

Э. Г. Мамедбейли (д.х.н., проф., зав.лаб.), К. Ф. Гасанова (технолог)

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЕНА ДАНИШЕФСКОГО В РЕАКЦИЯХ (4+2)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана,
лаборатория «Исследование антимикробных разложений и биоповреждений»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: kama.babayeva83@mail.ru

E. H. Mammadbayli, K. F. Gasanova

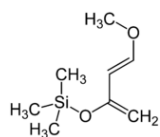
APPLICATION OF DANISHEFSKY DIENE IN THE REACTION OF (4+2)-CYCLOADDITION

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: kama.babayeva83@mail.ru

Представлен анализ результатов научных исследований в области применения диена Данишефского (1-метокси-3-триметилсилилокси-бута-1,3-диена) в реакциях (4+2)-циклоприсоединения, более известных в органической химии как реакция Дильса-Альдера. Показаны основные механизмы присоединения диенофилов к диену Данишефского, пути образования новых шестичленных гетероциклических органических соединений, а также основные preferential направления использования полученных аддуктов. Отмечены основные преимущества диена Данишефского и перспективы его использования в диеновом синтезе.

Ключевые слова: диастереоселективность; диен Данишефского; диеновый синтез; реакция Дильса-Альдера; регио- и стереоизомеры; (4+2)-циклоприсоединение; энантиоселективность.

Диен Данишефского, названный в честь американского химика Самуэля Данишефского, представляет собой кремнийорганическое соединение с тривиальным названием «*транс*-1-метокси-3-триметилсилилокси-бута-1,3-диен». Поскольку этот диен является весьма электронообогатенным, он обладает высокой реакционной способностью в реакциях Дильса-Альдера.

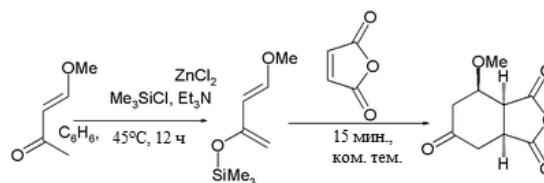


— диен Данишефского

An analysis of the results of scientific research in the field of application of Danishefsky's diene (1-methoxy-3-trimethylsilyloxy-buta-1,3-diene) in the reactions of (4+2)-cycloaddition, better known in organic chemistry as the Diels-Alder reaction, is presented. The main mechanisms of the addition of dienophiles to the Danishefsky diene and the pathways of the formation of new six-membered heterocyclic organic compounds are shown, as well as the main preferred directions of using the obtained adducts in various fields of industry and agriculture. The main advantages of Danishefsky's diene and the prospects for its use in diene synthesis are noted.

Key words: (4+2)-cycloaddition; Danishefsky diene; diastereoselectivity; Diels-Alder reaction; diene synthesis; enantioselectivity; regio- and stereoisomers.

Впервые он был синтезирован реакцией триметилсилилхлорида с 4-метокси-3-бутен-2-оном и хлоридом цинка ¹ по схеме:



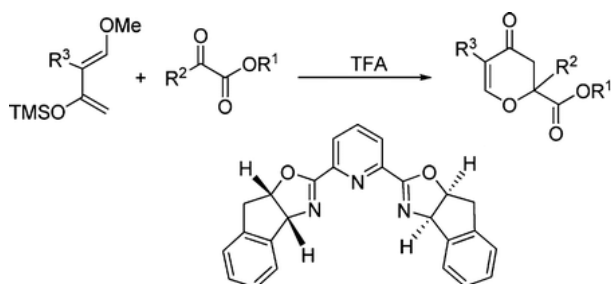
Диен Данишефского имеет две представляющие интерес особенности:

1) заместители способствуют региоспецифичному присоединению к несимметричным диенофилам, и 2) полученный после реакции присоединения аддукт легко поддается дальнейшим превращениям с участием функциональных групп.

Дата поступления 22.10.21

Таким образом, этот диен может служить исходным соединением для синтеза целого ряда ключевых синтонов, находящихся применение в различных областях ¹. В данном обзоре представлены результаты исследований в области применения диена Данишефского в реакциях [4+2]-циклоприсоединения, более известных как реакция Дильса-Альдера (Д-А).

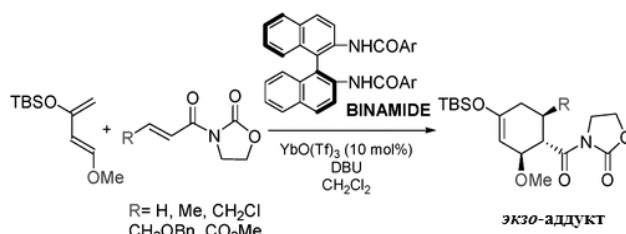
Так, в работе ² продемонстрирована эффективная каталитическая энантиоселективная реакция гетеро-Д-А диена Данишефского с α -карбонильными эфирами с использованием хирального комплекса In(III)-пибокс. Этот метод имеет несколько преимуществ, включая мягкие условия реакции, относительно низкую загрузку катализатора и энантиоселективность от хорошей до отличной (87–95 % *ee*). Кроме того, абсолютные конфигурации новых алкилсодержащих продуктов были определены с помощью спектров кругового дихроизма (КД) в сочетании с расчетами теории функционала плотности (DFT).



Подробно освещено применение диена Данишефского в каталитических асимметричных реакциях гетеро-Д-А, в частности, в их асимметричных реакциях оксо-Д-А с соответствующими диенофилами ³. Диен Данишефского и его производные являются эффективными и полезными соединениями для синтеза оптически активных шестичленных колец, таких, как дигидропираны, дигидропиридоны и дигидропираны. Авторы этой статьи ограничились недавними разработками в области применения диенов Данишефского в реакции с карбонильными соединениями (альдегиды, кетоны и 1,2-дикарбонильные соединения) в асимметричных реакциях оксо-Д-А.

Асимметричная аза-реакция Д-А хиральных иминов с диеном Данишефского в хиральных ионных жидкостях дает соответствующий циклоаддукт с диастереоселективностью от умеренной до высокой ⁴. Доказано, что реакция лучше протекает при комнатной температуре в ионных жидкостях в отсутствие кислотного катализатора Льюиса или органического растворителя. Хиральные ионные жидкости рециркулируют при сохранении их эффективности.

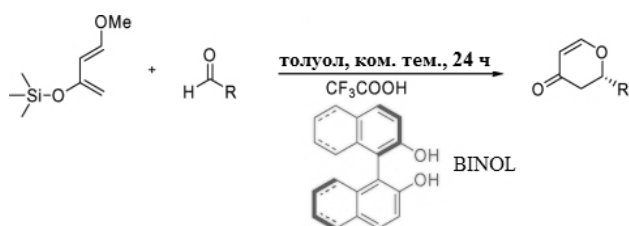
Показано ⁵, что диен Данишефского признан синтетически полезным диеном из-за его высокой реакционной способности в реакции Д-А с электронодефицитными алкенами с образованием циклогексенов и замещенных циклогексенов, функционализированных кислородом, которые являются важными строительными блоками для полного синтеза натуральных продуктов. Однако разработка каталитических энантиоселективных версий реакций Д-А с использованием диенов типа Данишефского с электронодефицитными алкенами была затруднена из-за нестабильности диенов в кислотных условиях Льюиса. Только высокореакционные двойные связи C=O и C=N используются в гетеро-реакции Д-А, которая протекает при катализе хиральными кислотами Льюиса. В этой работе авторы разработали новый хиральный лиганд, BINAMIDE [2,2'-Бис(бензоиламино)-1,1'-бинафталин]. Разработана высоко диастерео- и энантиоселективная реакция Д-А диенов типа Данишефского с электронодефицитными алкенами в присутствии комплекса Yb(III)-BINAMIDE. Реакция протекала в экзоселективном режиме и давала хиральные высокофункциональные производные циклогексена с хорошими выходами (до 99%) и высокой энантиомерной чистотой (до 97% *ee*).



В работе ⁶ описывается исследование реакционной способности, региоселективности и стереоселективности реакции Д-А между богатым электронами диеном Данишефского и неактивированными диенофилами: 2-циклопентеноном и 2-метил-2-циклопентеноном. Наблюдаемая изомеризация двойной связи ограничивает возможность использования 2-циклопентенона в качестве диенофила в реакциях Д-А. 2-метил-2-циклопентенон может быть количественно превращен в один региоизомерный аддукт Д-А, однако стереохимический контроль оказался очень сложным.

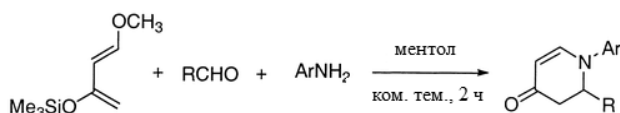
Хиральные магниевые комплексы энантиоочищенных производных 1,11-би-2-нафтола (BINOL) способны катализировать асимметричные гетеро-Д-А реакции диена Данишефского с альдегидами, с образованием 2,3-дигид-

ро-4Н-пиран-4-онов с высокими выходами (54–99 %) и с превосходными значениями *ee* (51–99 %) по схеме ⁷:



Также были исследованы агрегационное поведение и нелинейный эффект каталитической системы, и замечательные стереоэлектронные эффекты влияния лигандов-катализаторов. На основе анализа структуры изолированного интермедиата, стереохимии образующихся продуктов и информации, полученной при изучении нелинейного эффекта, была предложена правдоподобная асимметричная индукционная модель реакции.

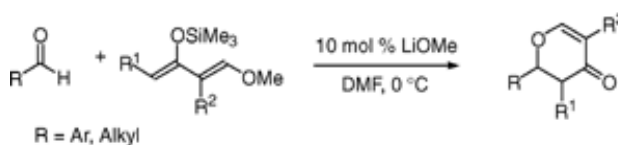
Было обнаружено ⁸, что высокоэффективная аза-Д-А реакция диена Данишевского с иминами протекает в метаноле в отсутствие каких-либо кислот при комнатной температуре с образованием соответствующих 2-замещенных производных дигидро-4-пиридона с высокими выходами (67–99 %). Эту реакцию также можно проводить трехкомпонентным однореакторным методом по схеме:



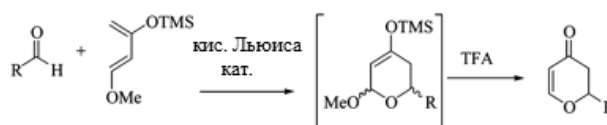
Сообщается, что реакция Д-А нитроолефинов с диеном Данишевского демонстрирует anomalous exo-selectivity, основанную на электростатическом отталкивании между нитрогруппой и силилокси-группой диена ⁹.

Диен Данишевского известен, как реактивный и полезный субстрат для реакции Д-А с образованием высокофункционализированных циклогексенов. Однако диен настолько нестабилен в кислых условиях, что круг применяемых для активации диенофила кислот Льюиса весьма ограничен. С помощью катализатора Yb(OTf)₃/BINAMIDE был реализован первый пример каталитической асимметричной Д-А реакции диена Данишевского с электронодефицитными олефинами. Катализатор эффективно способствует реакции Д-А нескольких типов диенофилов с диеном Данишевского с образованием исключительно экзо-аддуктов. Аддукт Д-А может быть использован в качестве синтона в синтезе различных интермедиатов ¹⁰.

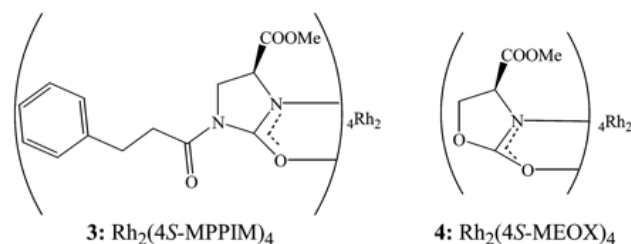
Описана катализируемая метоксидом лития гетеро-реакция Д-А ароматических и алифатических альдегидов с диеном Данишевского ¹¹. Показано, что она проходит по пути альдольной реакции типа Мукаймы и дает соответствующие производные 2,3-дигидропиран-4-она с выходами от хороших до отличных (от 50% до количественных выходов).



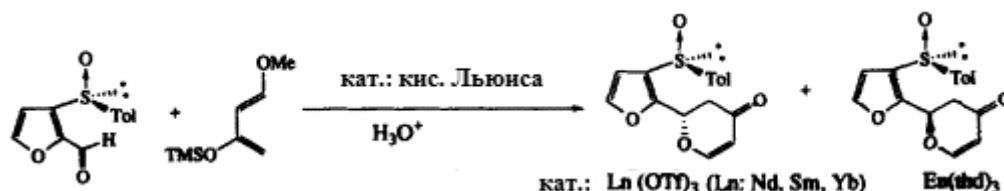
Хиральные карбоксамидаты диродия (II) являются высокоэффективными катализаторами реакций между различными альдегидами и активированными диенами. Использование до 0.01% мол. катализатора позволило достичь энантиоселективности до 97% *ee*. Кинетические исследования показывают заметное электронное влияние на скорость гетеро-реакции Д-А. В работе ¹² каталитическая энантиоселективная реакция гетеро-Д-А между альдегидами и активированными диенами, в том числе, диеном Данишевского, является предпочтительным преобразованием для получения хиральных, нерацемических дигидропиранов



Каталитические комплексы родия имели следующую структуру:



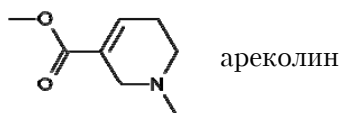
Проведены гетеро-реакции Д-А оптически активного 3-(*n*-толилсульфинил)-2-фуральдегида с диеном Данишевского в присутствии кислоты Льюиса. Реакция в присутствии 1.0 экв. Ln(OTf)₃ (Ln = Yb, Nd и Sm) с последующей кислотной обработкой приводит с хорошим выходом (68–88 %) к гетероаддукту Д-А с высокими диастереоизомерными избытками (93–98 % *d.e.*), тогда как в присутствии реагента сдвига ЯМР, трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) европия [Eu(thd)₃], соответствующий диастереоизомер был получен в качестве основного аддукта с превосходным выходом с 77% *d.e.* ¹³.



Исследована реакционная способность 3-нитрофурана, действующего как электрофил, в реакциях с различными диенами, в частности, с диеном Данишевского; механизм каждой реакции Д-А подробно описан авторами ¹⁴.

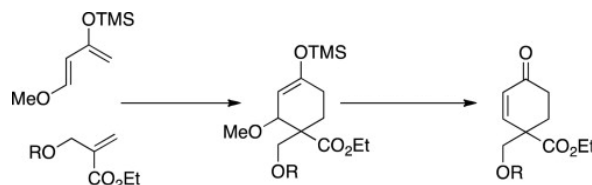
Концептуальная теория функционала плотности используется в работе ¹⁵ для предсказания реакционной способности, стерео- и региоселективности реакции Д-А между 2-нитропирролом и его N-тозилрованными производными и диеном Данишевского с образованием 5-гидроксииндолов. Подробное механистическое исследование различных возможных направлений реакции осуществлено методом DFT. Эффекты растворителя (бензол) учитываются моделью объемной сольватации CPCM. В принципе, нитропиррол может действовать как диен с участием нитрогруппы (гетерореакция Д-А) или, альтернативно, в виде алкена в «нормальной» реакции Д-А. Хотя в нескольких реакциях нитроалкенов можно было наблюдать N-оксиды дигидрооксазина (т.е. продукты нитроалкенов, действующих как гетеродиен), в используемых экспериментальных условиях N-тозил-2-нитропиррол дает только ароматический спирт. Этот продукт может быть образован либо непосредственно реакцией Д-А нитропиррола, действующего как алкен, либо перегруппировкой N-оксидов дигидрооксазина. Обнаружено, что первичный циклоаддукт с нитропирролом, действующим как алкен, нестабилен, вступая в реакцию при дальнейшей экстракции азотистой кислоты до 5-гидроксииндола.

Синтез карбоксилатов изохинолинона осуществляли с использованием ареколина или его изомера N-метилтетрагидропиридинкарбоксилата с диеном Данишевского посредством термической или микроволновой реакции Д-А ¹⁶.



Сравнение обоих режимов конденсации показало, что микроволновый метод не только дает более высокие выходы аддуктов, но также приводит к образованию нового α,β -ненасыщенного пиридилкетона. Все структуры идентифицированы с помощью 2D ЯМР-спектроскопии высокого разрешения.

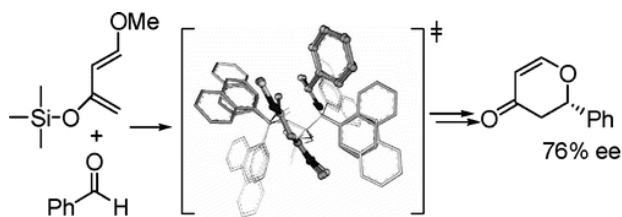
Сообщается, что микроволновой нагрев резко ускоряет циклоприсоединение Д-А между диеном Данишевского и производными этил- α -(гидроксиетил)акрилата, гидроксильная группа которого защищена различными группами с образованием ранее неизвестных аддуктов, перспективных интермедиатов для синтеза биотинного конъюгата моноциклического цианонона с высокой противовоспалительной активностью ¹⁷. Время реакции составляет всего 1 ч, а средний выход — около 80%. По сравнению с традиционными термическими условиями этот метод требует от 1/48 до 1/14 времени, а выход в 2–7 раз больше.



12-Гидрокси-9-5aH-абеобаиета-1(10),8(9), 12(13)-триен-11,14-дион служил диенофилом во многих межмолекулярных реакциях Д-А. Циклоприсоединение осуществлялось либо термически (включая микроволновое нагревание), либо с активацией кислотой Льюиса. В то время как большинство диенов, в том числе и диен Данишевского, реагировали с указанным выше хиноном с хорошими выходами, некоторые диены не вступали в реакцию в используемых экспериментальных условиях ¹⁸.

Энантиоселективная гетеро-Д-А реакция диена Данишевского с бензальдегидом была осуществлена каталитически с помощью ряда производных $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанола (TADDOL) за счет активации водородных связей с получением 2-фенил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она после обработки трифторуксусной кислотой с умеренным выходом и хорошей энантиоселективностью ¹⁹. Было обнаружено, что α, α' -арильные заместители в молекулах TADDOL оказывают значительное влияние как на активность, так и на энантиоселективность катализа. В сочетании с экспериментальными исследованиями, механизм данной реакции с диеном Данишевского также был изучен теоретически с использованием метода ONIOM (B3LYP/6-31G*: PM3).

В соответствии с экспериментальными данными, результаты расчетов показывают, что реакция протекает по согласованному механизму через асинхронную и цвиттерионную переходную структуру. Карбонильная группа бензальдегида активируется путем образования межмолекулярной водородной связи с одной из гидроксильных групп TADDOL. Между тем, внутримолекулярная водородная связь между двумя гидроксигруппами в TADDOL, как обнаружено, способствует межмолекулярной водородной связи с бензальдегидом. Смысл асимметричной индукции хорошо обоснован анализом относительных энергий ТС в комплексе с TADDOL по схеме:

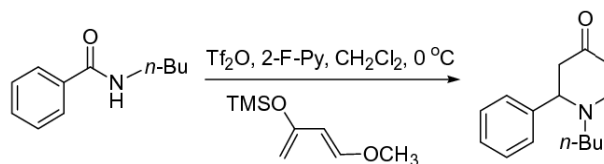
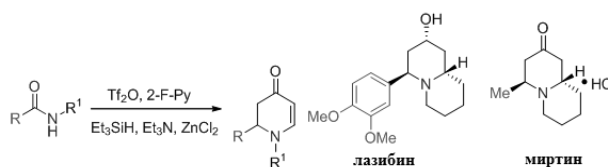


Применение диена Данишефского в реакции Д-А для синтеза различных гетероатомных шестичленных циклов также обсуждалось в работах 20–26.

Теоретически изучено поведение 3-нитропиридина и N-оксида 4-нитропиридина, действующих как диенофилы в реакции Д-А с различными диенами. Было замечено, что оба азацикла приводят к производным хинолина с низкими выходами производных хинолина. Предсказана региоселективность процесса. Механизм реакции также был проанализирован, и обнаружено, что существует только одно асимметричное и асинхронное переходное состояние между реагентами и один циклоаддукт, когда задействованным диеном является изопрен, и два, когда использовались 1-метокси-1,3-бутадиен и диен Данишефского 27.

В работе 28 отмечается, что амиды широко используются в качестве стабильных синтети-

ческих интермедиатов в органическом синтезе и медицинской химии. Универсальные и хемоселективные методы образования С–С связей для прямого превращения амидов очень востребованы. В этой статье авторы сообщают о восстановительном циклоприсоединении обычных вторичных амидов с диеном Данишефского с образованием 2-замещенных 2,3-дигидро-4-пиридонов. Этот одностадийный метод включает активацию амида трифликовым ангидридом, частичное восстановление и [4+2]-циклоприсоединение по Д-А. Синтетическая ценность этого поэтапно-экономичного метода была продемонстрирована коротким и свободным от защитных групп полным синтезом алкалоидов (±)-лазубина I (6 стадий, выход 26.7%) и (±)-миртина (4 стадии, выход 25.7%) по схеме:



Таким образом, представленный анализ исследований в области применения диена Данишефского в реакции Д-А позволяет заключить, что использование этого диена в реакциях (4+2)-циклоприсоединения остается весьма актуальным и по сегодняшний день. Работы в этой области продолжают развиваться и поиск новых производных на основе диена Данишефского, нахождение новых областей их применения до сих пор остаются объектом исследований многих химиков мира.

Литература

1. Danishefsky S., Kitahara T. Useful diene for the Diels-Alder reaction // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1974.— V.95, №25.— Pp.7807-7808.
2. Zhao B., Teck-Peng L. Asymmetric Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Dienes with α -Carbonyl Esters Catalyzed by an Indium(III)-PyBox Complex // *Org. Lett.*— 2013.— V.15, №12.— Pp.2914-2917.
3. Taheri A., Koshyandi K., Heravi M. Applications of Danishefsky's dienes in asymmetric Oxo-Diels-Alder reactions // *Tetrahedron Asymmetry*.— 2017.— V.28, №11.— Pp.1506-1556.

References

1. Danishefsky S., Kitahara T. [Useful diene for the Diels-Alder reaction]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, vol.95, no.25, pp.7807-7808.
2. Zhao B., Teck-Peng L. [Asymmetric Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Dienes with α -Carbonyl Esters Catalyzed by an Indium(III)-PyBox Complex]. *Org. Lett.*, 2013, vol.15, no.12, pp.2914-2917.
3. Taheri A., Koshyandi K., Heravi M. [Applications of Danishefsky's dienes in asymmetric Oxo-Diels-Alder reactions]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2017, vol.28, no.11, pp.1506-1556.

4. Pegot B., van Buu O., Gort D., Thanh G. Asymmetric aza-Diels-Alder reaction of Danishefsky's diene with imines in a chiral reaction medium // *Beilstein J. Org. Chem.*— 2006.— V.2, №18.— Pp.46-53.
5. Sudo Y., Shirasaki D., Harada S., Nishida A. Highly Enantioselective Diels-Alder Reactions of Danishefsky Type Dienes with Electron-Deficient Alkenes Catalyzed by Yb(III)-BINAMIDE Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.*— 2008.— V.130, №38.— Pp.12588-12589.
6. Krebs M., Laschat S. Lewis acid-catalyzed Diels-Alder reaction of 2-cyclopentenones with Danishefsky's diene: double bond isomerization of tetrahydro-1Hindene-1,5(7aH)-diones, and attempts on an asymmetric catalysis // *ARKIVOC*, 2012.— №3.— Pp.5-19.
7. Haifeng D., Zhang X., Wang Z., Bao H. BINOLate-Magnesium Catalysts for Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Aldehydes // *European Journal of Organic Chemistry*.— 2008.— V.13.— Pp.2248-2254
8. Yuan Y., Li X., Ding K. Acid-Free Aza Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Imines // *Org. Letters*.— 2002.— V.4, №19.— Pp.3309-3311.
9. Node M., Nishide K., Imazato H., Kurosaki R. Exo selective Diels-Alder reaction of nitroolefins with Danishefsky's diene // *Chem. Communications*.— 1996.— №22.— Pp.2559-2560.
10. Harada S., Morikawa T., Huraoka S., Nishida A. Development of Catalytic and Enantioselective Diels-Alder Reaction of Electron-Rich Dienes Using Chiral Rare-Earth Metal Complex // *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*.— 2013.— V.71, №8.— Pp.818-829.
11. Teruaki M., Takayuki K., Hidehiko F. A Lewis Base-catalyzed Hetero Diels-Alder Reaction between Aldehydes and the Danishefsky's Diene // *Chemistry Letters*.— 2006.— V.35, №3.— Pp.328-329.
12. Doyle M., Valeinzuela M., Huang P. Asymmetric hetero-Diels-Alder reaction catalyzed by dirhodium(II) carboxamidates // *PNAS*.— 2004.— V.101, №15.— Pp.5391-5395.
13. Arai Y., Masuda T., Masaki Y., Shiro M. Highly stereoselective hetero Diels-Alder reactions of chiral 3-(p-tolylsulfinyl)-2-furaldehyde with Danishefsky's diene promoted by a lanthanoid Lewis acid // *Tetrahedron Asymmetry*.— 1996.— V.7, №4.— Pp.1199-1204.
14. Cainelli M., Ormachea C., Kneetmann M., Mancini P. A Theoretical Study of the Diels-Alder Reaction between 3-nitrofurane and Different Dienes Developed in Ionic Liquids // *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*.— 2016.— V.12, №2.— Pp.1-10.
15. Brasca R., Kneetmann M., Mancini P., Walter F. Reactive, Stereo- and Regioselectivity of Diels-Alder Reactions Between Five-Membered Heterocycles and Danishefsky's Diene // *The 17-th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*.— 2013.— Pp.17-19.
16. Jankowski K., LeClair G., Belanger J., Pare J. [Microwave-assisted Diels-Alder synthesis].
4. Pegot B., van Buu O., Gort D., Thanh G. [Asymmetric aza-Diels-Alder reaction of Danishefsky's diene with imines in a chiral reaction medium]. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2006, vol.2, no.18, pp.46-53.
5. Sudo Y., Shirasaki D., Harada S., Nishida A. [Highly Enantioselective Diels-Alder Reactions of Danishefsky Type Dienes with Electron-Deficient Alkenes Catalyzed by Yb(III)-BINAMIDE Complexes]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, no.38, pp.12588-12589.
6. Krebs M., Laschat S. [Lewis acid-catalyzed Diels-Alder reaction of 2-cyclopentenones with Danishefsky's diene: double bond isomerization of tetrahydro-1Hindene-1,5(7aH)-diones, and attempts on an asymmetric catalysis]. *ARKIVOC*, 2012, no.3, pp.5-19.
7. Haifeng D., Zhang X., Wang Z., Bao H. [BINOLate-Magnesium Catalysts for Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Aldehydes]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol.13, pp.2248-2254
8. Yuan Y., Li X., Ding K. [Acid-Free Aza Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Imines]. *Org. Letters*, 2002, vol.4, no.19., pp.3309-3311.
9. Node M., Nishide K., Imazato H., Kurosaki R. [Exo selective Diels-Alder reaction of nitroolefins with Danishefsky's diene]. *Chem. Communications*, 1996, no.22, pp.2559-2560.
10. Harada S., Morikawa T., Huraoka S., Nishida A. [Development of Catalytic and Enantioselective Diels-Alder Reaction of Electron-Rich Dienes Using Chiral Rare-Earth Metal Complex]. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, 2013, vol.71, no.8, pp.818-829.
11. Teruaki M., Takayuki K., Hidehiko F. [A Lewis Base-catalyzed Hetero Diels-Alder Reaction between Aldehydes and the Danishefsky's Diene]. *Chemistry Letters*, 2006, vol.35, no.3, pp.328-329.
12. Doyle M., Valeinzuela M., Huang P. [Asymmetric hetero-Diels-Alder reaction catalyzed by dirhodium(II) carboxamidates]. *PNAS*, 2004, vol.101, no.15, pp.5391-5395.
13. Arai Y., Masuda T., Masaki Y., Shiro M. [Highly stereoselective hetero Diels-Alder reactions of chiral 3-(p-tolylsulfinyl)-2-furaldehyde with Danishefsky's diene promoted by a lanthanoid Lewis acid]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, vol.7, no.4, pp.1199-1204.
14. Cainelli M., Ormachea C., Kneetmann M., Mancini P. [A Theoretical Study of the Diels-Alder Reaction between 3-nitrofurane and Different Dienes Developed in Ionic Liquids]. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2016, vol.12, no.2, pp.1-10.
15. Brasca R., Kneetmann M., Mancini P., Walter F. [Reactive, Stereo- and Regioselectivity of Diels-Alder Reactions Between Five-Membered Heterocycles and Danishefsky's Diene]. *The 17-th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 2013, pp.17-19.
16. Jankowski K., LeClair G., Belanger J., Pare J. [Microwave-assisted Diels-Alder synthesis].

- Microwave-assisted Diels-Alder synthesis // Canadian Journal of Chemistry.— 2001.— V.79, №12.— Pp.36-42.
17. Zheng S., Chowdhury A., Ojima I., Honda T. Microwave-assisted Diels-Alder reactions between Danishefsky's diene and derivatives of ethyl α -(hydroxymethyl)acrylate. Synthetic approach toward a biotinylated anti-inflammatory monocyclic cyanoenone // *Tetrahedron*.— 2013.— V.69, №8.— Pp.2052-2055.
 18. Majetich G., Zhang Y., Xinrong T., Zou G. Diels-Alder reactions of 12-hydroxy-9(10 $\rightarrow$ 20)-5aH-abeo-abieta-1(10),8(9),12(13)-triene-11,14-dione // *Molecules*.— 2013.— V.18, №6.— Pp.6969-6989.
 19. Zhang X., Haifeng D., Wang Z., Wu Y-D. Experimental and Theoretical Studies on the Hydrogen-Bond-Promoted Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Benzaldehyde // *J. Org. Chem.*— 2006.— V.71, №7.— Pp.2862-2869.
 20. Das V. Danishefsky's diene // *Synlett*.— 2011.— V.3.— Pp.430-431.
 21. Masson G., Lalli C., Benohoud M., Dagousset G. Catalytic enantioselective [4 + 2]-cycloaddition: a strategy to access aza-hexacycles // *Chem. Soc. Rev.*— 2013.— V.42, №3.— Pp.902-923.
 22. Ming G., Huang C., Li E., Sheng K. Unconventional exo selectivity in thermal normal-electron-demand Diels-Alder reactions // *Scientific Reports*.— 2015.— №6.— Pp.35147-35168.
 23. Cheng K., Lin L., Chen S., Feng X. A mild and efficient aza-Diels-Alder reaction of N-benzhydrylimines with trans-1-methoxy-2-methyl-3-trimethylsiloxybuta-1,3-diene catalyzed by Yb(OTf)₃ // *Tetrahedron*.— 2005.— V.61.— Pp.9594-9599.
 24. Landa A., Richter B., Lyng R., Minkkil A. Bisoxazoline-Lewis Acid-Catalyzed Direct-Electron Demand oxo-HeteroDiels-Alder Reactions of N-Oxy-pyridine Aldehyde and Ketone Derivatives // *Org. Chem.*— 2007.— V.72, №1.— Pp.240-245.
 25. Ishimaru K., Maeda D., Ono K., Tanimura Y. Mannich-Type Reactions of Aldimines and Hetero Diels-Alder Reactions of Aldehydes Catalyzed by Anion-Type Lewis Bases Derived from a Single Molecule // *International Journal of Organic Chemistry*.— 2012.— V.2, №3.— Pp.188-193.
 26. Yoshinori Y. High Pressure Reaction of 1-Methoxy-3-trialkylsiloxybuta-1,3-diene with Aldehydes. [4+2]-Cycloaddition or Silicon Migration Reaction // *Chemistry Letters*.— 1987.— V.16, №5.— Pp.945-946.
 27. Ormachea C., Mancini P., Kneetmann M. Nityropyridines as dienophiles in polar Diels-Alder reactions. A DFT theoretical study // *The 18-th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*.— 2014.— Pp.23-24.
 28. Heng J-F., Qiang X., Chen X., Huang P-Q. Direct Transformation of Amides: Reductive Cycloaddition of Secondary Amides with Danishefsky Diene // *Acta Chim. Sinica*.— 2017.— V.73, №7.— Pp.705-715.
 - Canadian Journal of Chemistry, 2001, vol.79, no.12, pp.36-42.
 17. Zheng S., Chowdhury A., Ojima I., Honda T. [Microwave-assisted Diels-Alder reactions between Danishefsky's diene and derivatives of ethyl α -(hydroxymethyl)acrylate. Synthetic approach toward a biotinylated anti-inflammatory monocyclic cyanoenone]. *Tetrahedron*, 2013, vol.69, no.8, pp.2052-2055.
 18. Majetich G., Zhang Y., Xinrong T., Zou G. [Diels-Alder reactions of 12-hydroxy-9(10 $\rightarrow$ 20)-5aH-abeo-abieta-1(10),8(9),12(13)-triene-11,14-dione]. *Molecules*, 2013, vol.18, no.6, pp.6969-6989.
 19. Zhang X., Haifeng D., Wang Z., Wu Y-D. [Experimental and Theoretical Studies on the Hydrogen-Bond-Promoted Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Benzaldehyde]. *J. Org. Chem.*, 2006, vol.71, no.7, pp.2862-2869.
 20. Das V. [Danishefsky's diene]. *Synlett*, 2011, vol.3, pp.430-431.
 21. Masson G., Lalli C., Benohoud M., Dagousset G. [Catalytic enantioselective [4 + 2]-cycloaddition: a strategy to access aza-hexacycles]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol.42, no.3, pp.902-923.
 22. Ming G., Huang C., Li E., Sheng K. [Unconventional exo selectivity in thermal normal-electron-demand Diels-Alder reactions]. *Scientific Reports*, 2015, no.6, pp.35147-35168.
 23. Cheng K., Lin L., Chen S., Feng X. [A mild and efficient aza-Diels-Alder reaction of N-benzhydrylimines with trans-1-methoxy-2-methyl-3-trimethylsiloxybuta-1,3-diene catalyzed by Yb(OTf)₃]. *Tetrahedron*, 2005, vol.61, pp.9594-9599.
 24. Landa A., Richter B., Lyng R., Minkkil A. [Bisoxazoline-Lewis Acid-Catalyzed Direct-Electron Demand oxo-HeteroDiels-Alder Reactions of N-Oxy-pyridine Aldehyde and Ketone Derivatives]. *Org. Chem.*, 2007, vol.72, no.1, pp.240-245.
 25. Ishimaru K., Maeda D., Ono K., Tanimura Y. [Mannich-Type Reactions of Aldimines and Hetero Diels-Alder Reactions of Aldehydes Catalyzed by Anion-Type Lewis Bases Derived from a Single Molecule]. *International Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.2, no.3, pp.188-193.
 26. Yoshinori Y. [High Pressure Reaction of 1-Methoxy-3-trialkylsiloxybuta-1,3-diene with Aldehydes. [4+2]-Cycloaddition or Silicon Migration Reaction]. *Chemistry Letters*, 1987, vol.16, no.5, pp.945-946.
 27. Ormachea C., Mancini P., Kneetmann M. [Nityropyridines as dienophiles in polar Diels-Alder reactions. A DFT theoretical study]. *The 18-th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 2014, pp.23-24.
 28. Heng J-F., Qiang X., Chen X., Huang P-Q. [Direct Transformation of Amides: Reductive Cycloaddition of Secondary Amides with Danishefsky Diene]. *Acta Chim. Sinica*, 2017, vol.73, no.7, pp.705-715.