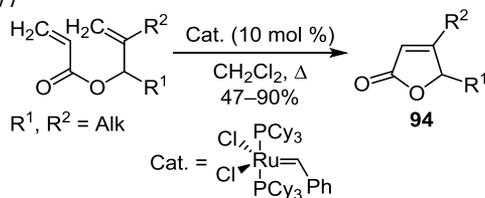
Схема 76



### 6. Получение производных фуран-2(5*H*)-онов из производных акриловой кислоты

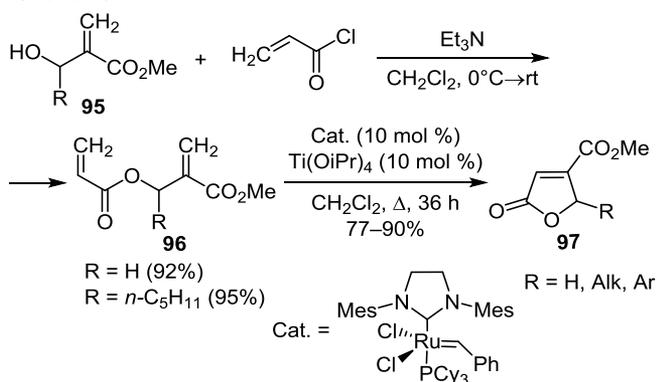
Синтезы производных фуран-2(5*H*)-онов на основе соответствующих металилакрилатов проводятся реакцией обмена с замыканием цикла. Так, 5-алкил-4-метилфуран-2(5*H*)-оны **94** были получены из соответствующих металилакрилатов указанной выше реакцией в присутствии в качестве катализатора соединений рутения (катализаторы Граббса первого поколения) (схема 77).<sup>110</sup>

Схема 77



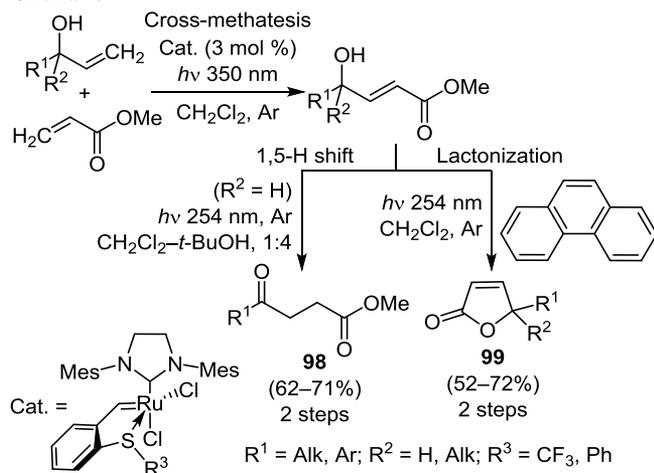
Аналогичной реакцией с высокими выходами был синтезирован ряд производных фуран-2(5H)-онов **97** из незамещенных диенов **96**, полученных акрилоилированием известных аддуктов Бейлиса–Хиллмана **95** в присутствии кислот Льюиса и катализаторов Граббса второго поколения (соответствующие комплексные соединения рутения) (схема 78).<sup>111</sup>

Схема 78



Осуществлена эффективная трансформация аллильных и акриловых соединений через ряд последовательных бихроматических фотохимических процессов с применением *S*-хелатного рутениевого комплекса в качестве фотолатентного катализатора и фенантрена в качестве регулятора. Протекающая реакция перекрестного обмена далее завершается или лактонизацией с образованием в присутствии фенантрена 5-замещенных производных фуран-2(5H)-онов **99**, или же 1,5-протонным сдвигом и таутомеризацией промежуточных соединений с образованием  $\gamma$ -кетоефиров **98** в отсутствие фенантрена (схема 79). Разработанный метод

Схема 79



применили в тотальном синтезе природного вещества изокладосполида **В** с антиаллергенной активностью.<sup>112</sup>

Взаимодействием  $\alpha$ -арилакриловых кислот с избытком формальдегида в присутствии содержащего кобальт катализатора получен ряд 3-арилзамещенных производных фуран-2(5H)-онов **100** (схема 80).<sup>113</sup>

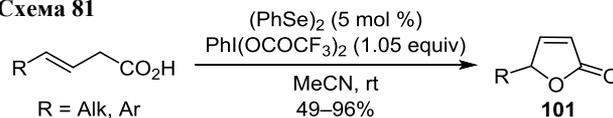
Схема 80



## 7. Получение производных фуран-2(5H)-онов из $\beta,\gamma$ -ненасыщенных кислот

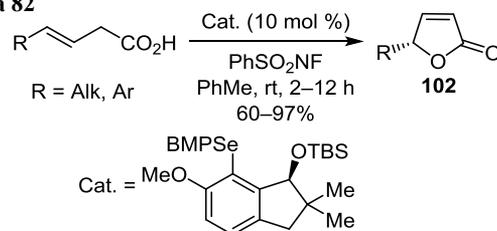
Предложен удобный одnoreакторный метод синтеза производных фуран-2(5H)-онов **101** из (*E*)-3-бутеновых кислот с последовательным протеканием каталитических реакций присоединения–элиминирования в присутствии дифенилдиселенида и [бис(трифторацетокси)иод]бензола в ацетонитриле при комнатной температуре (схема 81).<sup>114</sup>

Схема 81



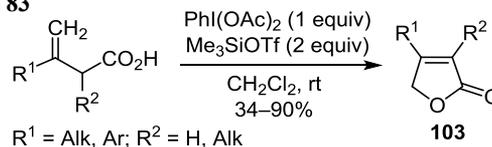
В присутствии хиральных электрофильных селеновых катализаторов осуществлена энантиоселективная реакция окислительной циклизации  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных карбоновых кислот с образованием производных  $\gamma$ -бутенолидов **102** (схема 82).<sup>115</sup>

Схема 82



Окислительной циклизацией  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных карбоновых кислот с применением реагентов гипервалентного иода осуществлен синтез 3,4-дизамещенных производных фуран-2(5H)-онов **103**. При этой циклизации используется высокоэлектрофильный реагент  $\text{PhI}(\text{OTf})_2$ , который *in situ* образуется из  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  (схема 83).<sup>116</sup>

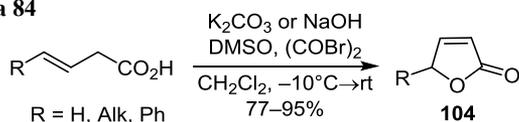
Схема 83



Комбинированный реагент, состоящий из диметилсульфоксида и оксалилбромид, был использован при

циклизации  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных карбоновых кислот в присутствии оснований в хлористом метиле. Этот предложенный одnoreакторный способ получения производных  $\gamma$ -бутенолидов **104** отличается мягкими условиями, коротким временем реакции и высокими выходами целевых продуктов (схема 84).<sup>117</sup>

Схема 84



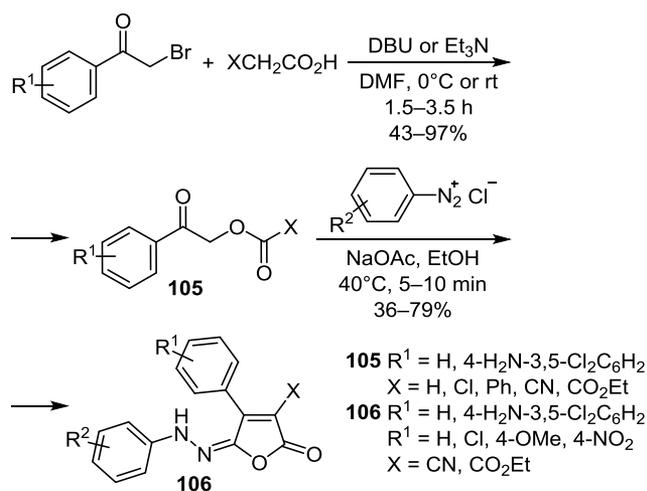
## 8. Синтез полициклических систем, содержащих фуран-2(5H)-оновый фрагмент

### 8.1. Синтез полициклических систем, содержащих изолированные циклы

В данном подразделе представлен синтез полициклических производных фуран-2(5H)-онов, содержащих изолированные ароматические и гетероциклические заместители, способы получения которых не позволили включить их в приведенные выше разделы, хотя соединения схожего строения можно встретить и в них.

Изучено сочетание ряда фенацетатов **105** с диазониевыми солями. Установлено, что, если фенацетаты **105** замещены электроакцепторными группами, такими как нитрильная или сложноэфирная, то образуются 3-замещенные 4-фенил-5-(2-фенилгидразинилиден)фуран-2(5H)-оны **106** (схема 85).<sup>118</sup> Описан также синтез соответствующих аза- и диазааналогов.

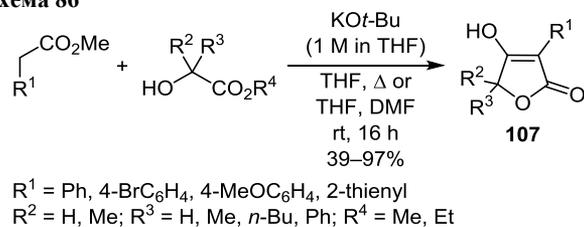
Схема 85



Осуществлен одnoreакторный синтез замещенных тетрановых кислот **107** из сложных эфиров арил- или гетероарилуксусных кислот и сложных эфиров гидроксиуксусной кислоты. Процесс включает переэтерификацию и последующую циклизацию по Дикману (схема 86).<sup>119</sup>

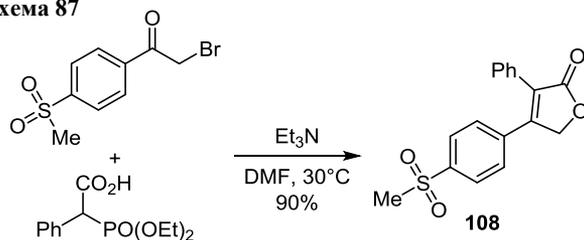
Описан одnoreакторный синтез 3,4-диарилзамещенных фуран-2(5H)-онов, в частности 4-[4-(метилсульфонил)фенил]-3-фенилфуран-2(5H)-она (**108**) (рофекоксиба, известного лекарственного препарата), полученного

Схема 86



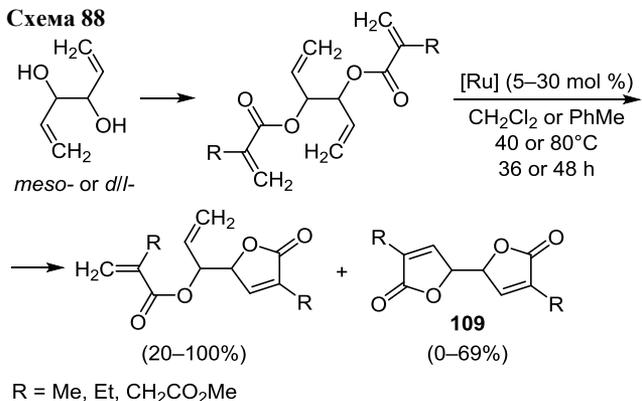
взаимодействием 2-бром-1-[4-(метансульфонил)фенил]-этанона с (диалкоксифосфонил)фенилуксусной кислотой в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  в ДМФА при комнатной температуре с высоким выходом (схема 87).<sup>120</sup>

Схема 87



Предложен новый способ синтеза производных бисбутенолидов **109** из дивинилгликолей. Синтез включает две последовательные стадии: двойное *O*-ацилирование и далее двойная реакция обмена с замыканием цикла, причем селективность реакции обусловлена выбором катализатора (схема 88).<sup>121</sup>

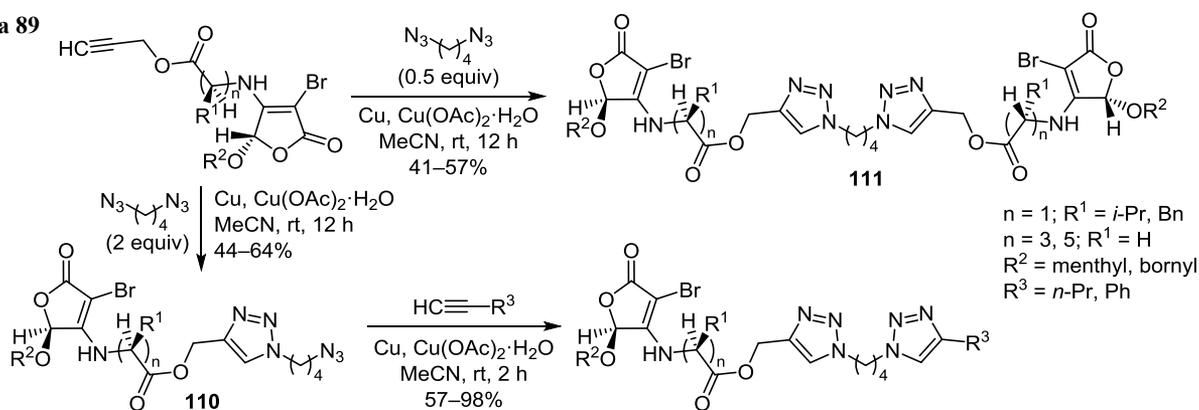
Схема 88



Осуществлен синтез мультифункциональных молекул, сочетающих в своем составе такие биоактивные фрагменты, как фуран-2(5H)-он, 1,2,3-триазол и аминокислота. Установлено, что, в зависимости от молярного соотношения исходных соединений: пропаргилового эфира *N*-[(5S)-2-алкокси-5-оксо-2,5-дигидрофуран-3-ил]-аминокислоты и 1,4-диазидобутана, образуются продукты, содержащие один (соединения **110**) или два фуран-2(5H)-оновых фрагмента (соединение **111**, схема 89). Азидная группа соединения **110** доступна для дальнейшей модификации.<sup>122</sup>

$\gamma$ -Кетокислоты часто вступают в химические взаимодействия в своей таутомерной циклической лактольной форме. Именно так протекает синтез  $\gamma,\gamma$ -дизамещенных бутенолидов **113** – взаимодействием находящихся в

Схема 89



лактольной форме **112** β-(2-теноил)акриловой кислоты или β-(5-хлор-2-теноил)акриловой кислоты с различными моно-, ди- и тригидроксифенолами (схемы 90, 91).<sup>123</sup>

Схема 90

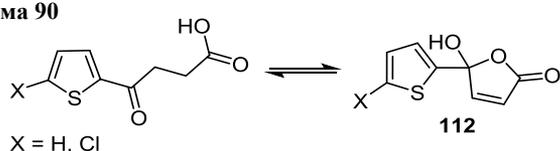
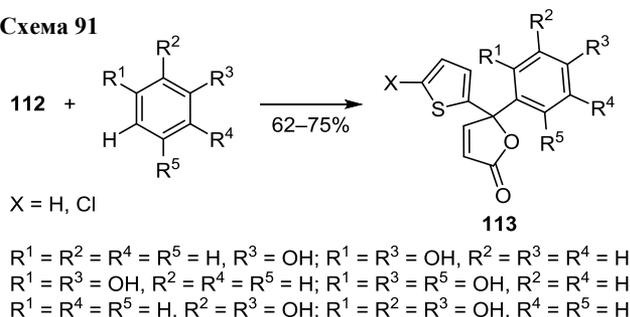


Схема 91



Межмолекулярной функционализацией связи C–H аренов 3-дiazофуран-2,4-диоами синтезирован ряд 3-арилтетроновых кислот **114** (схема 92), а реакцией 3-дiazофуран-2,4-диоами с метилбензоилформиатом в присутствии  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  при  $-78^\circ\text{C}$  образуется промежуточный продукт **115**, взаимодействие которого с рядом ароматических соединений – бензолом, анизолом и др. – приводит к ряду 3-арил-5-арилиденпроизводных тетроновой кислоты природного происхождения **116–118** (схема 93).<sup>124</sup>

Схема 92

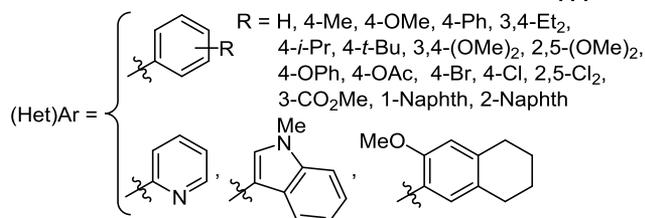
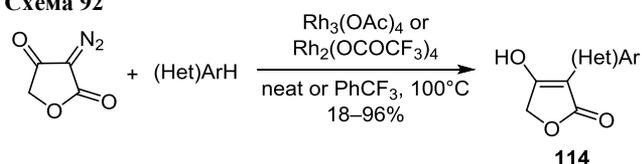
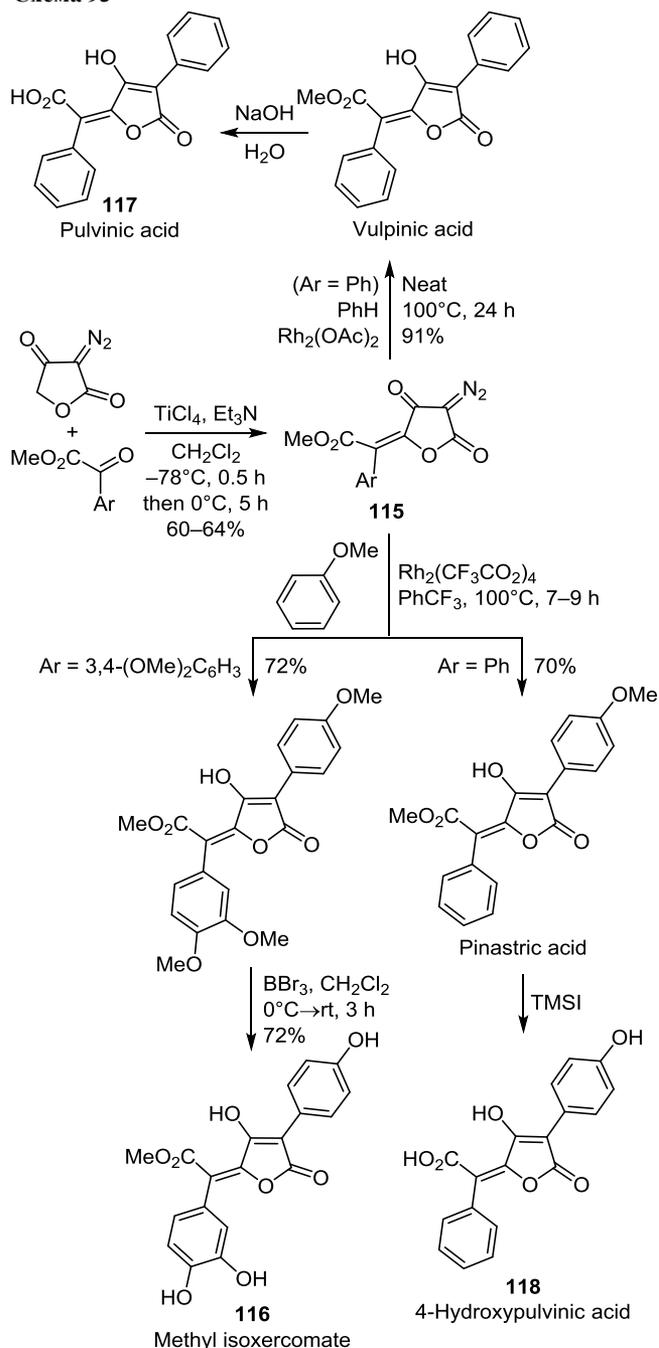
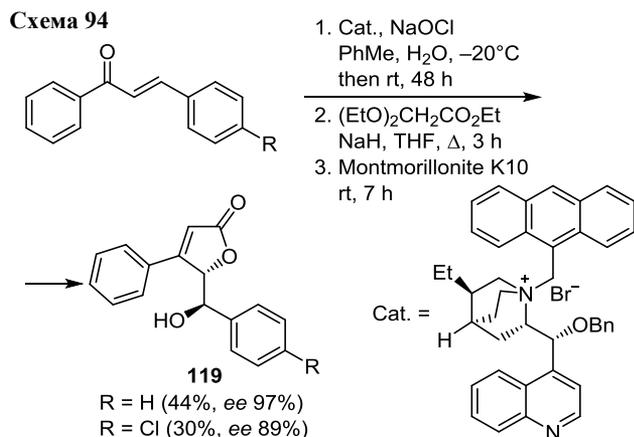


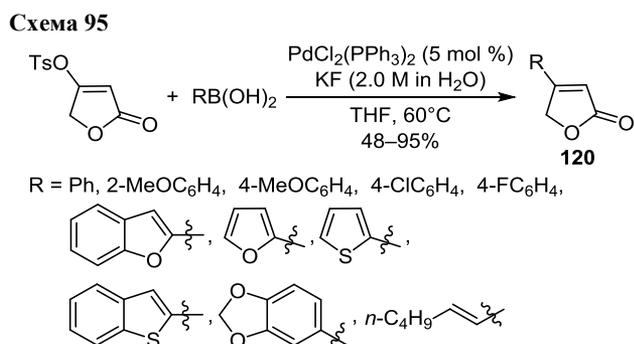
Схема 93



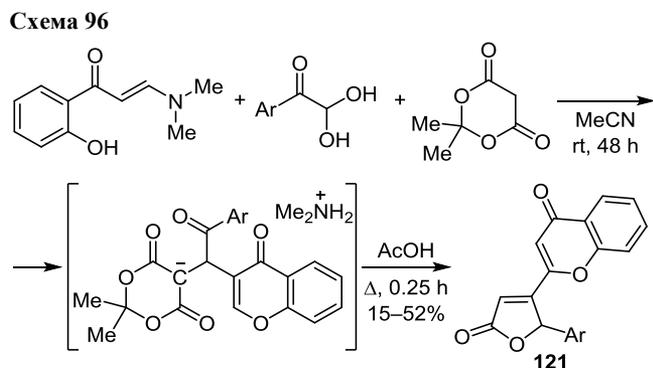
Осуществлен трехстадийный асимметрический синтез полиарилзамещенных производных фуран-2(5H)-онов **119** каталитическим эпоксилированием хальконов (схема 94).<sup>125</sup>



Описан эффективный и удобный синтез 4-замещенных фуран-2(5H)-онов **120** реакцией кросс-сочетания между 4-тозилфуран-2(5H)-онами и борными кислотами в присутствии палладийсодержащего катализатора (схема 95).<sup>126</sup>

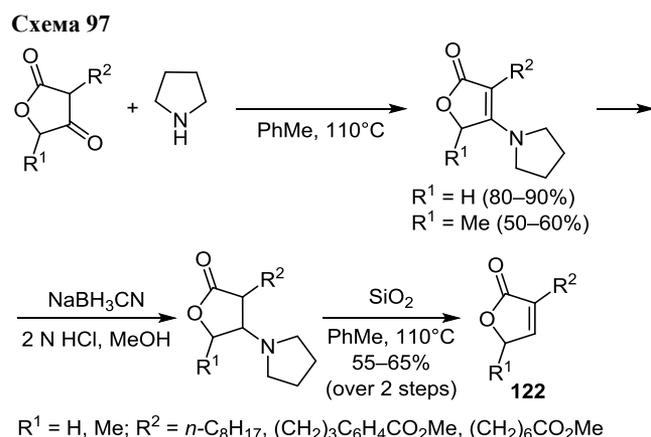


Содержащие фрагмент 4H-хромен-4-она производные фуран-2(5H)-она **121** синтезированы многокомпонентной реакцией в ацетонитриле (схема 96).<sup>127</sup>

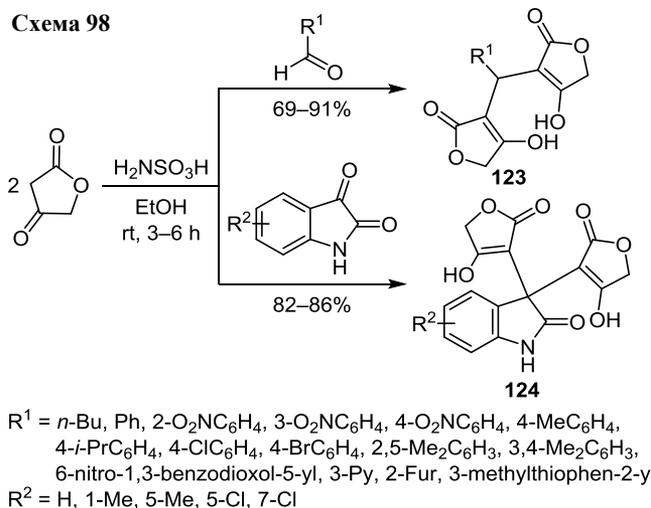


В ряде работ представлены синтезы полициклических систем, содержащих фуран-2(5H)-оновый фрагмент, осуществляемые на основе производных тетрановой кислоты.<sup>129–131</sup> Так, описано получение

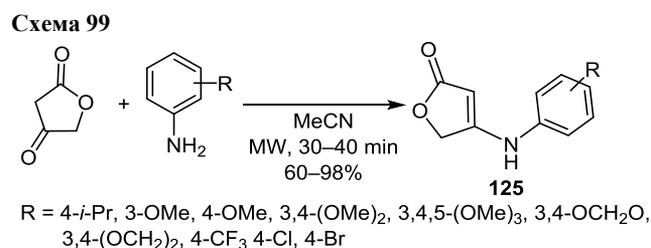
3,5-дизамещенных производных фуран-2(5H)-онов **122**, протекающее в три стадии (схема 97).<sup>128</sup>



Проведены реакции взаимодействия тетрановой кислоты с альдегидами или изатинами в присутствии в качестве катализатора сульфаминовой кислоты, в результате которых получены полициклические системы, содержащие бистетрановые кислоты **123**, **124** (схема 98).<sup>129</sup>



Производные 4-аминобутенолидов **125** получены взаимодействием тетрановой кислоты с алкилзамещенными анилинами, протекающем при микроволновом облучении в ацетонитриле (схема 99).<sup>130</sup>

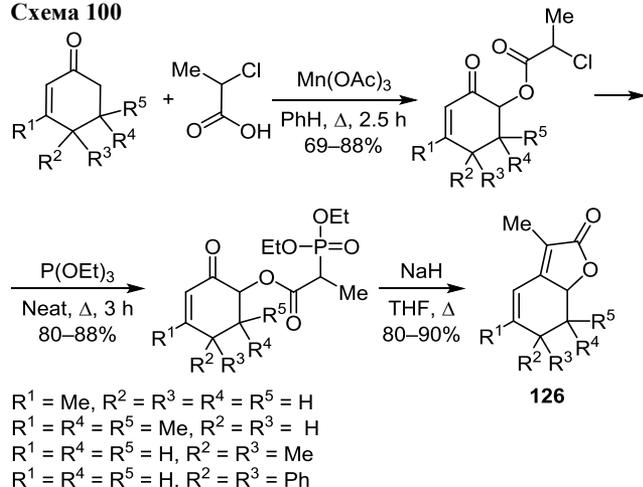


## 8.2. Синтез полициклических систем, содержащих конденсированные фуран-2(5H)-оны

Из α'-ацилокси-α,β-ненасыщенных циклических кетон, полученных взаимодействием соответствующих

$\alpha,\beta$ -ненасыщенных циклических кетонов с  $\alpha$ -хлорпропионой кислотой в присутствии катализатора ацетата марганца(III), через ряд последовательных реакций (реакцию Арбузова и далее внутримолекулярную циклизацию Хорнера–Эммонса) осуществлен удобный синтез ряда конденсированных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -бутенолидов **126** (схема 100).<sup>131</sup>

Схема 100



Алкоксикарбеновые карбонильные комплексы хрома, содержащие тройную связь, взаимодействуют с рядом дигидропиридинов, например с *N*-метил-1,2-дигидропиридином (схема 101) или *N*-метил-1,4-дигидропиридином (схема 102) в качестве восстанавливающих агентов, что через ряд каскадных диастереоспецифичных реакций внедрения окиси углерода приводит к полициклическим бутенолидам **127**, **128** (схемы 101, 102).<sup>132</sup>

Схема 101

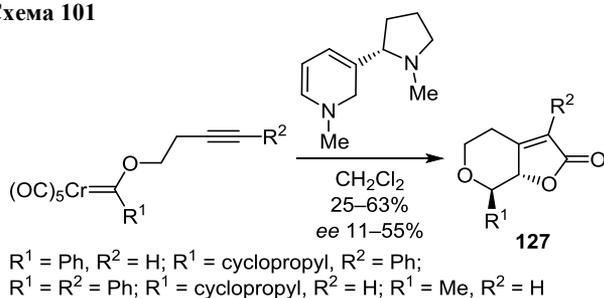
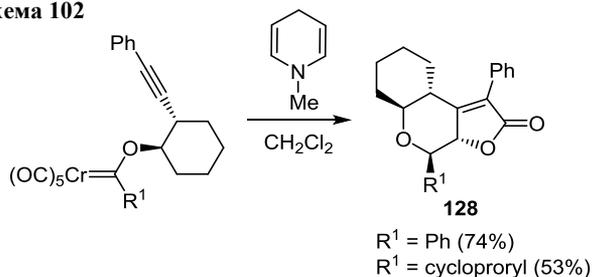


Схема 102



В продолжение предыдущего исследования показано, что алкинилалкоксикарбеновые или алкоксикарбеновые комплексы кобальта, взаимодействуя с простыми нуклеофилами, такими как гидриды,

алкоксиды металлов, алкилметаллы, образуют ряд полициклических замещенных бутенолидов **129–132** (схемы 103, 104).<sup>133</sup>

Схема 103

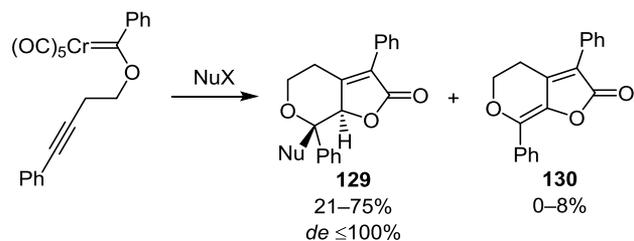
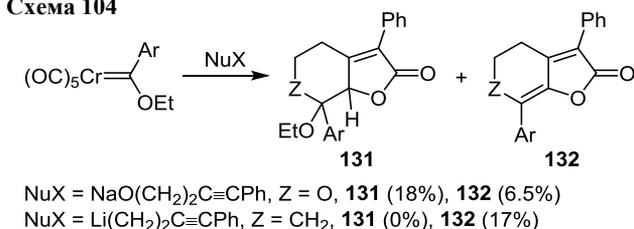
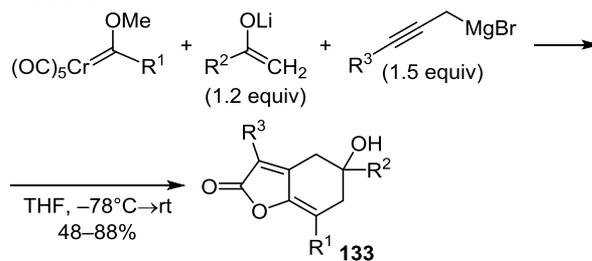


Схема 104



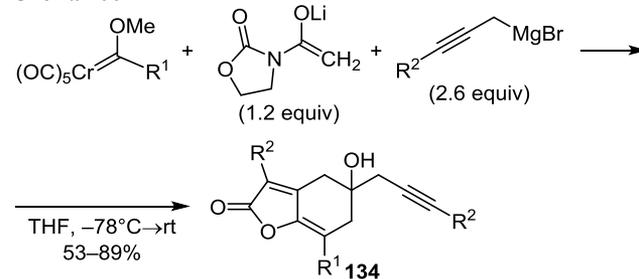
Сочетание алкокси(арил/гетероарил)карбеновых комплексов хрома с литиевыми енолятами кетонов или имидов и далее с пропаргильным реагентом Гриньяра приводит к гидроксизамещенным производным 1-бензофуран-2-она **133**, **134**, являющимися бициклическими аналогами  $\gamma$ -алкилиден-2-бутенолидов (схемы 105, 106).<sup>134</sup>

Схема 105



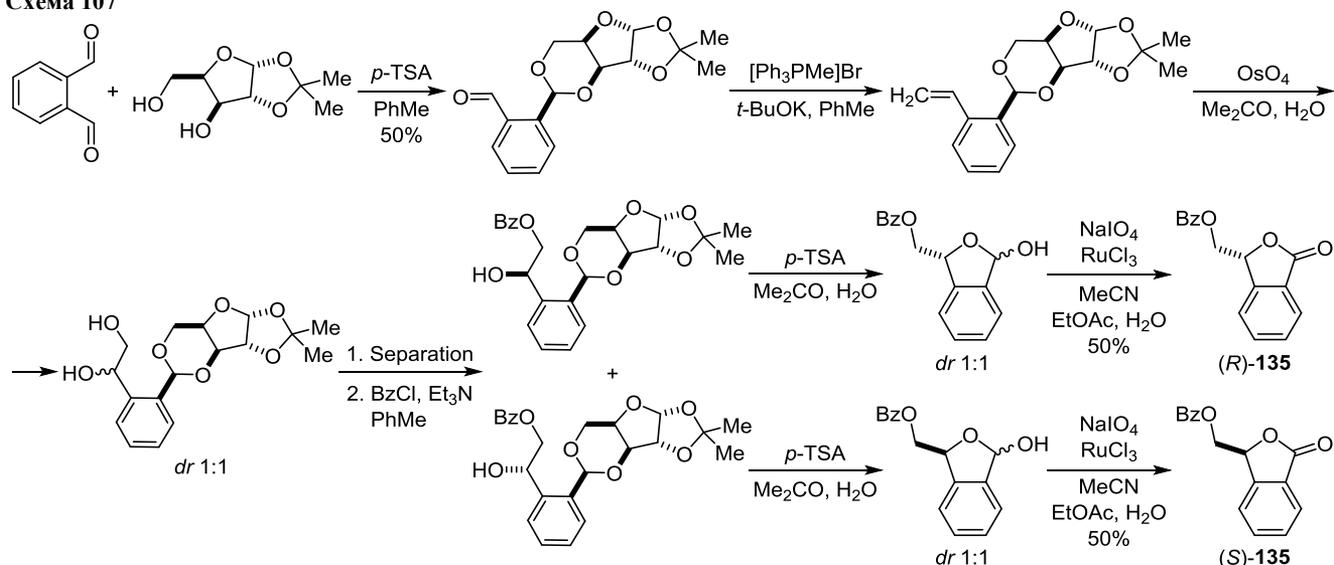
$R^1 = \text{Ph}, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-Naphth}, 2\text{-Fur}, 5\text{-(trimethylsilyl)furan-2-yl},$   
 2-thienyl, 3-thienyl  
 $R^2 = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{cyclopropyl}, t\text{-Bu}, 1\text{-cyclopentenyl}, \text{Ph}, 2\text{-Fur}, \text{PhC}\equiv\text{C},$   
 TMS-C, 1,4-benzodioxan-6-yl, 1-adamantyl  
 $R^3 = \text{H}, \text{TMS}$

Схема 106



$R^1 = \text{Ph}, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-TBSOC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-BrC}_6\text{H}_4,$   
 $p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4, 2\text{-Naphth}, 2\text{-Fur}, 5\text{-(trimethylsilyl)furan-2-yl}, 2\text{-thienyl}$   
 $R^2 = \text{H}, \text{TMS}, \text{PhCH}_2\text{CH}_2$

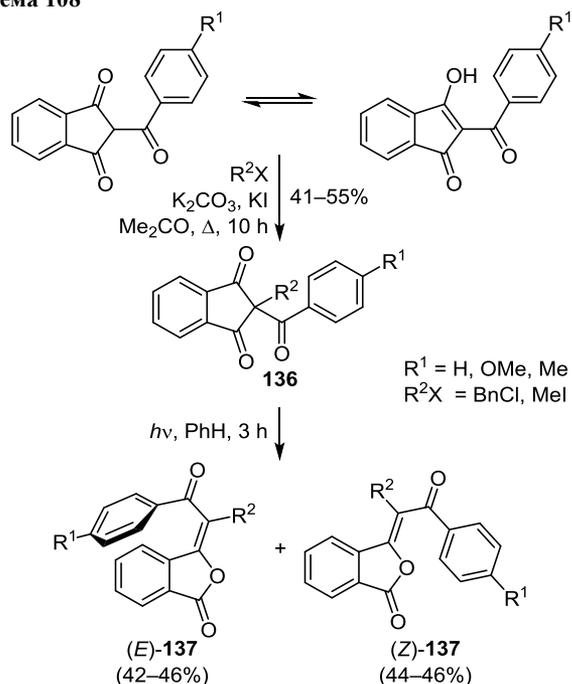
Схема 107



Два энантиомера 3-(бензилоксиметил)-2-бензофуран-1(3*H*)-она **135**, аналоги  $\gamma$ -гидроксиметил- $\alpha,\beta$ -бутенолидов, получены с хорошими выходами через ряд превращений из фталевого альдегида с использованием производного D-ксилозы в качестве хиральной защитной группы (схема 107).<sup>135</sup>

Фотоизомеризацией при помощи ртутной лампы 2-ароил-2-метил(бензил)индан-1,3-дионов **136** осуществлен синтез изомерных 3-алкилиден-3*H*-изобензофуранов **137** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, разделяемых хроматографией (схема 108).<sup>136</sup>

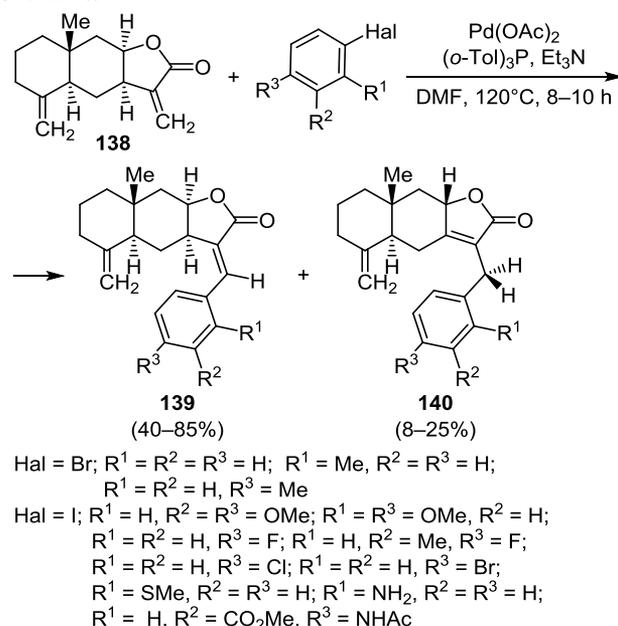
Схема 108



Реакцией Хека между природным сесквитерпеном изоалантолактоном (**138**) с арилбромидами или арилоксидами синтезированы (3*aR*,4*aS*,8*aR*,9*aR*,*E*)-3-арил-

метилен-8*a*-метил-5-метилендекагидронафто[2,3-*b*]-фуран-2(3*H*)-оны **139** и как продукты сдвига двойной связи (4*aS*,8*aR*,9*aS*)-3-арилметил-8*a*-метил-5-метилен-4*a*,5,6,7,8,8*a*,9,9*a*-октагидронафто[2,3-*b*]фуран-2(4*H*)-оны **140**, которые можно разделить хроматографически (схема 109).<sup>137</sup>

Схема 109



При восстановлении 3-(карбоксарил)изокумаринов боргидридом натрия выяснено, что в некоторых случаях реакция проходит не с образованием ожидаемых 3-карбоксарил-3,4-дигидроизокумаринов, а изомерных им дигидрофталидов – 3-(2-карбоксивензил)-2-бензофуран-1(3*H*)-онов **141**, **142** (схемы 110, 111).<sup>138</sup>

Предложен простой и эффективный путь получения природного алкалоида серпежина и ряда его аналогов **143**. При этом протекает однореакторный трехстадийный синтез с высокими выходами и включает кас-

Схема 110

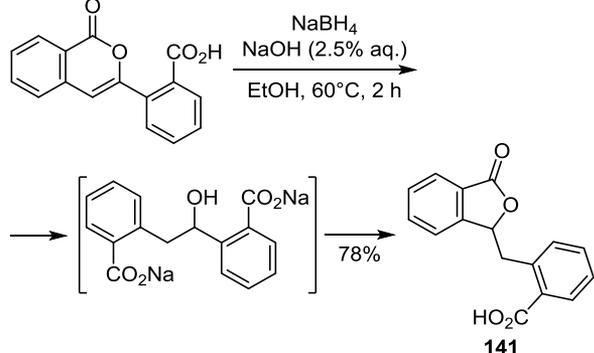
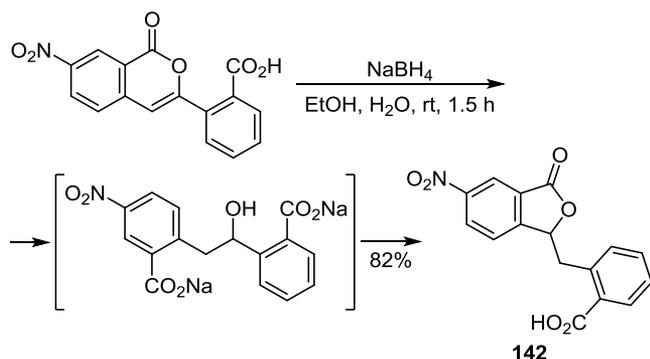
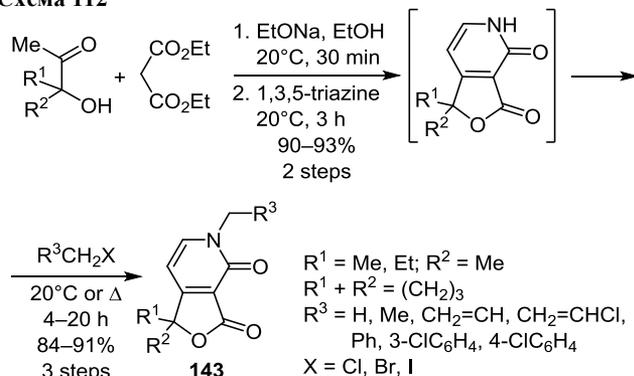


Схема 111



кадное взаимодействие третичных кетоспиртов с диэтилмалоновым эфиром путем переэтерификации и реакции Кнёвенагеля и дальнейшую реакцию с 1,3,5-триазином как синтетическим эквивалентом HCN. Промежуточный конденсированный  $\gamma$ -бутенолид далее взаимодействует с алкилгалогенидами (схема 112).<sup>139</sup>

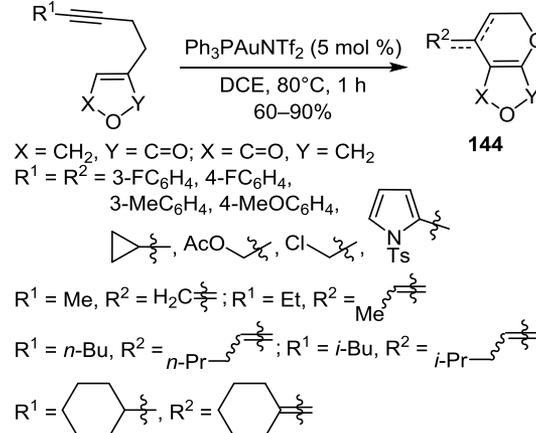
Схема 112



Осуществлен каскадный синтез бициклических фуropyрановых соединений **144** пропаргильной перегруппировкой Кляйзена и далее 6-эндо-триг-циклизацией пропаргилвиниловых эфиров, в некоторых случаях сопровождаемый 1,3-миграцией атома водорода (схема 113). Реакции катализируются комплексными соединениями одновалентного золота.<sup>140</sup>

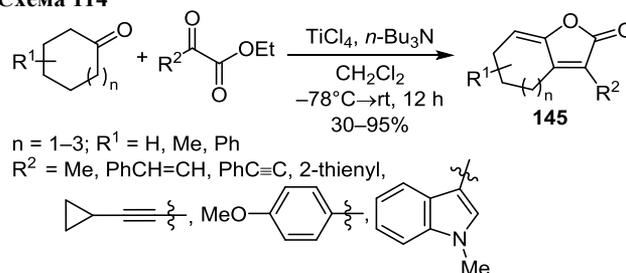
Предложен синтез конденсированных  $\gamma$ -алкилиден-бутенолидов **145** взаимодействием кетонов с  $\alpha$ -кетоэфирами в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ –

Схема 113



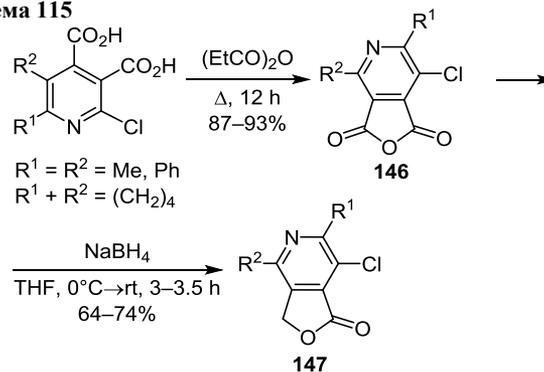
*n*- $\text{Bu}_3\text{N}$ , включающий каскад реакций альдольного присоединения и межмолекулярной енольной лактонизации/циклизации. На основе синтезированных систем далее могут быть получены биологически активные природные соединения (схема 114).<sup>141</sup>

Схема 114



Установлено, что при нагревании 2-галогенпиридин-3,4-дикарбоновых кислот в ангидриде пропионовой кислоты образуются 4-галогенфуро[3,4-*c*]пиридин-1,3-дионы **146** как результат внутримолекулярной дегидратации вициальных карбоксильных групп. Дальнейшее восстановление 4-галогенфуро[3,4-*c*]пиридин-1,3-дионов тетрагидроборатом натрия в ТГФ при комнатной температуре приводит к 4-галогенфуро[3,4-*c*]пиридин-3(1*H*)-онам **147** как основным продуктам реакции (схема 115).<sup>142</sup>

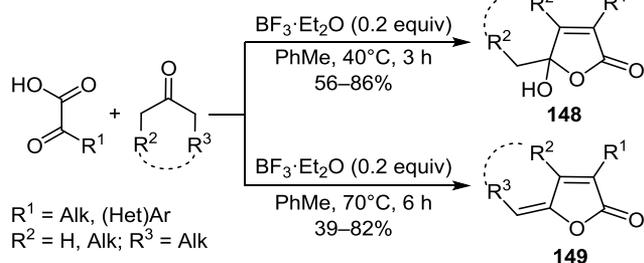
Схема 115



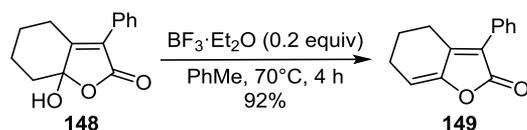
При взаимодействии  $\alpha$ -кето кислот как с циклическими, так и нециклическими алифатическими кетонами в присутствии эфира трифтористого бора

протекают реакции циклообразования и далее дегидратации, приводя к  $\gamma$ -алкил- $\gamma$ -гидроксибутенолидам **148** или  $\gamma$ -алкилиденбутенолидам **149** (схемы 116, 117).<sup>143</sup>

**Схема 116**



**Схема 117**

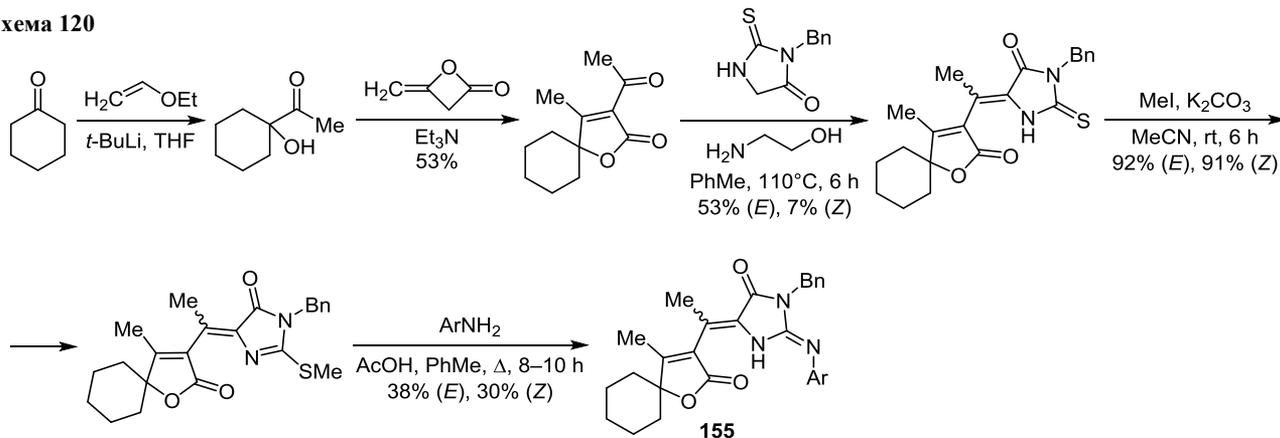


### 8.3. Синтез спироциклических производных фуран-2(5H)-онов

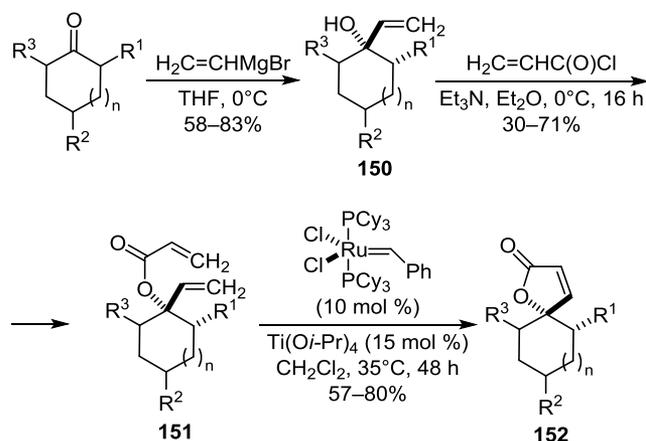
Спироциклические бутенолиды входят в структуры ряда биологически активных природных соединений, таких как хлоротриколид, хиднуферругинин, андиrolактон и др. Взаимодействием ряда циклических кетонов (циклогексанона, циклопентанона, циклогептанона, циклодеканона и циклододеканона) с винилмагний-бромидом синтезированы спирты **150**, которые, вступая в реакцию с хлорангидридом акриловой кислоты, образуют сложные эфиры **151**. Протекающая далее реакция обмена с замыканием цикла с использованием катализатора Граббса первого поколения в присутствии  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  приводит к целевым системам – соответствующим спироциклическим бутенолидам **152** (схема 118).<sup>144</sup>

Взаимодействие спироциклопропилоксетанов с избытком хлороводородной или бромоводородной кислоты при комнатной температуре приводит к производным бутенолидов со спироциклопропиловыми циклами **153**, тогда как при взаимодействии с иодоводородной кислотой образуются соответствующие производные насыщенных лактонов –  $\gamma$ -бутанолидов **154** (схема 119).<sup>145</sup>

**Схема 120**

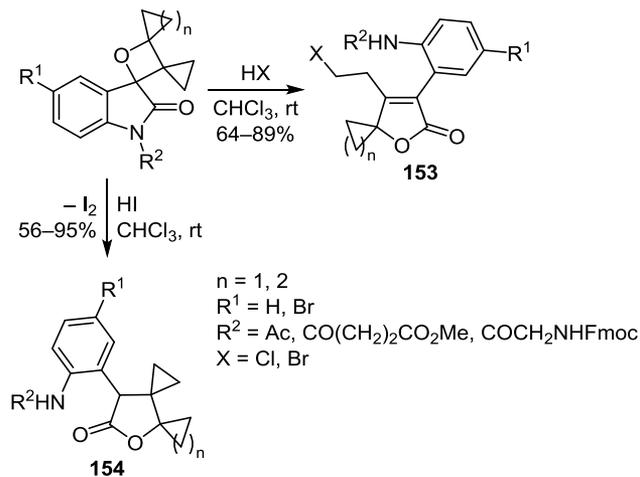


**Схема 118**



$n = 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7$   
 $R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{H, Ph; } R^3 = \text{H}$   
 $R^1 + R^2 + R^3 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}$

**Схема 119**



В ходе поиска соединений с высокой фунгицидной активностью осуществлен синтез 5-[1-(4-метил-2-оксо-1-оксаспиро[4,5]дец-3-ен-3-ил)этилиден]-2-аминоимидазолин-4-онов **155** структурной модификацией и введением бензильной группы в положение 3 имидазолинона (схема 120).<sup>146</sup>

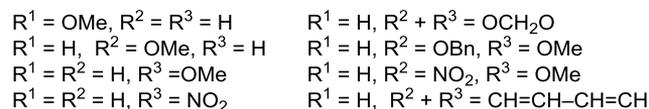
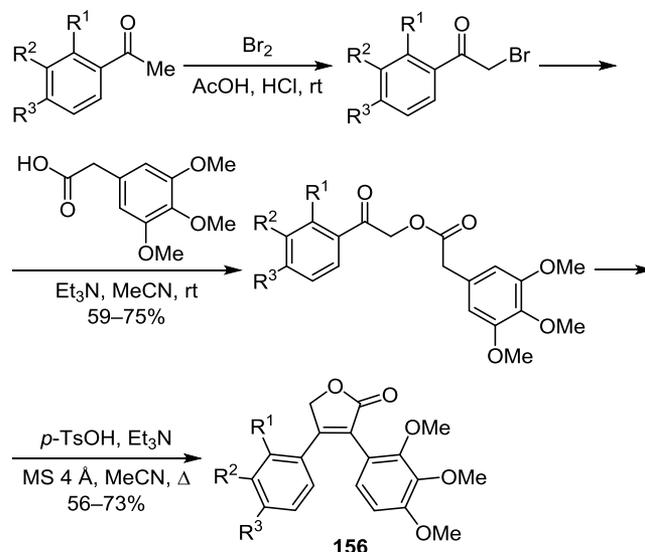
## 9. Другие методы получения фуран-2(5H)-онов

Разработан общий метод получения производных 3,4-диарилфуран-2(5H)-онов **156** – структурных аналогов комбретастина А – через ряд следующих превращений. Сперва производные ацетофенона бромруются по  $\alpha$ -положению к карбонилу, далее протекает взаимодействие 3,4,5-триметоксифенилуксусной кислоты с  $\alpha$ -бромацетофенонами в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  с образованием фенацетацетатов с выходами 59–75%. Альдольная конденсация и далее дегидратация фенацетацетатов, протекающие в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  и *n*-толуолсульфокислоты, приводят к целевым соединениям **156** с выходами 56–73% (схема 121).<sup>148</sup> Выявлена цитотоксическая активность синтезированных 3,4-диарилфуран-2(5H)-онов **156**.<sup>147</sup>

Диеноляты ряда  $\gamma$ -аллилоксизамещенных метил- $\beta$ -пирролидинил-(*E*)-бут-2-еноатов, подвергаясь [2,3]-перегруппировке Виттига, образуют производные 5-аллил-4-(пирролидин-1-ил)-фуран-2(5H)-онов **157** (схема 122).<sup>148</sup>

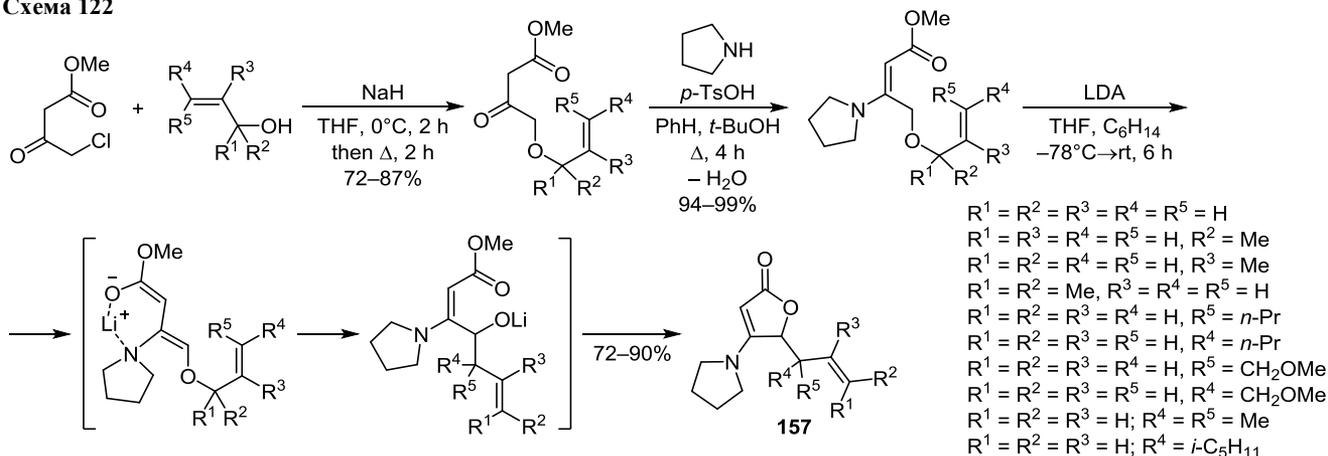
Осуществлен синтез легкоокисляющегося (*R*)-9-(1-фенилэтил)аминоантрацена (**158**), который далее был использован в качестве исходного соединения в реакции Дильса–Альдера *in situ* с малеиновым ангидридом с последующими диастереоселективным восстановлением, аллилированием и ретро-реакцией Дильса–Альдера для получения  $\gamma$ -аллил- $\alpha,\beta$ -бутенолида **159** (схема 123).<sup>149</sup>

## Схема 121

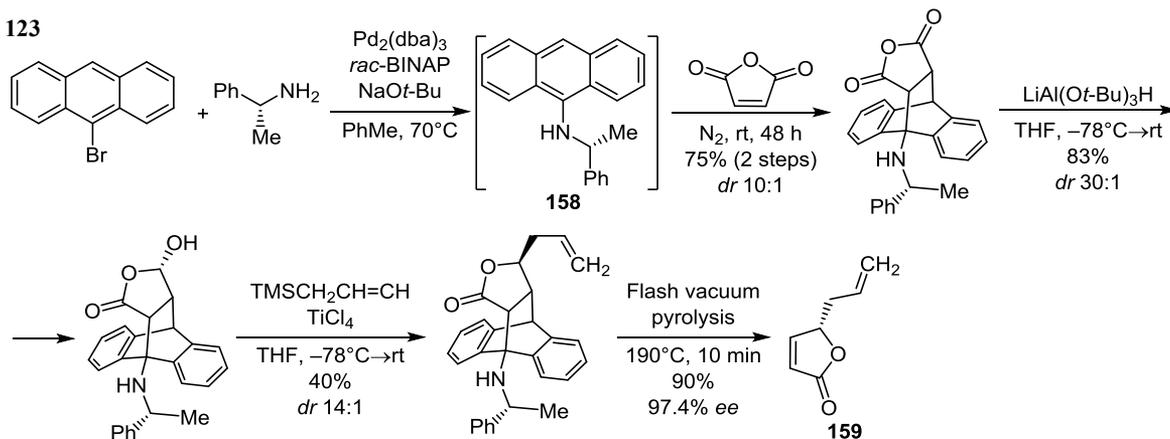


Предложен удобный способ синтеза карбаматных производных фуран-2(5H)-онов **160**, основанный на присоединении по типу реакции Михаэля алкилкарбаматов к 4-ацетил-5-метил-2,3-фурандиону. Согласно

## Схема 122

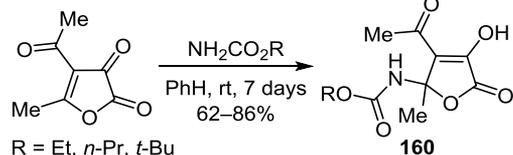


## Схема 123



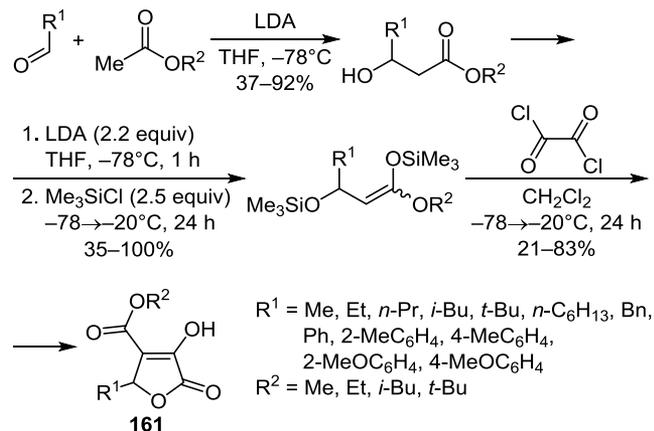
данным спектров ПМР, записанным в дейтерированном хлороформе, синтезированное соединение в твердом состоянии находится в енольной форме (схема 124).<sup>150</sup>

## Схема 124



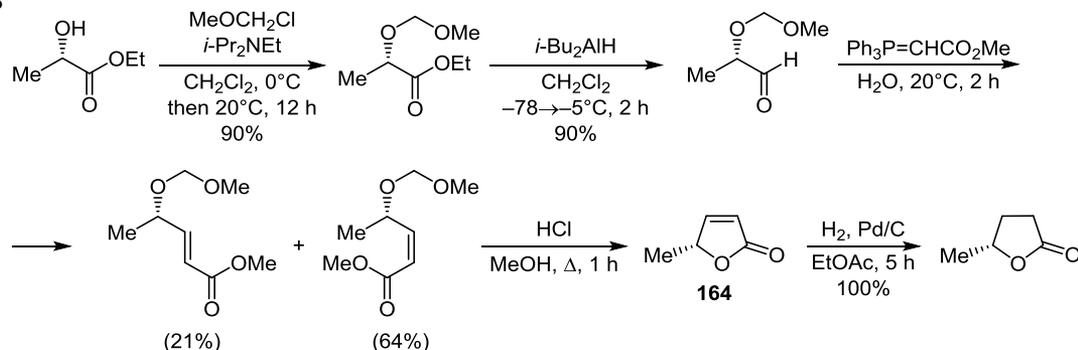
Описан однореакторный способ получения 3-гидрокси-4-алкоксикарбонилбутенолидов **161**, включающий следующие три стадии: первая – синтез диметилированных 3-гидроксизамещенных сложных эфиров, на базе которых во второй стадии получены 1,3-бис(силилокси)алк-1-ены, дальнейшее взаимодействие последних с оксалилхлоридом приводит к 4-алкоксикарбонил-3-гидроксибутенолидам **161** (схема 125).<sup>151</sup>

## Схема 125

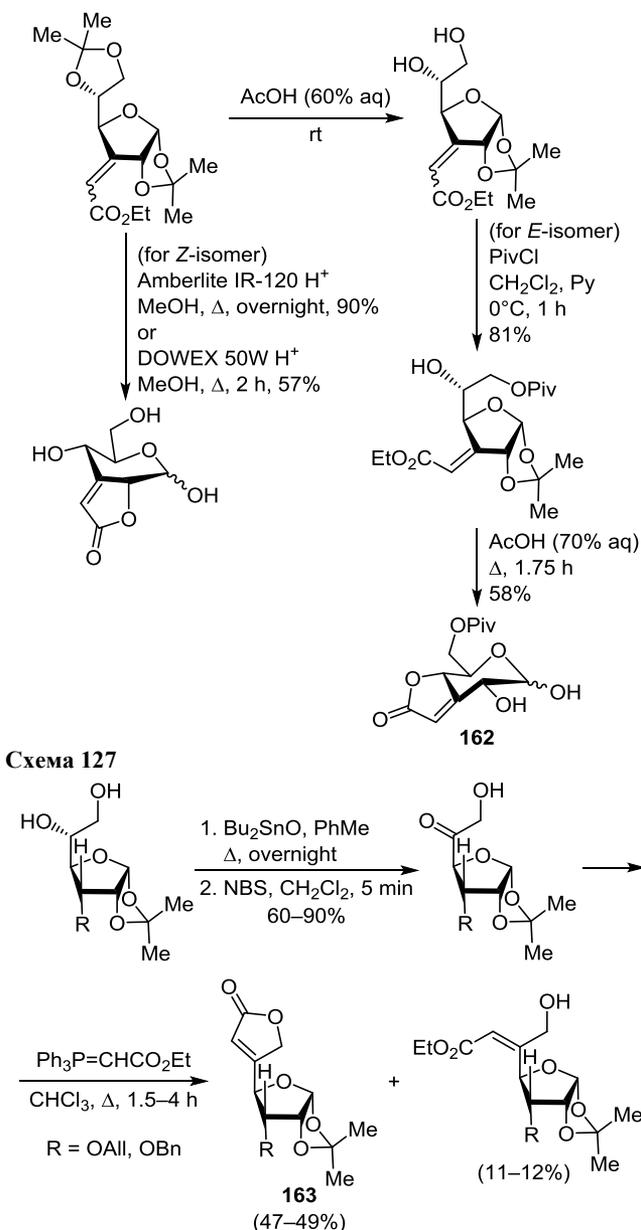


Описан синтез производных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -бутенолидов, содержащих фрагменты молекул сахаров как в конденсированном с молекулами бутенолидов состоянии (соединение **162**, схема 126), так и в качестве заместителей (соединения **163**, схема 127). Синтез включает олефинирование 3- или 5-кетосахаров по Виттигу и внутримолекулярную циклизацию промежуточно образующихся  $\gamma$ -гидрокси- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных сложных эфиров. Исследована антимикробная и противогрибковая активность синтезированных соединений.<sup>152</sup>

## Схема 128

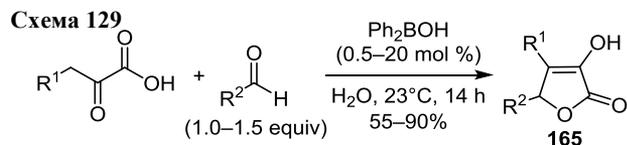


## Схема 126



Исходя из этилового эфира L-молочной кислоты синтезирован (5*S*)-5-метилфуран-2(5*H*)-он (**164**), а дальнейшим восстановлением – его насыщенный аналог (–)- $\gamma$ -валеролактон (схема 128).<sup>153</sup>

Взаимодействием между пировиноградной и дифенилборной кислотами образуются промежуточные соединения бора, катализирующие альдольную реакцию в воде при комнатной температуре. Введение в реакцию большого ряда альдегидов привело к получению соответствующих замещенных производных тетроновой кислоты **165** с высокими выходами (схема 129).<sup>154</sup>



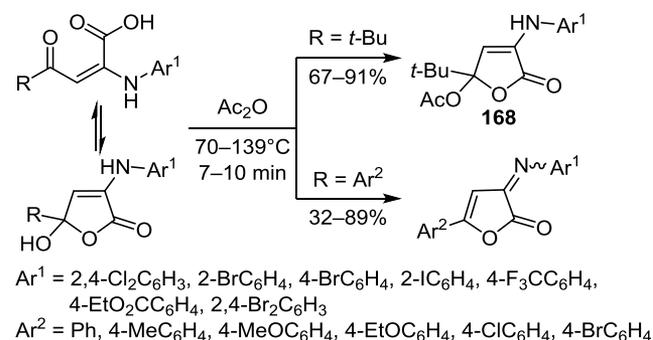
Разработан новый одnoreакторный способ получения конденсированных бутенолидов **166** и **167** ацилированием соответственно ацилоинов или их полукеталей реагентами Виттига, содержащих тиольную сложноэфирную группу, с последующей внутримолекулярной реакцией Виттига в присутствии комплексных соединений двухвалентной меди в качестве катализатора (схема 130).<sup>155</sup>

Описана циклизация *N*-арилзамещенных производных 2-амино-5,5-диметил-4-оксогекс-2-еновой и 2-амино-4-арил-4-оксобут-2-еновой кислот в присутствии уксусного ангидрида.<sup>157</sup> В первом случае продуктами реакции являются 4-ариламино-2-*трет*-бутил-5-оксо-2,5-дигидрофуран-2-илацетаты **168**, во втором – 5-арил-3-арилимино-3*H*-фуран-2-оны (схема 131).<sup>156</sup>

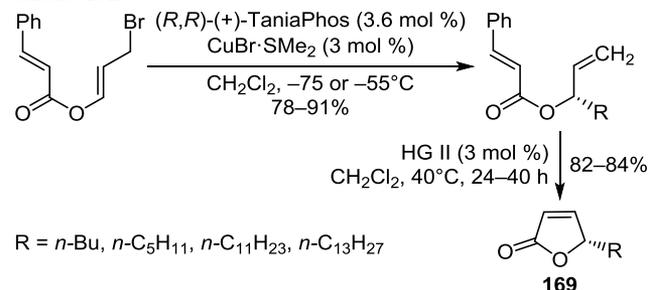
Комбинацией реакции гетероаллильного асимметричного алкилирования и реакции обмена с замыканием цикла в присутствии катализатора Ховейды-Граббса второго поколения (HG II) осуществлен синтез хиральных  $\gamma$ -бутенолидов **169** (схема 132), дальнейшее восстановление которых привело к известным природным соединениям из ряда насыщенных  $\gamma$ -лактонов – (–)-лактону виски, (–)-лактону коньяка и др.<sup>157</sup>

Изучена приводящая к хиральным бутенолидам **170** асимметричная циклизация 4,4-дизамещенных бут-

### Схема 131

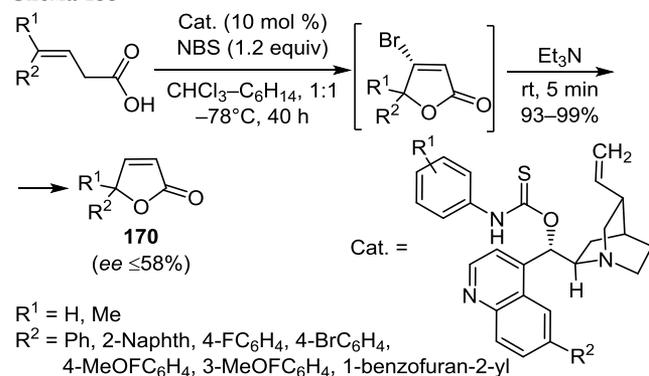


### Схема 132

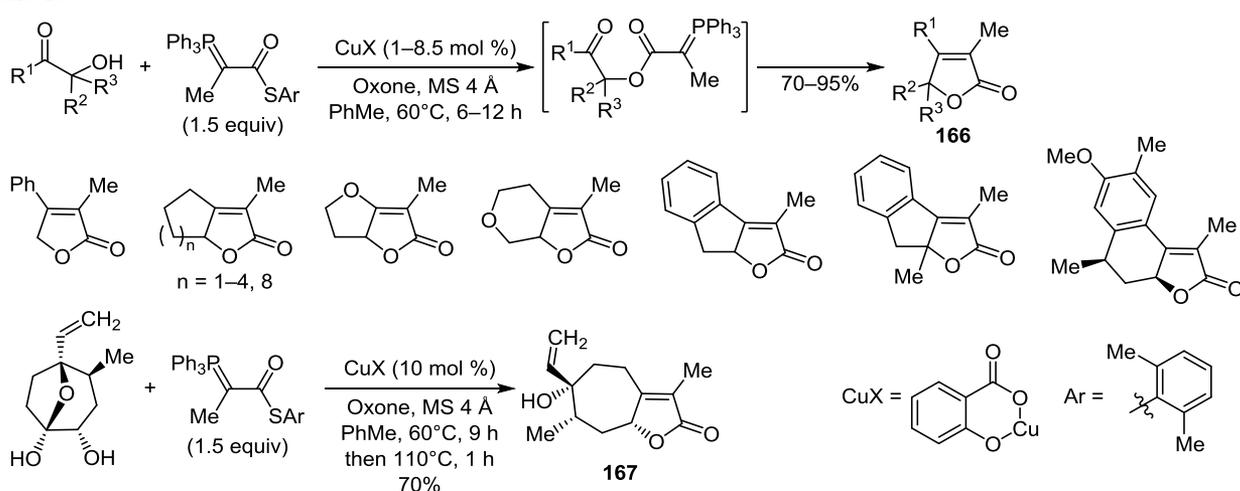


3-еновых кислот в присутствии тиокарбаматов хиральных аминокислот в качестве катализаторов и *N*-бромсукцинимиды как источника брома (схема 133).<sup>158</sup>

### Схема 133

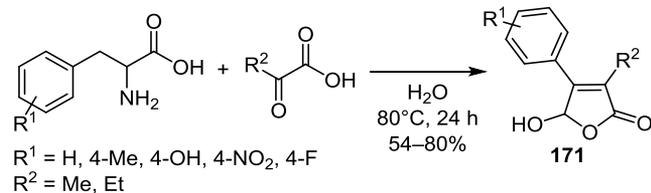


### Схема 130



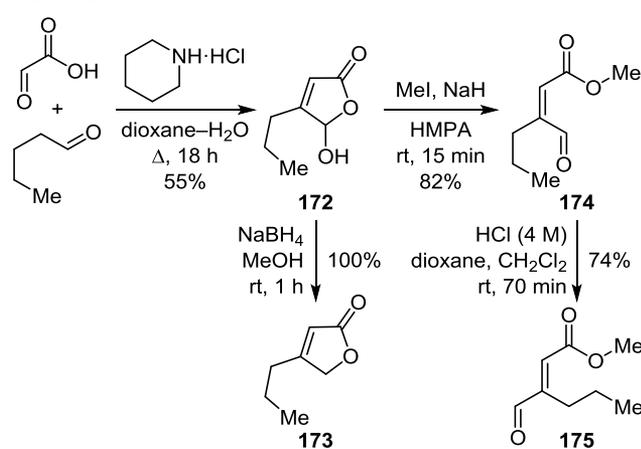
Осуществлен граммовый синтез  $\gamma$ -гидроксибутенолидов **171** (выходы 54–80%) аннелированием  $\alpha$ -аминокислот с  $\alpha$ -кетокислотами в воде без применения катализатора (схема 134).<sup>159</sup>

Схема 134



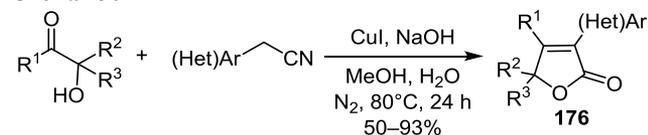
Сложные эфиры (*E*)- и (*Z*)-3-алкил-4-оксобут-2-еновых кислот, а также 3-алкилзамещенные бутенолиды являются довольно часто используемыми синтонами в органическом синтезе, выступающими в качестве диенофилов и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных субстратов при реакциях сопряженного восстановления и присоединения. Конденсацией пентанала с глиоксиловой кислотой в присутствии гидрохлорида пиперидина получен 4-гидрокси-3-пропилбутенолид **172**, который далее преобразован в 3-пропилбутенолид **173** и метил-(*Z*)-3-пропил-4-оксобут-2-еноат **174**, изомеризованный в кислых условиях в (*E*)-4-оксо-3-пропилбут-2-еноат **175** (схема 135).<sup>160</sup>

Схема 135



Изучена катализируемая соединениями одновалентной меди реакция [2+3]-циклизации  $\alpha$ -гидроксикетонов с арилацетонитрилами. Протекание реакции зависит от строения  $\alpha$ -гидроксикетонов. Третичные  $\alpha$ -гидроксикетоны образуют 3,4,5,5-тетразамещенные бутенолиды **176** в качестве единственных продуктов реакции (схема 136), тогда как вторичные  $\alpha$ -гидроксикетоны – производные оксазолов.<sup>161</sup>

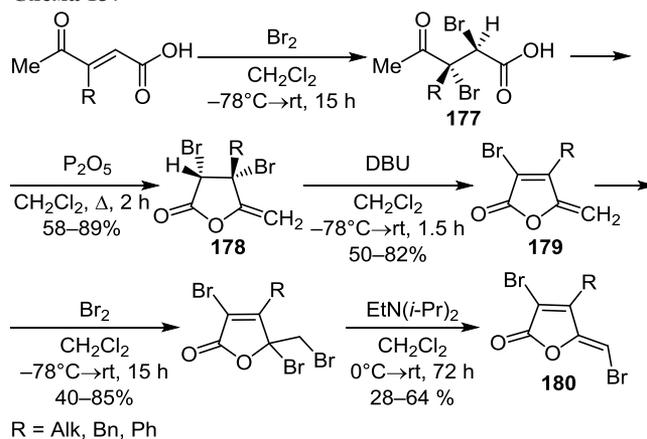
Схема 136



$R^1 = \text{Me, Ar, 2-Py}$ ;  $R^2 = \text{Me, Et, } i\text{-Bu, } n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph}$ ;  $R^3 = \text{Me}$   
 $R^1 + R^3 = (\text{CH}_2)_4$ ;  $R^2 + R^3 = (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$

Приведем два способа синтеза галогензамещенных фуран-2(*5H*)-нов.<sup>163,164</sup> Описан универсальный способ получения бромированных 4-алкилфуран-2(*5H*)-нов, включающий циклодегидратацию 3-алкил-2,3-дибромлевулиновых кислот **177**, получаемых бромированием 4-оксоалкеновых кислот. Образующиеся в первой стадии дибромопроизводные фуран-2(*5H*)-нов **178** под воздействием диазабициклоундецена (DBU) подвергаются дегидробромированию с образованием 5-метиленфуран-2(*5H*)-онон **179**, дальнейшее бромирование и дегидробромирование которых приводит к целевым фуранонам **180**, аналогам природного соединения фимбриолида (схема 137).<sup>162</sup>

Схема 137



Синтезирован ряд бромированных фуран-2(*5H*)-нов как потенциальных противоопухолевых соединений.<sup>164</sup> Так, из фурфурола были получены мукобромная кислота (**181**) и 3,4-дибромфуран-2(*5H*)-он (**182**) (схема 138).<sup>163</sup> Далее взаимодействием соединения **182** с моно- и дигалогенированными анилинами были синтезированы соединения **183** (схема 139).<sup>163</sup>

Схема 138

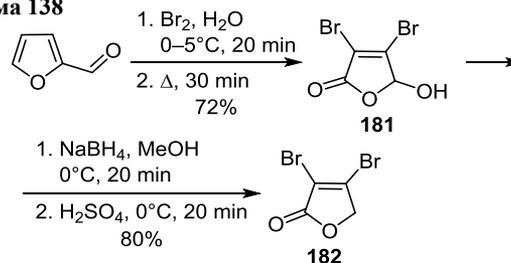
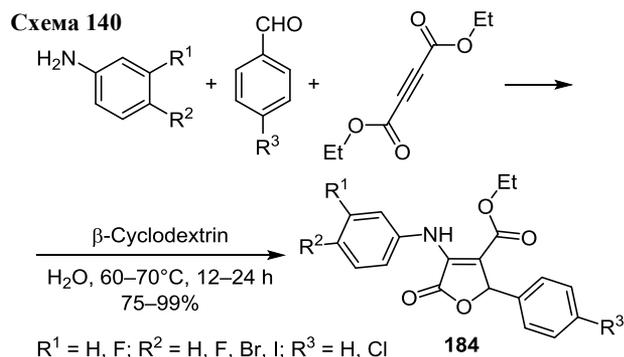


Схема 139

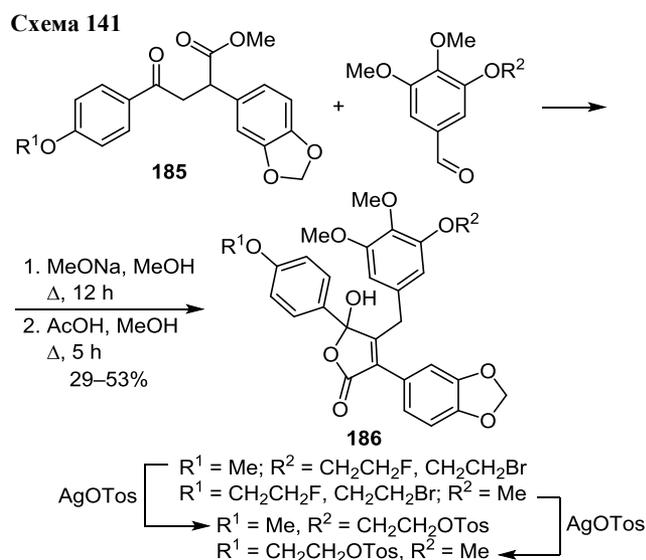


Синтез 2-алкил-5-анилино-3-оксо-2,5-дигидрофуран-3-карбоксилатов **184** был осуществлен трехкомпонентным взаимодействием диэтилацетилендикарбоксилата с замещенными ароматическими аминами и ароматическими альдегидами (схема 140).<sup>164</sup> Изучена цитотокси-

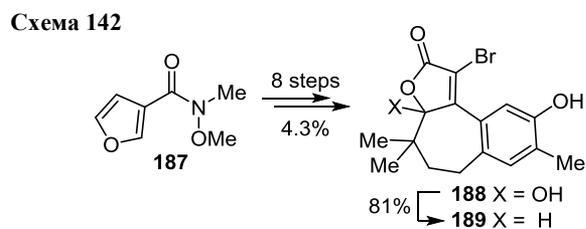
ческая активность синтезированных бромопроизводных фуран-2(5H)-онов **184**, часть которых не проявила ожидаемой активности, а часть отобрана для дальнейшего более глубокого изучения.<sup>163</sup>



Взаимодействием соединений **185**, содержащих  $\gamma$ -кетозфирный фрагмент, с замещенным бензальдегидом постадийно осуществлен синтез полизамещенных бутенолидов **186**, способных к дальнейшей дериватизации (схема 141).<sup>164</sup>



Описан полный синтез тригоксифинов K и L, являющихся трициклическими терпеноидами, выделяемыми из растения *Trigonostemon xuphophylloides*, структура которых была установлена спектральным анализом ЯМР. Синтез начинается взаимодействием реактива Гриньяра с амидом Вайнреба **187** и далее через семь стадий последовательных превращений приводит к целевым соединениям – тригоксифину L (**188**) и далее к тригоксифину K (**189**) (схема 142).<sup>165</sup>



Таким образом, в представленном обзоре предпринята попытка обобщить и систематизировать данные по методам синтеза фуран-2(5H)-онов за последние два десятилетия. Исходя из ценности и широты применения в различных областях (как сугубо научных, так и научно-прикладных) многочисленных производных фуран-2(5H)-онов, надеемся, что представленный обзор будет востребован широкими кругами химиков-органиков.

### Список литературы

- Carter, N. B.; Nadany, A. E.; Sweeney, J. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 1, 2324.
- Bellina, F.; Rossi, R. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1089.
- Nora De Souza, M. V. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, 2, 139
- Romeo, G.; Iannazzo, D.; Piperno, A.; Romeo, R.; Corsaro, A.; Rescifina, A.; Chiacchio U. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, 2, 59.
- Seitz, M.; Reiser, O. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, 9, 285.
- Gil, S.; Parra, M.; Rodriguez, P.; Segura, J. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2009**, 6, 345.
- Badovskaya, L. A.; Povarova, L. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 1023.
- Yan, L.; Wu, X.; Liu, H.; Xie, L.; Jiang, Zh. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, 13, 845.
- Zhang, J.; Das Sarma, K.; Curran, T. *Synlett* **2013**, 24, 0550.
- Jusseau, X.; Chabaud, L.; Guillou, C. *Tetrahedron* **2014**, 70, 2595.
- Leon-Rojas, A. F.; Urbina-Gonzalez, J. M. *Av. Quim.* **2015**, 10, 67.
- Mao, B.; Fananas-Mastral, M.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10502.
- Rossi, R.; Lessi, M.; Manzini, Ch.; Bellina, F. *Curr. Org. Chem.* **2017**, 21, 964.
- Pan, Sh.; Huang, Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Org. Lett.* **2017**, 19, 4624.
- Vieira L. C. C.; Matsuo, B. T.; Martelli, L. S. R.; Gall, M.; Paixao, M. W.; Correa, A. G. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 6098.
- Fedoseev, S. V.; Belikov, M. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 759.
- Renzetti, A.; Fukumoto, K. *Molecules* **2019**, 24, 824.
- Flourat, A. L.; Haudrechy, A.; Allais F.; Renault, J.-H. *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 615.
- Choudhury, A. R.; Mukherjee, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6755.
- Villamizar-Mogorocoro, A.-F.; Leon-Rojas, A.-F.; Urbina-Gonzalez, J.-M. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2020**, 17, 922.
- Zhang, O.; Li, S.; Hachicha, M.; Boukraa, M.; Soulere, L.; Efrif, M. L.; Queneau, Y. *Molecules* **2021**, 26, 5135.
- Princiotto, S.; Jayasingh, L.; Dallavalle, S. *Bioorg. Chem.* **2021**, 119, 105552.
- Yanai, H. In *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles*; Brahmachari, G., Ed.; Elsevier: New York, 2015, p. 257.
- Badovskaya, L. A.; Poskonin, V. V.; Tyukhteneva, Z. I.; Kozhina, N. D. *Russ. J. Gen. Chem.* **2021**, 91, 133.
- Mandal, S.; Thirupathi, B. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 5287.
- Tadiparthi, K.; Venkatesh, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2022**, 59, 1285.
- Javahershenas, R.; Nikzat, S. *RSC Adv.* **2023**, 13, 16619.
- Murthy, S. N.; Madhav, B.; Kumar, A. V.; Rao, K. R.; Nageswar, Y. V. D. *Tetrahedron* **2009**, 65, 5251.
- Tehmouri, M. B.; Abbasi, T. *Tetrahedron* **2010**, 66, 3795.
- Doostmohammadi, R.; Haseeri, N. *Lett. Org. Chem.* **2013**, 10, 199.
- Shafiee, M. R. M.; Mansoor, S. S.; Ghashang, M.; Fazlinia, A. *C. R. Chim.* **2014**, 17, 131.

32. Hazeri, N.; Maghsoodlou, M. T.; Mahmoudabadi, N.; Doostmohammadi, R.; Salahi, S. *Curr. Organocatal.* **2014**, 1, 45.
33. Safaei-Ghomi, J.; Hatami, A.; Sahbazi-Alavi, H. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2017**, 37, 407.
34. Bahramian, F.; Fazlinia, A.; Mansoor, D. Sh.; Ghashang, M.; Azimi, F.; Najafi Biregan, M. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, 42, 6501.
35. Ghashang, M.; Janghorban, S.; Roudbaraki, S. *J. Res. Chem. Intermed.* **2018**, 44, 5013.
36. Piltan, M. *Heterocycl. Commun.* **2018**, 24, 155.
37. Tufail, F.; Saquib, M.; Mishra, A.; Tiwari, J.; Verma, S. P.; Dixit, P.; Singh, J.; Singh, J. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2020**, 42, 1130.
38. Hao, F.; Wang, X.; Mohammadnia, M. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2022**, 42, 4255.
39. Ramesh, R.; Abinaya, R. M. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2023**, 43, 1722.
40. Oh, Ch. H.; Park, S. J.; Ryu, J. H.; Gupta, A. K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7039.
41. Mavrov, M. V.; Konyushkin, N. I.; Simirskaya, N. I.; Zlotin, S. G. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 2857.
42. Tejedor, D.; Santos-Exposito, A.; Garcia-Tellado, F. *Synlett* **2006**, 1607.
43. Rajaram, A. R.; Pu, L. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2019.
44. Alfonsi, M.; Arcadi, A.; Chiarini, M.; Marinelli, F. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9510.
45. Egi, M.; Ota, Y.; Nishimura, Y.; Shimizu, K.; Azeshi, K.; Akai, Sh. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4150.
46. Reddy, M. S.; Thirupathi, N.; Hari Babu, M. Puri, S. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5878.
47. Yamamoto, Y.; Shibano, S. H.; Kurohara, T.; Shibuya, M. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4503.
48. Kambale, D. A.; Thorat, S. S.; Pratapure, M. S.; Gonnade, R. G.; Kontham, R. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6641.
49. Le, Zh.; Ying, J.; Wu, X.-F. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 3158.
50. Yoo, W.-J.; Chen, W.; Nguyen, Th. V. Q.; Kobayashi, Sh. *Org. Lett.* **2020**, 22, 2328.
51. Roy, D.; Tharra, P.; Baire, B. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5605.
52. Mao, W.; Zhu, Ch. *Chem. Comm.* **2016**, 52, 5269.
53. Mao, W.; Zhu, Ch. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1029.
54. Seo, S.; Willis, M. S. *Org. Lett.* **2017**, 19, 4556.
55. Zhao, B.; Zhang, Zh.; Li, P.; Miao, T.; Wang, L. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5698.
56. Bassora, B. K.; Da Costa, C. E.; Gariani, R. A.; Comassetto, J. V.; Dos Santos, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1485.
57. Sadamitsu, Y.; Komatsuki, K.; Saito, K.; Yamada, T. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3191.
58. Li, T.; Dong, S.; Tang, C.; Zhu, M.; Wang, N.; Kong, W.; Gao, W.; Zhu, J.; Zhang, L. *Org. Lett.* **2022**, 24, 4427.
59. Lei, Y.; Wang, Z.-Q.; Xie, Y.-X.; Yu, S.-C.; Tang, B.-X.; Li, J.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 31.
60. Bao, M.; Wang, X.; Qiu, L.; Hu, W.; Chan, P. W. H.; Xu, X. *Org. Lett.* **2019**, 21, 1813.
61. Adrio, J.; Carretero, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 778.
62. Geraghty, N. W. A.; Herson, E. M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 570.
63. Ramachandran, P. V.; Pratihari, D.; Garner, G.; Raju, B. Ch. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4985.
64. Rambabu, D.; Bhavani, S.; Nalivela, K. S.; Mukherjee, S.; Rao, M. V. B.; Pal, M. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 2151.
65. Wang, Y.; Hoye, T. R. *Org. Lett.* **2018**, 20, 4425.
66. Yanai, H.; Marques, M. R.; Cembellin, S.; Martínez del Campo, T.; Almendros, P. *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 1773.
67. Fiandanese, V.; Bottalico, D.; Marchese, G. *Tetrahedron* **2001**, 57, 10213.
68. Brown, S. P.; Goodwin, N. C.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1192.
69. Kong, K.; Romo, D. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2909.
70. De Rosa, M.; Citro, L.; Soriente, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8507.
71. Boukouvalas, J.; Loach, R. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8109.
72. Yadav, Y. S.; Subba Reddy, B. V.; Narasimhulu, G.; Sivasankar Reddy, N.; Janardhan Reddy, P. *Tetrahedron Lett* **2009**, 50, 3760.
73. Du, G.-F.; He, L.; Gu, Ch.-Zh.; Dai, B. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 1226.
74. Kong, Sh.; Fan, W.; Liu, H.; Zhan, J.; Miao, X.; Miao, Zh. *Synth. Commun.* **2014**, 44, 936.
75. Teijeira, M.; Lois Suarez, P. L.; Gomez, G.; Teran, C.; Fall, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5889.
76. Chen, Y.-Zh.; Wu, L.-Zh.; Peng, M.-L.; Zhang, D.; Zhang, L.-P.; Tung, Ch.-H. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10688.
77. Pavlakos, E.; Georgiou, Th.; Tofi, M.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4556.
78. Poskonin, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 1177.
79. Bhat, N. S.; Kumar, R.; Jana, A.; Mal, S. S.; Dutta, S. *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, 13, 1029.
80. Chavan, S. P.; Kadam, A. L. *Results Chem.* **2021**, 3, 100170.
81. Patil, S.; Liu, F. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4476.
82. Montana, A. M.; Garcia, F.; Batalla, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8549.
83. Garzelli, R.; Samaritani, S.; Malanga, C. *Tetrahedron* **2008**, 64, 4183.
84. Huffman, B. J.; Chen, Sh.; Schwarz, J. L.; Plata, R. E.; Chin, E. N.; Lairson, L. L.; Houk, K. N.; Shenvi, R. A. *Nat. Chem.* **2020**, 12, 310.
85. Ma, Sh.; Duan, D.; Shi, Zh. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1419.
86. Ma, Sh.; Yu, Zh.; Wu, Sh. *Tetrahedron* **2001**, 57, 1585.
87. Fu, Ch.; Ma, Sh. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3942.
88. Ma, Sh.; Yu, F. *Tetrahedron* **2005**, 61, 9896.
89. Kang, J.-E.; Lee, E.-S.; Park, S.-I.; Shin, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7431.
90. Gu, Zh.; Wang, X.; Shu, W.; Ma, Sh. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10948.
91. Garsia-Dominguez, P.; Nevado, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3266.
92. Xin, Y.-X.; Pan, Sh.; Huang, Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 6101.
93. Zhou, K.; Zhang, J.; Qiu, G.; Wu, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 275.
94. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Synth. Commun.* **2004**, 34, 1577.
95. Wu, Z.; Huang, X. *Synthesis* **2007**, 45.
96. Wu, Z.; Huang, X. *Synfacts* **2007**, 260.
97. Li, S.; Miao, B.; Yuan, W.; Ma, Sh. *Org. Lett.* **2013**, 15, 977.
98. Ren, J.-T.; Wang, J.-X.; Tian, H.; Xu, J.-L.; Hu, H.; Aslam, M.; Sun, M. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6636.
99. Reitel, K.; Kriis, K.; Jaerving, I.; Kanger, T. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 929.
100. Nguyen, S. S.; Ferreira, A. J.; Long, Z. G.; Heiss, T. K.; Dorn, R. S.; Row, R. D.; Prescher, J. A. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8695.
101. Hu, R.-B.; Qiang, S.; Chan, Y.-Y.; Huang, J.; Xu, T.; Yeung, Y.-Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 9533.
102. Zhang, M.; Yu, S.; Hua, R.; Zang, D.; Qiu, H. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 783.
103. Verniest, G.; De Kimpe, N. *Synlett* **2005**, 947.
104. Zhang, X.; Gui, J.; Hu, Sh. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 1551.
105. Hyde, A. M.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2663.
106. Guo, H.; Xing, F.; Du, G.-F.; Huang, K.-W.; Dai, B.; He, L. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 12606.
107. Simlandy, A.; Mukherjee, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 5659.

108. Li, F.; Wang, J.; Pei, W.; Ma, H.; Li, H.; Cui, M.; Peng, Sh. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 3010.
109. Cheng, X.; Li, T.; Gutman, K.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10876.
110. Bassetti, M.; D'Annibale, A.; Fanfoni, A.; Minissi, F. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1805.
111. Selvakumar, N.; Kumar, P. K.; Reddy Ch. Sh.; Chary, B. Ch. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2021.
112. Sutar, R. L.; Sen, S.; Eivgi, O.; Segalovich, G.; Schapiro, I.; Reany, O.; Lemkoff, G. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 1368.
113. Yu, S.; Hong, C.; Liu, Z.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8359.
114. Browne, D. M.; Niyomura, O.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3169.
115. Kawamata, Y.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5206.
116. Kiyokawa, K.; Takemoto, K.; Yahata, Sh.; Kojima, T.; Minakata, S. *Synthesis* **2017**, 49, 2907.
117. Ding, R.; Liu, Y.; Liu, L.; Li, H.; Tao, S.; Sun, B.; Tian, H. *Synth. Commun.* **2019**, 49, 3001.
118. Mělnický, R.; Kvapil, L.; Šlězár, P.; Grepl, M.; Hlaváč, M.; Lyčka, A.; Hradil, P. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 1437.
119. Mallinger, A.; Gall, T. L.; Mioskowski, Ch. *Synlett* **2008**, 0386.
120. Argade, A.; Desai, J.; Thombare, P.; Shah, K.; Gite, S.; Prajapati, V.; Pandey, B.; Jain, M.; Patel, P.; Bahekar, R. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 3140.
121. Billamboz, M.; Legeay, J. Ch.; Hapiot, F.; Monflier, E.; Len, Ch. *Synthesis* **2012**, 137.
122. Tan, Y.; Li, J.; Huo, J.; Xue, F.; Wang, Zh. *Synth. Commun.* **2014**, 44, 2974.
123. Prakash, Sh.; Joshi, V.; Painuly, A. M.; Chamoli, R. P. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* **2015**, 2(10), 1.
124. Manchoju, A.; Pansare, S. V. *Org. Lett.* **2016**, 18, 5952.
125. Vieira, L. C. C.; Matsuo, B.; Martelli, L. S. R.; Gall, M.; Paixao, M. W.; Correa, A. G. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 6098.
126. Wu, J.; Zhu, Q.; Wang, L.; Fathi, R.; Yang, Zh. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 670.
127. Lichitsky, B. V.; Melekhina, V. G.; Komogortsev, A. N.; Minyaev, M. E. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152602.
128. Pashkovsky, F. S.; Katok, Y. M.; Khlebnicova T. S.; Lakhvich, F. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3657.
129. Pandit, K. S.; Desai, U. V.; Wadgaonkar, P. P.; Kodam, K. M. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, 43, 141.
130. Da Rocha Pissurno, A. P.; Da Silva de Laurentiz, R. *Synth. Commun.* **2017**, 47, 1874.
131. Tanyeli, C.; Caliskan, Z. Z. *Synth. Commun.* **2000**, 30, 2855.
132. Rudler, H.; Parlier, A.; Certal, V.; Frison, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5235.
133. Rudler, H.; Parlier, A.; Certal, V.; Humberg, N.; Vaissermann, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5897.
134. Suero, M. G.; De la Campa, R.; Torre-Fernandez, L.; Garcia-Granda, S.; Florez, J. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 7287.
135. Len, Ch.; Selouane, A.; Weiling, A.; Coicou, F.; Postel, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 663.
136. Mor, S.; Dhawan, S. N.; Kapoor, M.; Kumar, D. *Tetrahedron* **2007**, 63, 594.
137. Belovodskii, A. B.; Shul'ts, E. E.; Shakirov, M. M.; Bagryanskaya, I. Yu.; Gatilov, Yu.; Tolstikov, G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1719.
138. Ishchenko, V. V.; Voevoda, N. M.; Shablykina, O. V.; Turov, A. V.; Khilya, V. P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 47, 1212.
139. Villemain, D.; Cheikh, N.; Liao, I.; Bar, N.; Lohier, J.-F.; Sopkova, J.; Choukchou-Braham, N.; Mostefa-Kara, B. *Tetrahedron* **2012**, 68, 4906.
140. Jin, Sh.; Jiang, Ch.; Peng, X.; Shan, Ch.; Cui, Sh.; Niu, Y.; Liu, Y.; Lan, Y.; Liu, Y.; Cheng, M. *Org. Lett.* **2016**, 18, 680.
141. Palange, M. N.; Gonnade, R. G.; Kontham, R. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 5749.
142. Fedoseev, S. V.; Belikov, M. Yu.; Ershow, O. V.; Tafeenko, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 1540.
143. Cheng, Zh.; Gu, Q.; Xie, Y.; Zhang, Y.; Zeng, X. *RSC Adv.* **2022**, 12, 24237.
144. Albrecht, U.; Langer, P. *Tetrahedron* **2007**, 63, 4648.
145. Wu, D.-D.; Huang, Ch.-M.; Wu, Y.-H.; Fun, H.-K.; Xu, J.-H.; Zhang, Y. *RSC Adv.* **2013**, 3, 7529.
146. Li, Y.; Zhao, Y.; Xu, L.; Su, Y.; Zhan, Q.; Wang, M. *Chin. J. Pestic. Sci.* **2021**, 23, 1097.
147. Kim, Y.; Nam, N.-H.; You, Y.-J.; Ahn, B.-Z. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, 12, 719.
148. Li, Y.-J.; Lee, P.-T.; Yang, Ch.-M.; Chang, Y.-K.; Weng, Y.-Ch.; Liu, Y.-H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1865.
149. Sanyal, A.; Yuan, Q.; Snyder, J. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2475.
150. Üngören, Ş. H.; Saçmacı, M.; Akçamur, Y.; Arici, C.; Ülkü, D. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, 42, 685.
151. Dede, R.; Michaelis, L.; Fuentes, D.; Yawer, M. A.; Husain, I.; Fischer, Ch.; Langer, P. *Tetrahedron* **2007**, 63, 12547.
152. Xavier, N. M.; Silva S.; Madeira, P. J. A.; Florencio, M. H.; Silva, F. V. M.; Justino, J.; Thiem, J.; Rauter, A. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6134.
153. Loza, V. V.; Vostrikov, V. S.; Miftakhov, M. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 1804.
154. Lee, D.; Newman, S. G.; Taylor, M. S. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5486.
155. Matsuo, K.; Shindo, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 5346.
156. Tyuneva, A. V.; Igidov, N. M.; Koryagina, N. N.; Borodin, A. Yu.; Zakhmatov, A. V.; Makarov, A. S.; Toksarova, Yu. C.; Rubtsov, A. E. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 258.
157. Mao, B.; Fananas-Mastral, M.; van Zijl, A. W.; Fletcher, S. P.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2011**, 13, 948.
158. Tan, Ch. K.; Er, J. Ch.; Yeung, Y.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1243.
159. He, Z.; Fang, F.; Lv, J.; Zhang, J. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1034.
160. Bolchi, C.; Roda, G.; Pallavicini, M. *Synth. Commun.* **2018**, 48, 85.
161. Qi, Ch.; Peng, Y.; Wang, L.; Ren, Y.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11926.
162. Iskander, G.; Zhang, R.; Chan, D. Sh.-H.; Black, D. StC.; Alamgir, M.; Kumar, N. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4613.
163. Castro-Torres, V. A.; Jacobo-Herrera, N. J.; Díaz-Sánchez, L.; Rocha-Zavaleta, L.; García-López, P.; Martínez-Vázquez, M. *Monatsh. Chem.* **2020**, 151, 1841.
164. Hölte, C.; Law, M. P.; Wagner, S.; Kopka, K.; Faust, A.; Breyholz, H.-J.; Schober, O.; Bremer, Ch.; Riemann, B.; Schäfers, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 7197.
165. Li, Sh.; O'Hanlon, J. A.; Mattimoe, A.; Pickford, H. D.; Harwood, L. A.; Wong, L. L.; Robertson, J. *Org. Lett.* **2023**, 25, 7507.