

2,3-Дигидрофураны в синтезе гетероциклических соединений

М.-Г.А.Швехгеймер

Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина
117918 Москва, ул. М.Калужская, 1, факс (095) 921–1440

Впервые обобщены, систематизированы и проанализированы литературные данные по синтезу гетероциклических соединений на основе 2,3-дигидрофурана и его производных.

Библиография — 206 ссылок.

Оглавление

I. Введение	151
II. Реакции циклоприсоединения	151
III. Реакции рециклизации	169
IV. Реакции замещения атомов водорода в 2,3-дигидрофуранах	171
V. Реакции присоединения к двойной связи 2,3-дигидрофуранов	172

I. Введение

2,3-Дигидрофуран и его производные — представители циклических виниловых эфиров (енолэфиров, эфиров енолов) — обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в химические реакции, претерпевая различные превращения. В литературе имеется большой по объему материал по химии 2,3-дигидрофурана и его производных, однако работ, где эти данные были бы обобщены, до сих пор нет. Лишь в монографиях^{1,2} содержатся немногочисленные сведения, касающиеся химии соединений ряда 2,3-дигидрофурана, среди которых имеются отдельные примеры превращений 2,3-дигидрофуранов.

Обладая активной двойной связью, 2,3-дигидрофуран и его производные легко вступают в различные реакции присоединения. Среди них наибольший интерес представляют реакции циклоприсоединения и реакции присоединения азолов и азинов. Полученные в результате этих реакций соединения, содержащие в молекулах тетрагидрофурановые фрагменты и остатки производных пиримидина и других азотсодержащих гетероциклических систем, проявляют широкий спектр биологической активности. Среди них обнаружены эффективные противоопухолевые препараты.

Являясь циклическими виниловыми эфирами, 2,3-дигидрофураны легко вступают в реакции рециклизации, превращаясь в другие циклические системы. Следует также отметить способность атомов водорода 2,3-дигидрофуранов замещаться в мягких условиях на различные фрагменты.

Представленный в настоящем обзоре фактический материал систематизирован по типу реакций, в которые вступают 2,3-дигидрофуран и его производные. В разделе II последовательно рассмотрены реакции [2 + 1]-, [2 + 2]-, [3 + 2]-, и [4 + 2]-

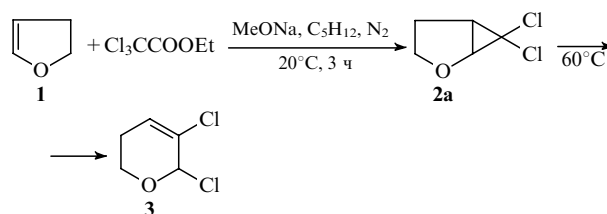
циклоприсоединения, а также некоторые другие реакции циклоприсоединения с участием соединений ряда 2,3-дигидрофурана. Раздел III посвящен превращениям 2,3-дигидрофуранов в результате реакций рециклизации. Реакции замещения атомов водорода в молекулах 2,3-дигидрофурана и его производных обсуждены в разделе IV. Раздел V включает имеющиеся данные о реакциях присоединения различных реагентов к двойной связи 2,3-дигидрофуранов.

II. Реакции циклоприсоединения

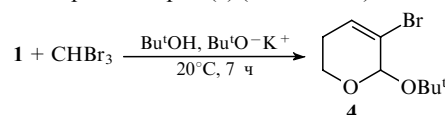
1. Реакции [2 + 1]-циклоприсоединения

При изучении взаимодействия карбенов с 2,3-дигидрофураном и его производными используются два основных метода генерирования этих высокореакционноспособных частиц (из гем-полигалогенпроизводных или из диазосоединений).

Из 2,3-дигидрофурана (**1**) и этилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии метилата натрия с выходом 58% был получен 6,6-дихлор-2-оксабицикло[3.1.0]гексан (**2a**), который нагреванием до 60°C был превращен в 2,3-дихлор-5,6-дигидро-2H-пиран (**3**) (выход 90%).³



Продуктом реакции соединения **1** с бромформом, введенной в *трет*-бутиловом спирте в присутствии *трет*-бутилата калия при 20°C, оказался не ожидаемый 6,6-дибром-2-оксабицикло[3.1.0]гексан, а продукт его изомеризации и взаимодействия с растворителем — 3-бром-2-*трет*-бутоксигидро-2H-пиран (**4**) (выход 21%).³

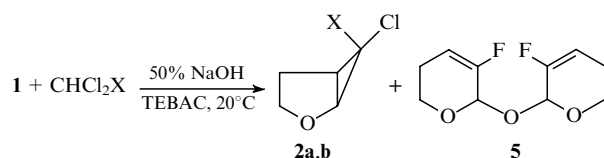


М.-Г.А.Швехгеймер. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии красителей МГТА.
Телефон (095)955–3596.
Область научных интересов: синтез и исследования гетероциклических соединений и алифатических нитросоединений.

Дата поступления 10 января 1996 г.

Авторы работы⁴ реакцию 2,3-дигидрофурана (**1**) с тригалогенметанами проводили в присутствии водного едкого натра и хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ, катализатор Родионова).

В случае фтордихлорметана помимо циклопропанового производного **2b** был выделен с выходом 40% бис(3-фтор-5,6-дигидро-2H-пиранил-2)овый эфир (**5**), образовавшийся из продукта перегруппировки типа **3**.

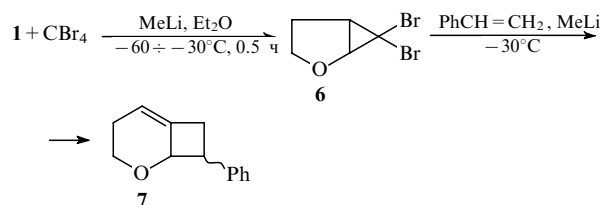


X Выход, %

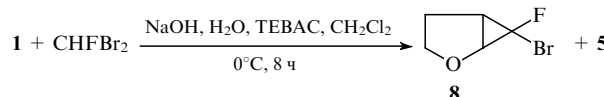
Cl 71 (**2a**)

F 30 (**2b**) + 40 (**5**)

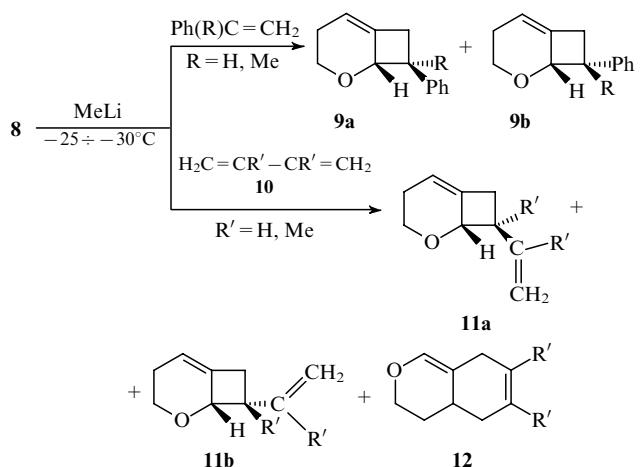
6,6-Дибром-2-оксабицикло[3.1.0]гексан (**6**), образующийся из 2,3-дигидрофурана (**1**) и четырехбромистого углерода в инертной атмосфере под действием метиллития, реагирует со стирилом с образованием смеси изомеров производного циклобута[*b*]пирана (**7**) (выход 24%).⁵



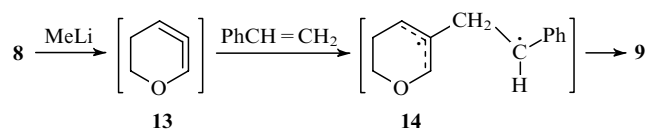
При взаимодействии 2,3-дигидрофурана с фтордихлорметаном в присутствии водного едкого натра и ТЭБАХ синтезирована смесь *экзо*-6-бром-*эндо*-6-фтор-2-оксабицикло[3.1.0]гексана (**8**) (выход 25%) и эфира **5** (выход 35%).⁵



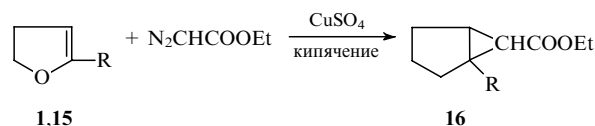
Фторбромпроизводное **8** в присутствии метиллития вступает в реакцию со стирилом или α -метилстирилом с образованием смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров (**9a,b**) (выход 54%), а с диенами **10** в тех же условиях получается смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров **11a,b** (выход 57–80%) и соединения **12**.⁵



Авторы⁵ предлагают схему образования бициклических систем **9** и **11** (на примере соединений **9**) через промежуточный циклический 1,2-диен **13** и бирадикал **14**.

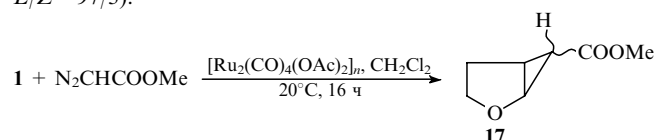


При кипячении диазоуксусного эфира в избытке 2,3-дигидрофурана (**1**) или 5-метил-2,3-дигидрофурана (**15**) в присутствии сульфата меди синтезированы производные 2-оксабицикло[3.1.0]гексана (**16**) (выходы 76 и 79% соответственно).⁶

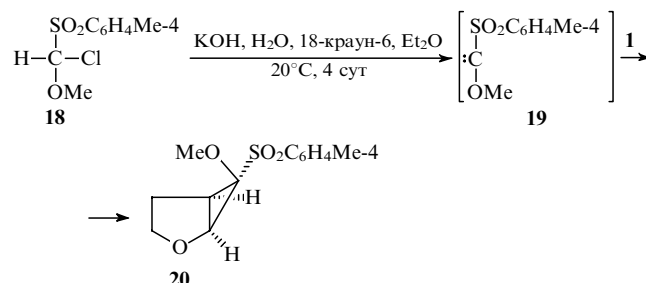


R = H, Me

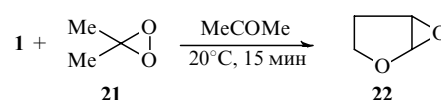
Соединение **1** реагирует с метилдиазоацетатом в присутствии рутениевого катализатора уже при 20°C с образованием метилового эфира 2-оксабицикло[3.1.0]гексан-6-карбоновой кислоты (**17**) (выход 62%, соотношение изомеров *E/Z* = 97/3).⁷



Метокси(хлор)метил(*n*-толил)сульфон (**18**) действием водного едкого кали в присутствии краун-эфира превращен в карбен (**19**) который *in situ* введен в реакцию с 2,3-дигидрофураном **1**, и таким образом синтезирован *эндо*-6-метокси-*экзо*-6-(*n*-толилсульфонил)-2-оксабицикло[3.1.0]гексан (**20**) (выход 48%).⁸

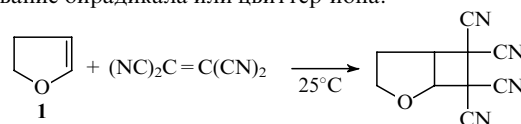


Формально к реакции [2 + 1]-циклоприсоединения можно отнести окисление енолэфира **1** диметилдиоксираном (**21**) при комнатной температуре с образованием 2,6-диоксабицикло[3.1.0]гексана (**22**).⁹



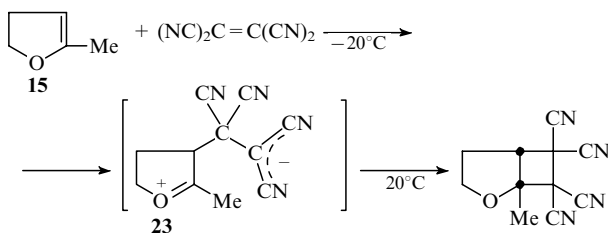
2. Реакции [2 + 2]-циклоприсоединения

В 1973 г. Хьюзген и Штайнер¹⁰ изучили реакцию 2,3-дигидрофурана **1** с тетрацианоэтиленом и определили константу скорости ($k_2 \cdot 10^3 = 22.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Они предположили, что реакция включает промежуточное образование бирадикала или цвиттер-иона.

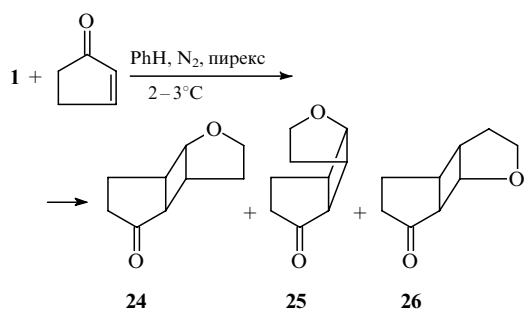


По мнению авторов,¹¹ в результате реакции 5-метил-2,3-дигидрофурана (**15**) с тетрацианоэтиленом при -20°C

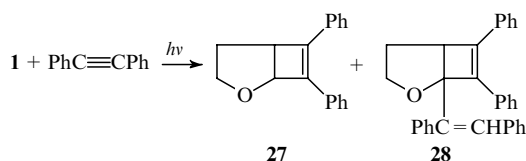
образуется цвиттер-ион **23**, который при 20°C превращается в конечный аддукт.



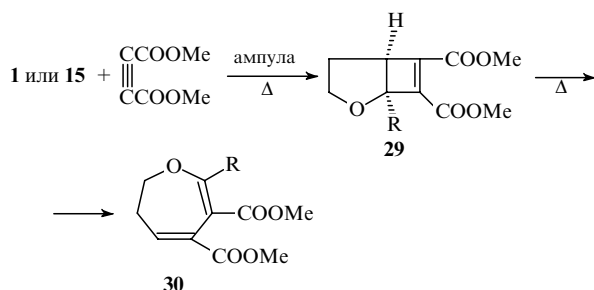
При фотохимической реакции енолэфира **1** с циклопент-2-еноном образуются три продукта [2+2]-циклоприсоединения — *экзо*-(**24**) (голова к хвосту), *эндо*-(**25**) (голова к хвосту) и *экзо*-(**26**) (голова к голове) с общим выходом 99%. Соотношение изомеров **24**:**25**:**26** = 75:3:22.¹²



При облучении смеси енолэфира **1** и дифенилацетилена ртутной лампой низкого давления в течение 3 сут образуются два соединения — 6,7-дифенил-2-оксабицикло[3.2.0]гепт-6-ен (**27**) (выход 11%) и продукт присоединения аддукта **27** ко второй молекуле дифенилацетилена — соединение **28** (выход 5%).¹³

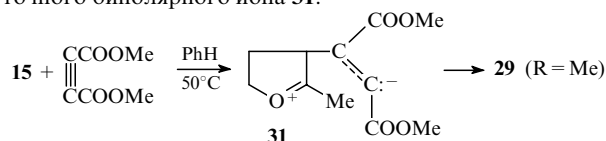


В результате термической конденсации дигидрофуранов **1** или **15** с диметилвым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты можно получить продукты реакции [2+2]-циклоприсоединения **29**, которые превращаются в производные 2,3-дигидрооксепина **30** при продолжительном нагревании при 200°C.¹⁴

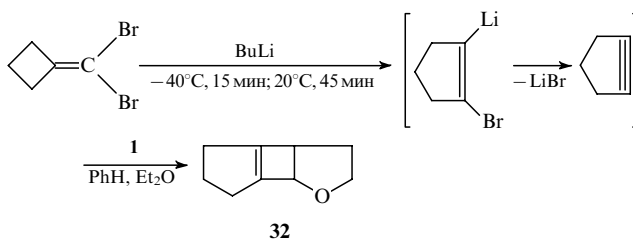


R	Катализатор	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход, % 29	Выход, % 30
H	Pr ₃ NEt	PhMe	110	1	39	—
Me	Pr ₃ NEt	PhMe	60	1	41	—
Me	Pr ₃ NEt	DMF	60	0.5	85	—
Me	Pr ₃ NEt	DMSO	60	0.5	95	—
Me	—	PhMe	200	12	—	85

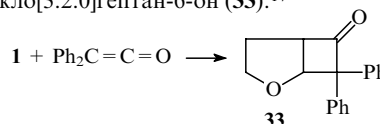
Реакция енолэфира **15** с диметилвым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты, по мнению авторов¹⁵, является обратимой и протекает через образование промежуточного биполярного иона **31**.



Обработка дибромметиленициклобутана бутиллитием дает 1-литий-2-бромциклопентен, отщепляющий в условиях реакции бромид лития и превращающийся в циклопентин, который *in situ* вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с енолэфиром **1**, в результате чего с выходом 35% образуется аддукт **32**.¹⁶

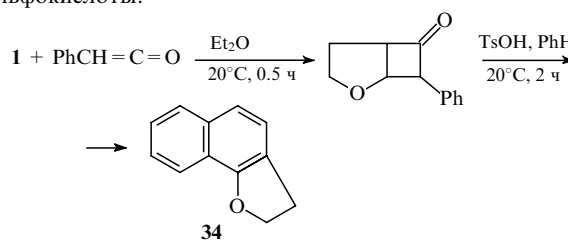


Соединение **1** гладко реагирует с дифенилкетеном при 0°C и с количественным выходом дает 7,7-дифенил-2-оксабицикло[3.2.0]гептан-6-он (**33**).¹⁷

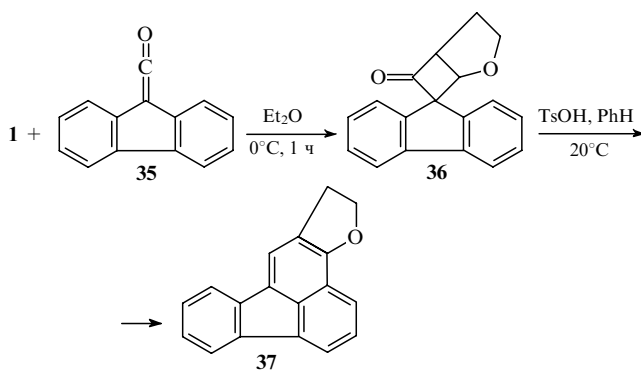


Изучение скорости [2+2]-циклоприсоединения дифенилкетена к различным енолэфирам показало, что енолэфир **1** реагирует с кетеном в ~ 350 раз быстрее, чем 2,3-дигидропирин и в 20 раз быстрее, чем этилвиниловый эфир.^{18, 19}

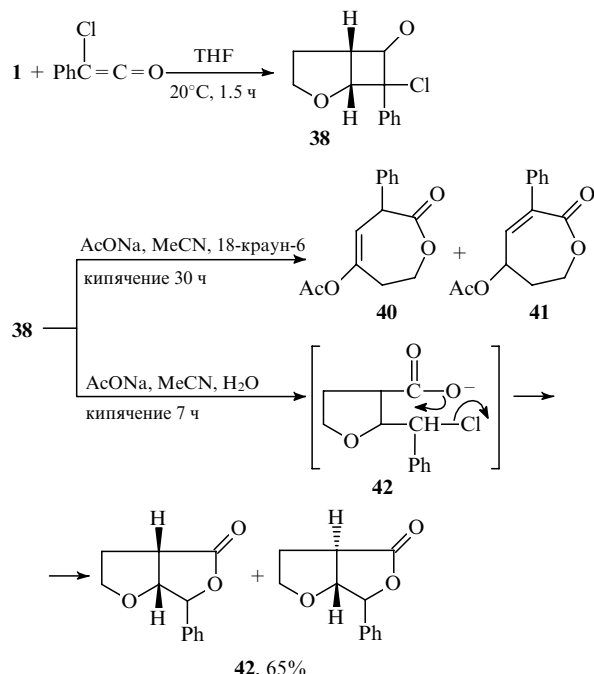
Легко протекает реакция енолэфира **1** с фенилкетеном, в результате которой с выходом 80% образуется 7-фенил-2-оксабицикло[3.2.0]гептан-6-он превращающийся в производное нафтофурана **34** (выход 30%) при действии *n*-толуолсульфокислоты.²⁰



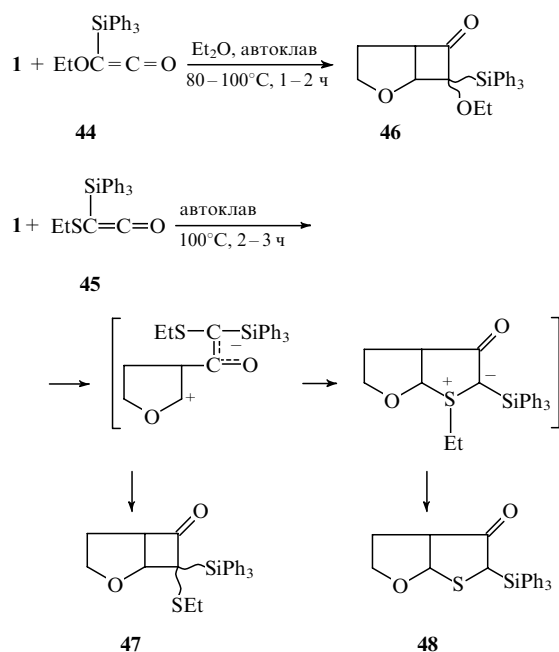
При взаимодействии енолэфира **1** с кетеном **35** с выходом 80% образуется аддукт **36**, который при обработке *n*-толуолсульфокислотой дает соединение **37** (выход 70%).²⁰



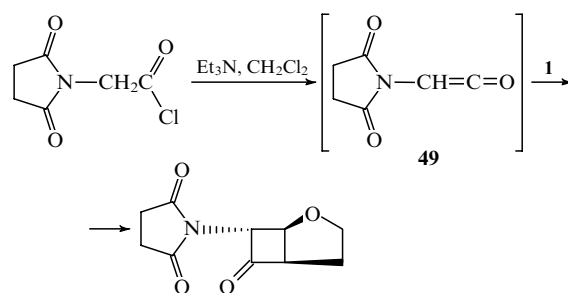
На основе 7-хлор-7-фенил-2-оксабицикло[3.2.0]гептан-6-она (**38**), образующегося с выходом 75% в реакции [2+2]-циклоприсоединения енолэфира **1** с фенилхлоркетеном (**39**), синтезированы различные гетероциклические соединения, например, смесь лактонов **40** и **41** с общим выходом 45% и бициклический лактон **42** в виде смеси *цис*- и *транс*- изомеров в соотношении 1 : 1.6.²¹



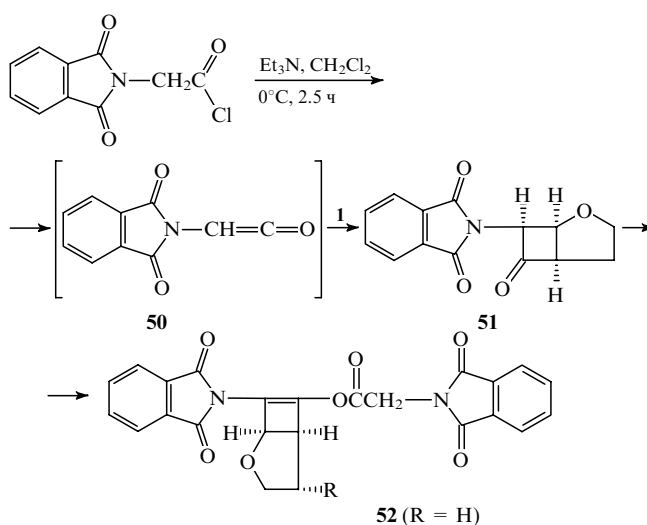
Наблюдается существенное различие в протекании реакций енолэфира **1** с этокситрифенилсиланкетеном (**44**) и его сернистым аналогом **45**. Если при взаимодействии енолэфира **1** с кетеном **44** образуется только продукт реакции [2+2]-циклоприсоединения **46** (выход 85%),²² то в результате реакции с кетеном **45** получены два соединения — аддукт **47** (выход 5%) и 7-трифенилсилил-2-окса-8-тиабицикло[3.3.0]октан-6-он (**48**) (выход 14%).²³



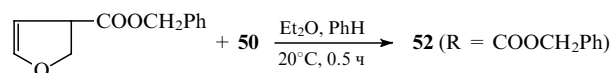
Возникающий при действии триэтиламина на хлорангидрид сукцинимидоуксусной кислоты кетен **49** вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с енолэфиром **1**, давая 7-сукцинимидо-2-оксабицикло[3.2.0]гептан-6-он.²⁴



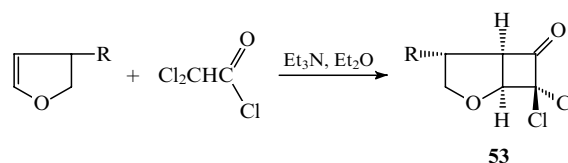
Взаимодействием 2,3-дигидрофурана **1** с кетеном **50**, образующимся из хлорангидрида фталимидоуксусной кислоты при действии триэтиламина, синтезировано два соединения: продукт реакции [2+2]-циклоприсоединения **51** (выход 40%) и продукт ацилирования енольной формы аддукта **51** исходным хлорангидридом — производное 2-оксабицикло[3.2.0]гепт-6-ена **52** (R = H, выход 7%).²⁵



В реакции кетена **50** с 3-бензилоксикарбонил-2,3-дигидрофураном образуется только соединение **52** (R = COOCH₂Ph, выход 28%).²⁵

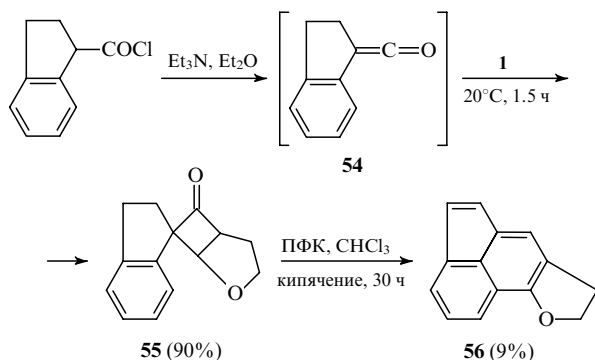


Как и ожидалось, реакция енолэфира **1** или 3-бензилоксикарбонил-2,3-дигидрофурана с хлорангидридом дихлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина дает только продукты [2+2]-циклоприсоединения **53**.²⁵

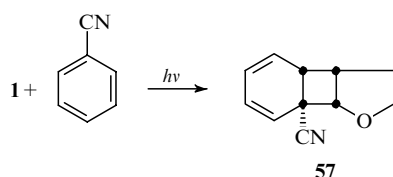


R	T, °C	Время, ч	Выход, %
H	20	2.5	55
COOCH ₂ Ph	0	1	53

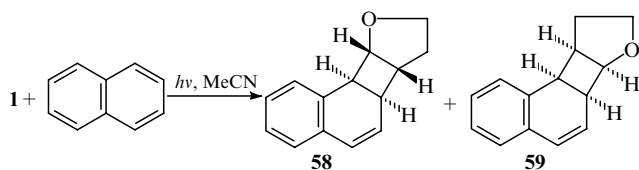
Кетен **54**, генерированный в инертной атмосфере из хлорангидрида индан-1-карбоновой кислоты под действием триэтиламина, *in situ* введен в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с енолэфиром **1**, в результате чего получено спиро-соединение **55**. При длительном кипячении в хлороформе в присутствии полифосфорной кислоты продукт циклоприсоединения **55** подвергается рециклизации с образованием соединения **56**.²⁷



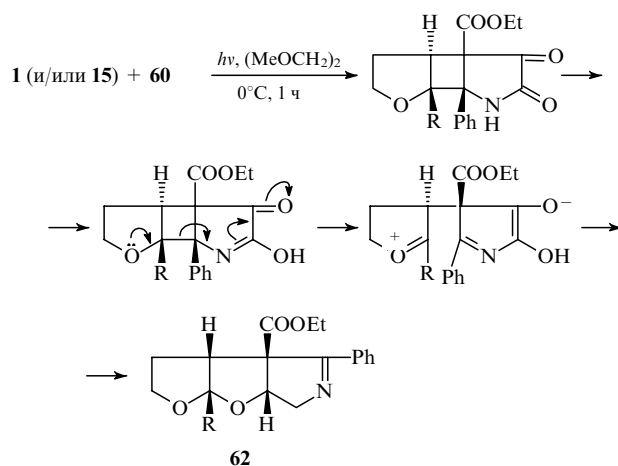
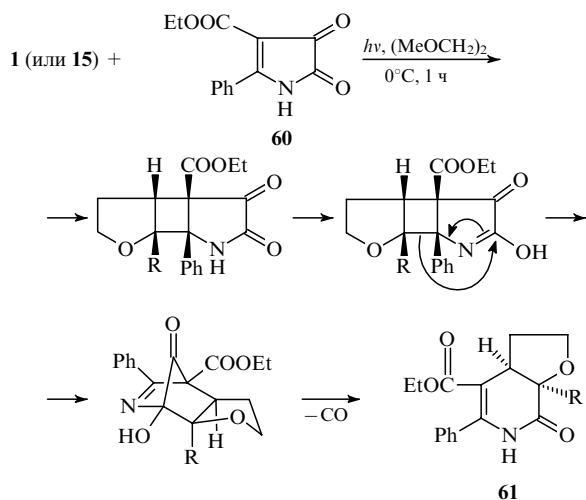
При облучении ртутной лампой низкого давления мощностью 70 Вт через кварцевый фильтр в инертной атмосфере енолэфир **1** вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с бензонитрилом и с выходом 20% дает 1-циано-3-оксатрицикло[5.4.0.0^{2,6}]ундека-8,10-диен (**57**).²⁸



Реакцию [2+2]-циклоприсоединения енолэфира **1** с нафталином удалось осуществить при облучении смеси исходных соединений ртутной лампой среднего давления мощностью 125 Вт. В результате были получены аддукты **58** и **59** с низким (5%) общим выходом.²⁹

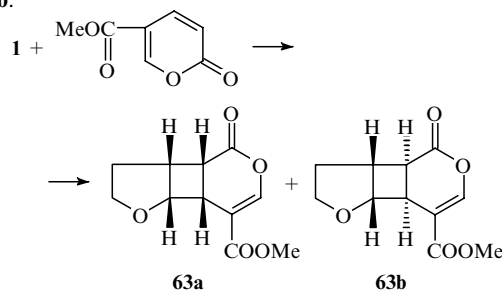


При облучении соединения **60** в присутствии соединений **1** или **15** ртутной лампой высокого давления в каждом случае образуется смесь двух продуктов реакции: **61** и **62**. По мнению авторов,³⁰ образование соединений **61** проходит через *эндо*-π-комплекс, а соединений **62** — через *экзо*-π-комплекс.

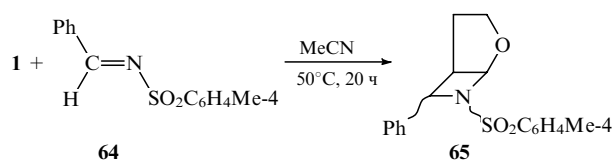


R	Выход, %	
	61	62
H	2	8
Me	14	77

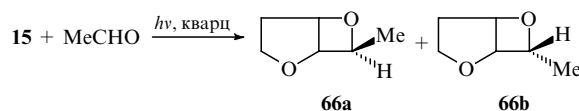
В результате взаимодействия енолэфира **1** с метиловым эфиром 2-пирон-5-карбоновой кислоты образуются два диастереомерных продукта [2+2]-циклоприсоединения **63a** и **63b**.³¹



Под давлением 12 Кбар при 50°C N-тозилмин **64** вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с енолэфиром **1**, в результате которой с общим выходом 80% образуется аддукт (**65**) в виде смеси *цис,цис*-, *транс,цис*- и *цис,транс*-изомеров; из этой смеси был выделен индивидуальный *цис,цис*-изомер с выходом 35%.³²

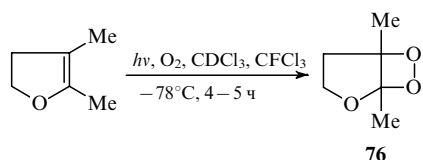


Облучение 5-метил-2,3-дигидрофурана **15** и ацетальдегида ртутной лампой среднего давления дает соединение **66** в виде смеси изомеров **66a** (выход 36%) и **66b** (выход 27%).³³

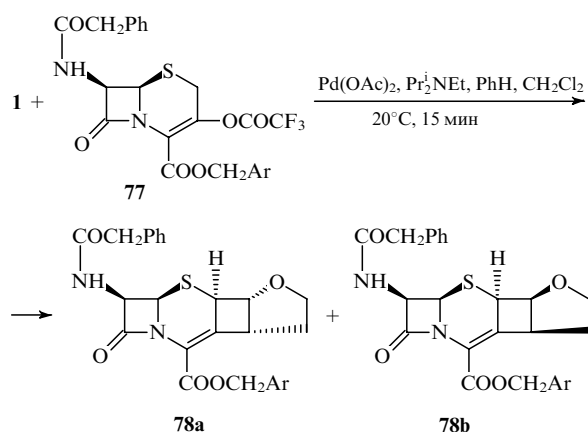


Японские исследователи³⁴ проводили реакцию [2+2]-циклоприсоединения 2,3-дигидрофурана с бензальдегидом при облучении ртутной лампой высокого давления мощностью 450 Вт в толуоле в атмосфере азота при 0°C в течение 6 ч. В результате была получена смесь (1*SR*,5*RS*,7*SR*)- и (1*SR*,5*RS*,7*RS*)-7-фенил-2,6-диоксацикло[3.2.0]гептанов (**67a,b**, Ar = Ph).

При исследовании этой реакции при облучении ртутной лампой высокого давления мощностью 150 Вт оказалось, что соотношение изомеров **67a** и **67b** зависит от природы ароматического альдегида.^{35,36}



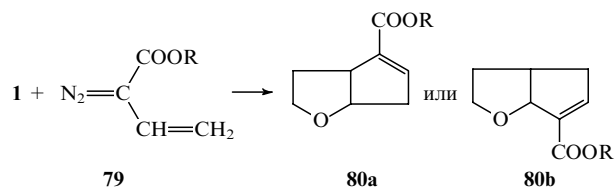
Циклоконденсацией енолэфира **1** с цефалоспорином **77** в присутствии ацетата палладия и этилдиизопропиламина синтезировано соединение **78**, которое было разделено на два изомера **78a** и **78b** (общий выход 73%, соотношение 1.8 : 1).⁴¹



Ar = C₆H₄OMe-4

3. Реакции [3+2]-циклоприсоединения

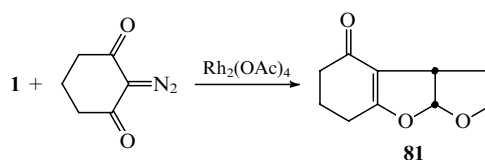
Эфиры 2α-диазобут-3-еновой кислоты **79** разлагаются в присутствии различных катализаторов, образуя соответствующие карбены. Однако первичные продукты присоединения к двойной связи 2,3-дигидрофурана **1** претерпевают перегруппировку, образуя региоизомеры 2-оксабицикло-[3.3.0]октена, содержащие сложноэфирную группировку в положениях 6 (соединения **80a**) или 8 (**80b**),^{42,43} которые формально являются продуктами [2+3]-циклоприсоединения диазосоединения **79** к дигидрофурану.



R	Катализатор	Растворитель	Выход, % 80a	Выход, % 80b	Ссылки
Me	Rh ₂ (OC ₈ H ₁₇) ₄ Et ₂ AlCl	Пентан	66	—	42
	Rh ₂ (OAc) ₄	CH ₂ Cl ₂	—	40–42	42, 43

Аналогичным образом происходит взаимодействие 2,3-дигидрофурана **1** с некоторыми другими диазосоединениями.

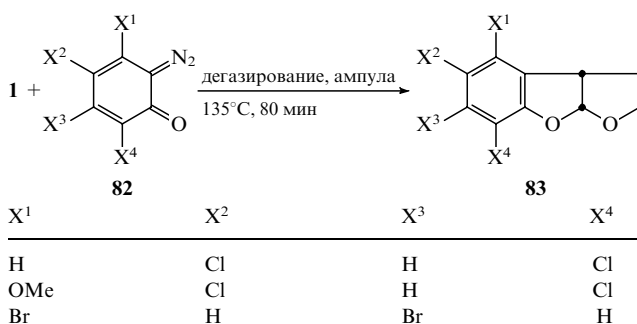
Изучено влияние условий проведения реакции енолэфира **1** с 2-диазоциклогексан-1,3-дионом в присутствии Rh₂(OAc)₄ на выход продукта реакции **81**.⁴⁴



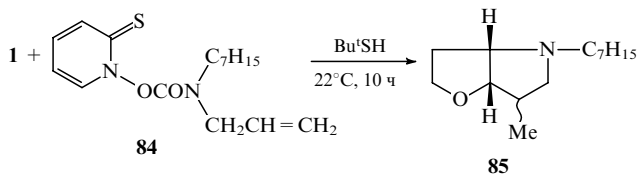
При проведении реакции без растворителей при кипячении (2 ч) или при 25°C (4 ч) соединение **81** образуется с выходом 84%. Природа растворителя, используемого в этой реакции (25°C, 24 ч), существенно влияет на выход соединения **81**.

Растворитель	C ₆ H ₅ F	ТГФ	PhH	CH ₂ Cl ₂	MeCN
Выход 81 , %	70	61	48	43	20

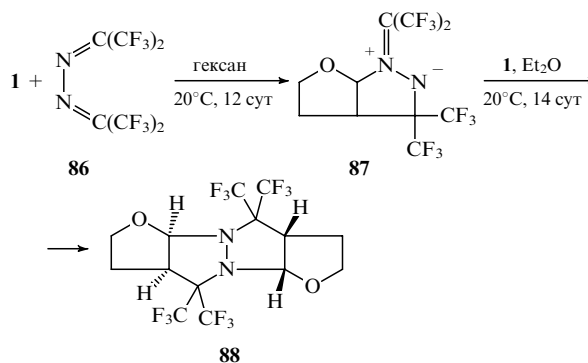
Термической циклоконденсацией енолэфира **1** с диазосоединениями **82** синтезированы производные фуру[2,3-*b*]-2,3-дигидробензофурана **83** (выходы 45–56%).⁴⁵



В результате реакции енолэфира **1** с карбаматом **84**, содержащим аллильный радикал, в присутствии Bu^tSH была получена смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров аддуктов **85** (в соотношении 1:3) и общим выходом 52%.⁴⁶

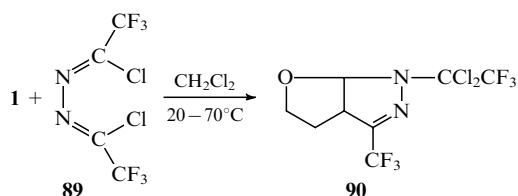


Перфторированный гетеродиен **86** при 20°C реагирует с енолэфиром **1**, давая с выходом 48% стабильный биполярный ион **87**. Последний способен вступать в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с еще одной молекулой енолэфира **1**, в результате чего получается бисаддукт — 7,7,14,14-тетракис(трифторметил)-3,10-диокса-1,8-дiazатетрацикло[6.6.0.0^{2.6}.0^{9.13}]тетрадекан (**88**, выход 17%).⁴⁷

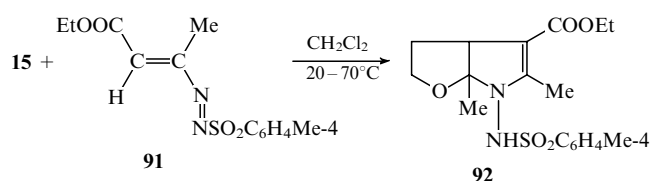


Реакция [3+2]-циклоприсоединения 2,3-дигидрофурана **1** с 1,4-дихлор-1,4-бис(трифторметил)-2,3-дизабута-1,3-диеном (**89**) сопровождается перегруппировкой этого дихлоразина и приводит к соединению **90** — продукту 1,3-ди-

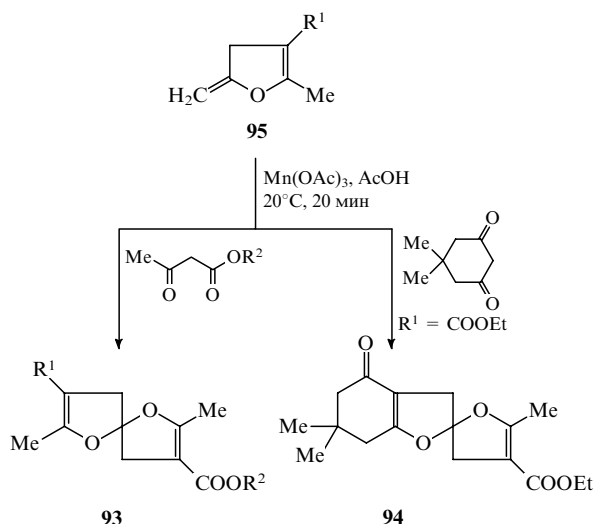
полярного + циклоприсоединения возникающего нитрила $\text{CF}_3\text{C}=\text{N}-\text{NCCl}_2\text{CF}_3$.⁴⁸



Авторы работы⁴⁹ предполагают, что при взаимодействии соединения **91** с 5-метил-2,3-дигидрофураном (**15**) образуется производное фуранопиррола **92** (выход 35%). В этом случае, по-видимому, интермедиатом является соответствующий нитрилимин.

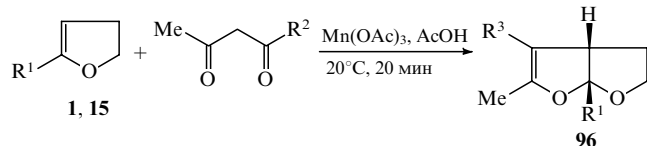


Спиросоединения **93** и **94**, содержащие по два дигидрофурановых фрагмента, образуются в результате конденсации производных дигидрофурана **95** с эфирами ацетоуксусной кислоты или с 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом в присутствии ацетата марганца в инертной атмосфере.⁵⁰



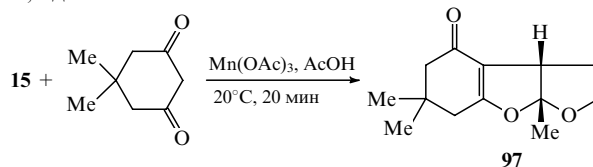
R ¹	R ²	Выход 93 , %
COOEt	Et	37
COOEt	CH ₂ Ph	40
SO ₂ Ph	Et	26

Взаимодействие в тех же условиях енолэфиров **1** или **15** с эфирами ацетоуксусной кислоты или с пентадионом-2,4 приводит к соединениям иной структуры — производным 1,5-диоксацикло[3.3.0]октана (**96**).⁵⁰

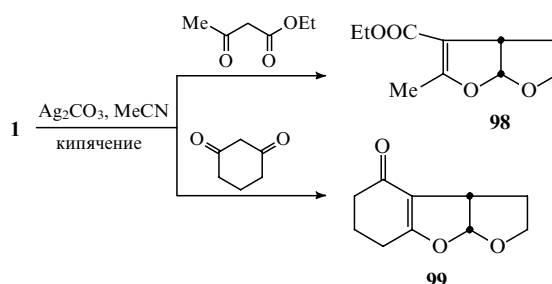


R ¹	R ²	R ³	Выход 96 , %
Me	OEt	COOEt	51
H	OEt	COOEt	53
H	OCH ₂ Ph	COOCH ₂ Ph	56
H	Me	MeCO	26

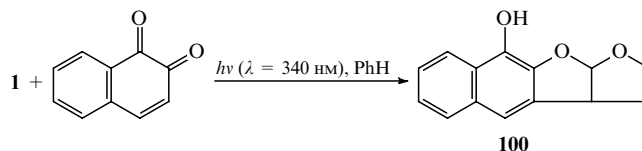
Трициклическое соединение **97** образуется с выходом 40% при циклоконденсации енолэфира **15** с 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом.⁵⁰



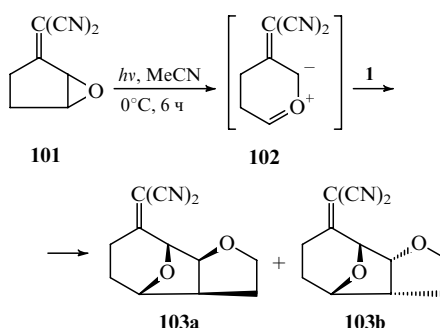
Другими авторами⁵¹ было показано, что циклоконденсацию соединения **1** с эфирами кетокислот или циклическими diketонами можно проводить в присутствии карбоната серебра в кипящем ацетонитриле в инертной атмосфере. Так, из енолэфира **1** и ацетоуксусного эфира или циклогексан-1,3-диона были синтезированы соответствующие соединения **98** (выход 50%) или **99** (выход 60–76%).



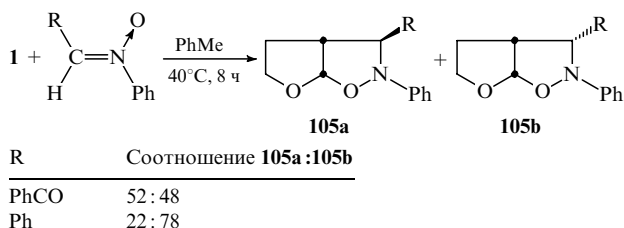
На выход соединения **100** — продукта фотохимической реакции (ртутная лампа высокого давления) 2,3-дигидрофурана **1** с 1,2-нафтохиноном — существенное влияние оказывает полярность растворителя, в котором проводится реакция: в неполярном бензоле (D 0.00) выход **100** составил лишь 6%, а в ацетонитриле (D 3.37) увеличился до 58%.⁵²



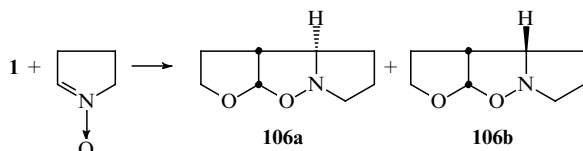
При облучении эпоксида **101** ртутной лампой низкого давления мощностью 60 Вт (λ = 254 нм) с использованием кварцевого фильтра в инертной атмосфере образуется карбонилилид (**102**), который вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с 2,3-дигидрофураном **1**, давая аддукты (**103a,b**) в виде пары диастереомеров (выходы 21 и 5% соответственно).⁵³



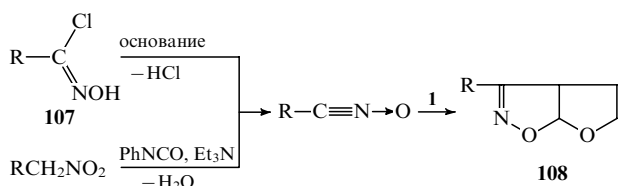
Довольно хорошо изучены реакции [3 + 2]-циклоприсоединения различных 1,3-диполей с 2,3-дигидрофуранами. Например, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения енолэфира **1** с нитронами **104** проходит по типу «голова к голове» с образованием смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров (**105a,b**).⁵⁴ Соотношение изомеров зависит от природы R в нитроне.



Реакция циклоприсоединения енолэфира **1** с *N*-оксидом пирролина протекает стереоселективно, и продукт реакции состоит преимущественно из диастереомера **106a** (выход 91%), диастереомер **106b** образуется лишь в незначительных количествах (выход 3%).⁵⁵

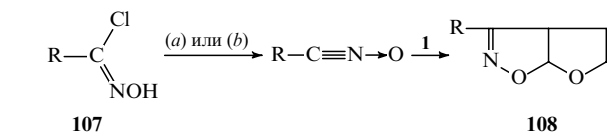


Первая работа, посвященная изучению 1,3-диполярного присоединения *N*-оксидов нитрилов алифатических, ароматических или гетероциклических карбоновых кислот с 2,3-дигидрофураном, появилась в 1962 г.⁵⁶ Генерирование *N*-оксидов нитрилов осуществлялось двумя способами: действием оснований на хлорангидриды гидроксимовых кислот (**107**) или дегидратацией первичных нитросоединений действием фенилизоцианата в присутствии триэтиламина. *N*-Оксиды нитрилов вводили *in situ* в реакцию с 2,3-дигидрофураном. Циклоприсоединение протекало по типу «голова к голове» с образованием аддуктов **108**.



Условия генерирования *N*-оксидов нитрилов и выходы аддуктов **108** приведены в табл. 1.

Некоторые 3а,4,5,6а-тетрагидрофурано[2,3-*d*]изоксазолы, замещенные в положении 3 (**108**), синтезированы реакцией циклоприсоединения енолэфира **1** с *N*-оксидами алифатических и ароматических карбоновых кислот, полученных из хлорангидридов гидроксимовых кислот **107** действием карбоната натрия в воде (а)⁵⁷ или триэтиламина в эфире (б).⁵⁸⁻⁶¹

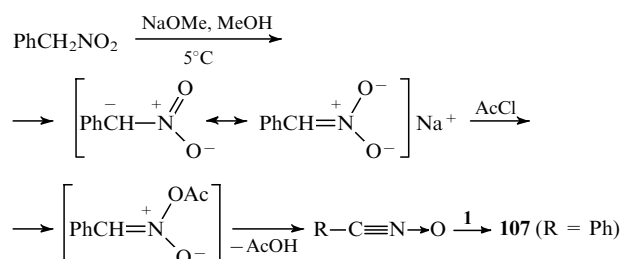


R	Выход, %	Ссылки
CN	25	57
COOEt	51	58, 59
Me	—	59
Ph	—	60
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	61

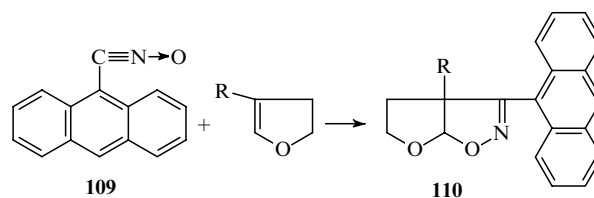
В работе⁶² описан другой метод генерирования *N*-оксида бензонитрила — последовательной обработкой фенолнитрометана метилатом натрия и ацетилхлоридом — и предлагается механизм этого процесса. Полученный *N*-оксид *in situ* введен в реакцию циклоприсоединения с 2,3-дигидрофураном **1**.

Таблица 1. Условия проведения реакции 2,3-дигидрофурана **1** с *N*-оксидами нитрилов и выходы аддуктов **108**.

Субстрат	Условия проведения реакции	Выход 107 , %
PhC(Cl)=NOH	NaOH, H ₂ O, 0°C, 25 мин	40
C(Cl)=NOH	NaOH, H ₂ O, 20°C, 1 ч	65
C(Cl)=NOH	Et ₃ N, Et ₂ O, EtOCH ₂ CH ₂ OEt, 20°C, 40 мин	42
C(Cl)=NOH	Et ₃ N, Et ₂ O, EtOCH ₂ CH ₂ OEt, 20°C, 40 мин	59
PhC(O)C(Cl)=NOH	Et ₂ O, EtOCH ₂ CH ₂ OEt, pH 8 (цитратно-фосфатный буфер), 5°C, 15 мин	67
MeCH ₂ NO ₂	Et ₃ N, PhNCO, PhH, кипячение, 1 ч	66
EtCH ₂ NO ₂	Et ₃ N, PhNCO, PhH, кипячение, 1 ч	67
PrCH ₂ NO ₂	Et ₃ N, PhNCO, PhH, кипячение, 1 ч	71
EtOCOCH ₂ NO ₂	Et ₃ N, PhNCO, PhH, 35°C, 1 ч	59
MeOCO(CH ₂) ₃ NO ₂	Et ₃ N, PhNCO, PhH, кипячение, 1 ч	66

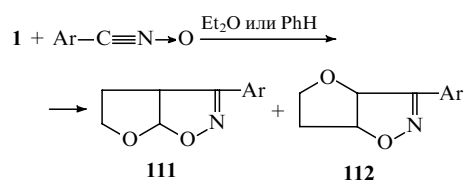


Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения *N*-оксида нитрила антрацен-9-карбоновой кислоты (**109**) с 2,3-дигидрофураном **1** или к 4-метоксикарбонил-2,3-дигидрофурану синтезированы соответствующие аддукты **110**.⁶³



R = H (61%), COOMe (31%).

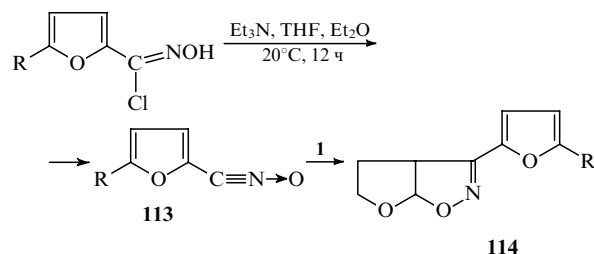
В результате тщательного изучения реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 2,3-дигидрофурана **1** с *N*-оксидами нитрилов бензойной и 2,4,6-триметилбензойной кислот было установлено, что взаимодействие является высокорегiose- лективным, преимущественно протекающим по типу «голова к голове» с образованием аддуктов **111**. Продукты присоединения «голова к хвосту» **112** выделены в очень небольших количествах.⁶⁴



Ar	Соотношение 111 : 112
Ph	99.4 : 0.6
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	99.5 : 0.5

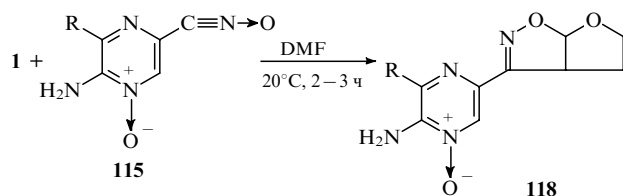
В этой же работе⁶⁴ найдено, что енолэфир **1** реагирует с *N*-оксидами нитрилов в 1.8 раза быстрее, чем циклопентен. Авторы приписывают это резонансному взаимодействию двойной связи с электронной парой атома кислорода, что приводит к повышению электронной плотности на атоме углерода в положении 4 енолэфира и повышению электрофильности двойной связи.

N-Оксиды нитрилов карбоновых кислот фуранового ряда **113** реагируют с енолэфиром **1** стереоспецифично с образованием аддуктов **114** (выходы 71–85%).⁶⁵

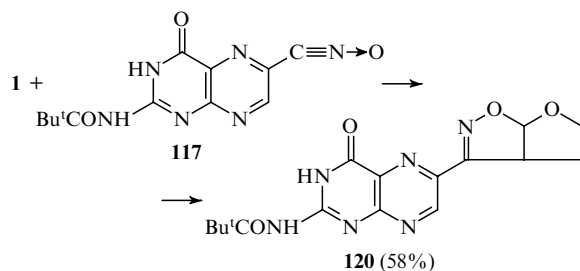
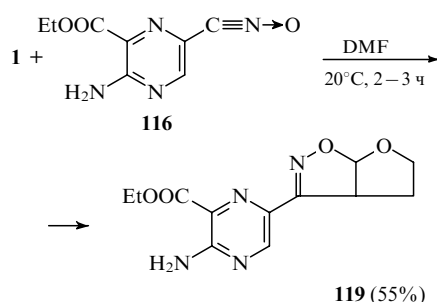


R = H, NO₂, 4-O₂NC₆H₄.

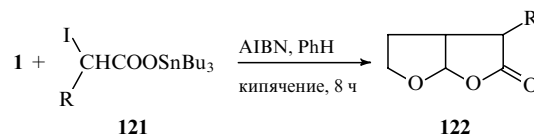
Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения 2,3-дигидрофурана **1** с *N*-оксидами нитрилов карбоновых кислот пиазинового ряда (**115**, **116**) или птерицинового ряда (**117**) синтезированы соответственно аддукты **118**, **119** или **120**.⁶⁶ Реакции проводили в инертной атмосфере.



R = COOEt (60%), CN (10%).



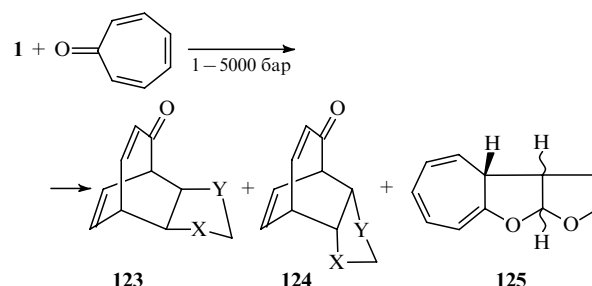
В присутствии азоизобутиронитрила (AIBN) в кипящем бензоле енолэфир **1** вступает в циклоконденсацию с трибутилстаниловыми эфирами йодоуксусной или пропионовой кислот (**121**) с образованием 2,8-диоксабицикло[3.3.0]октан-3-она (**122**, R = H, выход 78%) или его 4-метилпроизводного **122** (R = Me, выход 72%). Последний образуется в виде смеси диастереомеров в соотношении 1 : 1.^{67, 68}



R = H, Me

4. Реакции [4 + 2]-циклоприсоединения

Два продукта реакции [4 + 2]-циклоприсоединения в виде двух изомеров **123a,b** и **124a,b** и продукт реакции [3 + 2]-циклоприсоединения (**125**) синтезированы в результате взаимодействия енолэфира **1** с трополоном под давлением.⁶⁹

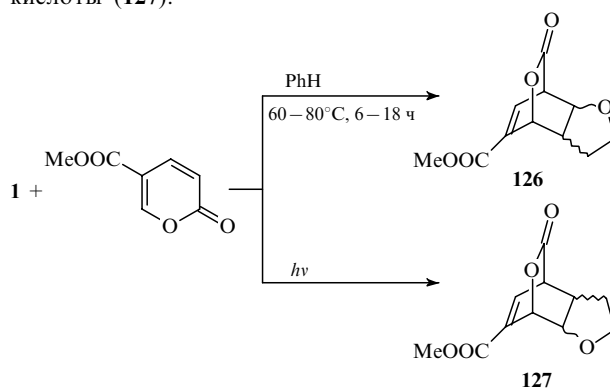


123a, 124a: X = O, Y = CH₂;

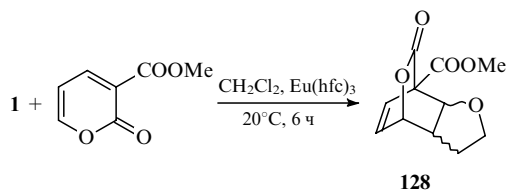
123b, 124b: X = CH₂, Y = O.

Из опубликованных работ следует, что реакции [4 + 2]-циклоприсоединения 2,3-дигидрофурана или его производных с эфирами (пирон-2)карбоновых кислот можно проводить либо при облучении актиничным светом, либо в присутствии катализаторов, либо термическим путем.

Взаимодействие енолэфира **1** и метиловым эфиром 2-пирон-5-карбоновой кислоты при термической конденсации или при облучении УФ-светом приводит к различным продуктам. Если при нагревании исходных соединений при 60–80°C в бензоле был получен метиловый эфир 9-оксо-3,8-диоксатрицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундец-10-ен-10-карбоновой кислоты (**126**) (в виде двух изомеров *эндо*-, и *экзо*- с выходами 25 и 38% соответственно),⁷⁰ то в условиях фотохимической реакции, когда ориентация аддендов была противоположной, был получен метиловый эфир 8-оксо-3,9-диоксатрицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундец-10-ен-10-карбоновой кислоты (**127**).³¹

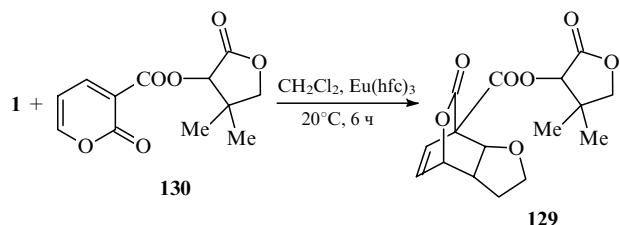


Легко и с высокими выходами продуктов циклоприсоединения идет реакция енолэфира **1** с метиловым эфиром 2-пираном-3-карбоновой кислоты в присутствии лантаноидных сдвигающих реагентов. Проведение этой реакции при 20°C в присутствии $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ позволяет получать аддукт **128** с выходом 93–96%,^{71–73} а при 0°C в течение 0.5 ч в атмосфере аргона в присутствии $\text{Yb}(\text{OFF})_3$ — с выходом 93%.⁷⁴



В то же время при термической реакции (DMSO, 70–80°C) в отсутствие сдвигающего реагента аддукт **128** был получен с выходом всего лишь 41%.⁷¹

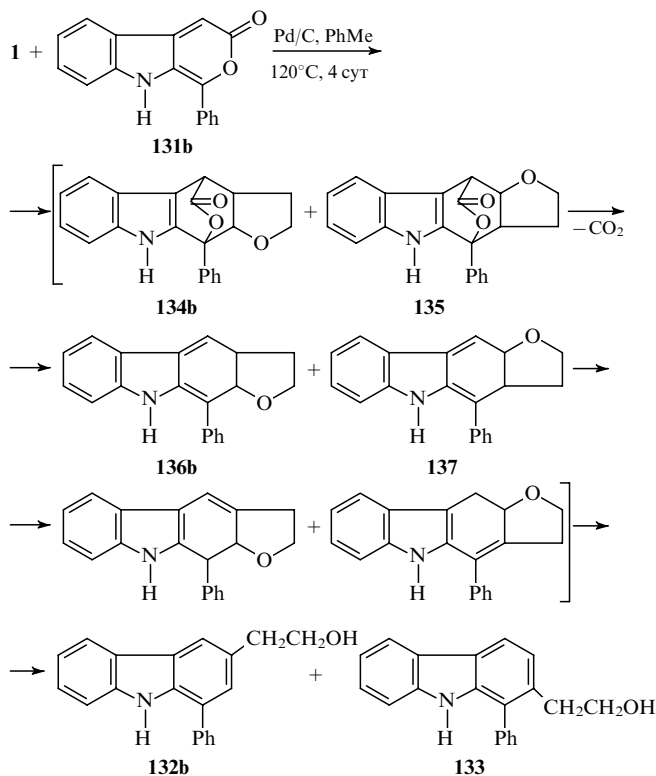
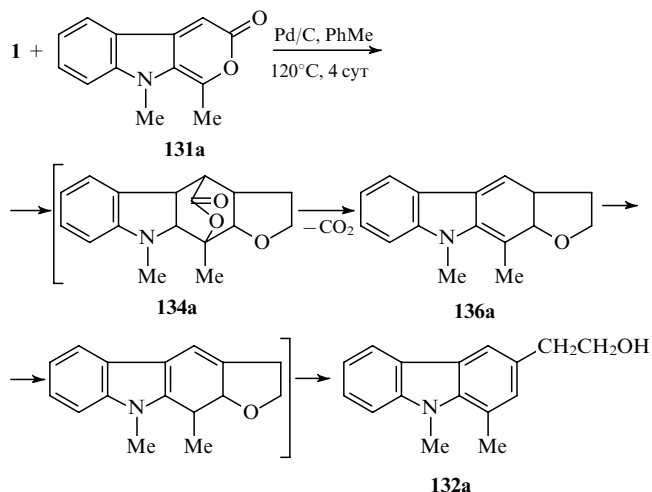
Продукт **129** образуется с выходом 96% при [4+2]-циклоприсоединении енолэфира **1** к производному пирана-2 **130** в присутствии $\text{Eu}(\text{hfc})_3$.⁷⁴



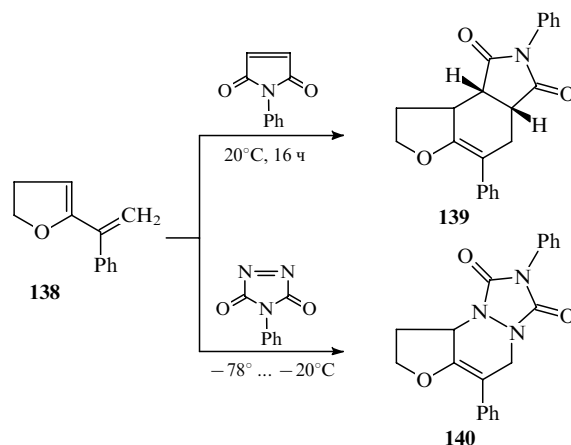
В работе⁷⁵ исследована кинетика реакции [4+2]-циклоприсоединения различных непредельных соединений с диметиловым эфиром 1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоновой кислоты. Установлено, что енолэфир **1** реагирует в 180 раз быстрее, чем 2,3-дигидропиран, и в 6 раз быстрее, чем этилвиниловый эфир или циклопентен.

При нагревании енолэфира **1** с производными пираноно[3,4-*b*]индола (**131a,b**) в присутствии Pd/C в запаянной ампуле получены производные карбазола **132a** (из **131a**, выход 58%) или смесь изомеров **132b** и **133** (из **131b**, выход 85%, соотношение 5:4).

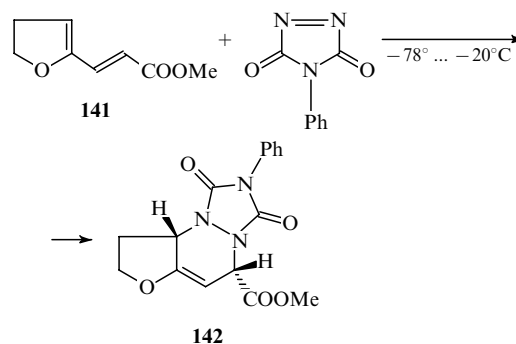
Очевидно, первой стадией этого процесса является реакция [4+2]-циклоприсоединения, протекающая для фенилзамещенного **131b** нерегиоселективно. Образовавшиеся аддукты (**134a,b**) и **135** теряют молекулу CO_2 , генерируя производные индол-2,3-хинодиметана (**136a,b**) и **137**, которые претерпевают 1,5-сигматропный сдвиг атома Н и превращаются (с раскрытием тетрагидрофуранового цикла) в конечные соединения **132a,b** или **133**.⁷⁶



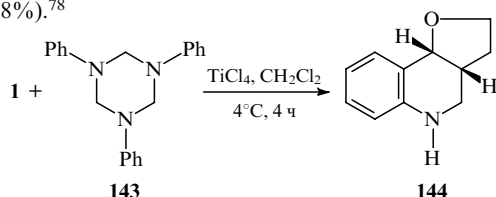
Диеновой конденсацией винилзамещенного дигидрофурана (**138**) с *N*-фенилмалеинимидом или с 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дионом синтезированы соответствующие аддукты **139** (выход 21%) или **140** (выход 38%).⁷⁷



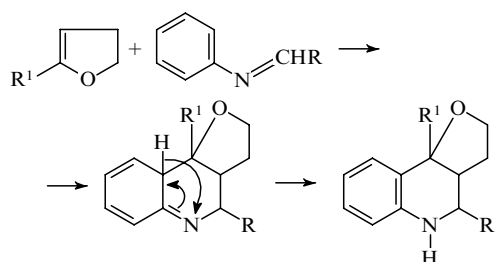
Реакция [4+2]-циклоприсоединения метилового эфира (*E*)-3-(2,3-дигидрофуран-5-ил)акриловой кислоты (**141**) с 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дионом протекает высокоселективно и образуется почти исключительно *транс*-изомер аддукта **142** (*E*:*Z* ≥ 95:1, выход 88%).⁷⁷



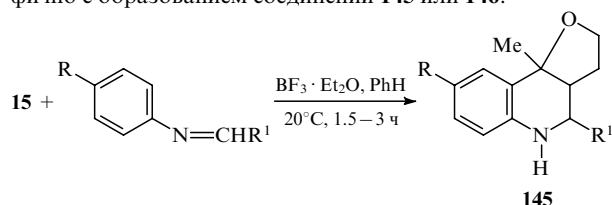
Циклотример *N*-метилениланина **143** реагирует с 2,3-дигидрофураном **1** в присутствии хлорида титана с образованием 2,3,3аβ,4,5,9bβ-гексагидрофуро[3,2-с]хинолина (**144**) (выход 16.8%).⁷⁸



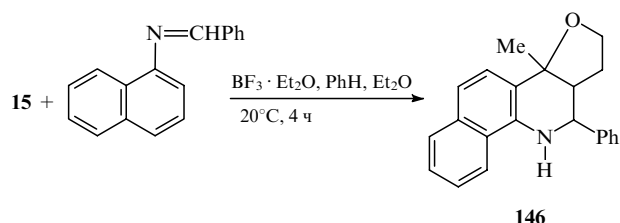
Первой стадией взаимодействия енолэфиров с азометинами, очевидно, является реакция [4+2]-циклоприсоединения с участием фенильного заместителя с последующим 1.3-сдвигом водорода, приводящим к восстановлению ароматической системы и образованию производных тетрагидрохинолина.



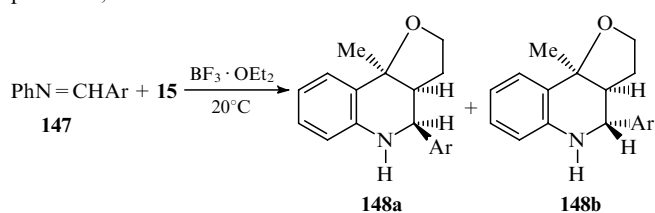
В первой работе⁷⁹, посвященной взаимодействию енолэфиров с азометинами, была изучена реакция 5-метил-2,3-дигидрофурана **15** с азометинами общей формулы $\text{ArN}=\text{CHR}^1$ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Авторы сообщают, что процесс является экзотермическим и завершается при обычной температуре. Реакция протекает стереоспецифично с образованием соединений **145** или **146**.



R	R ¹	Выход, %
H	Ph	81.3
MeO	Ph	70.3
H		61.5

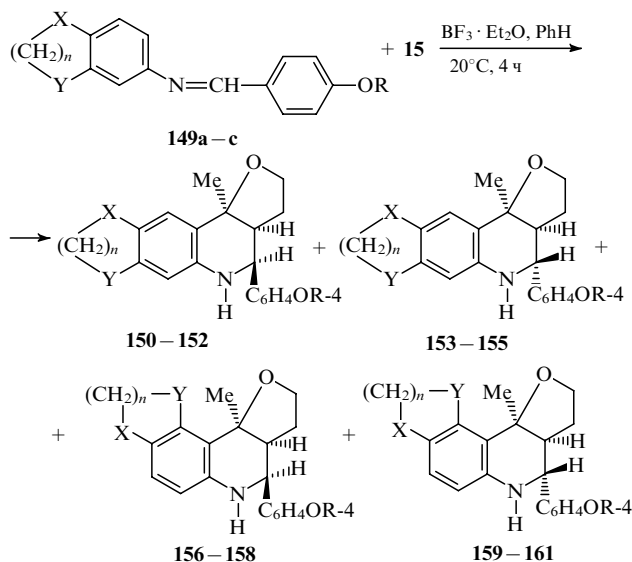


Однако в более поздней работе⁸⁰ было показано, что реакция енолэфира **15** с азометинами **147** нестереоспецифична и продуктами реакции являются смеси диастереомеров **148a,b** в соотношении 1 : 1.



Ar = Ph, 2-ClC₆H₄

При взаимодействии енолэфира **15** с азометином $\text{PhN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ в бензоле в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ при 20°C в течение 4 ч также получается смесь равных количеств *цис*-**148a** и *транс*-*dl*-2,3,3а,4,5,9b-гексагидро-9b-метил-4-(*o*-нитрофенил)фуо[3,2-с]хинолина **148b** (Ar = C₆H₄NO₂-2).⁸¹ В результате подробного изучения реакции енолэфира **15** с азометинами общей формулы $\text{ArN}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}-p$ **149a-c** было установлено, что в зависимости от природы Ar продуктами взаимодействия могут быть одна или две пары диастереомеров.



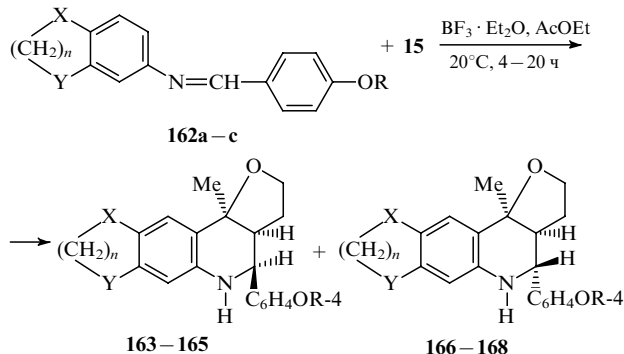
149a, **150**, **153**, **156**, **159**: X = Y = O, n = 2, R = Me;

149b, **151**, **154**, **157**, **160**: X = NAc, Y = CH₂, n = 2, R = H;

149c, **152**, **155**, **158**, **161**: X = Y = CH₂, n = 1, R = Me.

Так при взаимодействии дигидрофурана **15** с соединениями **149a**⁸², **149b**⁸³ или **149c**⁸³ образуется в каждом случае по две пары диастереомеров. Суммарный выход продуктов реакции **150**, **153**, **156** и **159** — 15%; **151**, **154**, **157** и **160** — 48%; **152**, **155**, **158** и **161** — 64%.

С другой стороны, в результате реакции енолэфира **15** с основаниями Шиффа **162a**⁸², **162b**⁸³ или **162c**⁸³ было выделено по одной паре диастереомеров



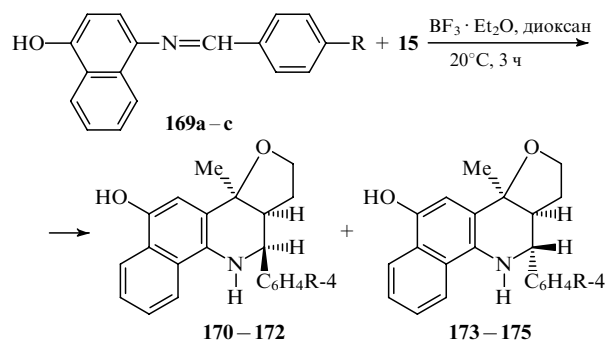
162a, **163**, **166**: X = Y = O, n = 1, R = Me;

162b, **164**, **167**: X = CH₂, Y = NAc, n = 1, R = H;

162c, **165**, **168**: X = NAc, Y = CH₂, n = 1, R = H.

Суммарный выход двух изомеров **163** и **166** — 45%; **164** и **167** — 48%; **165** и **168** — 45%.

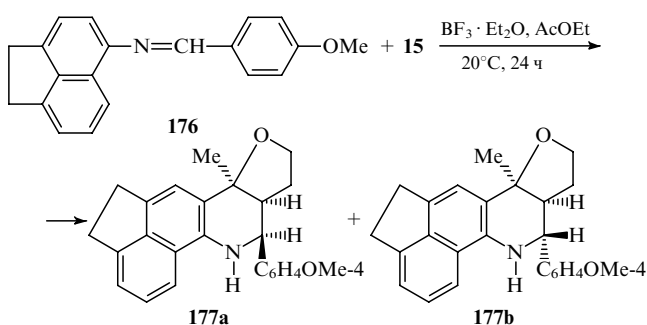
Аналогичный стереохимический результат был получен в работе⁸⁴ при осуществлении реакции енолэфира **15** с основаниями Шиффа **169a,b** и **176**.



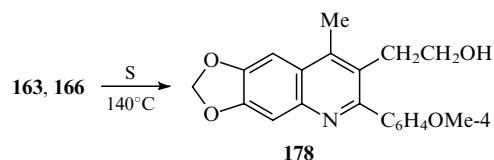
169a, 170, 173: R = H; 169b, 171, 174: R = OH; 169c, 172, 175: R = OMe.

Суммарный выход диастереомеров **170** и **173** — 81%; **171** и **174** — 47%; **172** и **175** — 46%.

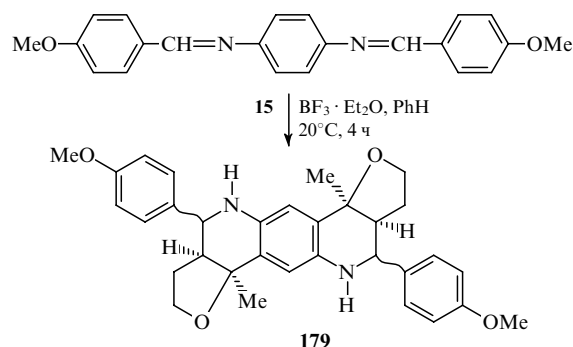
Производные аценафтена **177a** и **177b** получены с общим выходом 42%.



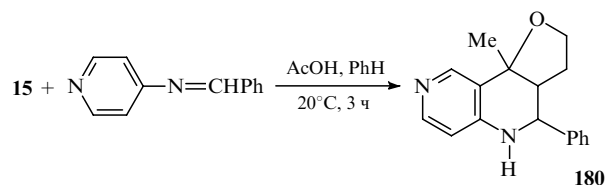
При нагревании с серой диастереомеры **163** и **166** с выходом 70% превращаются в производное хинолина **178**.⁸³



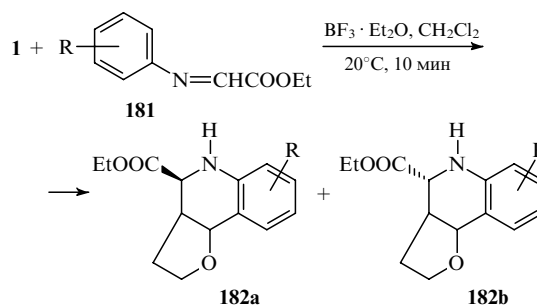
В результате реакции *N, N'*-бис(*n*-метоксибензильден)-*n*-фенилендиамина с двумя молями енолэфира **15** с выходом 32% образуется соединение **179**.⁸³



Аддукт **180** синтезирован с выходом 33% реакцией циклоприсоединения енолэфира **15** к *N*-(бензильден)-4-аминопиридину в присутствии уксусной кислоты при обычной температуре.⁸⁵

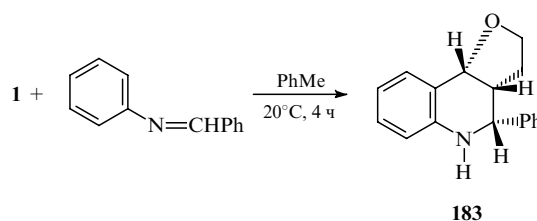


В работе⁸⁶ изучена стереохимия реакции енолэфира **1** с азометинами (**181**), содержащими различные заместители в положениях 4 или 2 в бензольном кольце. Из полученных результатов можно сделать вывод, что реакция идет нестереоселективно, причем изомеры **182a**, как правило, образуются в несколько больших количествах, чем изомеры **182b**. Природа заместителей R в положении 4 бензольного кольца лишь в малой степени влияет на соотношение диастереомеров **182a** и **182b**, за исключением азометинных, в которых R = 4-OMe и R = 2-NO₂. В последнем случае образовался единственный изомер.



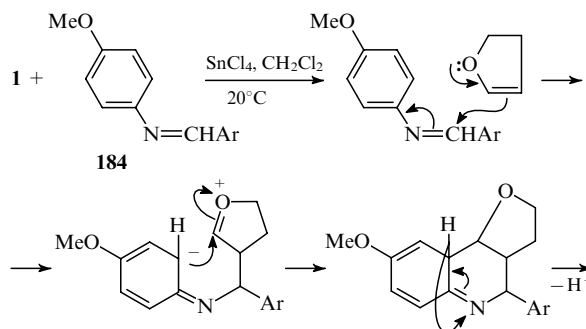
R		Выход, %	
181	182	182a	182b
H	H	31	23
4-Me	8-Me	27	26
4-OMe	8-OMe	15	33
4-Cl	8-Cl	38	31
4-NO ₂	8-NO ₂	36	31
2-NO ₂	6-NO ₂	41	—

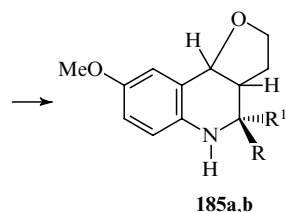
При использовании различных кислот Льюиса в качестве катализаторов в реакции енолэфира **1** с *N*-бензильденанилином выходы аддуктов **183** изменяются в широких пределах.⁸⁷



Катализатор	EtAlCl ₂	ZnCl ₂	SnCl ₄	BF ₃ · Et ₂ O	AlCl ₃	TiCl ₄
Выход, %	80	73.1	71.2	68.9	60.3	29.3

Японские ученые⁸⁸ изучили реакцию циклоприсоединения енолэфира **1** с азометинами **184** в присутствии хлорида олова и предложили схему образования диастереомерных пар продуктов реакции **185**.

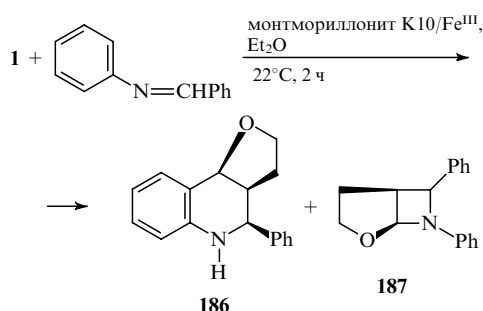




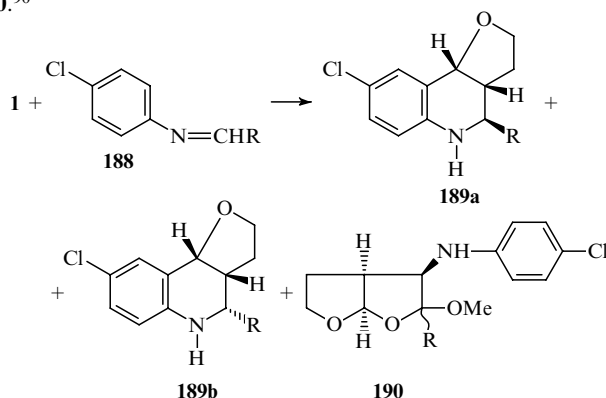
185a: R = H, R¹ = Ar; **185b:** R = Ar, R¹ = H.

Ar	Время, ч	Выход, % 185a	185b
Фурил-2	25.5	4.5	13
Тиенил-2	42.5	8.1	8.3
Пиридил-2	48	17	—

Неоднозначно протекает реакция енолэфира **1** с *N*-бензилиденанилином в присутствии монтмориллонита K10/Fe^{III}: кроме нормального продукта циклоприсоединения (**186**, выход 81%) образуется продукт реакции [2+2]-циклоприсоединения — 6,7-дифенил-2-окса-7-азабицикло[3.2.0]гептан (**187**, выход 7%).⁸⁹

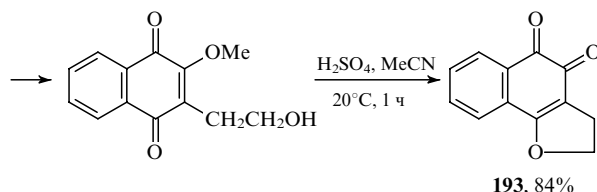
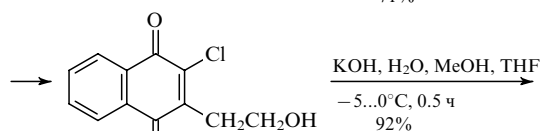
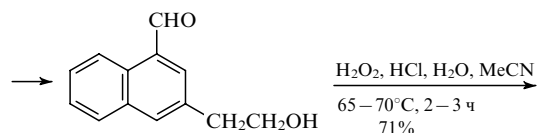
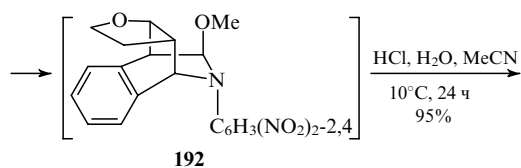
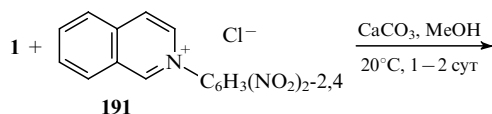


При проведении реакции соединения **1** с азометинами **188** с использованием кислот Льюиса в качестве катализаторов в присутствии метанола наряду с обычными продуктами — диастереомерами **189a,b** были получены соединения **190**.⁹⁰

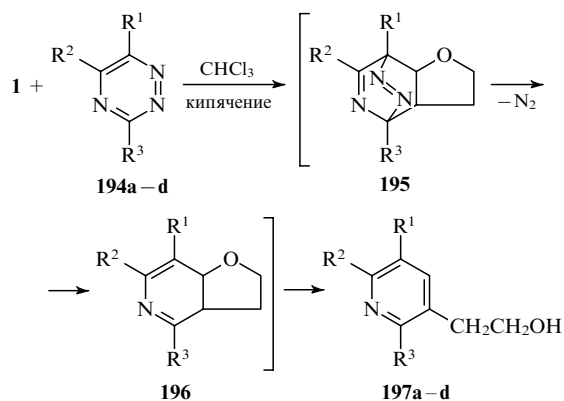


R = Ph, PhCO

Из соли изохинолина **191** и енолэфира **1** получен аддукт **192**, который без выделения в четыре стадии превращен в 4,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидронафто[1,2-*b*]фуран (**193**).⁹¹

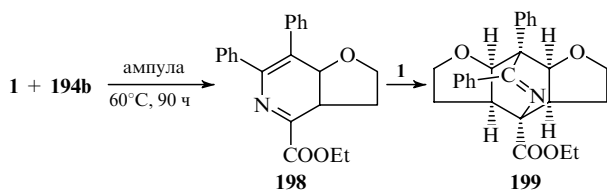


Взаимодействие енолэфира **1** с производными 1,2,4-триазина **194** начинается с реакции [4+2]-циклоприсоединения, приводящей к соответствующим трициклическим аддуктам. В условиях реакции (при кипячении в хлороформе) аддукты **195**, образующиеся на первой стадии, отщепляют молекулу азота, генерируя бициклические соединения **196**, которые с раскрытием пятичленного цикла превращаются в производные пиридина **197**.⁹²

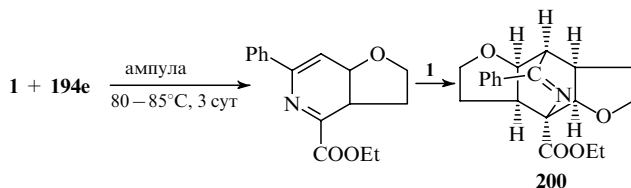


Соединение	R ¹	R ³	Время, ч	Выход, %
197a	COOEt	COOEt	49	77
197b	Ph	COOEt	46	55
197c	COOEt	NHCOMe	120	67
197d	COOEt	Me	45	80

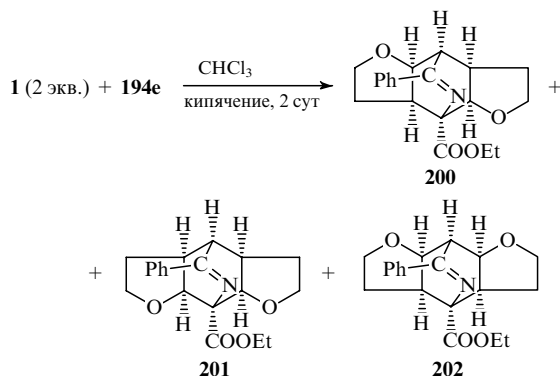
Реакция енолэфира **1** с производными 1,2,4-триазина **194b** при нагревании в запаянной ампуле протекает региоселективно с сохранением тетрагидрофуранового цикла и образованием соединения **198**, которое в условиях реакции также региоселективно взаимодействует с другой молекулой енолэфира **1**; конечным продуктом является соединение **199** (выход 69%).⁹²



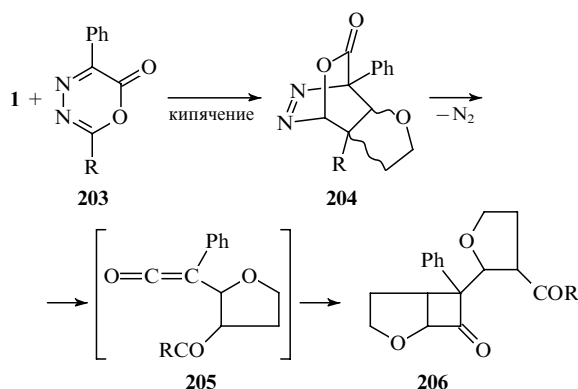
1,2,4-Триазин 194e ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{COOEt}$) при нагревании в ампуле также реагирует с двумя молекулами енолэфира 1 с выходом 68% образуется соединение 200. Однако в этом случае присоединение первой молекулы енолэфира имеет противоположную регионаправленность.⁹²



Интересно, что при проведении этой же реакции в кипящем хлороформе образуются все три возможных региоизомера 200, 201 и 202 с выходами 64, 10 и 10% соответственно.⁹²

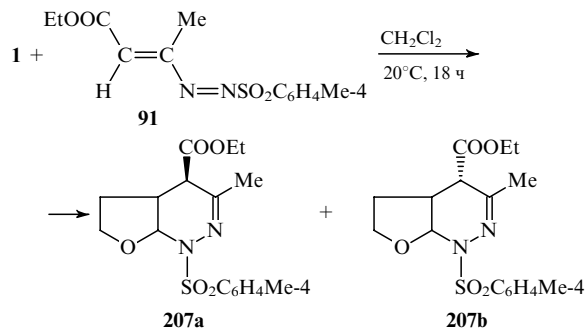


Аддукты 204, образующиеся при нагревании соединения 1 с производными 1,3,4-оксадиазин-6-она 203, в условиях реакции отщепляют молекулу азота, а генерирующиеся кетены 205 реагируют еще с одной молекулой енолэфира 1 и конечными продуктами являются производные бицикло[3.2.0]гептан-6-она (206) (выходы 42 и 58%) в виде смеси диастереомеров.⁹³

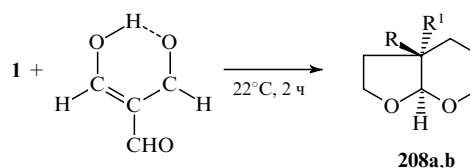


R = Ph, PhCH₂

Этиловый эфир *E*-3-(*n*-толилсульфонилазо)бут-2-еновой кислоты (91) реагирует с 5-метил-2,3-дигидрофураном 15 по типу [3+2]-циклоприсоединения.⁴⁹ Однако этот же гетеро-диен 91 реагирует с 2,3-дигидрофураном и по типу [4+2]-циклоприсоединения с образованием двух диастереомеров (207a,b), один из которых, 207b, был выделен с выходом 31%.⁴⁹



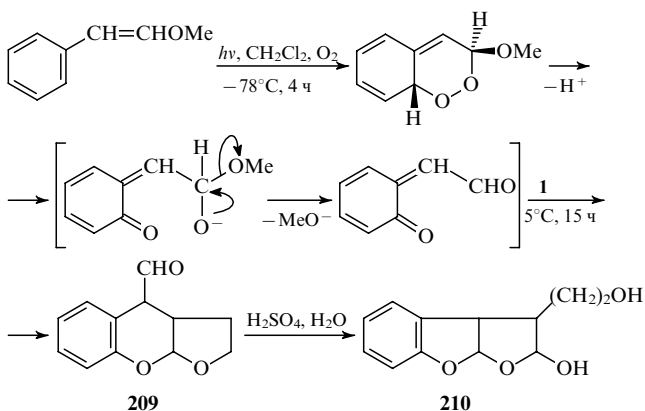
Триформилметан вступает во взаимодействие с енолэфиром 1 при 20°C с образованием смеси изомеров производного 2,9-диоксабицикло[4.3.0]нон-3-ена 208a,b (выход 73%, соотношение 208a : 208b = 1 : 4).⁹⁴



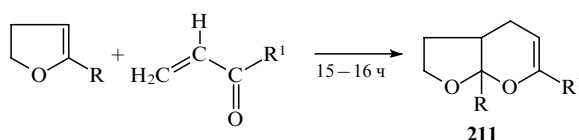
a: R = H, R' = OH

b: R = OH, R' = H

β -Метокситирол реагирует с енолэфиром 1 при облучении видимым светом в присутствии тетрафенилпорфирина с образованием альдегида 209 (выход 13%), который при обработке разбавленной серной кислотой превращается в производное фуранбензофурана 210. Авторы⁹⁵ предлагают следующую схему образования соединений 209 и 210.



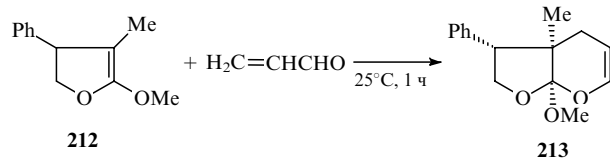
2,3,3a,7a-Тетрагидро-4H-фуру[2,3-*b*]пиран и его производные 211 синтезированы нагреванием енолэфира 1 (или 15) с акролеином или метилвинилкетонem в присутствии гидрохинона.⁹⁶



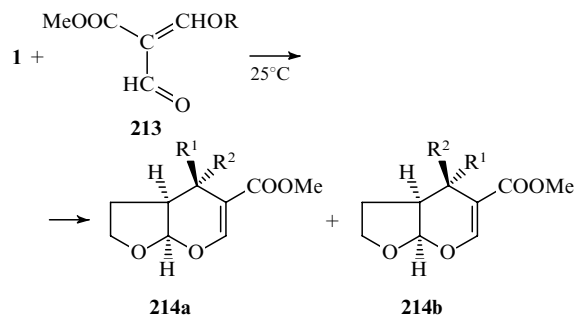
R	R'	T, °C	Выход, %
H	H	140	60
Me	H	80	39
H	Me	160	25
Me	Me	140	25

Реакцию [4+2]-циклоприсоединения 5-метокси-4-метил-3-фенил-2,3-дигидрофурана 212 с акролеином авторы⁹⁷ проводили при 25°C и получили *цис*-изомер 1 α -метокси-6 α -метил-7-

фенил-2,9-диокса-1 α ,2,4,6 α ,7,8-гексагидробицикло[4.3.0]нон-3-ена (**213**).

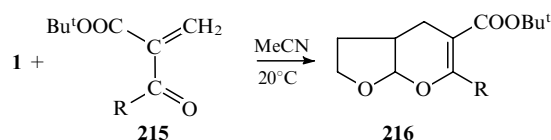


Диастереомерные соединения **214a,b** синтезированы из енолэфира **1** и альдегидэфиров **213** при 25°C.⁹⁸



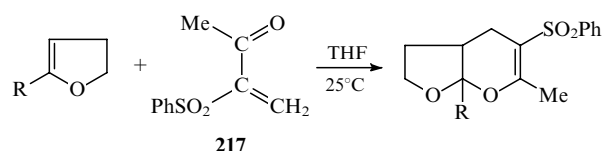
R	R ¹	R ²	Время, ч	Выход, %	Соотношение 214a : 214b
H	H	OH	200	60	3:1
Ac	H	AcO	8–40	85	1:2
Me	Me	Me	40	86	1:2

α,β -Непредельные кетоны **215**, содержащие объемную группу COOBu^t, также достаточно легко вступают в реакцию с енолэфиром **1** при 20°C с образованием аддуктов **216**.⁹⁹



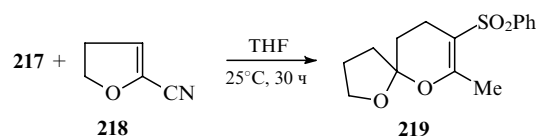
R	Et	PhCH ₂ CH ₂	C ₆ H ₁₁	Ph	4-BrC ₆ H ₄
Время, ч	10	15	20	17	3
Выход, %	40	36	54	70	79

Описана реакция енолэфира **1** или 5-(1-гидрокси-1-метилэтил)-2,3-дигидрофурана с 3-фенилсульфонилбут-3-ен-2-оном **217**.¹⁰⁰

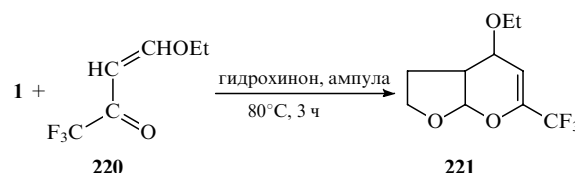


R	Время, ч	Выход, %
H	2.5	86
C(Me) ₂ OH1		50

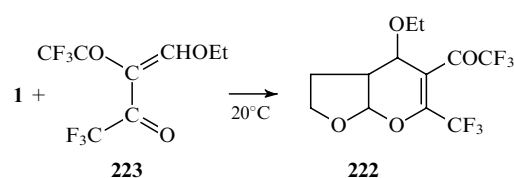
Необычный результат был получен при реакции кетона **217** с 5-циано-2,3-дигидрофураном **218**: вместо продукта реакции [4+2]-циклоприсоединения с выходом 35% было выделено спиро соединение **219**.¹⁰⁰



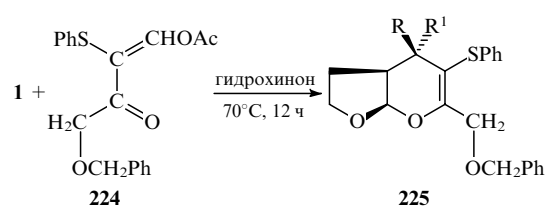
Региоселективно, но нестереоселективно протекает реакция 2,3-дигидрофурана **1** с 4-этоксип-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-оном (**220**), в результате которой с выходом 68% образуется смесь диастереомеров 4-этоксип-6-трифторметил-2,3,3a,7a-тетрагидро-4H-фурано[2,3-b]пирана (**221**).¹⁰¹



Продукт реакции [4+2]-циклоприсоединения (**222**) синтезирован с выходом 86% при взаимодействии соединения **1** с гетеродиеном (**223**).¹⁰²

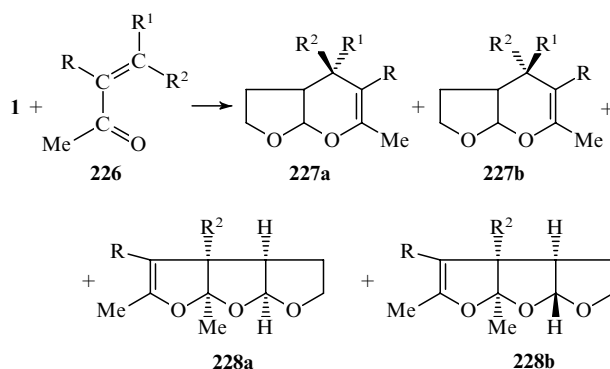


При нагревании енолэфира **1** с гетеродиеном **224** получена смесь диастереомеров соединения **225**.¹⁰³



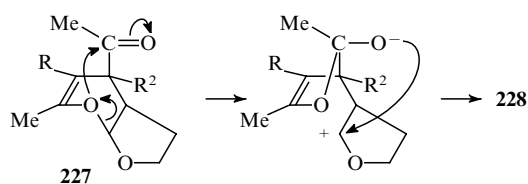
R	R'	Выход, %
OAc	H	50
H	OAc	12.5

Более сложная картина наблюдается при взаимодействии енолэфира **1** с непредельными кетонами **226**. В зависимости от природы заместителей в кетоне образуется либо аддукт **227a**, либо смесь аддуктов **227a**, **227b** и продуктов их превращений **228a** и **228b**.¹⁰⁴

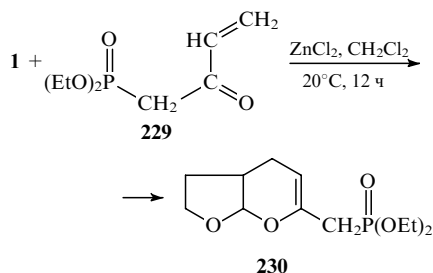


R	R ¹	R ²	T, °C	Время, ч	Выход, %
Ac	Ac	Ac	55	6	54(227a) + 36(228a)
H	H	Ac	85	29	90(227a)
COOEt	Ac	COOEt	55	8	32(227a) + 49(227b) + 8(228a) + 4(228b)

Образование соединений **228** из аддуктов **227** авторы¹⁰⁴ объясняют следующей схемой:

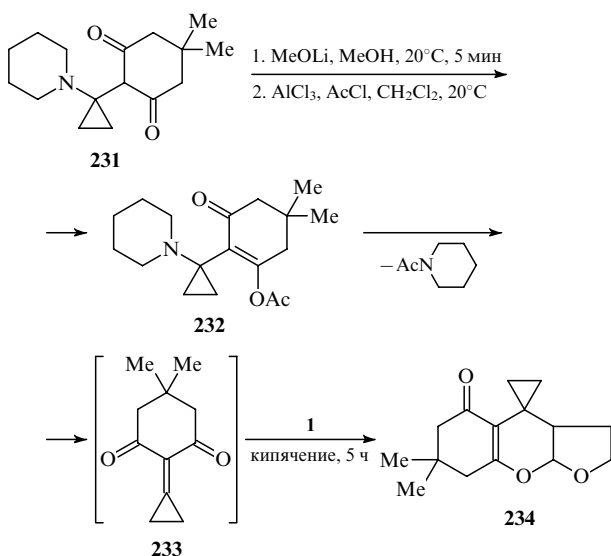


Реакция енолэфира **1** с производными метилвинилкетона **229** в присутствии хлорида цинка протекает *эндо*-селективно с образованием соединения **230** (выход 89%).¹⁰⁵

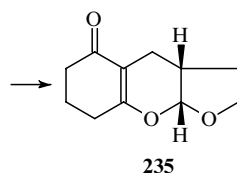
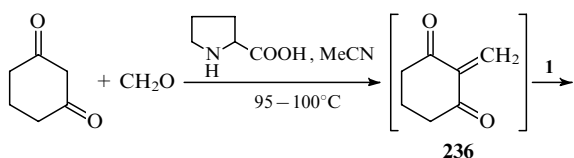


В отсутствие хлорида цинка реакцию необходимо проводить в запаянной ампуле при 85°C в течение 20 ч.¹⁰⁵

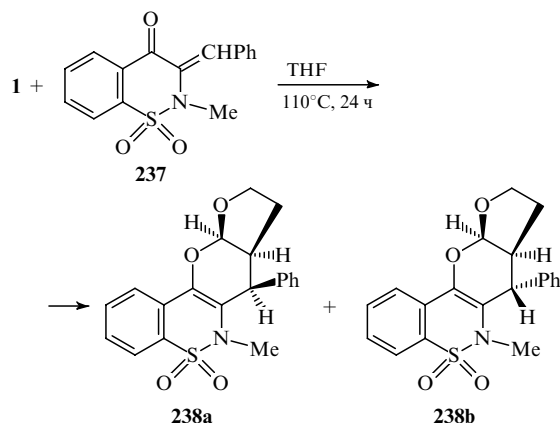
Обработка дикетона **231** метилатом лития а затем ацетилхлоридом дает *O*-ацетильное производное **232**, которое при кипячении в енолэфире **1** отщепляет *N*-ацетилпиперидин и превращается в новый дикетон **233**, реагирующий с енолэфиром **1** с образованием трициклического соединения **234** (выход 48%).¹⁰⁶



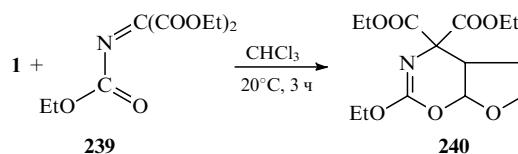
В результате конденсации енолэфира **1** с циклогексан-1,3-дионом и формальдегидом в присутствии пролина было получено соединение **235**. Очевидно, что из дикетона и формальдегида промежуточно образуется гетеродиен **236**, который и вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с енолэфиром.¹⁰⁷



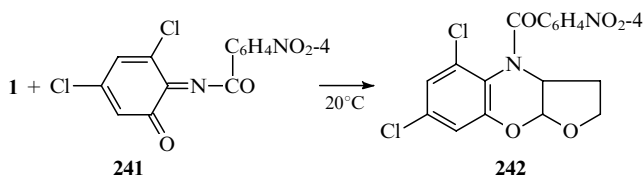
Гетеродиен (**237**) при длительном нагревании с енолэфиром **1** в запаянной ампуле дает два диастереомера аддукта (**238a,b**, выходы 60 и 10%).¹⁰⁸



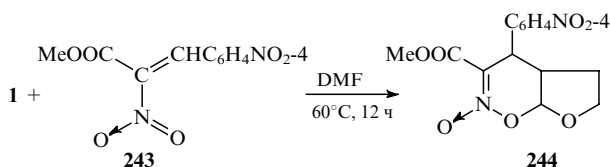
Реакцией [4+2]-циклоприсоединения енолэфира **1** с соединением **239** синтезирован аддукт **240** (выход 61%).¹⁰⁹



Из двух гетеродиеновых систем C=N-C=O и N=C-C=O соединения **241** в реакцию циклоприсоединения с енолэфиром **1** вступает та, в которой содержится семициклическая двойная связь углерод-кислород, и образуется аддукт **242** (выход 90%).¹¹⁰



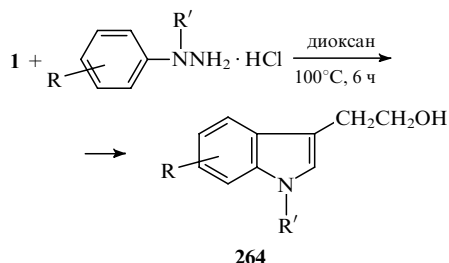
Нитроалкен **243** вступает в конденсацию с 2,3-дигидрофураном **1** при нагревании в DMF, давая с выходом 80% продукт реакции [4+2]-циклоприсоединения (**244**).¹¹¹



2,3-Дигидрофуран **1** и 1,2-нафтохинон при облучении ртутной лампой высокого давления ($\lambda = 340$ нм) реагируют по типу [4+2]-циклоприсоединения: в результате образуется смесь двух изомерных аддуктов **245** и **246**. Определяющее влияние на выход аддуктов оказывает полярность используемого в реакции растворителя. При проведении реакции в неполярном бензоле (*D* 0.00) соединения **245** и **246** образуются с суммарным выходом 55%; при использовании ацетонитрила (*D* 3.37) суммарный выход аддуктов составляет всего 4%.⁵²

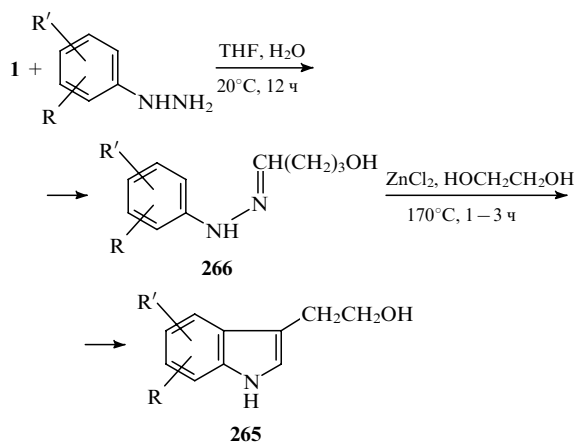
III. Реакции рециклизации

Для синтеза производных триптофала **264** предложено два способа. По первому способу смесь енолэфира **1** и арилгидразина нагревают в диоксане в течение 6 ч. При этом промежуточные продукты — гидразоны — не выделяют, а сразу получают соединения индольного ряда — **264**.^{120–122}



R	R'	Выход, %	Ссылки
H	H	30	55
5-Me	H	40	55
7-Me	H	20	55
7-MeO	H	25	55
H	Me	32	55
H	Ph	45	56
7-cyclo- C_3H_5	H	25	56
7-Et	H	—	57

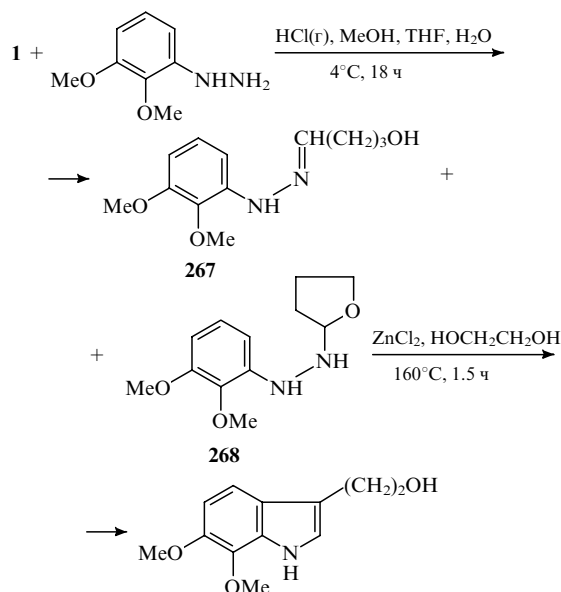
По второму способу синтез производных триптофала **265** проводят в две стадии: сначала из енолэфира **1** и арилгидразина получают соответствующие арилгидразоны **266**, которые затем циклизуют в целевые соединения **265** нагреванием в инертной атмосфере в присутствии хлорида цинка.^{123–125}



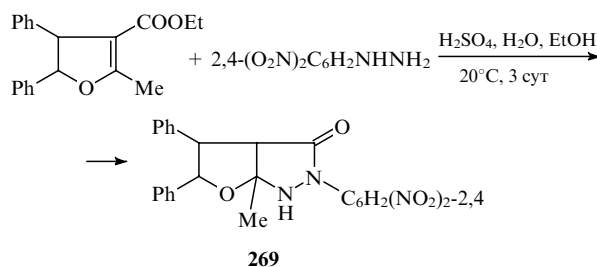
R	R'	Выход 265 , %	Ссылки
H	7-I	48	123
6-F	7-I	—	124
6-F	7-Br	48	125

Авторы¹²⁶ установили, что при проведении реакции соединения **1** с 2,3-диметоксифенилгидразином в присутствии хлороводорода при 4°C образуется два продукта: арилгидразон **267** (выход 42.5%) и производное гидразина **268** (выход 42.5%).

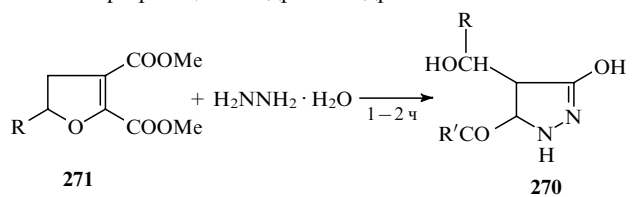
Циклизация полученной смеси **267** и **268** при нагревании в инертной атмосфере в присутствии хлорида цинка проходит с выходом всего 10% с образованием единственного продукта 6,7-диметокси-3-(2-гидроксиэтил)индола.¹²⁶



При циклоконденсации этилового эфира 5-метил-2,3-дифенил-2,3-дигидрофуран-4-карбоновой кислоты с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии H_2SO_4 при 20°C образуется 6a-метил-4,5-дифенил-2-(2,4-динитрофенил)гексагидрофурано[2,3-с]пиразол-3-он (**269**) с выходом 18%.¹²⁷

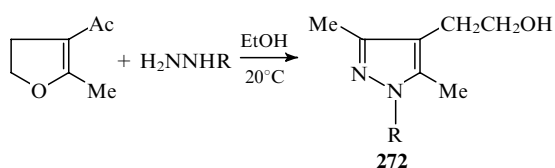


Производные пиразола **270** синтезированы в результате рециклизации 4,5-бис(метоксикарбонил)-2,3-дигидрофуранов **271** при реакции с гидразингидратом.¹²⁸



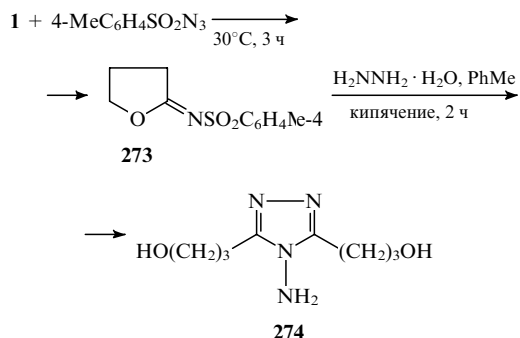
R	R'	Условия реакции	Выход, %
H	OMe	20°C	59
H	NHNH_2	кипение	90
Me	NHNH_2	кипение	77
Et	NHNH_2	кипение	87

Реакцией 4-ацетил-5-метил-2,3-дигидрофурана с гидразином, фенилгидразином или тозилгидразином получены соединения ряда пиразола **272**.¹²⁹

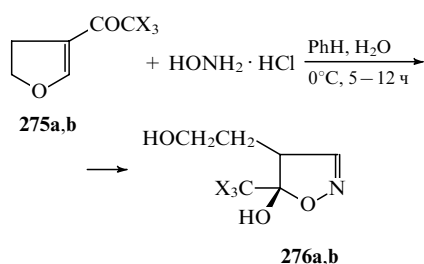


R	H	Ph	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$
Выход, %	54	47	62

При реакции енолэфира **1** с тозилазидом образуется имин **273**, который при нагревании с гидразингидратом в толуоле рециклизуется в 4-амино-3,5-бис(3-гидроксипропил)-1,2,4-триазол **274** (выход 88%).¹³⁰



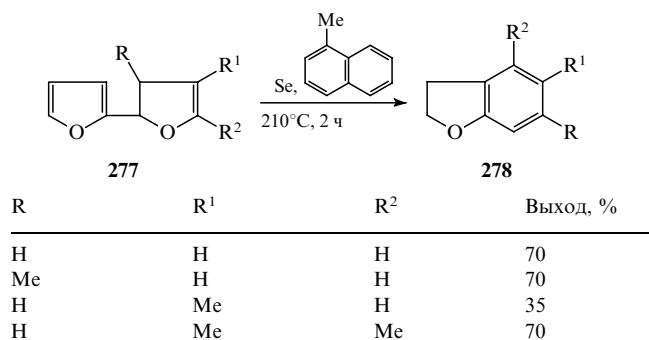
4-(Тригалогенометилкарбонил)-2,3-дигидрофураны **275** при действии гидросиламина в присутствии пиридина уже при 0°C рециклизуются, превращаясь в 5-гидрокси-4-(2-гидроксиэтил)-5-(тригалогенометил)-2-изоксазолины **276**.¹³¹



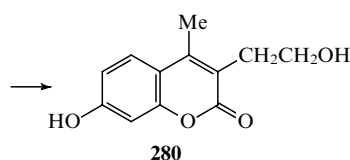
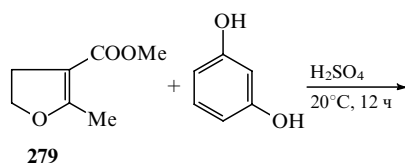
X = F (a), Cl (b).

Трифторацетильное производное **275a** более реакционноспособно. Реакция заканчивается за 5 ч, и соединение **276a** образуется с выходом 90%. Соединение **275b** реагирует в течение 12 ч с образованием **276b** с выходом 85%.¹³¹

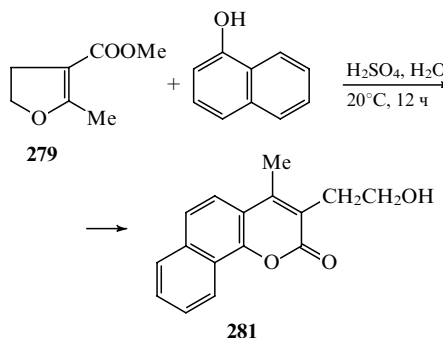
Соединения **277**, содержащие фурановое и 2,3-дигидрофурановое ядра, при нагревании с селеном в 1-метилнафталине превращаются в производные бензофурана (**278**).¹³²



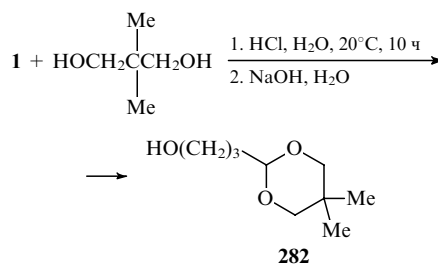
Конденсацией метилового эфира 5-метил-2,3-дигидрофуран-4-карбоновой кислоты (**279**) с резорцином в присутствии серной кислоты синтезирован 7-гидроксис-(2-гидроксиэтил)-4-метилкумарин (**280**).¹³³



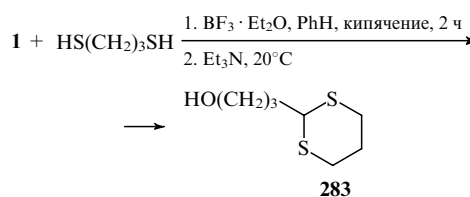
2,3-Дигидрофуран **279** в присутствии 80%-ной серной кислоты реагирует с 1-нафтолом, давая производное бензокумарина **281**.¹³³



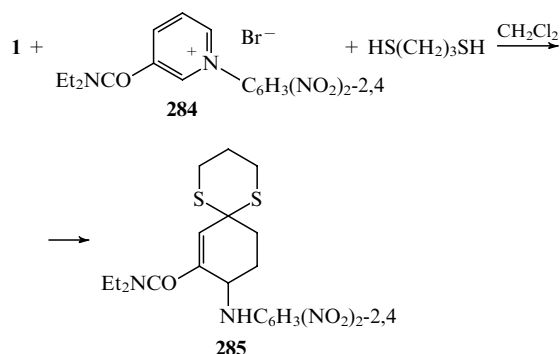
В присутствии соляной кислоты 2,3-дигидрофуран реагирует с 2,2-диметилпропан-1,3-дионом при комнатной температуре, и с выходом 83% образуется производное 1,3-диоксана **282**.¹³⁴



Сернистый аналог соединения **282** (**283**) синтезирован с выходом 43% реакцией соединения **1** с пропан-1,3-дитиолом в присутствии эфира трехфтористого бора с последующей обработкой продукта реакции триэтиламинном.¹³⁵

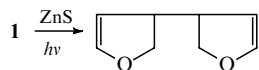


Авторы¹³⁶ сообщают, что в результате реакции соли **284** с 2,3-дигидрофураном и пропан-1,3-дитиолом они получили соединение **285**.



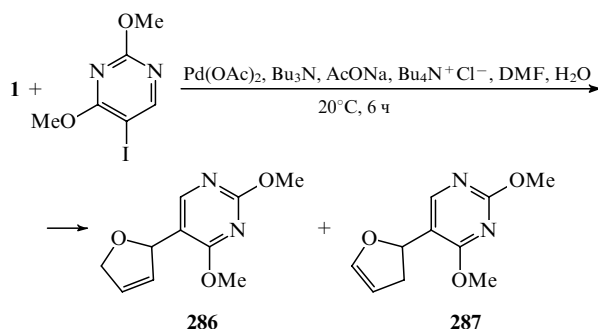
IV. Реакции замещения атомов водорода в 2,3-дигидрофуранах

Фотокаталитическая гетерогенная дегидродимеризация енолэфира **1** сульфидом цинка в присутствии воды дает би(2,3-дигидрофуран-3-ил).¹³⁷

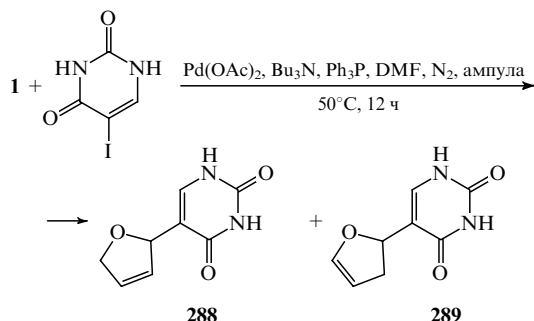


При реакции 2,3-дигидрофурана **1** с 5-иод-2,4-диметоксипиримидином в присутствии ацетата палладия, трибутиламина, ацетата натрия и межфазного катализатора происходит замещение атома водорода в положении 2 енолэфира и частичная изомеризация двойной связи в дигидрофурановом ядре.

В результате образуется два соединения **286** (выход 55%) и **287** (выход 26%).¹³⁸

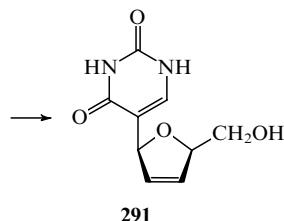
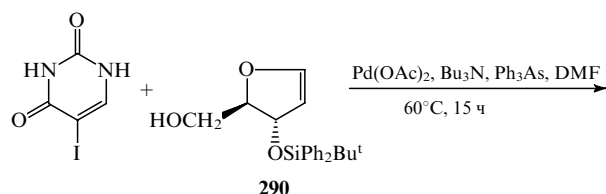


Также два соединения (**288**) и (**289**) с общим выходом 68% и соотношением 3:4 синтезированы реакцией дигидрофурана **1** с 5-иодурацилом в присутствии ацетата палладия, трибутиламина и трифенилфосфина.¹³⁸

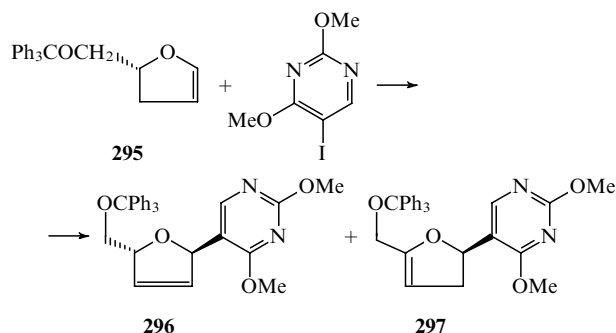


Если в этой реакции использовать трифениларсин вместо трифенилфосфина, то соединения **288** и **289** образуются в течение 3 ч при 50°C с общим выходом 58%, при соотношении 2:3.¹³⁸

Реакция 5-иодурацила с производным 2,3-дигидрофурана **290** в присутствии Pd(OAc)₂, Bu₃N, и Ph₃As в инертной атмосфере протекает стереонаправленно и с выходом 58% образуется 5-(5-гидроксиметил-2,5-дигидрофуран-2-ил)урацил (**291**).¹³⁸



С целью синтеза исходных соединений при получении 2',3'-дезоксидеокси-С-нуклеозидов изучена реакция 5-иод-2,4-диметоксипиримидина с 2(R)-(трифенилметоксиметил)-2,3-дигидрофураном (**292**). Варьируя условия реакции, авторы¹³⁹ синтезировали соединения **293** и **294** в различных соотношениях.

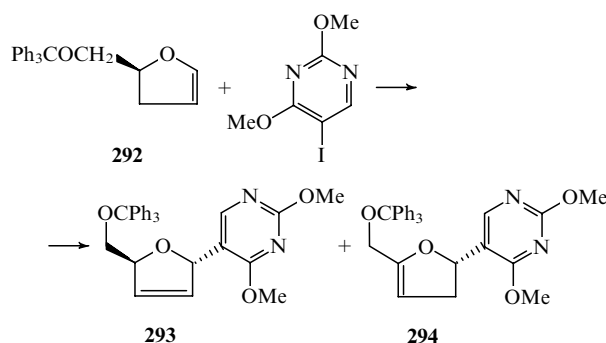


Условия проведения реакции

Выход, %

	293	294
Pd(OAc) ₂ , Et ₃ N, Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻ ; H ₂ O, DMF, N ₂ , 20°C, 20 ч	56	31
Pd(OAc) ₂ , Ph ₃ As, Et ₃ N, MeCN, N ₂ , 75°C, 10 ч	18	59

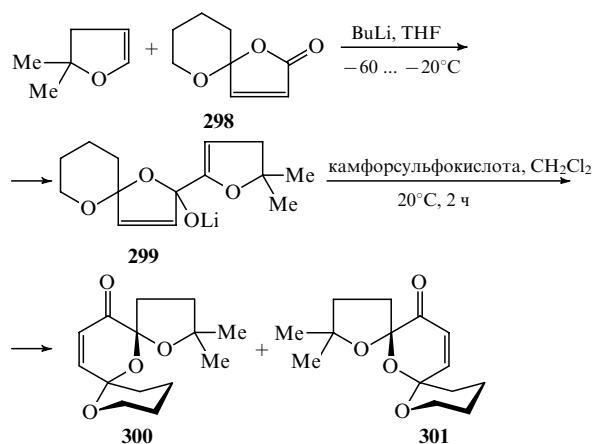
Взаимодействием 5-иод-2,4-диметоксипиримидина с 2(S)-(трифенилметоксиметил)-2,3-дигидрофураном (**295**) также было получено два изомера **296** и **297**, при этом их соотношения изменяются в зависимости от условий реакции.¹³⁹



Реакции с соединением **295** проводились в тех же условиях, что и с изомером **292**. Соединения **296** и **297** были получены со следующими выходами: в воде и DMF при 20°C — 53 и 30%; в MeCN при 75°C — 20 и 58%. При проведении реакции изомера **295** с иодпроизводным в присутствии Pd(OAc)₂, Ph₃P и Ag₂CO₃ в MeCN при 75°C, в течение 10 ч в атмосфере азота образуется только изомер **296** с выходом 40%.¹³⁹

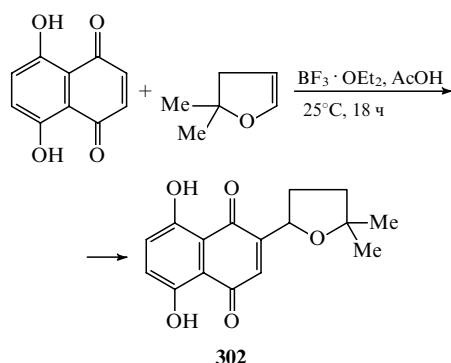
В присутствии бутиллития 2,2-диметил-2,3-дигидрофуран реагирует с 1,6-диоксаспиро[4.5]дец-3-ен-2-оном (**298**) с образованием литиевого производного **299** — продукта

замещения атома водорода в положении 5 2,2-диметил-2,3-дигидрофурана. В присутствии камфорсульфокислоты литиевое производное **299** претерпевает перегруппировку, превращаясь в два соединения — **300** и **301** (общий выход 15%, соотношение 1 : 1).¹⁴⁰

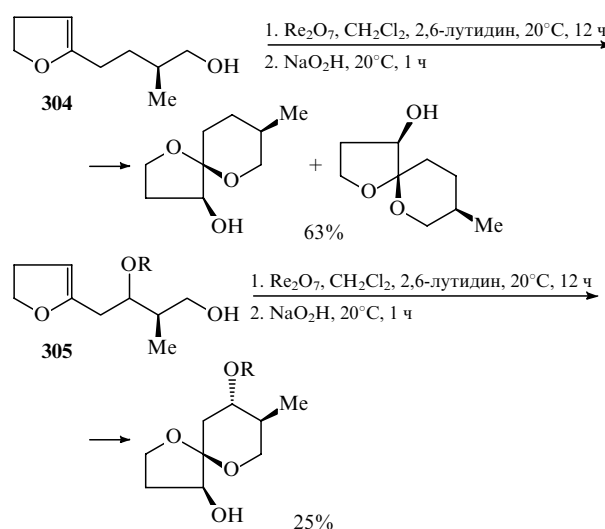
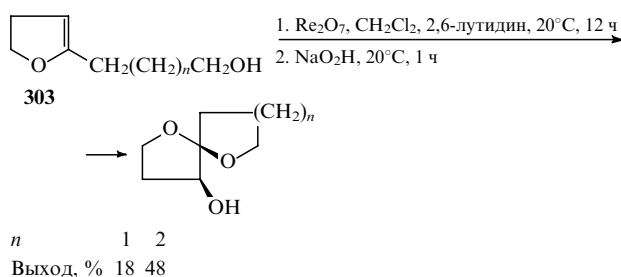


V. Реакции присоединения к двойной связи 2,3-дигидрофуранов

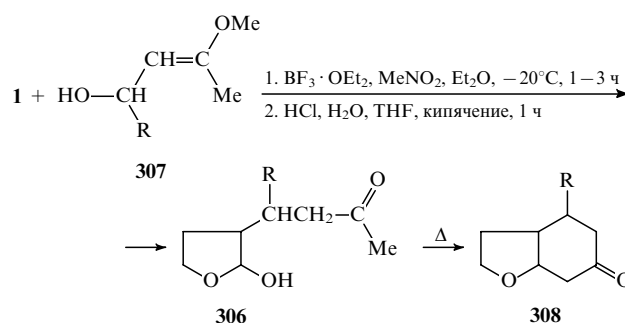
Реакцией 5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинона с 2,2-диметил-2,3-дигидрофураном в присутствии эфира трехфтористого бора в уксусной кислоте с выходом 40% синтезирован продукт присоединения (**302**).¹⁴¹



Производные 2,3-дигидрофурана **303**–**305**, содержащие в положении 5 ω -гидроксиалкильные группы, претерпевают спироциклизацию при внутримолекулярном присоединении-окислении в присутствии Re_2O_7 в инертной атмосфере и последующей обработке пероксидом натрия.

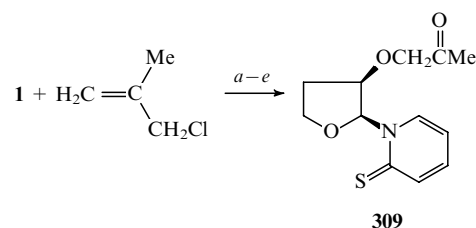


Кетоны **306** — продукты присоединения, образующиеся из енолэфира **1** и соединений **307**, при нагревании превращаются в производные пергидробензофуран-6-она **308** (выходы 48–50%).^{143, 144}



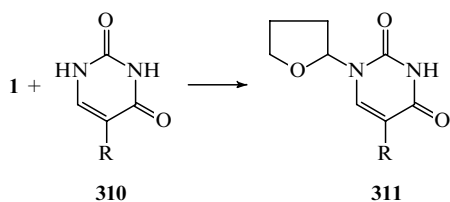
$R = \text{H, Me}$

Многостадийным синтезом из енолэфира **1**, 1-хлор-2-метилпроп-2-ена и (пиридил-2)-дисульфида получено производное тетрагидрофурана **309** (выход 6%).¹⁴⁵



a) $3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$; b) KOH , THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$;
c) O_3 , CH_2Cl_2 , Ph_3P , -78°C ; d) H^+ , MeCN, H_2O ;
e) $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$, Bu_3P , CH_2Cl_2 , $0\text{...}-20^\circ\text{C}$, 1.5 ч

Наиболее подробно изучена реакция 2,3-дигидрофурана **1** с урацилом или его производными (**310**), содержащими различные заместители в положении 5. Было исследовано влияние заместителей в положении 5, катализаторов, растворителей, температуры и времени реакции на выходы продуктов присоединения. В табл. 2 приведены значения R в исходных и конечных соединениях, условия проведения реакции и выходы образующихся соединений **311**.

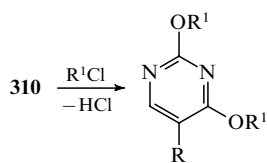
Таблица 2. Условия проведения реакций^a производных урацила **310** с 2,3-дигидрофураном **1** и выходы продуктов присоединения **311**.

R	Условия проведения реакции	Выход, %	Ссылки
H	Py, 170°C, 5 ч	25	146
H	Py, 180°C, 18 ч	80	147
F	150–200°C	82–88	148, 149
F	Py, THF, TiCl ₄	90	150
F	Py, 180°C, 3 ч	85	147
F	AlCl ₃ , DMF, CHCl ₃ , 60°C, 12 ч	70.2	151
F	MgCl ₂ , DMF, 120°C, 3 ч	71	152
F	Py, 4-MeC ₆ H ₄ SO ₃ H, 120°C, 21 ч	71	153
F	MeCOEt, 180°C, 2 ч	79	154
F	PdCl ₂ (PhCN) ₂ , MgCl ₂ , 18-краун-6, PhH, 80°C, 7 ч	54	155
F	PCl ₅ , (Me ₂ N) ₃ PO, 20°C, 1 ч	74.7	156
F	Et ₃ N·HCl, DMF, 100°C, 8 ч	65	157
F	AcOH, 90–95°C, 5 ч, диоксан	70	158
F	LiCl, 120°C, 4 ч	95	159
F	AlCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , DMF, 130°C, 4 ч	60	160
F	DMF, 35°C, 40 мин	81.5	161
F	Py, F ₃ CCOOH, 60°C, 6 ч	73.9	162
F	AlCl ₃ , трис(3,6-диоксагептил)амин, MeCN, кипячение 2 ч	80	163
F	1. Py, AcOH, 120°C, 24 ч; 2. AcONa, 70°C, 4.5 ч	45	164
F	Py, H ₂ O (спирт), 185°C, 3 ч	73	165
F	SiCl ₄ , DMF, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 5 ч	82	166
Cl	Py, 150°C, 6 ч	85	147
Br	Py, 150°C, 16 ч	74	147
Me	Py, 180°C, 8 ч	90	147
COOMe	Py, 180°C, 8 ч	—	147
CN	Py, 150°C, 6 ч	65.7	147
I	Py, 170°C, 5 ч	—	146

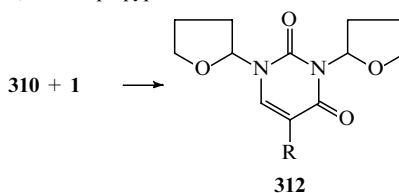
^a При температуре выше 100°C реакции проводились в автоклаве.

В определенных условиях при использовании избытка еноляфира **1** в реакциях с производными урацила **310** были получены соответствующие производные 1,3-ди(тетрагидрофуран-2-ил)урацила (**312**) (табл. 3).

Разработан другой подход к синтезу соединений **311** и **312**, где в качестве исходных веществ используются 2,3-дигидрофуран **1** и бисэфир **313**, получаемые из соответствующих производных урацила **310** (табл. 4).

**313**R¹ = CMe₃, SiR₃², SnR₃² (R² — Alk)

В результате реакции эквимолекулярных количеств дигидрофурана **1** и соединения **310** с Me₂SiCl₂ в DMF и CH₂Cl₂ при 20°C в течение 6 ч с выходом 84% образуется

Таблица 3. Условия проведения реакций производных урацила **310** с 2,3-дигидрофураном^a и выходы соединений **312**.

R	Условия проведения реакции	Выход, %	Ссылка
H	Py, 180°C, 20 ч	82.1	147
F	LiCl, Cl ₂ CHCHCl ₂ , кипячение 4.5 ч	78.4	167
F	DMF, 135°C, 20 ч	42	168
F	AlCl ₃ , Py, 130°C, 3 ч	70	169
F	Py, 160°C, 18 ч	90	147
F	150°C, 6 ч	65	170
F	SiCl ₄ , DMF, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 5 ч	75	171
Cl	Py, 150°C, 15 ч	86.6	147
Br	Py, 150°C, 15 ч	86.8	147
Me	Py, 180°C, 15 ч	91.9	147
CONH ₂	Py, 150°C, 15 ч	93.2	147
COOMe	Py, 140°C, 6 ч	11	147

^a Использован избыток 2,3-дигидрофурана.

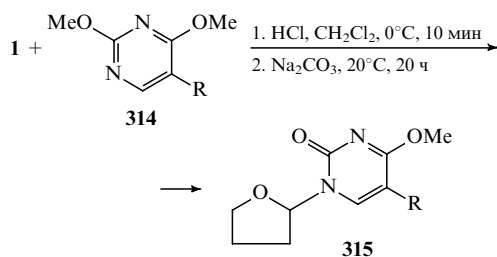
аддукт **311** (R = F). Если в эту реакцию вводить соединения **310** и **1** в соотношении 1:2 при 20°C в течение 30 ч, то образуется смесь соединений **311** (R = F) и **312** (R = F) с выходами 40 и 41%.¹⁸⁶ Реакция 5-фторурацила с соединением **1** и Me₂SiCl₂ в присутствии триэтиламина в CH₂Cl₂ при 20°C в течение 6 ч дает соединение **311** (R = F) с выходом 98%.¹⁸⁷

Таблица 4. Условия проведения реакций бисэфиров **313** с 2,3-дигидрофураном **1** и выходы соединений **311**.

R	R ¹	Условия проведения реакций	Выход, %	Ссылки
F	SiMe ₃	4-MeC ₆ H ₄ SO ₃ H, CH ₂ Cl ₂ , кипячение 4 ч	86.2	172
F	SiMe ₃	AlCl ₃ , LiI, I ₂ , H ₂ O, 70°C, 3.5 ч	80	171
F	SiMe ₃	SnCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ , кипячение 3 ч	79.4	173
F	SiMe ₃	SO ₂ Cl ₂ , THF, 20°C, 15 ч	50	174
F	SiMe ₃	2,4-лутидин, CH ₂ Cl ₂ , кипячение 2 ч	92.3	175
F	SiMe ₃	PyH·HCl, MeCN, 20°C, 5 ч	89.6 ^a	176
F	SiMe ₃	SnCl ₄	90	177
F	SiMe ₃	Amberliste IR-120, CH ₂ Cl ₂ , кипячение 6 ч	83	178
F	SiMe ₃	H ₃ BO ₃ , AlCl ₃ , PyH, кипячение 1 ч	65	179
F	SiMe ₃	4-MeC ₆ H ₄ SO ₃ H, MeCN, 130°C, 40 мин	71	180
F	SiMe ₃	HCl, CH ₂ Cl ₂ , EtOH, 0°C, 0.5 ч	80	181
F	CMe ₃	PyH·HCl, PyH, кипячение 3 ч	65	182
F	SnMe ₃	AlCl ₃ , MeCN, H ₂ O, 60°C, 3 ч	70	183
Br	SiMe ₃	HCl, CH ₂ Cl ₂ , EtOH, 0°C, 0.5 ч	75	181
I	SiMe ₃	NaI, CH ₂ Cl ₂ , кипячение 3.5 ч	79.6	184
Me	SiMe ₃	HCl, CH ₂ Cl ₂ , EtOH, 0°C, 0.5 ч	70	181
COMe	SiMe ₃	Na ₂ CO ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 18 ч	66	185

^a Соединение **312**.

Последовательной обработкой диметоксипроизводных **314** и дигидрофурана **1** хлористым водородом, а затем карбонатом натрия синтезированы соединения **315**.¹⁸⁸

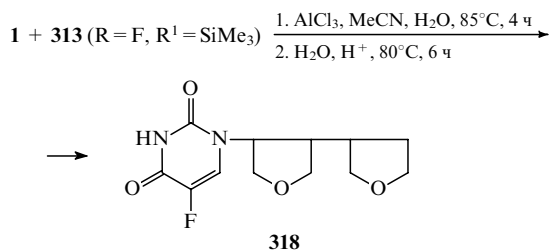


R H Me Br I
Выход, % 86 40 31 33

В присутствии гидрохлорида триэтиламина в кипящем ацетоне 5-фтортиоурацил (**316**) присоединяется к соединению **1**, давая с выходом 65% 5-фтор-1-(тетрагидрофуран-2-ил)тиоурацил (**317**).¹⁸⁹

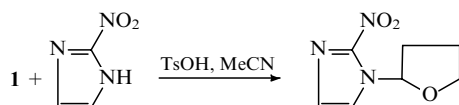


Запатентован способ синтеза 3-[4-(5-фторурацил-1-ил)тетрагидрофуран-3-ил]тетрагидрофурана (**318**) (выход 16%): реакцией дигидрофурана **1** с бисэфиром **313** (R = F, R¹ = SiMe₃) в присутствии хлорида алюминия с последующей обработкой продукта реакции водой при pH 4.¹⁹⁰

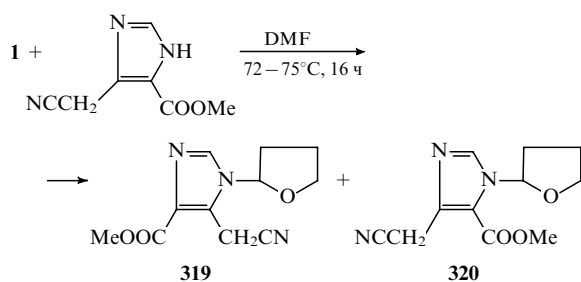


2-(Морфолин-1-ил)тетрагидрофуран получен присоединением морфолина к соединению **1** в присутствии катализатора Pd(SCN)₂/P(OPh)₃ при 20°C в течение 15 ч.¹⁹¹

2-Нитроимидазол присоединяется к соединению **1** в присутствии пара-толуолсульфокислоты.¹⁹²



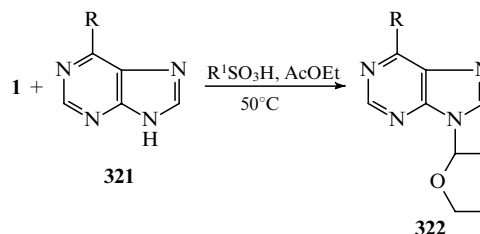
Присоединение бис(*n*-нитрофенил)фосфата метилового эфира 4-цианометилимидазол-4-карбоновой кислоты к 2,3-дигидрофурану **1** при нагревании в автоклаве протекает нерегиоселективно с образованием двух соединений — **319** и **320** (выходы 50 и 20%).¹⁹³



Реакцией дигидрофурана **1** с 1,2,4-триазолом в присутствии 4-МеС₆Н₄SO₃Н в DMF с выходом 90% синтезирован 2-(1,2,4-триазол-1-ил)тетрагидрофуран.¹⁹⁴

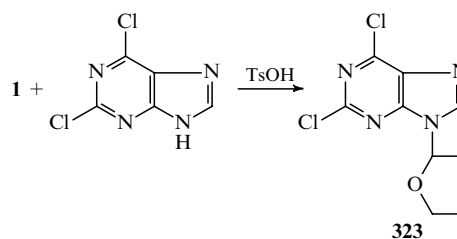
С количественным выходом получен 2-(бензотриазол-1-ил)тетрагидрофуран при кипячении соединения **1** и бензотриазола в четыреххлористом углероде в течение 5 ч.¹⁹⁵

Производные пурина **321**, содержащие заместители в положении 6, были введены в реакцию с дигидрофураном **1** в присутствии органических сульфокислот и таким образом синтезированы продукты присоединения **322**.^{196–198}

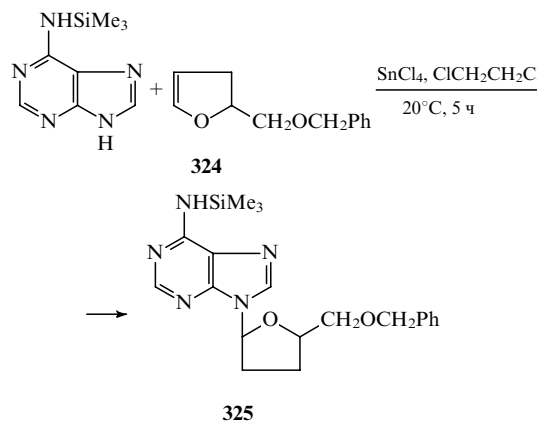


R	R ¹	Время, ч	Выход, %	Ссылки
	4-MeC ₆ H ₄	24	86	196
—SMe	"	12	71.4	197
—NH—	Et	12	31	198
—NH ₂	Et	12	28	198

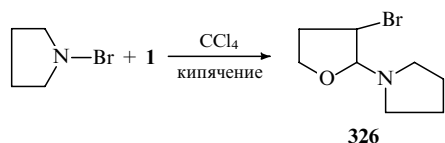
2,6-Дихлорпурин в присутствии *n*-толуолсульфокислоты присоединяется к дигидрофурану **1**, и с выходом 88% образуется 2,6-дихлор-9-(тетрагидрофуран-2-ил)-9*H*-пурин (**323**).¹⁹⁹



Взаимодействием 2-(бензилоксиметил)-2,3-дигидрофурана (**324**) с 6-(триметилсилиламино)пурином при обычной температуре в присутствии хлорида олова синтезировано соединение **325** (выход 53%).²⁰⁰

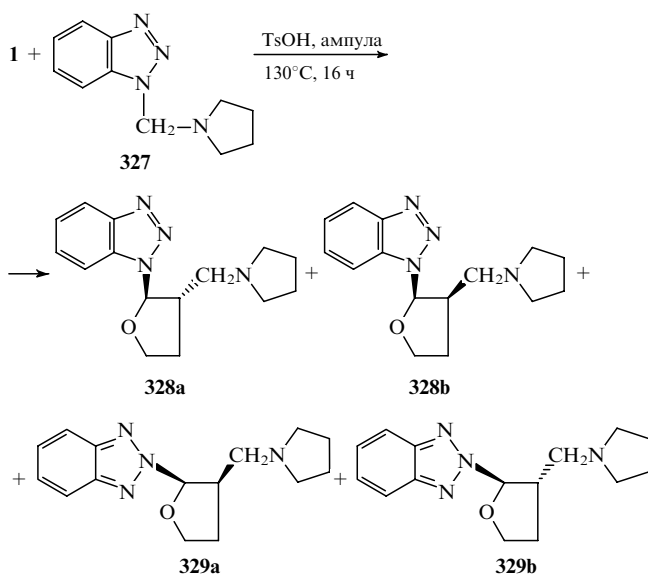


При кипячении соединения **1** с 1-бромпиirroлидином в четыреххлористом углероде с выходом 29% образуется 2-пиirroлидино-3-бромтетрагидрофуран (**326**).²⁰¹

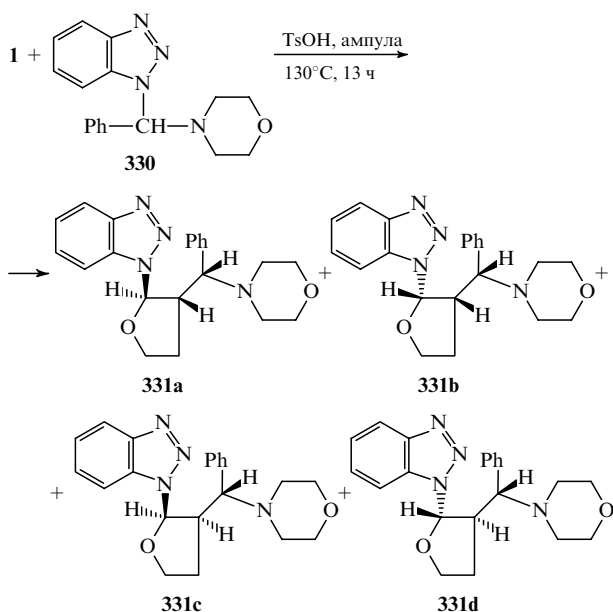


Довольно сложная картина наблюдается при взаимодействии 2,3-дигидрофурана **1** с производными бензотриазола, замещенными в положении 1.

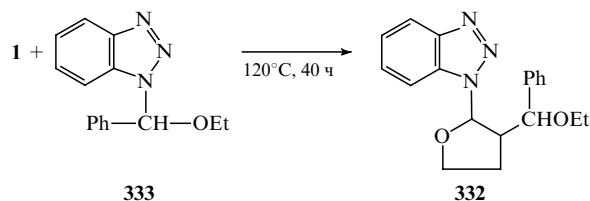
При нагревании **1** с 1-(пиirroлидинил-1-метил)бензотриазолом (**327**) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в запаянной ампуле была получена смесь двух пар диастереомеров: **328a,b** (выходы 19 и 24%) и **329a,b** (выходы 3 и 53%).²⁰²



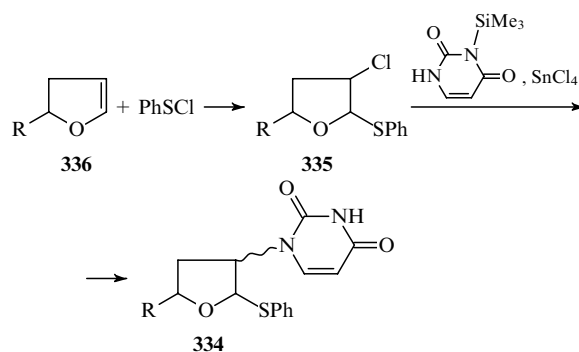
В этих же условиях в результате реакции 2,3-дигидрофурана **1** с производным бензотриазола **330** образуется нормальный продукт присоединения в виде четырех изомеров: 2*R*,3*S*,6*R* — **331a**; 2*S*,3*S*,6*R* — **331b**; 2*R*,3*R*,6*R* — **331c**; 2*S*,3*R*,6*R* — **331d**.²⁰²



Смесь четырех изомеров соединения **332** получена в результате взаимодействия дигидрофурана **1** с 1-(α-этоксibenзил)бензотриазолом (**333**) при нагревании в запаянной ампуле.²⁰³

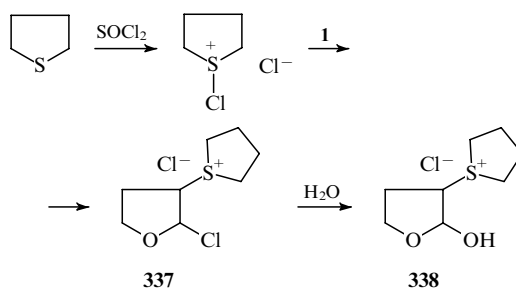


Производные тетрагидрофурана (**334**), содержащие в положении 4 остаток урацила, синтезированы обработкой *N*-триметилсилилурасилом в присутствии хлорида олова²⁰⁴ аддуктов (**335**), полученных присоединением фенилсульфенилхлорида к дигидрофуранам (**336**).

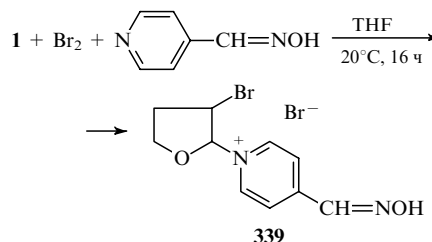


R = H, CH₂OSiPh₂Bu^t

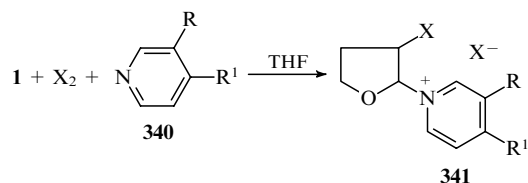
Реакцией 2,3-дигидрофурана с тетрагидротioфеном и тионилхлоридом в диоксиде серы получена соль **337**, которая действием воды превращена в хлорид гидроксипроизводного **338**, охарактеризованного в виде пикрилсульфоната (выход 19.5%).²⁰⁵



Оксим 4-формилпиридина реагирует с соединением **1** и бромом в THF с образованием пиридиниевой соли **339** (выход 74%).²⁰⁶



Аналогично из производных пиридина **340**, соответствующих галогенов и дигидрофурана **1** синтезированы соли **341**.²⁰⁶



X	R	R ¹
Cl	H	H
Br	CH=NOH	H
I	Me	H

Литература

1. H.Kroper. In *Methoden Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Vol. 6/3. (Eds. E.Muller, G.Thieme). Stuttgart, 1965. C.677
2. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol.4. (Eds. A.R.Katritzky, Ch.W.Rees). Pergamon Press, Oxford, 1984. C.653
3. J.C.Anderson, D.G.Lindsay, C.B.Reese. *Tetrahedron*, **50**, 2091 (1994)
4. E.V.Dehmlow, K.Franke. *Liebigs Ann. Chem.*, 1456 (1979)
5. M.Christl, M.Braun. *Chem. Ber.*, **122**, 1939 (1989)
6. R.Paul, S.Tchelitcheff. *C.R. Herb. Seances Acad. Sci.*, **244**, 2806 (1957)
7. G.Maas, Th.Werle, M.Alt, D.Mayer. *Tetrahedron*, **49**, 881 (1993)
8. K.Schrank, A.-M.A.A.Wahab, P.Eigen, J.Lager. *Tetrahedron*, **45**, 6667 (1989)
9. S.W.Baertschi, K.D.Raney, M.P.Stone, Th.M.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7929 (1988)
10. R.Huisgen, G.Steiner. *Tetrahedron Lett.*, 3763 (1973)
11. S.Fries, K.Gollinck. *Angew. Chem.*, **92**, 848 (1980)
12. A.G.Griesbeck, S.Stadt Müller, H.Busse, G.Bringmann, J.Buddrus. *Chem. Ber.*, **125**, 933 (1992)
13. G.Kaupp, M.Stark. *Chem. Ber.*, **114**, 2217 (1981)
14. K.S.Nikolaou, C.-K.Hwang, M.E.Duggan, K.B.Reddy. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1501 (1987)
15. K.Gollinck. S.Fries. *Angew. Chem.*, **92**, 848 (1980)
16. L.Fitjer, U.Kliebisch, D.Wehe, S.Modaressi. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1661 (1982)
17. R.Huisgen, L.A.Feiler, P.Otto. *Chem. Ber.*, **102**, 3405 (1969)
18. R.Huisgen, L.A.Feiler, P.Otto. *Tetrahedron Lett.*, 4485 (1968)
19. R.Huisgen, L.A.Feiler, P.Otto. *Chem. Ber.*, **102**, 3444 (1969)
20. P.Duperrouzel, E.Lee-Puff. *Can. J. Chem.*, **58**, 51 (1980)
21. S.Naidorf-Meir, A.Hassner. *J. Org. Chem.*, **57**, 5102 (1992)
22. U.Schubert, J.Knor, H.Höring. *J. Organomet. Chem.*, **355**, 243 (1988)
23. J.Knor, U.Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **373**, 203 (1989)
24. D.Agathocleous, G.Cox, M.I.Page. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1631 (1986)
25. G.Lowe, S.Swan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 391 (1985)
26. R.Terlinden, W.Boland, L.Jaenicke. *Helv. Chim. Acta*, **66**, 466 (1983)
27. E.Lee-Ruff, Y.-Sh.Chung. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 1551 (1986)
28. J.Mattay, J.Runsink, R.Winkler. *Tetrahedron*, **43**, 5781 (1987)
29. A.Gilbert, P.Heath, A.Kashoulis-Koupparis, G.C.R.Ellis-Davies, S.M.Firth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 31 (1988)
30. T.Sano, M.Hirose, Yo.Horiguchi, H.Takayanagi, H.Ogura, Yo.Tsuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 4730 (1987)
31. T.Shimo, T.Iwakiri, K.Somekawa, T.Suishu. *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 199 (1992)
32. R.W.M.Aben, R.Smit, J.W.Scheeren. *J. Org. Chem.*, **52**, 365 (1987)
33. H.A.J.Carless, D.J.Haywood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1076 (1980)
34. H.Itokawa, H.Matsumoto, T.Oshima, S.Mihashi. *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **107**, 767 (1987); *РЖХИМ.*, 9Ж29 (1988)
35. A.G.Griesbeck, S.Stadt Müller. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1281 (1990)
36. A.G.Griesbeck, S.Stadt Müller. *Chem. Ber.*, **123**, 357 (1990)
37. A.G.Griesbeck, H.Mauder, K.Peters, E.-M.Peters, H.G.Schnering. *Chem. Ber.*, **124**, 407 (1991)
38. Э.А.Караханов, С.В.Лысенко, Н.Ф.Ковалева, Л.Ю.Брежнев, В.Г.Глуховцев, Р.А.Караханов. *Вестн. МГУ, Сер. 2. Хим.*, **23**, 159 (1982)
39. V.P.Rao, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **53**, 327 (1988)
40. W.Adam, K.Knutzen-Mies. *J. Org. Chem.*, **53**, 1492 (1988)
41. R.L.Elliott, A.K.Takle, J.W.Tyler, J.White. *J. Org. Chem.*, **58**, 6954 (1993)
42. H.M.L.Davies, B.Hu. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 453 (1992)
43. H.M.L.Davies, B.Hu, P.R.Bruzinski. *J. Org. Chem.*, **59**, 4535 (1994)
44. M.C.Pirrung, J.Zhang, A.T.McPhail. *J. Org. Chem.*, **56**, 6269 (1991)
45. G.A.Kraus, J.O.Nagy, J.De Lano. *Tetrahedron*, **41**, 2337 (1985)
46. M.Newcomb, M.U.Kumar. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1675 (1990)
47. K.Burger, F.Kein. *Liebigs Ann. Chem.*, 853 (1982)
48. M.Abdul-Ghani, A.E.Tipping. *J. Fluorine Chem.*, **63**, 5 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 106849v (1994)
49. S.J.Clark, D.E.Davies, Th.L.Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1803 (1983)
50. J.M.Mellor, Sh.Mohamed. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7107 (1991)
51. G.A.Kraus, B.E.Johnston, J.M.Applegate. *J. Org. Chem.*, **56**, 5688 (1991)
52. A.Takuwa, M.Samikawa. *Chem. Lett.*, 9 (1989)
53. M.Kotera, K.Ishii, O.Tamura, M.Sakamoto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2353 (1994)
54. L.Fisera, M.Dandarova, J.Kovac, A.Gaplovsky, J.Patus, I.Goljer. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **47**, 523 (1982)
55. T.Iwashita, T.Kusumi, H.Kakisawa. *Chem. Lett.*, 1337 (1979)
56. R.Paul, S.Tchelitsheff. *Bull.Chim. Soc. Fr.*, 2215 (1962)
57. V.Oremus, L.Fisera, L.Stibranyi. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 1773 (1987)
58. V.Oremus, L.Fisera, H.-J.Timpe. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 2953 (1987)
59. P.Caldirola, M. DeAmici, C. DeMicheli, P.A.Wade, D.T.Price, J.F.Bereznak. *Tetrahedron*, **42**, 5267 (1986)
60. L.Fisera, L.Stibranyi, A.Matusova, J.Oravkin. *Chem. Pap., Chem. Zvesti*, **40**, 693 (1986)
61. L.Jaroskova, L.Fisera. *Chem. Pap., Chem. Zvesti*, **46**, 238 (1992)
62. K.Harada, K.Eisuke, Sh.Zen. *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 3296 (1980)
63. L.Fisera, L.Stibranyi, V.Oremus. *Chem. Zvesti*, **38**, 557 (1984)
64. P.Caramella, T.Bandiera, P.Grünanger, F.M.Albini. *Tetrahedron*, **40**, 441 (1984)
65. E.Jedlovská, L.Fisera, J.Kovac. *Chem. Pap., Chem. Zvesti*, **42**, 823 (1988)
66. E.C.Taylor, P.S.Ray. *J. Org. Chem.*, **56**, 1813 (1991)
67. G.A.Kraus, K.Landgrebe. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3939 (1984)
68. G.A.Kraus, K.Landgrebe. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4039 (1985)
69. Zh. Li, A.Mori, H.Takeshita, Yo.Nagano. *Chem. Express*, **7**, 213 (1992)
70. T.Shimo, F.Muraoka, K.Somekawa. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1765 (1989); *РЖХИМ.*, 8Ж229 (1990)
71. I.E.Marko, G.R.Evans. *Synlett*, 431 (1994)
72. I.E.Marko, G.R.Evans. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2767 (1994)
73. I.E.Marko, G.R.Evans. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2771 (1994)
74. I.E.Marko, G.R.Evans, J.-P.Dellercq. *Tetrahedron*, **50**, 4557 (1994)
75. F.Thalhammer, U.Wallfahner, J.Sauer. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6851 (1990)
76. P.I.VanBroeck, Ph.E.VanDoren, S.M.Toppet, G.J.Hoornaert. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 415 (1992)
77. D.McLeod, D.Moorcroft, P.Quayle, M.R.J.Dorothy, J.M.Malone, G.M.Davies. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6077 (1990)
78. T.Kametani, H.Takeda, Yu.Suzuki, H.Kasai, T.Honda. *Heterocycles*, **24**, 3385 (1986)
79. Л.С.Поваров, В.И.Григас, Р.А.Караханов, Б.М.Михайлов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 179 (1964)
80. E.F.Elslager, D.F.Worth. *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 597 (1969)
81. D.F.Worth, E.F.Elslager, S.C.Perricone. *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 69 (1974)
82. S.C.Perricone, E.F.Elslager, D.F.Worth. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 135 (1970)
83. S.C.Perricone, D.F.Worth, E.F.Elslager. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 537 (1970)
84. D.F.Worth, S.C.Perricone, E.F.Elslager. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1353 (1970)

85. Л.С.Поваров. *Химия гетероцикл. соединений*, 1694 (1979)
86. E.Borrione, M.Prato, G.Scorrano, M.Stivanello, V.Lucchini. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1831 (1988)
87. T.Kametani, H.Takeda, Yu.Suzuki, T.Honda. *Synth. Commun.*, **15**, 499 (1985)
88. T.Kametani, H.Furuyama, Yu.Fukuoka, H.Takeda, Yu.Suzuki, T.Honda. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 185 (1986)
89. J.Cabral, P.Laszlo, M.T.Montanier. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 547 (1988)
90. V.Lucchini, M.Prato, G.Scorrano, M.Etivanello, G.Valle. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 259 (1992)
91. R.B.Gupta, R.W.Franck. *Synlett*, 355 (1990)
92. A.M.A.Gonsalves, T.M.V.D.P.Melo, Th.L.Gilchrist. *Tetrahedron*, **49**, 5277 (1993)
93. A.Padwa, Ph.Eisenbarth. *Tetrahedron*, **41**, 283 (1985)
94. L.F.Tietze, K.-H. Glüsenkamp, K.Harms, G.Remberg. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1147 (1982)
95. M.Matsumoto, K.Kudora. *Angew. Chem.*, **94**, 376 (1982)
96. K.Paul, S.Tchelitcheff. *Bull. Chim. Soc. Fr.*, 672 (1954)
97. J.W.Scheeren, F.J.M.Dahmen, C.G.Bakker. *Tetrahedron Lett.*, 2925 (1979)
98. L.F.Tietze, K.-H. Glüsenkamp. *Angew. Chem.*, **95**, 901 (1983)
99. H.M.R.Hoffmann, A.Gassner, U.Eggert. *Chem. Ber.*, **124**, 2475 (1991)
100. A.Weichert, H.M.R.Hoffmann. *J. Org. Chem.*, **56**, 4098 (1991)
101. M.Hojo, R.Masuda, E.Okada. *Synthesis*, 215 (1989)
102. M.Hojo, R.Masuda, E.Okada. *Synthesis*, 347 (1990)
103. B.Haag-Zeino, M.E.Maier, R.R.Schmidt. *Chem. Ber.*, **120**, 1505 (1987)
104. A.M.Celli, M.Scotton, A.Sega. *Tetrahedron*, **48**, 5883 (1992)
105. E.Wada, Sh.Kanemasa, O.Tsuge. *Chem. Lett.*, 675 (1989)
106. E.Vilsmaier, S.Weber, J.Weidner. *J. Org. Chem.*, **52**, 4921 (1987)
107. M.Krause, H.M.R.Hoffmann. *Synlett*, 485 (1990)
108. P.D.Croce, R.Ferraccioli, C.L.Rosa. *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 35 (1993)
109. H.K.Hall, D.L.Miniutti. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 943 (1984)
110. H.W.Heine, B.J.Barchiesi, E.A.Williams. *J. Org. Chem.*, **49**, 2560 (1984)
111. Ya.Tohda, N.Yamawaki, H.Matsui, T.Kawashima, M.Ariga, Yu.Mori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 461 (1988)
112. Th.V.Lee, K.Ellis. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3555 (1989)
113. Th.L.Gilchrist, G.M.Iskander, A.K.Yagoub. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2769 (1985)
114. H.Hoberg, M.Nohlen. *J. Organomet. Chem.*, **412**, 225 (1991)
115. A.W.H. Jans, B. VanArkel, J. VanDijk-Knepper, H.Mioch, J.Cornelisse. *Tetrahedron*, **40**, 5071 (1983)
116. A.Gilbert, P.Hearth. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5909 (1987)
117. H.Griengl, G.Prischl, A.Bleikolm. *Liebigs Ann. Chem.*, **400** (1979)
118. H.Griengl, A.Bleikolm. *Tetrahedron Lett.*, 2565 (1975)
119. Пат. 2609601 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 192784h (1976)
120. И.И.Грандберг, Т.П.Москвина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1366 (1972)
121. Ch.A.Demerson, L.G.Humber, A.H.Philipp. *J. Med. Chem.*, **19**, 391 (1976)
122. Пат. 4585877 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 115045x (1986)
123. L.G.Humber, E.Ferdinand, Ch.A.Demersen, S.Ahmed, U.Shah, D.Mobilio, J.Sabatucci, B.DeLange, F.Labbadia, Ph.Hughes, J.De Virgilio, G.Neumann, Th.T.Chau, B.M.Weichman. *J. Med. Chem.*, **31**, 1712 (1988)
124. Пат. 4822781 США; *Chem. Abstr.*, **111**, 115161f (1989)
125. B.M.McKittrick, A.Failli, R.J.Steffan, R.M.Soll, Ph.Hughes, J.Schmidt, A.A.Asselin, C.C.Shaw, R.Nourelidin, G.Gavin. *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 2151 (1990)
126. J.D.White, K.M.Yager, T.Yakura. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1831 (1994)
127. F.Boberg, A.Marei, H.Stegemeyer. *Liebigs Ann. Chem.*, **665**, 110 (1962)
128. J.Lehmann, U.Kraatz, F.Korte. *Chem. Ber.*, **106**, 1099 (1973)
129. Р.А.Караханов, М.М.Вартанян, Т.Ю.Соловьева, В.А.Зефирова. *Химия гетероцикл. соединений*, 133 (1984)
130. S.Fritschi, A.Vasella. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 2024 (1991)
131. A.Colla, M.A.Martins, G.Clara, S.Krimmer, P.Fischer. *Synthesis*, 483 (1991)
132. J.-P.Girault, P.Seribe, G.Dana. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2279 (1971)
133. Yo.Kuwayama. *Yakugaku Zasshi*, **80**, 1487 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 5482f (1961)
134. S.Stowell, M.A.Polito. *J. Org. Chem.*, **57**, 2195 (1992)
135. S.Ramaswamy, A.C.Oehlschlogler. *Tetrahedron*, **47**, 1157 (1991)
136. J.R.Falck, S.J.Wittenberger, D.Rajapakka, Ch.Mioskowski, B.Boubia. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 413 (1990)
137. H.Kisch, W.Hetterich, G.Twardzik. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Photochemistry and Photophysics*. 1987. P.301; *Chem. Abstr.*, **109**, 83074v (1988)
138. H.-Ch.Zhang, G.D.Daves. *J. Org. Chem.*, **57**, 4690 (1992)
139. H.-Ch.Zhang, G.D.Daves. *J. Org. Chem.*, **58**, 2557 (1993)
140. Ph.Kocienski, Ya.Fall, R.Whitby. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 841 (1989)
141. Заявка 02-233673 Япония; *Chem. Abstr.*, **114**, 122031d (1991)
142. R.S.Boyce, R.M.Kennedy. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 5133 (1994)
143. J.-M.Poirier, G.Dujardan. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3337 (1987)
144. P.Duhamel, A.Deyine, G.Dujardin, G.Pie, J.M.Poirier. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2103 (1995)
145. D.Craig, V.R.N.Munasinghe. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 663 (1992)
146. Заявка 77-139078 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 121232c (1978)
147. H.Nomura, Yo.Yoshioka, I.Minami. *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 899 (1979)
148. Пат. 2650918 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 135382t (1977)
149. Заявка 77-118477 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 105718k (1978)
150. Пат. 2656604 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 135397b (1977)
151. Заявка 79-05986 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 204136s (1979)
152. Заявка 78-21178 Япония; *Chem. Abstr.*, **89**, 24350c (1979)
153. Заявка 77-125177 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 136653q (1978)
154. Заявка 78-105483 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 23106m (1979)
155. Заявка 79-27579 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 20539q (1979)
156. Заявка 79-27583 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 5245x (1979)
157. Заявка 79-27584 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 5246y (1979)
158. Заявка 79-27585 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 5247z (1979)
159. Заявка 78-98979 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 72224g (1979)
160. Заявка 78-108987 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 137855k (1979)
161. Заявка 79-98784 Япония; *Chem. Abstr.*, **92**, 146796k (1980)
162. Заявка 79-52086 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 175381f (1979)
163. Заявка 62-22780 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 176418p (1987)
164. Заявка 61-112073 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 18602q (1987)
165. Заявка 62-54107 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 54788f (1988)
166. Заявка 79-98785 Япония; *Chem. Abstr.*, **95**, 146795j (1980)
167. Заявка 78-98980 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 72225h (1979)
168. Заявка 78-119880 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 204125n (1979)
169. Заявка 77-139079 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 136654r (1978)
170. Заявка 77-85180 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 202041w (1977)
171. Пат. 2650918 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 135382t (1977)
172. Заявка 78-127485 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 137853h (1979)
173. Заявка 78-130678 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 152227a (1979)
174. Заявка 78-119881 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 204126p (1979)
175. Заявка 78-46985 Япония; *Chem. Abstr.*, **89**, 109567d (1978)
176. Заявка 78-40781 Япония; *Chem. Abstr.*, **89**, 109568e (1978)
177. Пат. 2744956 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 24357k (1978)
178. Заявка 78-132580 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 121640a (1979)
179. Заявка 53-68791 Япония; *РЖХим.*, 100121П (1979)
180. Заявка 77-42887 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 135385w (1977)
181. А.с. 721439 СССР; *РЖХим.*, 21075П (1980)
182. Заявка 78-68790 Япония; *Chem. Abstr.*, **89**, 197591k (1978)
183. Заявка 77-108986 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 136647r (1978)
184. Заявка 78-130677 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 152228b (1979)
185. A.S.Jones, M.J.McClean, M.J.Slater, R.T.Walker. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 457 (1987)
186. Заявка 79-103880 Япония; *Chem. Abstr.*, **92**, 128954f (1980)
187. Заявка 79-41882 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 123750f (1979)
188. C.W.Noell, C.C.Cheng. *J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 25 (1968)
189. Заявка 79-977 Япония; *Chem. Abstr.*, **92**, 76536z (1980)
190. Заявка 78-144585 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 205534 (1979)
191. Th.Baid, J.Jenck, Ph.Kalck. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1552 (1992)
192. WO PCT 8302774; *Chem. Abstr.*, **100**, 6514a (1984)
193. Заявка 78-12887 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 197581g (1978)
194. F.Dallacker, K.Minn. *Chem.-Ztg.*, **110**, 101 (1986)
195. A.R.Katritzky, S.Rachwal, B.Bachwal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1717 (1990)
196. A.Mishra, R.Pratap, D.S.Bhakuni. *Indian J. Chem.*, **26B**, 847 (1987)

197. Sh.I.Khan, A.Mishra, P.Y.Guru, R.Pratap, D.S.Bhakuni. *Indian J. Chem.*, **29B**, 40 (1990)
198. R.D.Thompson, Sh.Secunda, J.W.Daly, R.A.Olsson. *J. Med. Chem.*, **34**, 2877 (1991)
199. A.Hasan, R.Pratap, C.X.Georg, D.C.Bhakuni. *Indian J. Chem.*, **25B**, 1070 (1986)
200. Заявка 02-229192 Япония; *Chem. Abstr.*, **114**, 102709c (1991)
201. M.M.Paul, S.Tchelitsheff. *C.R. Herb. Seances Acad. Sci.*, **236**, 1968 (1953)
202. A.R.Katritzky, S.Rachwal, B.Rachwal, P.J.Steel. *J. Org. Chem.*, **57**, 4932 (1992)
203. A.R.Katritzky, S.Rachwal, B.Rachwal, P.J.Steel. *J. Org. Chem.*, **57**, 4925 (1992)
204. H.Kawakami, T.Ebata, K.Koseki, K.Okano, K.Matsumoto, H.Matsushita. *Heterocycles*, **36**, 665 (1993)
205. D.L.Schmidt, J.P.Heeschen, Th.C.Klinger, L.P.McCarty. *J. Org. Chem.*, **50**, 2840 (1985)
206. Пат. 184004 Чехословакия; *РЖХим.*, О89 (1981)

2,3-DIHYDROFURANS IN THE SYNTHESSES OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS

M.-G.A.Shvekhgeimer

Kosygin Moscow State Textile Academy,

1, Ul. Malaya Kaluzhskaya, 117918 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-1440

Published data on the synthesis of heterocyclic compounds based on 2,3-dihydrofuran and its derivatives are surveyed, described systematically, and analysed for the first time.

Bibliography — 206 references.

Received 10th January 1996