

УДК 547.72

2(5H)-ФУРАНОН И 5-ГИДРОКСИ-2(5H)-ФУРАНОН: РЕАКЦИИ И СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Л. А. Бадовская, В. В. Посконин*, З. И. Тюхтенева, Н. Д. Кожина

Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская 2, Краснодар, 350072 Россия

*e-mail: vposkonin@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2020 г.

После доработки 3 декабря 2020 г.

Принято к печати 10 декабря 2020 г.

В обзоре приведены результаты исследований малоизученных или не изученных реакций 2(5H)-фуранона, 5-гидрокси-2(5H)-фуранона, некоторых других замещенных гидрофуранонов и условия синтезов на их основе функционально-замещенных гидрофуранонов, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ.

Ключевые слова: окисление, комплексообразование, присоединение, изомеризация, енамины, замещение

DOI: 10.31857/S0044460X21020013

1. Введение	167
2. Реакции 2(5H)-фуранона и синтез функционально-замещенных гидрофуранонов	168
3. Реакции 5-гидрокси-2(5H)-фуранона и синтезы на их основе	181
4. Заключение	185

1. ВВЕДЕНИЕ

Химия 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона на протяжении многих лет привлекает к себе внимание исследователей. Это связано с высокой реакционной способностью гидрофуранонов, что позволяет синтезировать на их основе перспективные реагенты для органического синтеза, в том числе для получения биологически активных веществ. Известен ряд обзоров, посвященных синтезу и свойствам указанных гидрофуранонов и их производных [1–6]. В большинстве случаев в синтезах используется конденсация функциональных групп производных алифатических и циклических соединений, которые нельзя назвать достаточно доступными. Наиболее перспективными и экологичными являются способы получения 2(5H)-фу-

ранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона на основе реакций промышленно доступного фурфурола с пероксидом водорода, проводимых в различных условиях [7–13]. В обзорах и статьях, посвященных химии фуранонов, широко рассматривается ряд реакций нуклеофильного и сопряженного присоединения, Дильса–Альдера, альдольной конденсации с карбонильными соединениями, гидрирования, отдельные реакции Михаэля и фотохимии, некоторые другие. В то же время ряд реакций оказался не описанным или недостаточно рассмотренным. Для 2(5H)-фуранона это окисление и 1,3-диполярное циклоприсоединение, прямое арилирование, реакции с енаминами, СН-кислотами, аминами. Для 5-гидрокси-2(5H)-фуранона это конденсация и олигомеризация, таутомеризация,

Схема 1.

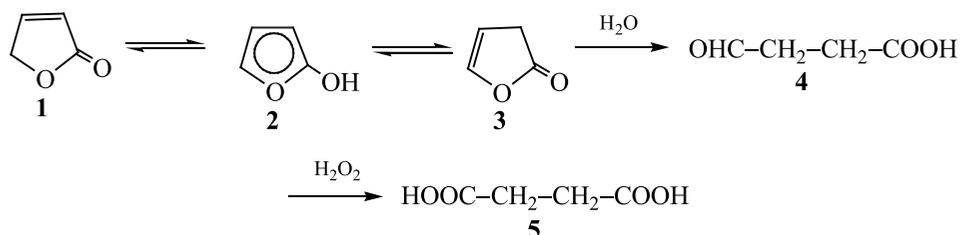
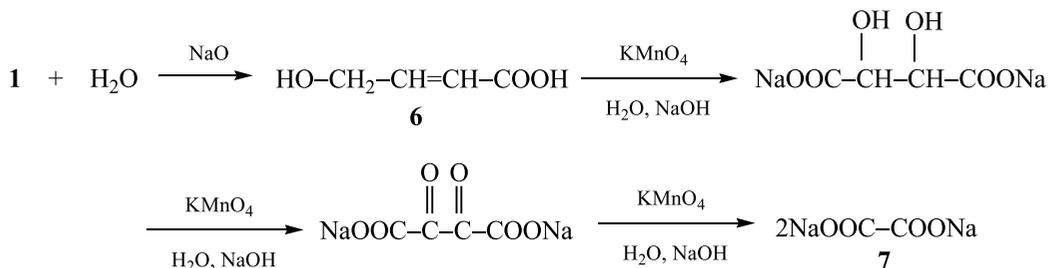


Схема 2.



электрохимические реакции. Именно этим не изученным или малоизученным реакциям 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона, а также изучению некоторых свойств продуктов их реакций посвящен настоящий обзор.

2. РЕАКЦИИ 2(5H)-ФУРАНОНА И СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОФУРАНОНОВ

2.1. Реакции окисления. В работе [14] сообщается, что взаимодействие 2(5H)-фуранона **1** с атомарным хлором в присутствии O_2 сопровождается образованием смеси продуктов – муравьиной кислоты и ее хлорангирида, малеиновой кислоты, фосгена и нескольких неидентифицированных продуктов. Предполагается, что окисление фуранона **1**, образующегося в реакции фурфурола с H_2O_2 , в присутствии гетерогенного катализатора – сульфоновой кислоты на полимерной основе (SMOPEX-101) – приводит к его частичному превращению в малеиновую кислоту [12]. При изучении реакции фуранона **1** с H_2O_2 установлено [9], что он не окисляется водным пероксидом водорода в сильноокислых средах (pH 1–2) в исследованном диапазоне температур (от 25 до 100°C). Даже при совместном присутствии H_2O_2 и соединений *d*-металлов(V)/(VI) в кислых средах его конверсия за 50 ч при 60 °C не превышает 50%. В то же время в нейтральной и слабощелочной средах (pH 7–8) 2(5H)-фуранон под действием водного раствора

пероксида водорода при мольном соотношении лактон **1**– H_2O_2 , равном 1:1.5, при 25°C за 5 ч превращается в янтарную кислоту с выходом 60% [15] (схема 1). Эти факты согласуются с тем, что в реакции фурфурола с H_2O_2 наибольшие выходы фуранона **1** достигаются при проведении процесса в сильноокислых средах [16], в которых он устойчив.

Отмеченные факты можно объяснить с учетом таутомерных и гидролитических превращений 2(5H)-фуранона. Как установлено ранее [11, 17], между формами гидрофуранона **1**–**3** существует таутомерно-изомерное равновесие (схема 1), на которое влияет pH среды. В нейтральной и слабощелочной средах изомер **1** частично переходит в изомер **3**, который легко гидролизует до альдегидокислоты **4**, окисляющейся пероксидом водорода в янтарную кислоту **5**. Это приводит к дополнительному смещению равновесия в сторону изомера **3** и последующему образованию кислоты **5** в процессе окисления 2(5H)-фуранона водным пероксидом водорода при pH 7–8.

Окислительные превращения 2(5H)-фуранона под действием перманганата калия отличаются от его химического поведения в рассмотренной выше системе H_2O_2 – H_2O . В кислых и нейтральных водных растворах фуранон **1** не претерпевает каких-либо превращений под действием KMnO_4 . В то же время в щелочной среде при высоких значениях pH (~12) проходит его интенсивное окис-

Схема 4.

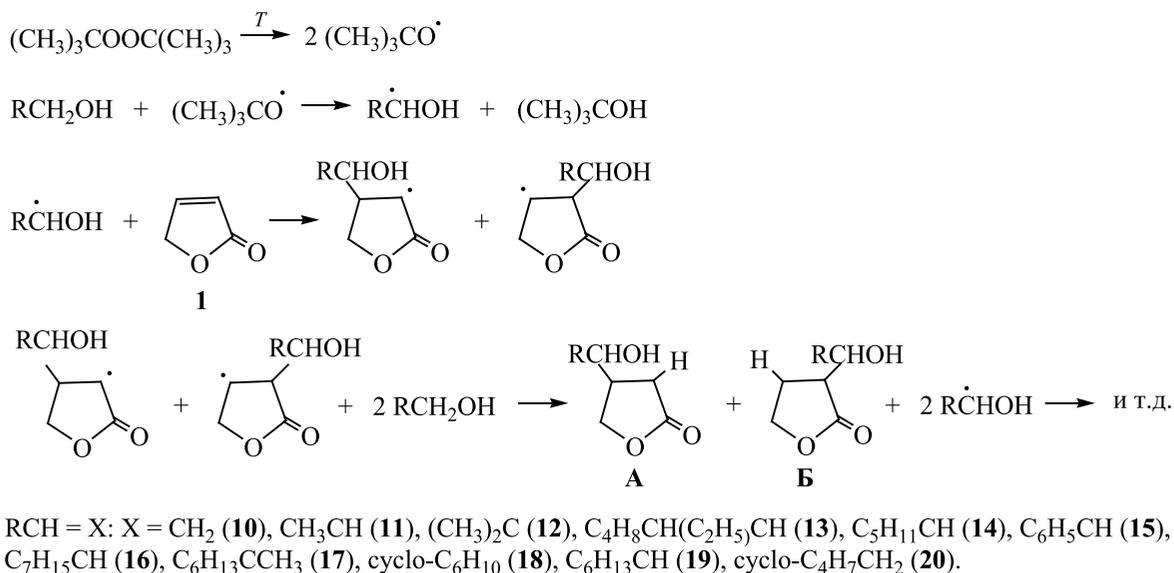
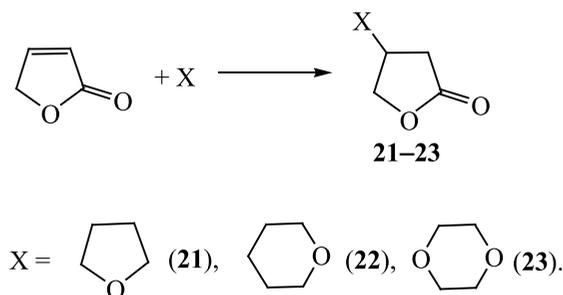


Схема 5.

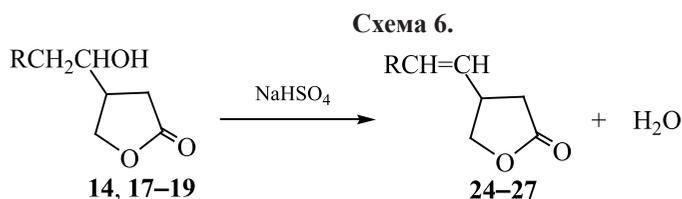


зования внутримолекулярной водородной связи между спиртовой и сложноэфирной группами, существование которой доказано спектральными методами [20]. Это подтверждается и тем, что в реакциях фуранона **1** с простыми эфирами аддукт **Б**, в котором внутримолекулярная водородная связь отсутствует, образуется в незначительном количестве.

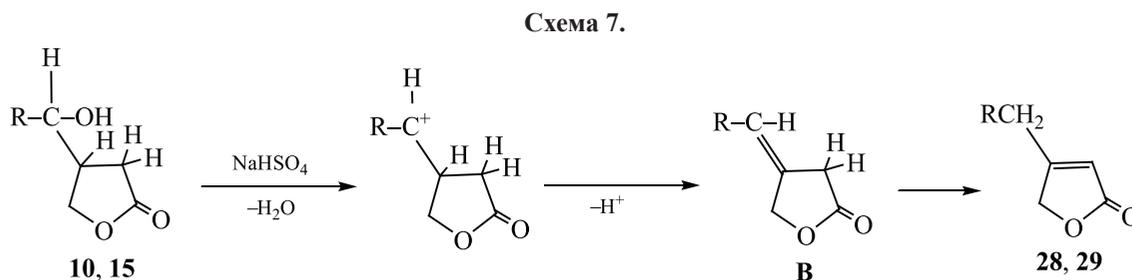
На основе рассмотренных выше реакций синтезирован широкий ряд ранее не описанных гидроксиметилтетрагидрофуранонов **10–20** и оксаметилтетрагидрофуранонов **21–23** [20, 21]. При этом образуется смесь изомеров **А** и **Б** (схема 4), с преобладанием изомера **А**. Разделение изомеров проводят на колонке с силикагелем марки КСМ при элюировании смесью толуол–этанол (20:3), их строение подтверждено данными ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии [14].

Суммарный выход продуктов рассмотренных свободнорадикальных реакций зависит от строения спиртов и простых эфиров, а также от условий проведения реакций, и составляет 40–97%. Наименьшие выходы продуктов присоединения отмечают в реакциях с низкомолекулярными спиртами и простыми эфирами, которые проводят под давлением. Это, очевидно, связано с гибелью радикалов на стенках автоклава и протеканием их побочных реакций. К снижению выходов приводит также наличие объемных заместителей в гидроксиметильной группе.

Синтезированные гидроксиметилзамещенные тетрагидрофураноны представляют интерес как реагенты для получения соединений разных классов. Их дегидратацией получен ряд 4-алкенилпроизводных тетрагидрофуранонов (схема 6) [20, 22]. Процесс проводят при 100–150°C без растворите-



$RCH=CH = X$: $X = C_4H_9CH=CH$ (**24**), $C_5H_{11}CH=CCH_3$ (**25**), $cyclo-C_6H_{10}$ (**26**), $C_5H_{11}CH=CH$ (**27**).



$R = H$ (**10**, **28**), C_6H_5 (**15**, **29**).

ля в присутствии гидросульфата натрия с отводом образующейся воды. Используется массовое соотношение дегидратируемого вещества и гидросульфата в пределах (20–40):1.

Из соединений **14**, **17–19** (схема 4) получены соответствующие продукты их дегидратации **24–27** (схема 6), их строение подтверждено методами ИК и ЯМР 1H спектроскопии [20, 22]. При этом из смеси изомерных гидроксиметилзамещенных тетрагидрофуранонов **A** и **B** в реакцию дегидратации вступают только 4-замещенные тетрагидрофураноны (изомеры **A**). В изомерных им 3-замещенных соединениях **B** внутримолекулярная водородная связь между гидрокси- и сложноэфирной группами препятствует этой реакции.

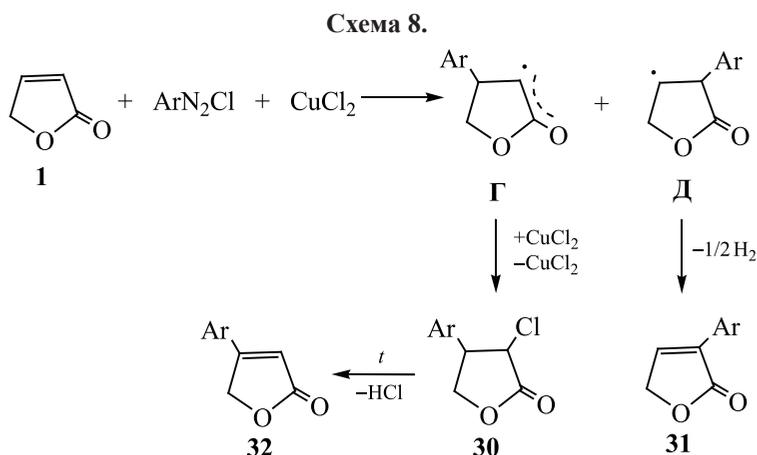
Особый случай представляют собой реакции дегидратации аддуктов фуранона **1** с метанолом и бензиловым спиртом (соединения **10** и **15**, схема 4), продуктами которых являются 4-метил-2(5H)-фуранон **28** и 4-бензил-2(5H)-фуранон **29** соответственно [23] (схема 7). Эти реакции проводят в вакууме при 160–180°C и 40–60 мм. рт. ст. до прекращения выделения образующейся воды. Образование в данном случае не алкенилзамещенных тетрагидрофуранонов, а 4-замещенных 2(5H)-фуранонов можно объяснить следующими превращениями (схема 7).

При протонировании гидроксигруппы образуется карбокатион, который может стабилизировать-

ся отщеплением протона из положения 4 цикла фуранона с образованием алкенилпроизводных типа **B**. По всей вероятности, эти соединения изомеризуются в значительно энергетически более устойчивые изомеры **28** и **29**, так как в молекулах последних существует сопряжение между кратной связью и сложноэфирной группой.

Синтезированные соединения **10–29** являются не только высокоактивными реагентами для получения новых производных гидрофуранонов, но и высокоэффективными биологически активными веществами. Среди них выявлены регуляторы роста растений, пестициды, антисептики древесины, соединения с фармакологической активностью, стимуляторы роста прудовых рыб и др.

2.4. Арилирование в условиях реакции Мервейна. Арилирование 2(5H)-фуранона (**1**) солями диазония в присутствии катализатора $CuCl_2$ впервые описано в работах [24, 25]. Оптимальные условия арилирования фуранона **1** определены на примере его реакции с хлор- и бромфенилдиазонием. Лучшие результаты получены при мольном соотношении фуранона, соли диазония и катализатора, равном 1:2:0.2, проведении процесса в водно-ацетоновой среде (объемное соотношение 5:1), pH 3–5 и 20–25°C. Продуктами реакции являются 3-хлор-4-*n*-бромфенилтетрагидрофуранон **30** и 3-*n*-бромфенил-2(5H)-фуранон **31**. При на-



гревании в вакууме соединение **30** превращается в 4-*n*-бромфенил-2(5*H*)-фуранон **32** (схема 8).

В соответствии с существующими представлениями о механизме реакции Меервейна, в реакционной системе фуранон **1**–ArN₂Cl–CuCl₂, по всей вероятности, образуется комплекс, включающий все эти соединения. Способность 2(5*H*)-фуранона образовывать комплекс с солями *d*-металлов была показана в разделе 2.2.

Образующееся в процессе арилирования комплексное соединение превращается в радикалы **Г** и **Д** в результате присоединения бромфенильного радикала по кратной связи фуранона **1** (схема 8). Радикал **Г** относительно устойчив вследствие наличия в нем, в отличие от радикала **Д**, системы сопряжения. Последний быстро стабилизируется отщеплением водорода и переходом в 3-арил-2(5*H*)-фуранон **31**. В качестве побочных продуктов в рассматриваемой реакции арилирования образуются в незначительных количествах бромбензол и бромхлорбензол.

Соединение **32** в реакции арилирования не образуется и выделено только при нагревании в вакууме продуктов этой реакции или индивидуального соединения **30** в результате его дегидрохлорирования. Соединения **30** и **31** выделены при пропускании смеси продуктов реакции, растворенной в хлороформе, через колонку с силикагелем и подвижной фазой бензол–хлороформ в соотношении 1:1. Другим вариантом выделения этих соединений является перегонка с водяным паром эфирных экстрактов продуктов арилирования. Соединение **32** получают перегонкой в вакууме при 180–190°C

(10 мм. рт. ст.) концентрированных эфирных экстрактов продуктов арилирования 2(5*H*)-фуранона.

В условиях реакций получения соединений **30–32** синтезирован широкий ряд арилзамещенных гидрофуранонов **30–47** (см. таблицу), строение которых подтверждено методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. Суммарный выход гидрофуранонов **30–42**, одновременно образующихся в реакциях арилирования 2(5*H*)-фуранона, в расчете на фуранон составляет 45–80 % (см. таблицу) и зависит от характера заместителя в бензольном ядре исходного диазосоединения. Как видно, наибольший выход достигается в тех случаях, когда заместитель образует с бензольным ядром сопряженную систему. Это обеспечивает относительную устойчивость арильного радикала и приводит к увеличению выхода продуктов арилирования и уменьшению выхода образующихся побочных замещенных бензолов.

4-Арил-2(5*H*)-фураноны **32, 43–47** (см. таблицу) образуются в результате реакций дегидрохлорирования арилхлорфуранонов **30, 33–37**. Их получают при нагревании в вакууме (180–190°C, 10 мм. рт. ст.) либо индивидуальных соединений **30, 33–37**, либо сконцентрированных продуктов, образующихся при арилировании 2(5*H*)-фуранона.

Для получения различных арилгидрофуранонов ранее не использовалась реакция Меервейна. Их получали каталитической конденсацией функциональных производных ацетилена, либо из функционально-замещенных фуранонов [2], либо по многостадийной реакции Реформатского с не-

Арилзамещенные гидрофураноны, полученные в результате арирования 2(5H)-фуранона (схема 8)

№	X ^a	Выход, %	№	X ^a	Выход, %	№	X ^a	Выход, % ^b
30	4-Br	36	31	4-Br	37	32	4-Br	86
33	4-CH ₃	23	38	4-CH ₃	17	43	4-CH ₃	78
34	H	22	39	H	23	44	H	86
35	4-Cl	39	40	4-Cl	36	45	4-Cl	89
36	4-NO ₂	41	41	4-NO ₂	39	46	4-NO ₂	82
37	3-NO ₂	28	42	3-NO ₂	31	47	3-NO ₂	82

^a X – заместитель в фенильном кольце соответствующего арилзамещенного гидрофуранона (схема 8): соединения **33–37** – аналоги соединения **30**; соединения **38–42** – аналоги соединения **31**; соединения **43–47** – аналоги соединения **32**.

^b Выход соединений **32–47** дан в расчете на соответствующие 3-хлор-4-арилтригидрофураноны (соединения **30–37**), из которых они образуются, выходы остальных соединений даны в расчете на 2(5H)-фуранон.

высокими выходами из малодоступных метокси- или ацетоксиарилфенолов [26].

Описанные арил-2(5H)-фураноны (схема 8, см. таблицу) представляют интерес как химические реагенты и нетоксичные биологически активные вещества. Среди них выявлены соединения с фармакологической и рострегулирующей активностью.

2.5. Реакции с СН кислотами. Ранее описаны реакции различных 5-замещенных 2(5H)-фуранонов с тиофенолами, проходящие в присутствии триэтиламина при комнатной температуре [5], реакции силилирования 2(5H)-фуранона **1** [27, 28], сопряженного присоединения к нему пирролидона в присутствии производных мочевины в качестве катализатора [29], а также реакции этого фуранона с некоторыми другими соединениями с активной метиленовой группировкой [30], которые не рассматриваются в настоящем обзоре. Во всех этих случаях имеет место стереоселективное присоединение по связи С=С фуранонов по типу реакции Михаэля. Аналогично проходит присоединение литийтиодифенилфосфида [5]. В то же время СН-кислотами являются и сами фураноны. В случаях образования анионов по положению С⁵ из молекул 2(5H)-фуранонов эти анионы присоединяются к кратным связям молекул непредельных соединений с образованием аддуктов Михаэля [5, 31, 32].

В настоящем разделе обзора рассматриваются реакции незамещенного 2(5H)-фуранона **1** с ацетоуксусным и малоновым эфирами, ацетилацетоном и нитроциклогексаном [33, 34]. Авторами исследованы два варианта условий проведения реакции: в присутствии алкоголятов натрия в среде абсолютного спирта и в присутствии металлического на-

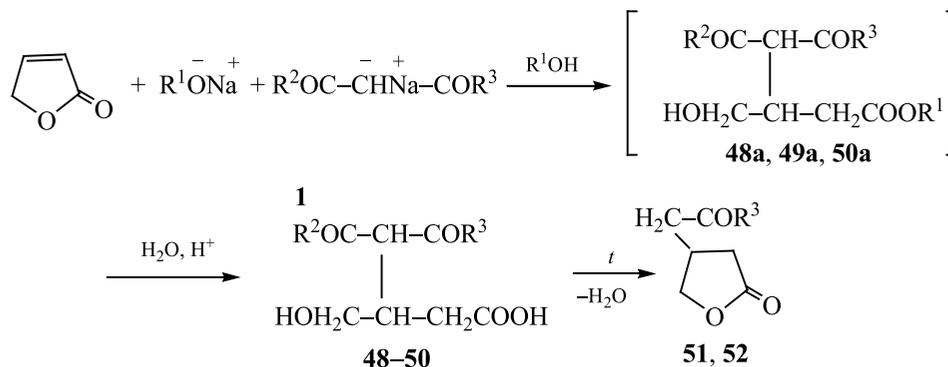
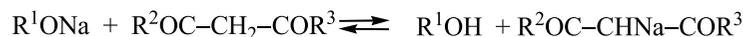
трия в растворе избытка СН-кислоты, служившей одновременно растворителем. Взаимодействие 2(5H)-фуранона с нитроалканами удалось осуществить только в условиях межфазного катализа.

При проведении процесса в присутствии алкоголятов лучшие результаты получены при мольном соотношении 2(5H)-фуранона, СН-кислоты и алкоголята натрия, равном 1:2:0.5, и 30°C. Продукты выделены их экстрагированием хлороформом из нейтрализованной реакционной среды с последующей перегонкой экстрактов в вакууме [33]. В этих случаях получали смеси соответствующих гидроксibuтановых кислот **48–50** и 4-замещенных тетрагидрофуранонов **51, 52** (схема 9), которые разделяли на колонке с силикагелем при элюировании смесью хлороформ–ацетон в объемном соотношении 30:1.

Образование гидроксibuтановых кислот является результатом одновременной нуклеофильной атаки сложноэфирного фрагмента 2(5H)-фуранона анионом алкоголята и атома С⁴ по связи С=С более объемным анионом СН-кислоты. Это приводит к образованию эфиров этих кислот **48a, 49a** и **50a** (схема 9), которые при подкислении реакционной среды и вакуумной перегонке превращаются в кислоты **48–50**. Последние в условиях выделения продуктов реакции частично превращаются в гидрофураноны **51, 52** (схема 9). При этом, наряду с циклизацией гидроксикислот, происходит расщепление дикарбонильной группировки в радикалах присоединенных СН-кислот.

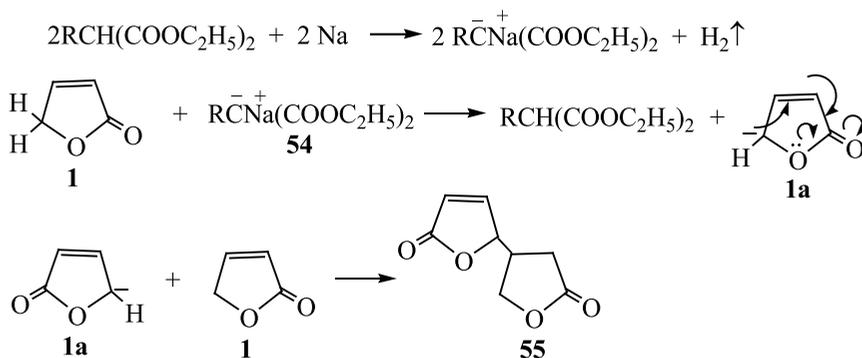
Для полного перевода гидроксibuтановых кислот **48–50** в гидрофураноны **51, 52** подкисленную реакционную среду перед перегонкой кипятят 10–

Схема 9.



$R^1 = C_2H_5, C_3H_7$; $R^2 = R^3 = CH_3$ (**48**); $R^2 = OC_2H_5, R^3 = CH_3$ (**49**); $R^2 = R^3 = OC_2H_5$ (**50**);
 $R^3 = CH_3$ (**51**), $R^3 = OC_2H_5$ (**52**).

Схема 10.



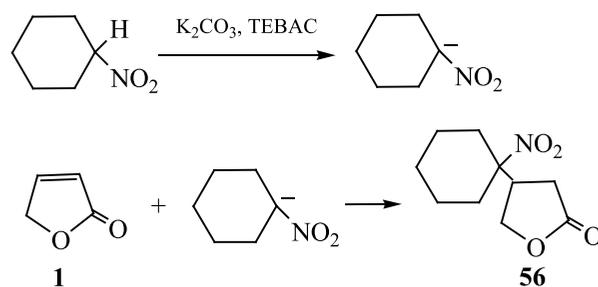
12 ч [26]. Выходы гидрофуранонов **51**, **52** достигают 60–90%.

Исключить раскрытие лактонного цикла в реакции 2(5*H*)-фуранона с малоновым эфиром удалось в случае ее проведения в присутствии металлического натрия при 0–5°C. Оптимальное мольное соотношение СН-кислоты, металлического натрия и 2(5*H*)-фуранона составляет 2:(0.1–0.2):1. В этом случае образуется соединение **53** – аддукт эфира с фураноном **1**, в котором сохраняются лактонный цикл и эфирные группы малонового эфира с выходом 90%. Реакция ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с фураноном **1** в присутствии металлического натрия оказалась малоэффективной из-за самоконденсации. Примечательно, что в указанных условиях обнаружено проявление фураноном свойств СН-кислоты, вследствие чего побочно образуется димер 2(5*H*)-фуранона (схема 10).

Очевидно, в результате реакции аниона малоновой кислоты **54** с фураноном **1** образуется сопряженный анион **1a**, взаимодействие которого с соединением **1** приводит к димеру **55** (схема 10). По всей видимости, образование из 2(5*H*)-фуранона аниона обусловлено возможностью его существования в виде сопряженного аниона **1a** (схема 10).

Образованию димера **55** способствует использование в реакции алкилзамещенных малоновых эфиров ($R = CH_3, C_3H_7$), а также уменьшение мольного соотношения алкилмалонового эфира и 2(5*H*)-фуранона до 1:1 и повышение температуры до 25°C. Именно из-за конкурентной реакции димеризации фуранона **1** не проходит присоединение к нему изопропилмалонового эфира в присутствии металлического натрия.

Схема 11.



Особый случай представляют реакции присоединения к 2(5H)-фуранону таких СН-кислот, как нитроалканы. Реализовать эти реакции в рассмотренных выше условиях не удалось. Вероятно, это связано с устойчивостью анионов аци-формы нитроалканов. Присоединение к 2(5H)-фуранону нитроциклогексана оказалось возможным в условиях межфазного катализа, при этом получен аддукт **56** (схема 11). Процесс проводили в системе твердая фаза–жидкость (карбонат калия–толуол) в присутствии в качестве катализатора межфазного переноса хлорида триэтилбензиламмония (ТЕВАС) при мольном соотношении K_2CO_3 :ТЕВАС:нитрогексан:2(5H)-фуранон = 1:0.01:1:1.

Как видно из вышеприведенных данных, реакции 2(5H)-фуранона с СН-кислотами имеют ряд специфических особенностей, связанных с наличием в его молекуле лабильного лактонного цикла, электрофильной связи $C=C$, возможностью образования сопряженного промежуточного аниона и проявлением свойств СН-кислоты самим фураноном **1**. Рассмотренные реакции (схемы 9–11) позволяют получать ряд функционально-замещенных тетрагидрофуранонов и продуктов на их основе, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ.

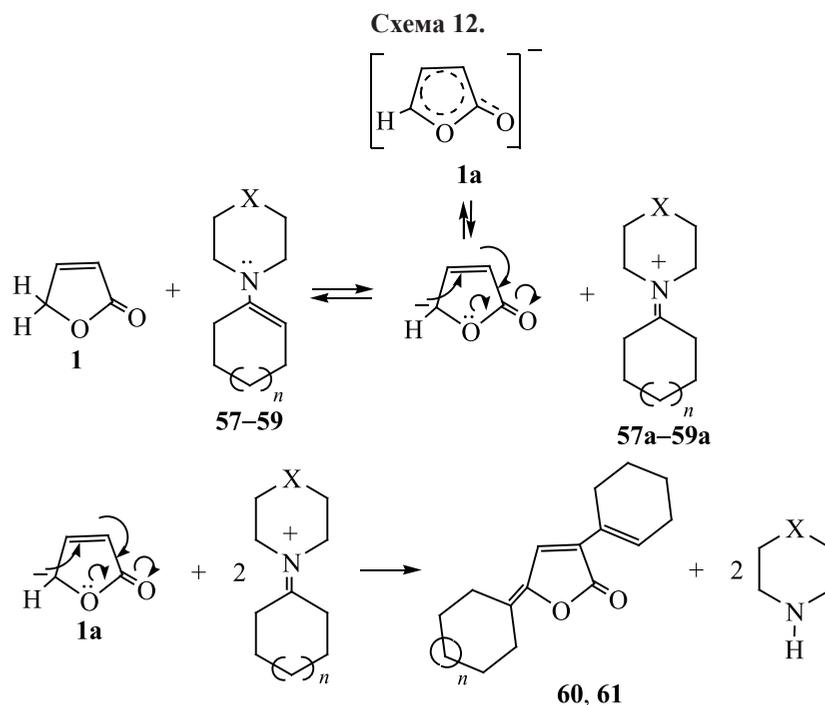
2.6. Реакции с циклическими третичными енаминами. В работе [35] рассматривается впервые установленное необычное протекание реакции 2(5H)-фуранона с циклическими третичными енаминами. В качестве енаминов были использованы 1-пиперидиноциклогексен **57**, 1-морфолиноциклопентен **58** и 1-морфолиноциклогексен **59**. В соответствии с известными данными о реакции циклических енаминов с различными α,β -непредельными карбонильными соединениями [36], ожидалось образование аддуктов енаминов с фу-

раноном **1** в результате их нуклеофильного присоединения к атому C^4 кратной связи фуранона **1**.

Осуществить реакцию в традиционных для подобных процессов условиях [29] с использованием в качестве растворителя толуола или этанола не удалось из-за осмоления. Проведение процесса в растворе ДМФА или ДМСО при мольном соотношении 2(5H)-фуранона и третичного енамина, равном 1:2, позволило получить ранее не описанные соединения **60** и **61** с выходами 78 и 60% (схема 12). Их строение доказано методами ИК, ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии, рентгеноструктурным анализом и масс-спектрометрически [28]. При этом в реакции и с пиперидинилциклогексеном, и с морфолинилциклогексеном получено одно и то же вещество **60** (схема 12).

Объяснить образование соединений **60** и **61** вместо ожидаемых продуктов присоединения енаминов к фуранону **1** можно, исходя из обнаруженных у 2(5H)-фуранона свойств СН-кислоты. Как было показано в разделе 2.5, СН-кислотность проявляет метиленовая группировка у атома C^5 фуранона **1**. Образующийся из него в присутствии веществ с основными свойствами сопряженный анион может существовать в виде относительно стабильного аниона гидроксифурана **1a** (схема 12).

Реакция фуранона **1** с енаминами, как мы полагаем [35], проходит через такой анион, первоначально образующийся при действии на соединение **1** нуклеофильного енамина, последний превращается в соответствующий иминиевый катион **57a–59a** (схема 12). Последующая атака аниона **1a** сильным электрофилом – иминиевым катионом приводит к замещению атома водорода в положениях 3 и 5 цикла этого аниона с образованием веществ **60** или **61**, стабилизированных наличием в их молекулах высокоразвитой систе-



мы сопряжения. Предполагается, что этот процесс проходит через предварительное присоединение иминиевого катиона в указанные положения аниона **1a** с образованием промежуточного аддукта [35]. Последний при отщеплении циклического амина в результате аллильной перегруппировки превращается в соединение **60** или **61**. На этой стадии существенную роль играет растворитель. Используемые в реакции ДМФА и ДМСО, являясь слабыми СН-кислотами, образуют достаточно сильные сопряженные им основания, которые способствуют отщеплению амина в промежуточных интермедиатах.

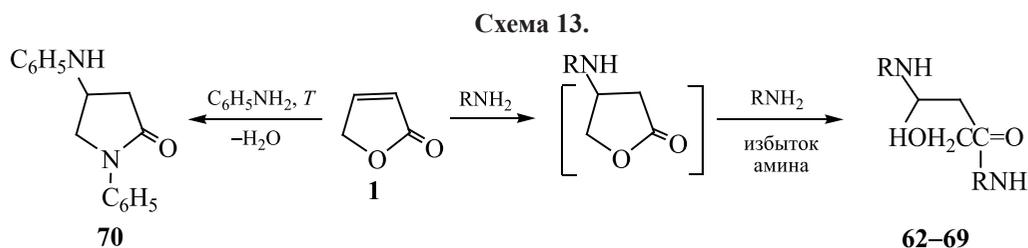
Предполагаемый механизм образования в рассматриваемой реакции 3-циклогексенил-5-гексиденфуран-2(5*H*)-фуранонов **60** и **61** согласуется с тем установленным фактом, что 5-замещенные 2(5*H*)-фураноны в реакцию с енаминами не вступают. Это, по-видимому, связано с пространственным экранированием этими заместителями у атома C^5 цикла фуранона. В то же время образование соединений **60** и **61** согласуется с обнаруженным нами фактом образования 5-илиден-2(5*H*)-фуранонов в реакциях 2(5*H*)-фуранона с фурановыми и ароматическими альдегидами в присутствии

пиперидина [30, 31]. В этих реакциях также проявляется СН-кислотность 2(5*H*)-фуранона и предполагаемое образование промежуточного аниона гидроксифурана **1a**.

В пользу предполагаемого механизма (схема 12) образования в рассматриваемой реакции соединений **60** и **61** говорит изменение окраски реакционной смеси в ходе реакции от желтой через красную до зеленой, а в конце реакции – до светло-желтой. Это может быть связано с последовательным образованием в реакции ряда соединений с изменяющейся системой сопряжения в их молекулах, что отражает схема 12. Такое явление наблюдается и в реакциях фуранона **1** с ароматическими альдегидами [37].

Реакция 2(5*H*)-фуранона с циклическими енаминами представляет интерес для получения биологически активных веществ. Как установлено, ее продукты **60** и **61** проявляют антимицробную, противовоспалительную, анальгетическую, противогрибковую активности на уровне, равном или превышающем активность эталонов.

2.7. Реакции с аминами. Описаны реакции 2(5*H*)-фуранона с аминами различного строения



R = C₂H₅ (**62**), C₄H₉ (**63**), C₈H₁₇ (**64**), C₁₀H₂₁ (**65**), C₆H₅CH₂ (**66**), C₂H₄OH (**67**), C₃H₆OH (**68**), фурфурил (**69**).

[38]. Взаимодействие фуранона **1** с первичными алифатическими аминами, а также с бензиламином и фурфуриламином проходит легко при избытке амина, их мольном соотношении 1:(2–5) при комнатной температуре. В ряде случаев реакция сопровождается выделением тепла. Продуктами реакции являются соответствующие амиды 3-N-алкил(бензил)амино-4-гидроксипутановых кислот **62–69** (схема 13).

Соединения **62–66**, **69** образуются с выходами 90–96 %, а соединения **67** и **68** – с выходами 23 и 50% соответственно. Их образование является результатом присоединения аминов по атому C⁴ фуранона **1** и одновременного аминолиза его сложноэфирной группы. По всей видимости, процесс проходит через предварительное нуклеофильное присоединение амина по кратной связи фуранона с образованием промежуточного 4-аминотетрагидрофуранона (схема 13). Это согласуется с известными данными о более высокой электрофильности кратной связи в молекуле 2(5H)-фуранона по сравнению с углеродом сложноэфирной группы.

Реакция 2(5H)-фуранона с анилином в течение 6 ч в указанных выше условиях не проходит, что связано с пониженной нуклеофильностью аминогруппы в его молекуле. Эту реакцию удалось осуществить только при нагревании до 170–180°C смеси фуранона **1** с 5-кратным избытком анилина. Продуктом реакции является 1-фенил-4-фениламино-2-пирролидон **70**. Строение соединений **62–70** подтверждено методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Ранее не описанные замещенные амиды бутановой кислоты **62–69** и пирролидон **70**, полученные в реакциях 2(5H)-фуранона с аминами, проявляют разнообразную биологическую активность. Кроме того, как установлено [38–40], амиды **62–69**

являются уникальными реагентами для синтеза другим путем труднодоступных гетероциклических соединений: 2-оксазолидонов, иминооксазолидинов, иминотиазолидинов, морфолин-2,3-дионов и их производных.

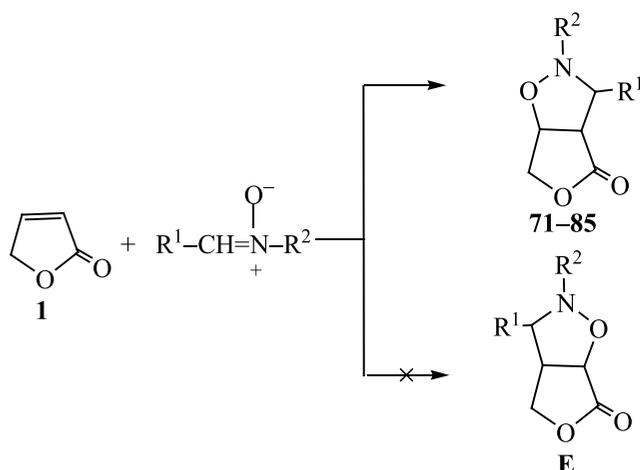
2.8. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и синтеза на основе их аддуктов функционально-замещенных тетрагидрофуранонов. Широко описаны реакции циклоприсоединения к функциональным производным 2(5H)-фуранона [5]. Это реакции Дильса–Альдера и 1,3-диполярного циклоприсоединения, позволяющие получать циклоаддукты, обладающие биологической активностью. Относительно 2(5H)-фуранона данные об этих реакциях немногочисленны и в основном касаются стереохимии этих реакций. Сообщалось о реакции Дильса–Альдера с циклопентадиеном [41], о циклопропанировании фуранона **1** с помощью комплексов гликоновых карбенов [42]. Описаны реакции 1,3-диполярного присоединения нитрилоксидов к 2(5H)-фуранонам, имеющим в положении C⁵ различные заместители [5].

Об использовании самого 2(5H)-фуранона в качестве диполярофила ранее имелись немногочисленные сообщения лишь о его реакциях с некоторыми нитронами [43–44], 3,4,5,6-тетрагидропиридин-1-оксидом [45], диазоалканами, диазоэфирами, diaзокетонами [47].

В наших работах [21, 47–51] приведены результаты всесторонних исследований ранее не описанных реакций 2(5H)-фуранона с нитронами, diaзометаном и нитрилоксидами, рассмотрены их стереохимия и направления использования образующихся продуктов в органическом синтезе.

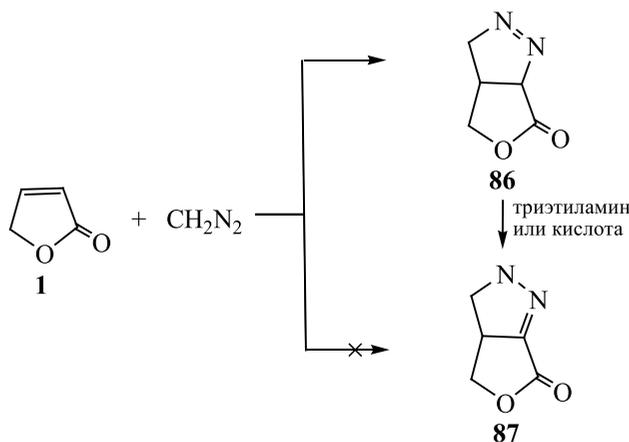
В реакции 2(5H)-фуранона с нитронами [47] использованы ароматические нитроны различного строения (схема 14). Процесс проводили при кипячении в растворе бензола фуранона **1** и соот-

Схема 14.



$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5$ (**71**); $R^1 = 4-NO_2C_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$ (**72**); $R^1 = 3-NO_2C_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$ (**73**); $R^1 = 4-CH_3OC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$ (**74**); $R^1 = 4-(CH_3)_2NC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$ (**75**); $R^1 =$ фурил- $CH=CH$, $R^2 = C_6H_5$ (**76**); $R^1 = C_6H_5CH=CH$, $R^2 = C_6H_5$ (**77**); $R^1 = 3-NO_2C_6H_4$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ (**78**); $R^1 = C_6H_5CH=CH$, $R^2 = 4-ClC_6H_4$ (**79**); $R^1 = 4-HOC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$ (**80**); $R^1 = 4-NO_2C_6H_4$, $R^2 = 4-ClC_6H_4$ (**81**); $R^1 = 3-NO_2C_6H_4$, $R^2 = 4-ClC_6H_4$ (**82**); $R^1 = 3,4-(CH_3O)_2C_6H_3$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ (**83**); $R^1 = 4-NO_2C_6H_4$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ (**84**); $R^1 =$ фурил- $CH=CH$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$ (**85**).

Схема 15.

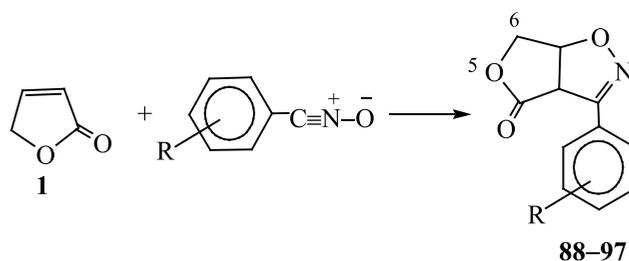


ветствующего нитрона, взятых в мольном соотношении 2:1. Строение аддуктов **71-85** нитронов с фураноном установлено методами УФ, ИК, ЯМР 1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии [47].

Механизм этой реакции изучен на примере взаимодействия фуранона с *C,N*-дифенилнитроном. При избытке лактона реакция имеет первый порядок по нитрону и псевдонулевой по 2(5*H*)-фуранону, характеризуется низкими значениями энергии активации (71.4 кДж/моль), предэкспоненциального множителя ($1.4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$) и значительным отрицательным значением энтропии активации

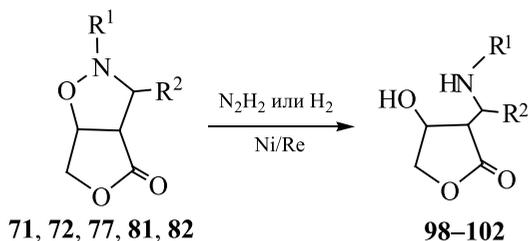
(-32.8 э. е.). Эти данные указывают на синхронный многоцентровый механизм 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к 2(5*H*)-фуранону, который характерен и для других реакций циклоприсоединения [5]. На основании анализа спектров ЯМР 1H и ^{13}C синтезированных аддуктов **71-85**, в молекулах которых изоксазолидиновый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона, установлено [47], что исследуемая реакция проходит *цис*-стереоспецифично с образованием единственного изомера (схема 14). При этом имеет место *экзо*-подход *транс*-нитрона к молекуле

Схема 16.



R = H (**88**), 4-OCH₃ (**89**), 4-Cl (**90**), 4-CH₃ (**91**), 4-Br (**92**), 4-NO₂ (**93**), 3-NO₂ (**94**), 3-OCH₃ (**95**), 2-F (**96**), 4-F (**97**).

Схема 17.



R¹ = R² = C₆H₅ (**98**); R¹ = C₆H₅, R² = 4-NH₂-C₆H₄ (**99**); R¹ = C₆H₅, R² = C₆H₅CH₂CH₂ (**100**);
R¹ = 4-Cl-C₆H₄, R² = 4-NH₂-C₆H₄ (**101**); R¹ = 4-Cl-C₆H₄, R² = 3-NH₂-C₆H₄ (**102**).

2(5H)-фуранона. Физико-химические характеристики аддуктов **71–85** и результаты их спектрального исследования приведены в работе [47].

Реакция 2(5H)-фуранона с диазометаном ранее была использована только для алкилирования гидрофуранонов [5]. Однако проведение этой реакции в эфирном растворе при комнатной температуре позволяет остановить его на стадии образования соединения **86** (схема 15), в котором пиразолиновый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона [48].

Доказано, что при этом образуется только один изомер **86**, имеющий структуру Δ¹-пиразолина, который превращен в изомерный Δ²-пиразолин **87** нагреванием раствора соединения **86** в хлороформе в присутствии триэтиламина. Строение соединений **86** и **87** изучено методами спектроскопии УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрометрии [48]. Для соединения **86** наблюдается *цис*-сочленение циклов.

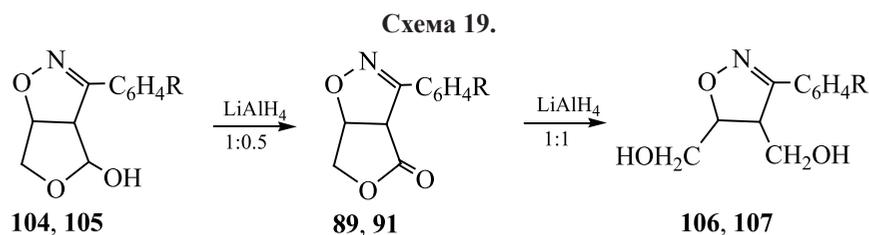
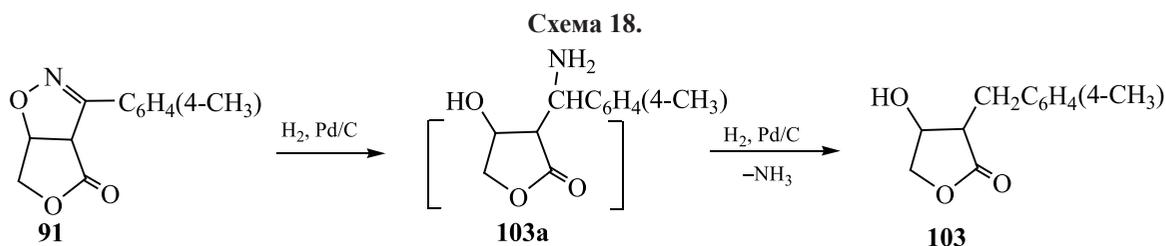
В работе [40] рассматривается 1,3-диполярное циклоприсоединение к 2(5H)-фуранону широкого ряда бензонитрилоксидов. Установлено, что эти реакции также проходят исключительно региоселективно и приводят к образованию аддуктов

88–97, в молекулах которых аннелированы циклы тетрагидрофуранона и изоксазола (схема 16).

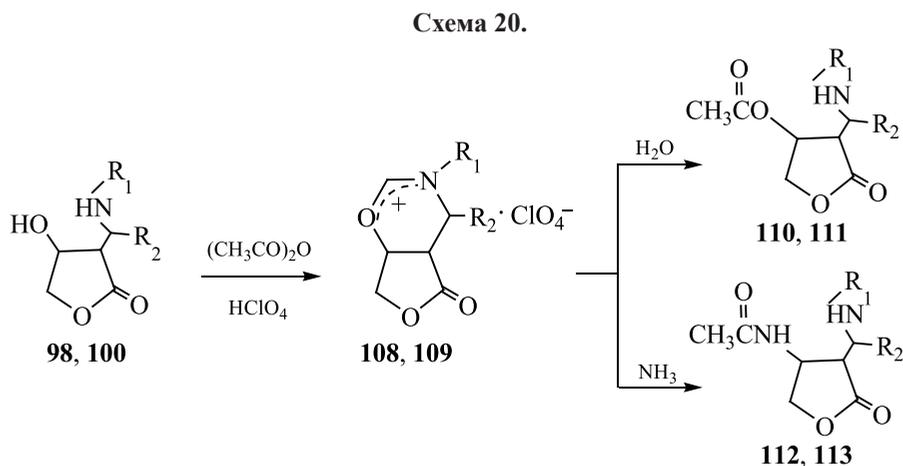
Таким образом, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к 2(5H)-фуранону позволяют получить другим путем труднодоступные бициклические соединения **71–97** (схемы 14–16), перспективные в качестве биологически активных веществ и химических реактивов.

Полученные циклоаддукты 2(5H)-фуранона с нитронами, диазометаном и нитрилоксидами использованы для синтеза ранее не описанных функционально-замещенных тетрагидрофуранонов. Так, восстановлением циклоаддуктов **71**, **72**, **77**, **81** и **82** 2(5H)-фуранона с нитронами (схема 14) водородом или гидразингидратом в присутствии никеля Ренея получены соответствующие замещенные тетрагидрофураноны – 4-гидрокси-3-ариланилинометилтетрагидрофураноны **98–102** (схема 17).

Процесс восстановления проводят в спирте при 30–40°C и мольном соотношении исходного аддукта и восстановителя, равном 1:(2–2.5). В данных условиях проходит восстановление не только изоксазолидинового цикла, но и нитрогрупп или



R = 4-OCH₃ (**104, 106**), 4-CH₃ (**105, 107**).



R¹ = R² = C₆H₅ (**98, 108, 110, 112**); R¹ = C₆H₅, R² = CH₂CH₂C₆H₅ (**100, 109, 111, 113**).

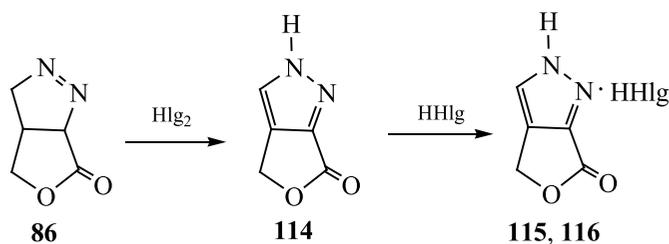
непредельных фрагментов, находящихся в фенольном заместителе R² исходных соединений **72, 77, 81, 82**.

Восстановление циклоаддуктов 2(5*H*)-фуранона с нитрилоксидами позволяет получать различные продукты в зависимости от типа восстановителя и условий процесса [51]. Так, при гидрировании изоксазолинтетрагидрофуранона **91** в присутствии катализатора Pd/C получен 3,4-замещенный тетрагидрофуранон **103** (схема 18). Вероятно, в этом случае реакция проходит через восстановительное дезаминирование промежуточно образующегося соединения **103a**.

Процесс восстановления аддуктов **89** и **91** алюмогидридом лития затрагивает только фрагмент тетрагидрофуранона [51]. При мольном соотношении аддуктов **89, 91** и LiAlH₄, равном 1:0.5, образуются соединения **104** и **105** с выходом до 68%, а при увеличении мольного соотношения реагентов до 1:1 образуются соединения **106** и **107** (схема 19).

Таким образом, аддукты 2(5*H*)-фуранона с бензонитрилоксидами открывают синтетический путь к ранее труднодоступным аннелированным гидрокситетрагидрофуранизоксазолинам **104, 105** и замещенным изоксазолинам **106, 107**.

Схема 21.



Hlg = Cl (**115**), Br (**116**).

4-Гидрокси-3-анилинетetraгидрофураноны **98** и **100**, полученные восстановлением циклоаддуктов 2(5*H*)-фуранона с нитронами (схема 17), использованы также для синтеза ряда ранее не описанных функциональных производных тетрагидрофуранона и бициклических гетеросоединений [41] (схема 20).

При взаимодействии 4-гидрокси-3-анилинометилтетрагидрофуранонов **98** и **100** с эквивалентным количеством хлорной кислоты в избытке уксусного ангидрида при 0°C в течение 0.5 ч получены перхлораты 1,3-оксазиния **108**, **109**, в молекулах которых оксазиниевый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона (схема 20). Их характеристики, интерпретация результатов спектрального изучения их строения и механизм образования приведены в работе [50]. Изучено поведение полученных солей оксазиния в присутствии таких нуклеофилов, как вода и аммиак [50]. Нагревание соединений **108**, **109** в смеси воды и хлороформа (1:5) приводит к раскрытию оксазиниевого цикла с образованием продуктов O-ацилирования **110**, **111** (схема 20). При пропускании сухого аммиака через суспензию этих солей оксазиния в хлороформе также происходит раскрытие их оксазиниевого цикла, но с образованием продуктов N-ацилирования – ранее не известных амидозамещенных тетрагидрофуранонов **112**, **113** (схема 20).

На основе аддукта 2(5*H*)-фуранона с диазومتаном (соединение **86**) получено [52] соединение **114** с аннелированными циклами пиразола и тетрагидрофуранона, а также его соли **115**, **116** (схема 21).

При окислении 1-пиразолина **86** сухим хлором в растворе хлороформа в течение 30 мин получен пиразол **114**, а при кипячении соединения **86** в растворе этанола с концентрированной HCl в течение

10 мин образуется гидрохлорид **115** этого пиразола. Гидробромид **116** пиразола **114** синтезирован дробным добавлением брома в хлороформе к раствору 1-пиразолина **86**.

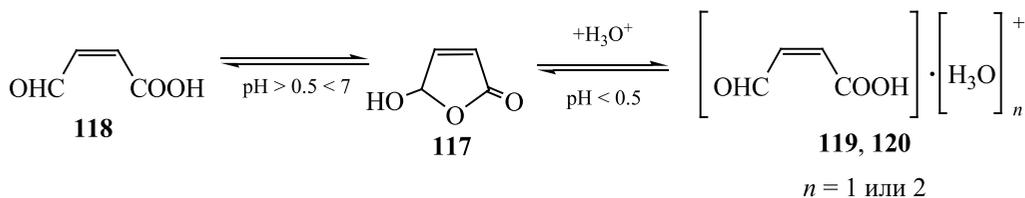
Спектрально установлено, что рассмотренные процессы в указанных условиях проходят через изомерное превращение 1-пиразолина **86** в более термодинамически устойчивый 2-пиразолин **87** [52]. Превращение соединения **86** в изомерный 2-пиразолин **87** (схема 15) происходит в кислых и основных средах.

3. РЕАКЦИИ 5-ГИДРОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНА И СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Функционально-замещенные 2(5*H*)-фураноны привлекают к себе внимание возможностью получать на их основе, за счет реакций их функциональных групп, различные производные с сохранением цикла 2(5*H*)-фуранона. Многие из таких соединений имеют структуру природных фрагментов, несущих разнообразную (противораковую, инсектицидную, широкую антибиотическую) активность. Сообщается о противовоспалительной и антимикробной активности (5*S*)-ментилокси- и 5-(–)-борнилокси-2(5*H*)-фуранонов соответственно [53, 54]. Сульфаниловые производные 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона известны своим противораковым действием [55]. 4-Амино-5-гидрокси-2(5*H*)-фураноны перспективны как антибиотики широкого действия [56, 57]. Установлена инсектицидная активность новых 5-алкокси-2(5*H*)-фуранонов [58]. В работах [59, 60] сообщается о синтезе биологически активных природных соединений – клевиолида и (+)-мускарина, исходя из 5-замещенных 2(5*H*)-фуранонов в качестве базовых реагентов.

Важное место в синтетической и теоретической химии занимает 3,4-дигалоген-5-гидроксипроизводные 2(5*H*)-фуранонов, в частности, 5-гидрок-

Схема 22.



си-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранон и его алкоксипроизводные, а также тиопроизводные 2(5*H*)-фуранона [61].

В связи с большим практическим значением 5-замещенных 2(5*H*)-фуранонов разработаны и продолжают разрабатываться разнообразные подходы к синтезу родоначальников этого класса соединений – 5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5*H*)-фуранонов. Большинство методов посвящено получению более устойчивых алкоксизамещенных гидрофуранонов. В обзоре [62] рассматриваются методы синтеза производных 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона **117**, основанные на реакциях 2-оксокарбоновых кислот, формилировании или карбоксилировании функционально-замещенных ароматических или гетероциклических соединений, превращениях производных фурана. Реакции окисления последних до 5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5*H*)-фуранонов получили широкое распространение. Сообщается о фотоиницированном окислении фурфурола, фурана, фуран-2-карбоновой кислоты до 5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5*H*)-фуранонов кислородом либо H_2O_2 в метаноле или этаноле [63–65], об окислении замещенного 2-этоксифурана в системе $\text{MnO}-\text{HCl}$ до производного указанного гидроксифуранона [66], об анодном окислении фурфурола и фуран-2-карбоновой кислоты водой до фуранона **117** в присутствии галогенидов переходных металлов или на Pb- и PbO_2 -электродах в разбавленных растворах H_2SO_4 [67, 68]. Наиболее удобный путь к синтезу 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона **117** и его важнейших производных – 5-этокси-, 5-ацетокси-, 5-ацетамидо-2(5*H*)-фуранонов основывается на каталитических и электрохимических реакциях фурфурола с пероксидом водорода [10–12, 69]. Эти методы позволяют более широко использовать указанные фураноны в органическом синтезе.

Сообщается о использовании гидроксифуранона **117** и его производных в реакциях различного типа. Наиболее часто эти соединения используются в реакциях присоединения. Гидроксифура-

нон **117**, 5-алкокси- и 5-ацилокси-2(5*H*)-фураноны регио- и стереоселективно вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитрилоксидов, нитронов, этилдиазоацетата и азометина, азидов и тиоэфиров [5, 70–76]. Указанные 5-замещенные гидрофураноны использованы также в реакциях 1,4-присоединения по типу Михаэля [5], Дильса–Альдера [5, 77], присоединения хиральных аминоспиртов или борной кислоты по связи $\text{C}=\text{C}$ [78, 79].

Для 5-гидрокси-(25*H*)-фуранонов характерны также и другие реакции: замещение гидроксильной группы на алкокси- [69, 80], ацилоксигруппу [69, 81] или третичную аминогруппу [81], каталитическое присоединение борной кислоты по связи $\text{C}=\text{C}$ [82], каталитическое окисление кислородом до малеатов [83], взаимодействие с аминами [84], этантиолом [85, 86] и металлоорганическими соединениями, приводящее к получению 5-N-, 5-S- или 5-C-замещенных 2(5*H*)-фуранонов [87], каталитическое взаимодействие с некоторыми циклическими и ациклическими винилогичными амидами и 1,3-дикарбонильными соединениями, приводящее к образованию производных пиррола, фурана, тетрагидроиндола и тетрагидробензофурана [88]. Оптические изомеры 5-метилокси-2(5*H*)-фуранона используются в синтезе хиральных продуктов, в частности, циклопропановых производных бутиролактона [89]. Интересным представляется сообщение о переэтерификации некоторых 5-ацилокси-2(5*H*)-фуранонов с высокой энантиоселективностью в присутствии липазных катализаторов [90]. Аллильное замещение энантиомерно чистого 5-ацетокси-2(5*H*)-фуранона на палладиевом катализаторе приводит к почти полному сохранению конфигурации в образующемся 5-этокси-2(5*H*)-фураноне [91].

В то же время некоторые реакции замещения и конденсации указанных 5-замещенных фуранонов, а также их таутомерные превращения, олигомеризация и анодное окисление пероксидом водорода в

Схема 23.

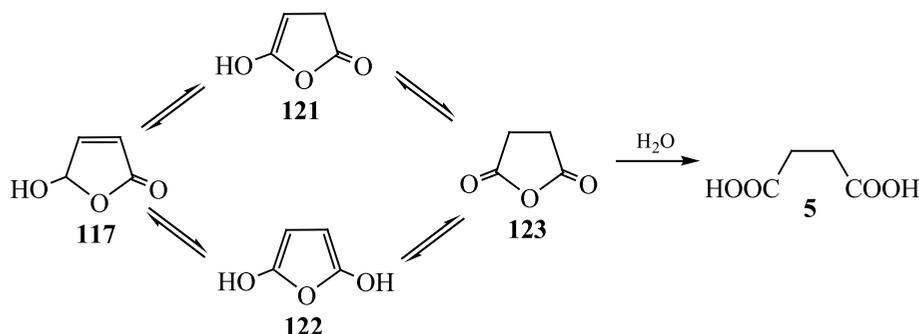
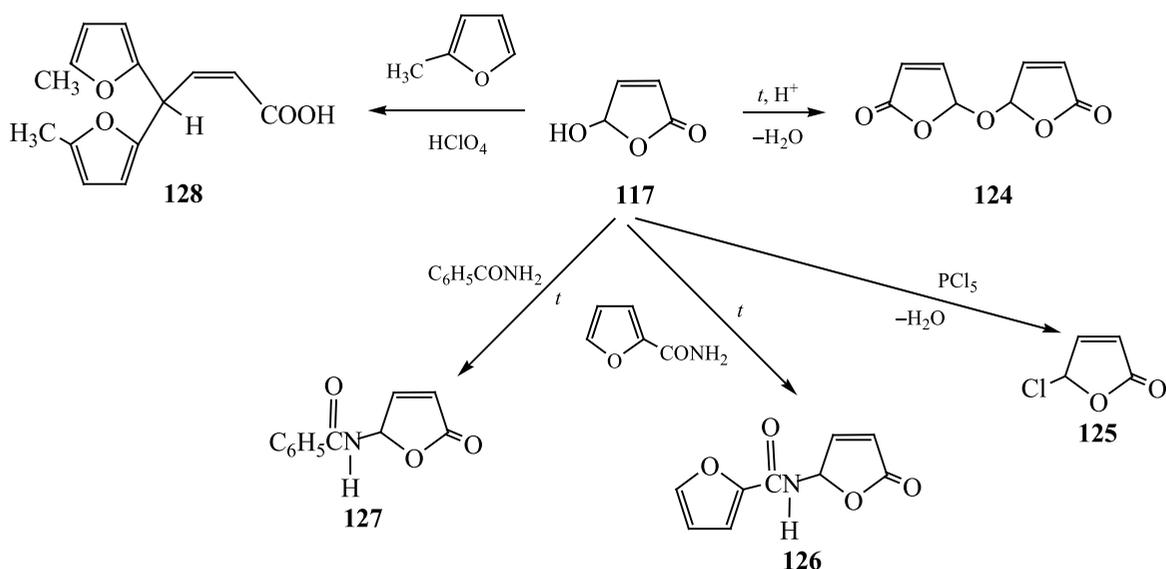


Схема 24.



перечисленных работах не рассматриваются, хотя эти реакции и их продукты представляют очевидный интерес. Данные превращения обсуждаются в настоящем обзоре.

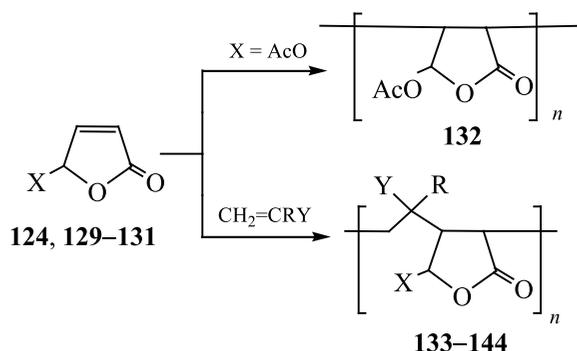
3.1. Таутомерные превращения. Ранее было установлено, что 5-гидрокси-2(5H)-фуранон **117** представляет собой циклическую таутомерную форму *cis*-β-формилакриловой кислоты **118** [92, 93]. Полярнографическим методом установлено, что в водных растворах между таутомерами **117** и **118** существует подвижное равновесие, контролируемое величиной pH среды (схема 22) [11, 94].

В нейтральной среде фуранон **117** почти полностью находится в виде таутомера **118**, который по мере подкисления раствора до pH не ниже 0.5 превращается в лактол **117** на 30–60%. При pH < 0.5 цикл таутомера **117** раскрывается с образованием

протонированных форм кислоты **118** предполагаемого строения **119** и **120**.

Детальное исследование поведения 5-гидрокси-2(5H)-фуранона **117** в водных средах позволило установить факт его превращения в янтарную кислоту **5** [11, 95]. Нагревание нейтрального водного раствора гидроксифуранона **117** при 60°C в течение 3 ч приводит к его превращению в кислоту **5** всего на 3%. После 24 ч нагрева выход кислоты **5** увеличивается до 13%. При снижении pH раствора до значений 1–3 внесением хлорной кислоты это превращение резко замедляется. Напротив, в растворах NaOH с pH 9–10 в течение нескольких минут происходит практически полное превращение соединения **117** в кислоту **5**, которая выделена препаративно, ее характеристики соответствуют литературным данным [95]. Обнаруженное пре-

Схема 25.



X = AcO, R = CH₃, Y = COOCH₃ (**133**); X = AcO, R = H, Y = Ph (**134**); X = AcO, R = H, Y = OCOCH₃ (**135**); X = EtO, R = CH₃, Y = COOCH₃ (**136**); X = EtO, R = H, Y = Ph (**137**); X = EtO, R = H, Y = OCOCH₃ (**138**); X = *n*-ButO, R = CH₃, Y = COOCH₃ (**139**); X = *n*-ButO, R = H, Y = Ph (**140**); X = *n*-ButO, R = H, Y = OCOCH₃ (**141**); X = 5-[2(*5H*)-фуранонил]окси, R = CH₃, Y = COOCH₃ (**142**); X = 5-[2(*5H*)-фуранонил]окси, R = H, Y = Ph (**143**); X = 5-[2(*5H*)-фуранонил]окси, R = H, Y = OCOCH₃ (**144**).

вращение гидроксифуранона **117** в кислоту **5** можно объяснить схемой 23.

Очевидно, что при pH > 7 фуранон **117** находится в равновесии с неустойчивыми таутомерными формами **121** и **122**, которые превращаются в янтарный ангидрид **123**. Последний гидролизует до кислоты **5**, в сторону которой смещается подвижное равновесие в рассматриваемой системе.

3.2. Замещение и конденсация. На основе реакций замещения и конденсации с участием гидрофуранона **117** (без его выделения из реакционной среды, полученной каталитическим окислением фурфурола H₂O₂ [69]) получены 5-замещенные 2(*5H*)-фураноны и 2-бутеновые кислоты **124–128** [96] (схема 24).

5,5'-Оксади-2(*5H*)-фуранон (**124**) ранее обнаруживали в составе продуктов реакции фуранона **117** с тионилхлоридом [97] и фотосенсибилизированного окисления 2-фурфурилового спирта в ацетоне [98]. Препаративный синтез димера **124** осуществлен нами [96] при кипячении раствора фуранона **117** в хлороформе в присутствии кислотных катализаторов (муравьиной или малеиновой кислот, катионита в H⁺-форме) с азеотропной отгонкой выделяющейся воды, выход вещества **124** составил 40%.

5-Хлор-2(*5H*)-фуранон **125**, известный как противомикробное средство, ранее получали взаимодействием фуранона **117** с тионилхлоридом с выходом около 30% [99]. Значительное повышение

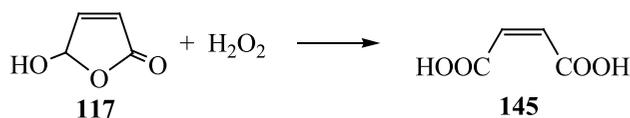
его выхода (до 72%) достигнуто взаимодействием соединения **117** (без его выделения из смеси продуктов окисления фурфурола [10, 11, 69]) с пентахлоридом фосфора при комнатной температуре [96].

5-Ацетамидо-2(*5H*)-фуранон **126** с выходом не более 20–40% получают взаимодействием ацетамида с лактолом **20**, либо с 5-этоксид-2(*5H*)-фураноном, либо с 5-бромфураноном [100–103]. Синтез амидофуранона **126** и 5-бензоиламидо-2(*5H*)-фуранона **127** с выходами 48 и 55% соответственно осуществлен нагреванием смеси гидроксифуранона **117** и амида фуран-2-карбоновой или бензойной кислот (мольное соотношение 1:1) при 70°C в течение 4–7 ч [96].

Реакция фуранона **117** с 2-метилфураном (мольное соотношение 1:2.2) в растворе серного эфира при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты в течение 5 ч привела к образованию *гем*-бис-4,4-(5-метил-2-фурил)-2-бутеновой кислоты **128** с выходом 13% [96]. Методом спектроскопии ЯМР ¹H установлено, что остаток акриловой кислоты в молекуле продукта **128** имеет *цис*-конфигурацию протонов при связи C=C.

3.3. Олигомеризация. Нами впервые изучена возможность использования соединения **117** и его производных – 5-ацетокси-, 5-этоксид-, 5-бутоксид-2(*5H*)-фуранонов **129–131**, а также 5,5'-оксади-2(*5H*)-фуранона **124** в качестве мономеров.

Схема 26.



Катионная или свободнорадикальная полимеризация фуранона **117** оказалась неэффективной вследствие сильного осмоления мономера. В то же время использование фуранонов **124**, **129–131** с защищенной гидроксильной группой в условиях свободнорадикальной сополимеризации привело к образованию высокомолекулярных продуктов. В качестве сомономеров использованы виниловые соединения – метилметакрилат, стирол и винилацетат. Реакции проводили в отсутствие растворителя при 80–85°C при мольном соотношении фуранонов **124**, **129–131**, винилового соединения и пероксида бензоила в качестве инициатора, равном (1–3):1:(0.01–0.03) до максимального превращения реагентов [104, 105] (схема 25).

Соединения **132–144** представляют собой бесцветные порошкообразные вещества с нечеткой температурой плавления в диапазоне от 115 до 200°C, их выходы составляют 28–75%. Молекулярные массы соединений **133–144**, определенные криоскопическим методом в бензоле или 1,4-диоксане, находятся в пределах 1860–6460 у. е., и только в случае вещества **132** она значительно меньше (594 у. е.). Количество элементарных звеньев в молекулах этих продуктов находится в диапазоне от 7 до 42, что указывает на их олигомерную природу.

Примечательно, что молекулярная масса соединений **132–144** растет с уменьшением используемых в реакции количеств фуранона и инициатора, и их наибольший выход достигается при мольном соотношении исходных компонентов, равном 1:1:0.03.

Как оказалось, при использовании стирола и метилметакрилата в качестве сомономеров содержание мономерного звена фуранона в макромолекулах полученных олигомеров незначительно (4–5%), тогда как в случае сополимеризации с винилацетатом оно достигает 33–60%.

3.4. Анодное окисление. Нами впервые осуществлено анодное окисление 5-гидрокси-2(5H)-фуранона **117** пероксидом водорода. Установлено, что в данных условиях (мольное

соотношение реагентов 1:5, графитовые электроды, LiClO₄ в качестве фонового электролита, 50°C, 0.03 А) основным продуктом этой реакции является малеиновая кислота **145** с выходом 63% (схема 26) [69, 106].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность строения молекулы 2(5H)-фуранона придает ему специфические свойства. Наличие сопряжения между связью С=С и сложноэфирной группой, возможность образовывать сравнительно стабильные сопряженные промежуточные радикалы и ионы, пространственная доступность атома С⁵ в цикле обуславливают его способность выступать в роли СН-кислоты, специфичность его реакций с енаминами и определенную направленность реакций присоединения по кратной связи. Как показано в обзоре, 2(5H)-фуранон обладает высокой активностью в реакциях комплексообразования, арилирования, радикального, нуклеофильного и диполярного присоединения нитронов, нитрилоксидов и диазометана по кратной связи.

Одновременное наличие в молекуле 2(5H)-фуранона сопряженных кратной и сложноэфирной связей обуславливает, в зависимости от условий и строения реагентов, несколько направлений в реакциях с аминами: присоединение, аминолиз, трансформация лактонного цикла в пирролидоновый. Это позволяет получать на основе указанных реакций различные полифункциональные азотсодержащие соединения, обладающие биологической активностью и являющиеся основой для синтеза гетероциклов.

2(5H)-Фуранон является синтоном для получения ранее не описанных или труднодоступных функционально-замещенных тетрагидрофуранонов, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ. Специфической особенностью 5-гидрокси-2(5H)-фуранона является его способность участвовать в кольчато-цепных и кето-енольных таутомерных превращениях. С одной стороны, это расширяет возможности его использования в качестве реагента по сравнению

с 2(5H)-фураноном, но с другой стороны, требует тщательного подбора условий для направленного синтеза целевых продуктов. Синтезы функционально-замещенных гидрофуранонов на основе 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона открывают путь к широкой доступности этих соединений и их использованию в органическом синтезе, в том числе при получении олигомерных веществ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knight D.W. // *Contemp. Org. Synth.* 1994. Vol. 1. N 4. P. 287. doi 10.1039/co9940100287
2. Villamizar-Mogotocoro A.-F., León-Rojas A.-F., Urbina-González J.-M. // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2020. Vol. 17. P. 1. doi 10.2174/1570193X17666200220130735
3. Rao V.S. // *Chem. Rev.* 1976. Vol. 76. P. 625. doi 10.1021/cr60303a004
4. Аветисян А.А., Дангян М.Т. // *Усп. хим.* 1977. Т. 46. С. 1250; Avetisyan A.A., Dangyan M.T. // *Russ. Chem. Rev.* 1977. Vol. 46. P. 643. doi 10.1070/RC1977v046n07ABEN002162
5. Hashem A., Kleinpeter E. // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2001. Vol. 81. P. 107. doi 10.1016/S0065-2725(01)81011-4
6. Kumar S., Garg R., Kabra A. // *WJPRT Chandigarh Univ.* 2013. Vol. 1. P. 83.
7. Кульневич В.Г., Бадовская Л.А., Латашко В.М., Музыченко Г.Ф., Абрамянц С.В. А. с. 470516 СССР (1975) // *Б. И.* 1975. № 18.
8. Ruzhen C., Chong L., Lunzu L. // *Prep. Proced. Int.* 1996. N 2. P. 215. doi 10.1080/00304949609356524
9. Бадовская Л.А., Латашко В.М., Посконин В.В., Грунская Е.П., Тюхтенева З.И., Рудакова С.П., Пестунова С.А., Саркисян А.В. // *ХГС.* 2002. С. 1194; *Badovskaya L.A., Latashko V.M., Poskonin V.V., Grunskaya E.P., Tyukhteneva Z.I., Rudakova S.P., Pestunova S.A., Sarkisyan A.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2002. Vol. 38. P. 1040. doi 10.1023/A:1021288711593
10. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. P. 593; *Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. P. 593. doi 10.1007/s11172-017-1778-8
11. Бадовская Л.А., Посконин В.В. Каталитические гомогенные реакции фурановых альдегидов с пероксидом водорода и синтеза функциональных производных фурана на их основе. Краснодар: КубГТУ, 2019. 127 с.
12. Murzin D.Yu., Bertrand E., Tolvanen P., Devyatkov S., Wärnå J.J., Salmi T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 13516. doi 10.1007/978-3-642-28418-2_6
13. Zvarych V., Nakonechna A., Marchenko M., Khudyi O., Lubenets V., Khuda L., Kushniryk O., Novikov V. // *J. Agric. Food Chem.* 2019. Vol. 67. P. 3114. doi 10.1021/acs.jafc.8b06284
14. Ausmeel S., Andersen C., Nielsen O.J. // *J. Phys. Chem. (A).* 2017. Vol. 121. P. 4123. doi 10.1021/acs.jpca.7b02325
15. Пономаренко Р.И., Бадовская Л.А., Латашко В.М. // *ХГС.* 2002. Т. 28. С. 1204; *Ponomarenko R.I., Badovskaya L.A., Latashko V.M.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2002. Vol. 38. P. 1049. doi 10.1023/A:1021240828432
16. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Пономаренко Р.И. // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. С. 952; *Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Ponomarenko R.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. P. 1133. doi 10.1134/S1070363214060140
17. Бадовская Л.А., Посконин В.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. С. 1245; *Badovskaya L.A., Poskonin V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. P. 1568. doi 10.1134/S1070363218080030
18. Krull I.S., Arnold D.R. // *Tetrahedron Lett.* 1969. Vol. 10. N 16. P. 1247. doi 10.1016/S0040-4039(01)87854-0
19. Miranda M.A., Filloi L., Morera I.M., Sheikh H. // *Heterocycles.* 1990. Vol. 31. P. 751. doi 10.3987/REV-89-411
20. Музыченко Г.Ф., Глуховцев В.Г., Бадовская Л.А., Кожина Н.Д., Игнатенко А.В., Кульневич В.Г., Кравченко О.Б., Никишин Г.И. // *ЖОРХ.* 1981. Т. 17. С. 481.
21. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Тюхтенева З.И., Софрокая Л.Н., Кожина Н.Д. // Тезисы докл. III Междунар. научн. конф. «Новые направления в химии гетероциклических соединений», Пятигорск, 2013. С. 100.
22. Музыченко Г.Ф., Кожина Н.Д., Глуховцев В.Г., Кульневич В.Г., Никишин Г.И., Игнатенко А.В., Бадовская Л.А. А. с. 806683 СССР (1981) // *Б. И.* 1981. № 7.
23. Музыченко Г.Ф., Бадовская Л.А., Кожина Н.Д., Глуховцев В.Г., Игнатенко А.В. А. с. 929640 СССР (1982) // *Б. И.* 1982. № 19.
24. Бадовская Л.А., Челлар Н.С. А. с. 924042 СССР (1982) // *Б. И.* 1982. № 16.
25. Челлар Н.С., Бадовская Л.А., Игнатенко А.В. // *ЖОРХ.* 1984. Т. 20. С. 1944.
26. Rathke M.W. In: *Organic reactions* / Ed.: R. Adams. New York; London: J. Wiley & Sons, 1975. Vol. 22. P. 458.
27. Nguen B.N., Hii K.K., Shimanski W., Janssen D.B. // *Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis.* 2011. Vol. 1. P. 679.
28. Delves L.B., Oestreich M. // *Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis.* 2017. Vol. 1. P. 122.

29. Sohtome Y., Tanatani A., Hashimoto Y., Nagasawa K. // Chem. Pharm. Bull. 2004. Vol. 52. P. 477. doi 10.1002/chin.200437109
30. Inokuma T., Takemoto Y. // Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis. 2012. Vol. 2. P. 451.
31. Trost B.M., Hitce J. // Synfacts. 2009. Vol. 7. P. 0747. doi 10.1055/s-00000131
32. Lopes D.T., Hoye T.R., Alvarenga E.S. // Magn. Reson. Chem. 2020. Vol. 310. P. 655. doi 10.1002/mrc.5073
33. Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Игнатенко А.В. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. С. 1200.
34. Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Дедова М.А. А. с. 1077890 СССР (1984) // Б. И. 1984. № 9.
35. Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Бельский Л.И., Стручков Ю.Т., Лозовский Л.А., Чернега А.Н., Антипин М.Ю. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 1715.
36. Stork G., Brizzolara A., Landesman H., Smuskowicz J. // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. P. 207. doi 10.1021/ja077679s
37. Сороцкая Л.Н., Бадовская Л.А., Каклюгина Т.Я., Бельский Л.И., Игнатенко А.В., Крутошихова А.В., Паниева Л.А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. С. 175.
38. Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А., Козловская И.Н., Музыченко Г.Ф. // ХГС. 1985. С. 1629; Tyukhteneva Z.I., Badovskaya L.A., Kozlovskaya I.N., Muzichenko G.F. // Chem. Heterocycl. Compd. 1985. Vol. 21. P. 1339. doi 10.1007/BF00842956
39. Тлехусеж М.А., Бадовская Л.А., Тюхтенева З.И. // ХГС. 1996. С. 711; Tlekhusezh M.A., Badovskaya L.A., Tyukhteneva Z.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. P. 613. doi 10.1007/BF01164796
40. Посконин В.В., Бадовская Л.А., Сороцкая Л.Н., Поварова Л.В., Дединова Т.Г., Тлехусеж М.А., Кожина Н.Д., Митрофанова С.П. // Тезисы докл. Междунар. конгр. по химии гетероцикл. соед., посвящ. 100-летию проф. А. Коста, МГУ, 2015. С. 162.
41. Sbai A., Branchadell V., Oliva A. // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. P. 421. doi 10.1021/jo950541k
42. Otto F., Dötz K.H. // Synthesis. 2008. Vol. 14. P. 2183. doi 10.1055/s-2008-1067151
43. Tufariello J.J., Tette J.P. // J. Org. Chem. 1975. Vol. 40. P. 3866. doi 10.1021/acs.joc.0c00510
44. Benz A., Cardona F., Goti A. // Synlett. 2011. Vol. 2. P. 231. doi 10.1055/s-0040-1706475
45. Cid P., de March P., Figueredo M., Font J., Milan S. // Tetrahedron Lett. 1992. Vol. 33. P. 667. doi 10.1016/S0040-4039(00)92338-4
46. Pelletier S.W., Djarmati Z., Lajsic S.D., Yang D.T.C. // Tetrahedron. 1975. Vol. 31. P. 1659. doi 10.1016/0040-4020(75)85083-6
47. Павленко З.И., Бадовская Л.А., Торочешников В.Н., Кульневич В.Г. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. С. 1093.
48. Павленко З.И., Бадовская Л.А., Кульневич В.Г. // ХГС. 1977. С. 1610; Pavlenko Z.I., Badovskaya L.A., Kulnevich V.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 1977. Vol. 13. P. 1283. doi 10.1007/BF00469882
49. Fisera L., Kozhina N.D., Badovskaya L.A., Stibranyi L. // Chem. Pap. 1986. Vol. 40. P. 685.
50. Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А., Косулина Т.П., Кульневич В.Г. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 1709.
51. Кожина Н.Д., Бадовская Л.А., Фишера Л., Штибрани Л. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. С. 1006.
52. Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. С. 1085; Tyukhteneva Z.I., Badovskaya L.A. // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. P. 1042. doi 10.1023/A:1020818116077
53. Конг Х.Х., Сибгатуллина Р.Р., Хабибрахманова А. М., Зиганишина Л.Е. // Казан. мед. ж. 2017. Т. 98. С. 211. doi 10.17750/КМЖ2017-211
54. Sharafutdinov I., Pavlova A., Khabibrakhmanova A.M., Kayumov A.R. // Abstr. 42nd FEBS Congress, Jerusalem, Israel, 2017. Vol. 284. S. 1.
55. Ordonez M., Borikar S.P., Paul V., Rivera S.L. // Synthesis. 2011. Vol. 10. P. 1595. doi 10.1055/s-0030-1260004
56. Lattmann E., Dunn S., Niamsanit S., Sattayasai N. // ChemInform. 2005. Vol. 36. P. 25. doi 10.1002/chin.200525106
57. Козьминых В.А., Буканова Е.В., Беляев Е.В., Козьминых Е.Н. // ХГС. Т. 39. 2003. С. 1255; Kozminykh V., Bukanova E.V., Belyaev A.O., Kozminykh E.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2003. Vol. 39. P. 1255. doi 10.1023/B:COHC.000008276.09983.6d.
58. Wang X., Li J., Wang G., Tian Z. // Chem. Res. Chin. Univ. 2019. Vol. 35. P. 5. doi 10.1007/s40242-019-9122-5
59. Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. // Усп. хим. 2019. С. 280; Golovanov A.A., Odin I.S., Zlotskiy S.S. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 280. doi 10.1070/RCR4808
60. Kang K.H., Cha M.Y., Pae A.N., Chung B.Y. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. P. 8137. doi 10.1016/S0040-4039(00)01435-0
61. Латыпова Л.З., Чмутова Г.А., Курбангалиева А.Р., Янилкин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 313; Latypova L.Z., Chmutova G.A., Kurbangalieva A.R., Yanilkin V.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. P. 313. doi 10.1007/s11172-019-2387-5
62. Федосеев С.В., Беликов М.И. // ХГС. 2018. С. 759; Fedoseev S.V., Belikov M.Y. // Chem. Heterocycl. Compd. 2018. Vol. 54. P. 8. doi 10.1007/s10593-018-2345-4
63. Tu Y., Frohn M., Wang Z.-X., Shi Y. // Org. Synth. 2003. Vol. 80. P. 1. doi 10.15227/orgsyn.080.0001.
64. Gollnick K., Griesbeck A. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. P. 2057. doi 10.1007/978-1-4613-0709-9_9
65. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Усп. хим. 1991. Т. 60. С. 949; Kislenko V.N., Berlin A.A. // Russ.

- Chem. Rev. 1991. Vol. 60. P. 470. doi 10.1070/RC1991v060n05ABEH001089
66. *Yadav J.S., Valluri M., Rama Rao A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35. P. 3609. doi 10.1016/S0040-4039(00)73254-0
67. *Wu H., Song J., Liu H., Han B.* // *Chem. Sci.* 2019. Vol. 10. P. 4692. doi 10.1039/c9sc00322c
68. *Tanaka H., Kobayashi Y., Torii S.* // *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41. P. 3482. doi 10.1021/jo00883a039
69. *Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.V.* In: *Furan: Chemistry, Synthesis and Safety* / Ed. I. Bailey. New York: Nova Science Publishers, 2019. P. 1.
70. *Oravec P., Fišera L., Gažo R.* // *Monatsh. Chem.* 1991. Vol. 122. P. 165. doi 10.1007/BF00809361
71. *Keller E., de Feringa B.* // *Tetrahedron.* 1993. Vol. 49. P. 39. doi 10.1016/S0040-4020(01)81909-8
72. *Farina F., Martin M.R., Martin M.V., de Guerenú A.M.* // *Heterocycles.* 1994. Vol. 38. P. 1307. doi 10.3987/com-19-s(f)26
73. *Fišera L., Oravec P.* // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* 1987. Vol. 52. P. 1315. doi 10.1135/cccc19871315
74. *de Lange B., Feringa B.L.* // *Tetrahedron Lett.* 1988. Vol. 29. P. 5317. doi 10.1016/S0040-4039(00)80747-9
75. *Bertrand S., Hoffmann N., Pete J.-P.* // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 54. P. 4873. doi 10.1016/S0040-4020(98)00171-9
76. *Keller E., de Lange B., Rispens M.T., Feringa B.L.* // *ChemInform.* 2010. Vol. 25. P. 2. doi 10.1002/chin.199402068
77. *de Jong J.C., van Bolhuis F., Feringa B.L.* // *Tetrahedron Asym.* 1991. Vol. 2. P. 247. doi 10.1016/S0957-4166(00)80024-5
78. *Feringa L.B., de Lange B., Kok J., Faber W.S.* // *Tetrahedron.* 1994. Vol. 50. P. 4775. doi 10.1016/S0040-4020(03)00461-7
79. *Bos M., Buttard F., Valee A., Riquet E.* // *Synthesis.* 2019. Vol. 51. P. 3151. doi 10.1055/s-00000084
80. *Doerr I.L., Willet R.E.* // *J. Org. Chem.* 1973. Vol. 38. P. 3878. doi 10.1021/jo00962a014
81. *Gassama A., Ernenwein C., Hoffmann N.* // *ChemSusChem.* 2009. Vol. 2. P. 1130. doi 10.1002/cssc.201300378
82. *Smith L.H.S., Coote S.C., Procter D.J.* // *Science of Synthesis Knowledge Updates.* 2010. Vol. 3. P. 490.
83. *Van Heck R., Crockatt M., Urbanus J., Latsuzbaia R.* Pat. WO 2020/130832 A1 (2020).
84. *Yamamoto M., Izukawa H., Saiki M., Yamada K.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. P. 560. doi 10.1039/C39880000560
85. *Farina F., Parellada M.D.* // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53. P. 3330. doi 10.1021/jo00249a037
86. *Farina F., Martin M.V., Martin-Aranda R.M., de Guerenú A.M.* // *Synth. Commun.* 1993. Vol. 23. P. 459. doi 10.1002/chin.199414155
87. *Wiesner K., Tsai Y.R., Kumar R., Sivaramakrishnan H.* // *Helv. Chem. Acta.* 1984. Vol. 67. P. 1128. doi 10.1002/hlca.19840670427
88. *Yuste F., Sanchez-Obregón R.* // *J. Org. Chem.* 1982. Vol. 47. N 19. doi 10.1021/jo00140a015
89. *Kang H., Bai J., Xi Z., Zou D.* // *Chinese J. Org. Chem.* 2016. Vol. 36. P. 1915. doi 10.6023/cjoc201601040
90. *Van der Deen A. H., Robert P., Kellogg R.M.* // *Tetrahedron Lett.* 1998. Vol. 35. doi 10.1016/S0040-4039(00)74428-5
91. *Van der Deen A. H., Van Oeveren A., Kellogg R.M., Feringa B.L.* // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. P. 1755. doi 10.1016/S0040-4039(98)02683-5
92. *Андреев В.М., Кугатова-Шемякина Г.П., Казарян С.А.* // *Усп. хим.* 1968. Т. 37. С. 559; *Andreev V.M., Kugatova-Shemyakina G.P., Kazaryan S.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 1968. Vol. 37. P. 254. doi 10.1070/RC1968v037n04ABEH001632.
93. *Валтер Р.Э.* // *Усп. хим.* 1973. Т. 42. С. 1060; *Valter R.E.* // *Russ. Chem. Rev.* 1973. Vol. 42. P. 464. doi 10.1070/RC1973v042n06ABEH002641
94. *Стрижов Н.К., Посконин В.В., Бадовская Л.А., Купина Е.П.* // *ЖОрХ.* 2002. Т. 38. С. 273; *Strizhov N.K., Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Kupina E.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 38. P. 251. doi 10.1023/A:1015578003374
95. *Посконин В.В., Бадовская Л.А.* // *ХГС.* 2003. С. 688; *Poskonin V.V., Badovskaya L.A.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2003. Vol. 39. P. 594. doi 10.1023/A:1025137914137
96. *Посконин В.В., Бадовская Л.А., Бутин А.В.* // *ЖОрХ.* 1997. Т. 33. С. 574.
97. *Schroeter S., Appel R., Brammer R., Schenk G.O.* // *Lieb. Ann. Chem.* 1966. Vol. 697. P. 42. doi 10.1002/jlac.19666970104
98. *Куо Y.-H., Куо P.-C.* // *Chem. Express.* 1987. Vol. 2. P. 471.
99. Заявка 2538771 ФРГ (1978) // *РЖХим.* 1978. 5 О 392П.
100. *Kubota Y., Tatsuro T.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1971. Vol. 19. P. 1226. doi 10.1248/cpb.19.1226
101. *White E.P.* // *J. Chem. Soc.* 1967. P. 346.
102. *Gratz J.A., Cook C.E., Wall M.E.* // *Org. Prep. Proc. Int.* 1970. Vol. 2. P. 51. doi 10.1080/00304947009458418
103. *Burkhardt H.J., Lundin R.E., McFadden W.H.* // *Tetrahedron.* 1968. Vol. 24. P. 1225. doi 10.1016/0040-4020(68)88071-8
104. *Посконин В.В., Бадовская Л.А., Серединов М.В., Ковардаков В.А.* // *ЖОрХ.* 1997. Т. 33. С. 579.
105. *Посконин В.В., Яковлев Д.Н., Ковардаков В.А., Бадовская Л.А.* // *ЖОрХ.* 1999. Т. 35. С. 744.
106. *Посконин В.В., Яковлев М.М.* // *Бутлеровск. сообщ.* 2018. Т. 54. С. 56.

2(5H)-Furanone and 5-Hydroxy-2(5H)-furanone: Reactions and Syntheses Based on Them

L. A. Badovskaya, V. V. Poskonin*, Z. I. Tyukhteneva, and N. D. Kozhina

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

**e-mail: vposkonin@mail.ru*

Received October 4, 2020; revised December 3, 2020; accepted December 10, 2020

The review presents the results of studies of poorly studied or unexplored reactions of 2(5H)-furanone, 5-hydroxy-2(5H)-furanone, some other substituted hydrofuranones and the conditions for synthesizing functionally substituted hydrofuranones on their basis, promising for organic synthesis and chemistry of biologically active compounds.

Keywords: oxidation, complexation, addition, isomerization, enamines, substitution