

И. Г. Аюбов (к.х.н., доц.), Г. Э. Гаджиева (с.н.с.)*

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В СИНТЕЗЕ ТЕРПЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Институт нефтехимических процессов Национальной Академии наук Азербайджана,
лаборатория «Циклоолефины»,

*лаборатория «Исследование антимикробных загрязнений и биоповреждений»
AZ1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

I. H. Ayyubov, G. E. Hajiyeva

DIELS-ALDER REACTION IN THE SYNTHESIS OF TERPENES AND ITS DERIVATIVES

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Prospekt Khodzhaly Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: ilgar.ayyubov@mail.ru

Представлен анализ результатов научных исследований в области применения реакции Дильса-Альдера в синтезе терпенов и их различных производных. Показано значение терпенов, их биологическая роль в живых организмах, представлена классификация терпенов. Отмечается, что реакция диенового синтеза является одним из важнейших и наиболее универсальных методов получения терпенов. Показаны различные варианты реакции Дильса-Альдера (межмолекулярные, внутримолекулярные, гетеро-реакции) для синтеза терпенов и терпеноидов. Показаны основные области применения синтезированных терпенов и их производных.

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

Терпены – класс углеводородов – продуктов биосинтеза общей формулы $(C_5H_8)_n$, с углеродным скелетом, формально являющимся производным изопрена. В больших количествах терпены содержатся в хвойных растениях, во многих эфирных маслах, и являются основным компонентом различных смол и бальзамов. Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* – скипидар.

Терпены классифицируют по числу изопреновых звеньев, образующих углеродный скелет молекулы:

- 1) гемитерпены C_5H_8 ,
- 2) монотерпены (терпены) $C_{10}H_{16}$,
- 3) сесквитерпены (полутерпены) $C_{15}H_{24}$,
- 4) дитерпены $C_{20}H_{32}$, $(C_{10}H_{16})_2$.

The analysis of the results of scientific research in the field of application of the Diels-Alder reaction in the synthesis of terpenes and their various derivatives is presented. The significance of terpenes, their biological role in living organisms is shown, the classification of terpenes is presented. It is noted that the diene synthesis reaction is one of the most important and most versatile methods for producing terpenes. The presented article shows various variants of the Diels-Alder reaction (intermolecular, intramolecular, hetero-reactions) for the synthesis of terpenes and terpenoids. The main areas of application of the synthesized terpenes and their derivatives are shown.

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

Терпены с большим количеством конденсированных молекул (звеньев) образуют смолы и каучук:

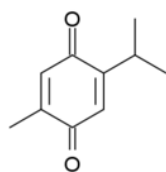
- 1) тритерпены $C_{30}H_{48}$, $(C_{10}H_{16})_3$,
- 2) тетратерпены $C_{40}H_{64}$, $(C_{10}H_{16})_4$,
- 3) политерпены $(C_5H_8)_n$, где $n > 8$.

Учитывая важность терпенов для органического синтеза, разработаны синтетические методы их получения, среди которых важное место занимает реакция Дильса-Альдера (Д-А). В связи с этим, в представленной работе показано применение реакции диенового синтеза при получении терпенов.

Так, авторы работы¹ уже довольно давно интересовались синтезом биоактивных полутерпенов, ди- и три-терпенов с использованием простых, широко распространенных, естественно доступ-

Дата поступления 13.03.22

ных монотерпенов *para*-ментана в качестве исходных материалов. Они также интересовались перициклическими реакциями как эффективным способом быстрого получения сложных промежуточных продуктов. Объединив эти две основные стратегии, авторы изучили реакции [4+2]-циклоприсоединения тимохинона (2-изопропил-5-метил-*para*-бензохинона и, следовательно, *para*-ментана) с несколькими простыми диенами: циклопентадиеном, пипериленом, винилциклопентеном, винилциклогексеном и их производными. Продукты реакции Д-А получают с выходами от хороших до отличных, с важными химио-, регио- и диастереоселективностями, которые зависят от выбора термолитических и каталитических условий реакции. Эти циклоаддукты являются важными ключевыми промежуточными продуктами для синтеза следующих терпеноидных систем; пикротоксан и сесквитерпены эудесмана; цембрана и родственные перегруппированные дитерпены; алкалоиды дафнифиллума (деградированные три-терпены). В этом обзоре авторы представляют результаты по реакциям Д-А тимохинона с указанными диенами и превращениям этих циклоаддуктов в продвинутое промежуточные соединения для синтеза высших терпенов.



ТИМОХИНОН

Сообщается о синтезе *цис*- и *транс*-4,4-диметил-1-окталонов с помощью кислотно-катализируемых реакций Д-А 2-циклогексенонов и обсуждается региохимия реакций с изопреном ².

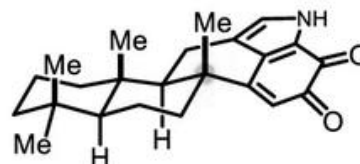
Реакция Д-А несомненно, является самой мощной реакцией [4+2]-циклоприсоединения в органическом синтезе. Внутримолекулярные реакции Д-А также хорошо известны и могут использоваться на одной или нескольких стадиях для полного синтеза некоторых природных продуктов. В обзоре ³ авторы освещают недавнее применение Д-А в качестве ключевого шага в полном синтезе биологически активных природных продуктов, включая алкалоиды и терпены.

В работе ⁴ сообщается, что недавно было обнаружено, что природный репертуар биосинтетических преобразований включает реакцию циклоприсоединения Д-А. Сейчас существуют доказательства наличия ферментов, которые опосредуют реакцию Д-А во вторичных метаболических путях биосинтеза. В 2002 г. исполнилось 100 лет

со дня рождения Курта Альдера и 75 лет со дня открытия реакции Д-А. Похоже, живые системы открыли и использовали эту повсеместно полезную реакцию циклообразования много лет назад для создания сложных природных продуктов. Авторы дают обзор всех известных классов природных продуктов (поликетидов, изопреноидов, фенилпропаноидов, алкалоидов, терпенов), которые предположительно образуются в результате биологической реакции Д-А.

О значении реакции Д-А в синтезе терпенов и других биологически важных продуктов также сообщалось в работах ⁵⁻⁷.

Промотируемая титаном внутримолекулярная реакция фотоенолизации/Д-А была разработана для создания основного каркаса ароматических полициклических терпеноидов, несущих полностью углеродный четвертичный центр в бензильном положении ⁸. Изопропоксид титана (IV) [Ti(O-*i*-Pr)₄] играет ключевую роль во время фотоциклоприсоединения, которое может помочь ускорить взаимодействие между диенофилом и стерео-затрудненными диеновыми частицами, а также контролировать диастереоселективность. Этот фотолиз обеспечивает новое решение для стереоспецифических структур ядра ароматических абиетановых дитерпеноидов и сесквитерпеноидов, которые имеют несколько функциональных групп для дальнейших превращений. Как синтетическое приложение, метод был успешно использован в синтезе индозесквитерпеноида миколептодисцина А.

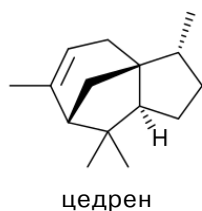


МИКОЛЕПТОДИСЦИН

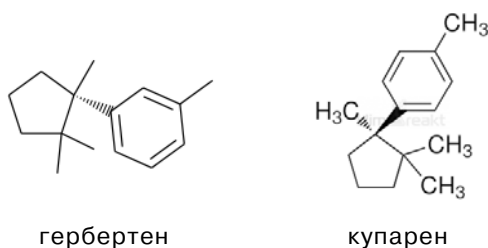
Терпены и их производные – это экологически безопасные возобновляемые химические вещества, которые можно использовать в качестве дополнительных углеводов ⁹. Обнаружен простой способ получения мономера аллилтерпен малеата реакцией замещения при более низких температурах реакции. Используя терпены из скипидара, малеинового ангидрида и аллилхлорида в качестве реагентов, синтезированный мономер, аддукт терпен-диаллилмалеат был получен путем присоединения, гидролиза и реакции Д-А. Полученный мономер охарактеризован впервые. Синтезированный продукт является универсальным мономером и очень важным промежуточным продуктом, имеющим широкие перспективы применения. Синтезированный мономер заменит аналогичные ароматические соединения в опреде-

ленных областях применения из-за его низкой токсичности и устойчивости.

В работе ¹⁰ описан полный синтез рацемического цедрола и цедрена, ключевым этапом которого является внутримолекулярная реакция Д-А алкилциклопентадиена с образованием трициклического олефина. Окисление этого аддукта с последующим расширением кольца дает цедрон, который превращается в сесквитерпены (цедрен и др.). Модификация функциональности исходных материалов позволит применять этот общий путь к различным трициклическим системам.

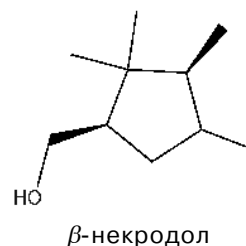


Был разработан общий путь синтеза высокозамещенных арилциклопентанов, включающий реакцию Д-А асимметричных диенов, полученных из (+)-камфорной кислоты, с последующей ароматизацией полученных производных циклогексена ¹¹. С использованием этого метода был осуществлен энантиоспецифический синтез (+)-гербертена и (+)-купарена.

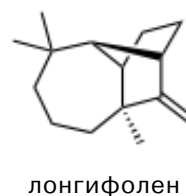


История ароматов тесно связана с химией терпенов и терпеноидов. На протяжении тысячелетий человечество в основном использовало экстракты растений для сбора ингредиентов для создания духов. Многие из этих экстрактов содержат сложные смеси терпенов, которые проявляют особые обонятельные свойства как чистые соединения. Когда на сцене появился органический синтез, ассортимент новых ароматов увеличился либо для замены натуральных ароматов без изменения обонятельных свойств, либо для расширения спектра ароматов. В работе ¹² описывается история самого успешного синтетического аромата, который называется *Iso E Super*, поскольку он входит в состав большого количества духов с разным процентным содержанием и является первым примером использования чистого аромата. Конструктивно он относится к натуральным терпенам, как и многие другие синтетические ароматизаторы.

Новый подход к синтезу декалинов и трикарбоциклических систем был достигнут с помощью реакции Д-А с обратной потребностью электронов. Предложенный метод дает первичные и вторичные амины с общим выходом 50%. Целевым продуктом этих превращений является β -некродол ¹³.



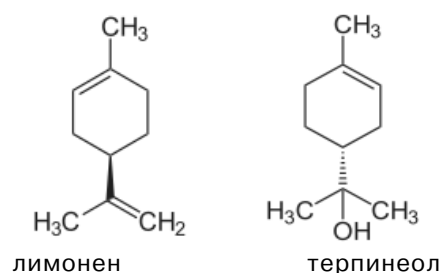
В работе ¹⁴ внутримолекулярная реакция Д-А была использована для синтеза терпена лонгифолена.



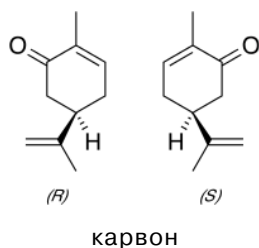
В работе ¹⁵ ретро-реакция Д-А применялась для получения терпенов хиноидного типа.

Рассмотрены различные аспекты трансаннуляционной реакции Д-А для разработки общего метода синтеза большого разнообразия полициклических соединений, относящихся к дитерпенам, политерпенам и стероидам. Акцент делается на контроле относительной и абсолютной конфигурации полициклического продукта. Предварительная работа по синтезу конкретных целевых природных продуктов также представлена ¹⁶.

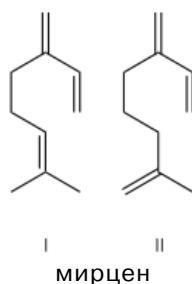
В рамках нашего проекта, включающего разработку методов синтеза с использованием водных условий реакции, авторами работы ¹⁷ были синтезированы некоторые встречающиеся в природе терпены. Лимонен, α -терпинеол и терпинолен были получены косвенно через водную реакцию Д-А. Реакции Д-А проводили только в воде в качестве среды без кислотного катализа Льюиса, чтобы получить промежуточные соединения, которые затем превращаются в целевые соединения обычными способами.



В работе ¹⁸ показаны полные синтезы некоторых дитерпеноидов на основе исходного карвона



В другой работе ¹⁹ показано применение терпена мирцена в реакциях Д-А с рядом природных и синтетических диенофилов.

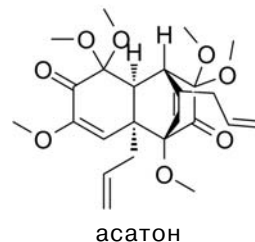


Благоприятное влияние контрольных групп *цис*-изопропилиденацетала, способствующих асимметричному синтезу замещенных декалинов посредством внутримолекулярной реакции Д-А описано в работе ²⁰. По сравнению с транс-ацетонидами, эти случаи протекают в более мягких условиях, что позволяет получать *цис*-конденсированные аддукты из эндо переходного состояния. Необычный эффект растворителя ацетонитрила оказывает сильное влияние на диастерео-селективность. Эта стратегия приводит к хиральному нерацемическому бицикло[4.4.0]декановому ядру разнообразных природных продуктов, в том числе и терпенов.

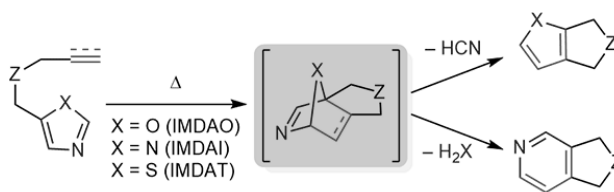
Панал – природный бициклический сесквитерпеноид кадаланового типа с необычным сочетанием стереоцентров. Он был выделен в 1988 г. как предполагаемый биосинтетический предшественник люциферина (светоизлучающей молекулы) из биолюминесцентного гриба *Panellus stipticus*. В работе ²¹ авторы представляют первый подход к синтезу терпеноидного каркаса панала, который включает построение пяти стереоцентров, один из которых легко эпимеризуется. Ключевыми этапами представленного синтетического подхода являются реакция Д-А под высоким давлением, не подчиняющаяся «правилу эндо», восстановительное аллилирование Барбье и циклизация *транс*-декалинового кольца посредством метатезиса с замыканием кольца.

Два новых неолигнана, гетеротропанон и изогетеротропанон, были синтезированы ретро-

реакцией Д-А асатона в 1-аллил-3,4,5-триметоксисбензоле. Эти два неолигнана также были получены термической реакцией асатона с последующим метилированием ²².



Развитие внутримолекулярного циклоприсоединения Д-А азольных гетероциклов, т.е. оксазолов, имидазолов и тиазолов, оказало значительное влияние на эффективное получение гетероциклических промежуточных соединений и природных продуктов. В частности, высокоэффективные и универсальные реакции Д-А использовались в качестве ключевого шага в нескольких схемах синтеза для получения целевых молекул алкалоидов и терпеноидов ²³:



В результате реакций Д-А *para*-бензохинонов и простых диенов образуются циклоаддукты, которые служат важными промежуточными продуктами для синтеза биоактивных терпенов. Эти циклоприсоединения обычно проводят в органических растворителях (таких как MeOH и CH₂Cl₂) в течение нескольких дней или с кислотным катализом Льюиса в CH₂Cl₂. Обычные кислотные катализаторы Льюиса очень эффективны, но требуют безводных и бескислородных условий. Таким образом, есть широкие возможности для улучшения методологий для эффективного выполнения реакции Д-А. В работе ²⁴ авторы разработали мягкий метод без растворителей для стимулирования этих реакций Д-А, катализируемых смесью FeCl₃ на диоксиде кремния Aerosil®.

Применение реакции Д-А для синтеза различных терпенов также описано в работах ^{25–31}.

Таким образом, представленный обзор результатов научных исследований в области применения реакции Д-А в синтезе терпенов и их производных позволяет сделать вывод, что эта реакция является важным и универсальным синтетическим методом получения терпенов и терпеноидов, и исследования в этой области не теряют своей актуальности и по сегодняшний день.

Литература

1. Brocksom T., Correa A., Naves R., Silva F. Diels-Alder Reactions in the Synthesis of Higher Terpenes // *Cheminform.*– 2003.– V.34, №1. - Pp.248-259.
2. Fringuelli F., Pizzo F., Taticchi A., Wenkert E. Diels-Alder Reactions of Cycloalkenones. 8. A One-Step Preparation of 4,4-Dimethyl-1-Octalones, Useful Intermediates in Terpene Synthesis // *Synthetic Communications.*– 1986.– V.16, №3.– Pp.245-249.
3. Heravi M., Vavsari V. Recent applications of intramolecular Diels-Alder reaction in total synthesis of natural products // *RSC Advances.*– 2015.– V.63, №5.– Pp.50890-50912.
4. Stocking E., Williams R. Chemistry and biology of biosynthetic Diels-Alder reactions // *Angewandte Chemie International Edition.*– 2003.– V.42, №27.– Pp.3078-3115.
5. Qinchua C. Recent progress on intramolecular Diels-Alder reactions in organic synthesis // *Chinese Journal of Organic Chemistry.*– 1987.– V.7, №4.– Pp.245-255.
6. Tobal I., Bautista R., Diez D., Garrido N. 1,3-Cyclohexadien-1-Als: Synthesis, Reactivity and Bioactivities // *Molecules.*– 2021.– V.26.– Pp.1772-1779.
7. Pisano P., Pellegrinet S. Alkylhalovinylboranes: a new class of Diels-Alder dienophiles // *RSC Advances.*– 2018.– №8.– Pp.33864-33871.
8. Dongsheng X., Mengmeng X., Zheng C., Yang B. Titanium-promoted Intramolecular Photoenolization/ Diels-Alder Reaction to Construct Polycyclic Terpenoids: Formal Synthesis of Mycoleptodiscin A / / *Chinese Journal of Chemistry.*– 2019.– №11.– Pp.324-341.
9. Yan G., Hummel M., Muthukumarappan K., Zhao Z. Synthesis and Characterization of Allyl Terpene Maleate Monomer // *Scientific Reports.*– 2019.– №9.– Pp.19149-19172.
10. Breitholle E., Fallis A. A total synthesis of (±)-cedrol and (±)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction // *Canadian Journal of Chemistry.*– 1976.– V.54, №12.– Pp.365-374.
11. Nayek A., Drew M., Chosh S. Convenient route to enantiopure aryl cyclopentanes via Diels-Alder reaction of asymmetric dienes. Total synthesis of (+)-herbertene and (+)-cuparene // *Tetrahedron.* - 2003. - V.59, №28. - Pp.5175-5181.
12. Stepanyuk A., Kirschning A. Synthetic terpenoids in the world of fragrances: Iso E Super® is the showcase // *Beilstein Journal of Organic Chemistry.*– 2019.– №15.– Pp.2590-2602.
13. Hadimoni S., Sivaramakrishnan A., Bhat S. A novel approach to decalin synthons of bioactive terpenoids - Inverse electron demand Diels-Alder reactions and β -necrodol // *Journal of Indian Institute of Sciences.*– 2001.– V.81, №2.– Pp.354-368.
14. Lei B., Fallis A. Direct total synthesis of (+)-longifolene via an intramolecular Diels-Alder strategy // *J. Amer. Chem. Soc.*– 1990.– V.112, №11.– Pp.4609-4610.
15. Tolstikov G.A., Shults E.E., Muxametyanova T.S., Sultanova V.S. A Retro-Diels-Alder Reaction as a Method for the Synthesis of Quinones of the Terpenoid Type // *Journal of Organic Chemistry USSR.*– 1992.– V.28, №6.– Pp.1032-1038.

References

1. Brocksom T., Correa A., Naves R., Silva F. [Diels-Alder Reactions in the Synthesis of Higher Terpenes]. *Cheminform*, 2003, vol.34, no.1, pp.248-259.
2. Fringuelli F., Pizzo F., Taticchi A., Wenkert E. [Diels-Alder Reactions of Cycloalkenones. 8. A One-Step Preparation of 4,4-Dimethyl-1-Octalones, Useful Intermediates in Terpene Synthesis]. *Synthetic Communications*, 1986, vol.16, no.3, pp.245-249.
3. Heravi M., Vavsari V. [Recent applications of intramolecular Diels-Alder reaction in total synthesis of natural products]. *RSC Advances*, 2015, vol.63, no.5, pp.50890-50912.
4. Stocking E., Williams R. [Chemistry and biology of biosynthetic Diels-Alder reactions]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol.42, no.27, pp.3078-3115.
5. Qinchua C. [Recent progress on intramolecular diels-alder reactions in organic synthesis]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1987, vol.7, no.4, pp.245-255.
6. Tobal I., Bautista R., Diez D., Garrido N. [1,3-Cyclohexadien-1-Als: Synthesis, Reactivity and Bioactivities]. *Molecules*, 2021, vol.26, pp.1772-1779.
7. Pisano P., Pellegrinet S. [Alkylhalovinylboranes: a new class of Diels-Alder dienophiles]. *RSC Advances*, 2018, no.8, pp.33864-33871.
8. Dongsheng X., Mengmeng X., Zheng C., Yang B. [Titanium-promoted Intramolecular Photoenolization/ Diels-Alder Reaction to Construct Polycyclic Terpenoids: Formal Synthesis of Mycoleptodiscin A]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, no.11, pp.324-341.
9. Yan G., Hummel M., Muthukumarappan K., Zhao Z. [Synthesis and Characterization of Allyl Terpene Maleate Monomer]. *Scientific Reports*, 2019, no.9, pp.19149-19172.
10. Breitholle E., Fallis A. [A total synthesis of (±)-cedrol and (±)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, vol.54, no.12, pp.365-374.
11. Nayek A., Drew M., Chosh S. [Convenient route to enantiopure aryl cyclopentanes via Diels-Alder reaction of asymmetric dienes. Total synthesis of (+)-herbertene and (+)-cuparene]. *Tetrahedron*, 2003, vol.59, no.28, pp.5175-5181.
12. Stepanyuk A., Kirschning A. [Synthetic terpenoids in the world of fragrances: Iso E Super® is the showcase]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2019, no.15, pp.2590-2602.
13. Hadimoni S., Sivaramakrishnan A., Bhat S. [A novel approach to decalin synthons of bioactive terpenoids - Inverse electron demand Diels-Alder reactions and β -necrodol]. *Journal of Indian Institute of Sciences*, 2001, vol.81, no.2, pp.354-368.
14. Lei B., Fallis A. [Direct total synthesis of (+)-longifolene via an intramolecular Diels-Alder strategy]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, vol.112, no.11, pp.4609-4610.
15. Tolstikov G.A., Shults E.E., Muxametyanova T.S., Sultanova V.S. [A Retro-Diels-Alder Reaction as a Method for the Synthesis of Quinones of the Terpenoid Type]. *Journal of Organic Chemistry USSR*, 1992, vol.28, no.6, pp.1032-1038.

16. Deslongchamps P. Transannular Diels-Alder reaction on macrocycles. A general strategy for the synthesis of polycyclic compounds // *Pure and Applied Chemistry*.– 1992.– V.84, №12.– Pp.1831-1847.
17. Arco S., Miranda J., Leano J., Villanueva M. Aqueous Diels-Alder methodology toward some selected monoterpenes // *Journal of Kapisanang Kimika ng Pilipinas*.– 2002.– V.18, №1.– Pp.1-4.
18. Hagiwara H. Recent Advances of Total Syntheses of Diterpenoids Starting from Carvone // *Natural Product Communications*.– 2016.– V.11, №9.– Pp.1391-1402.
19. Horning C., Alvarez-Diegné M., Kohland T., Tsanaksidis J. Diels-Alder reactions of myrcene using intensified continuous-flow reactors // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*.– 2017.– №13.– Pp.120-126.
20. Melekhov A., Forgione P., Legoury S., Fallis A. Tether-Controlled Cycloadditions for the Asymmetric Synthesis of Decalins: Increased Selectivity in Acetonitrile Solvent // *Org. Letters*.– 2000.– V.2, №18.– Pp.2793-2796.
21. Baranov M.S., Kaskova Z.M., Postikova S.G., Ivashkin P.E. Synthesis of Panal terpenoid core // *Synlett*.– 2017.– V.28, №5.– Pp.583-588.
22. Shosuke Y., Masatake N. Retro-Diels-Alder Reaction Of Asatone – Synthesis Of Heterotropanone And Isoheterotropanone // *Chemistry Letters*.– 1981.– V.10, №5.– Pp. 625-626.
23. Nguyen T., Widf P. Intramolecular Diels-Alder Reactions of Oxazoles, Imidazoles, and Thiazoles // *Synthesis*.– 2021.– V.53, №7.– Pp.1181-1199.
24. Donatoni M., Santos J., Dos Oliveira A., Brocksom K. The Diels-Alder reaction of para-benzoquinones and simple dienes under catalysis with FeCl₃ on Aerosil® silica // *Blucher Chemistry Proceedings*.– 2013.– V.1, №2.– Pp.232-238.
25. Lindner S., Geu-Flores F., Braise S., Sherden N. Conversion of Substrate Analogs Suggests a Michael Cyclization in Iridoid Biosynthesis // *Chemistry and Biology*.– 2014.– V.21.– Pp.1452-1456.
26. Pazoukt L., Niinemets U. Multi-Substrate Terpene Synthases: Their Occurrence and Physiological Significance // *Frontiers in Plant Science*.– 2016.– V.12.– Pp.356-367.
27. Buten J., Heijnen D., Wan I., Young D. Stereoselective Synthesis of 1-Tuberculosinyl Adenosine; a Virulence Factor of Mycobacterium tuberculosis // *J. Org. Chem*.– 2016.– V.81, №15.– Pp.6686-6696.
28. Shurpik D., Akhmedov A., Cragg P., Plemenkov V. Progress in the Chemistry of Macrocyclic Meroterpenoids // *Plants*.– 2020.– V.9.– Pp.1582-1587.
29. Brill Z.G., Condakes M.L., Ting C.P., Maimone T.G. Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products // *Chemical Reviews*.– 2017.– V.117, №18.– Pp.11753-11795.
30. Maimone T., Baran P. Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes // *Nature Chemical Biology*.– 2007.– №3.– Pp.396-407.
31. Jaeger R., Cuny E. Terpenoids with Special Pharmacological Significance: A Review // *Natural Product Communications*.– 2016.– №9.– Pp.523-531.
16. Deslongchamps P. [Transannular Diels-Alder reaction on macrocycles. A general strategy for the synthesis of polycyclic compounds]. *Pure and Applied Chemistry*, 1992, vol.84, no.12, pp.1831-1847.
17. Arco S., Miranda J., Leano J., Villanueva M. [Aqueous Diels-Alder methodology toward some selected monoterpenes]. *Journal of Kapisanang Kimika ng Pilipinas*, 2002, vol.18, no.1, pp.1-4.
18. Hagiwara H. [Recent Advances of Total Syntheses of Diterpenoids Starting from Carvone]. *Natural Product Communications*, 2016, vol.11, no.9, pp.1391-1402.
19. Horning C., Alvarez-Diegné M., Kohland T., Tsanaksidis J. [Diels-Alder reactions of myrcene using intensified continuous-flow reactors]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, no.13, pp.120-126.
20. Melekhov A., Forgione P., Legoury S., Fallis A. [Tether-Controlled Cycloadditions for the Asymmetric Synthesis of Decalins: Increased Selectivity in Acetonitrile Solvent]. *Org. Letters*, 2000, vol.2, no.18, pp.2793-2796.
21. Baranov M.S., Kaskova Z.M., Postikova S.G., Ivashkin P.E. [Synthesis of Panal terpenoid core]. *Synlett*, 2017, vol.28, no.5, pp.583-588.
22. Shosuke Y., Masatake N. [Retro-Diels-Alder Reaction Of Asatone – Synthesis Of Heterotropanone And Isoheterotropanone]. *Chemistry Letters*, 1981, vol.10, no.5, pp. 625-626.
23. Nguyen T., Widf P. [Intramolecular Diels-Alder Reactions of Oxazoles, Imidazoles, and Thiazoles]. *Synthesis*, 2021, vol.53, no.7, pp.1181-1199.
24. Donatoni M., Santos J., Dos Oliveira A., Brocksom K. [The Diels-Alder reaction of para-benzoquinones and simple dienes under catalysis with FeCl₃ on Aerosil® silica]. *Blucher Chemistry Proceedings*, 2013, vol.1, no.2, pp.232-238.
25. Lindner S., Geu-Flores F., Braise S., Sherden N. [Conversion of Substrate Analogs Suggests a Michael Cyclization in Iridoid Biosynthesis]. *Chemistry and Biology*, 2014, vol.21, pp.1452-1456.
26. Pazoukt L., Niinemets U. [Multi-Substrate Terpene Synthases: Their Occurrence and Physiological Significance]. *Frontiers in Plant Science*, 2016, vol.12, pp.356-367.
27. Buten J., Heijnen D., Wan I., Young D. [Stereoselective Synthesis of 1-Tuberculosinyl Adenosine; a Virulence Factor of Mycobacterium tuberculosis]. *J. Org. Chem*, 2016, vol.81, no.15, pp.6686-6696.
28. Shurpik D., Akhmedov A., Cragg P., Plemenkov V. [Progress in the Chemistry of Macrocyclic Meroterpenoids]. *Plants*, 2020, vol.9, pp.1582-1587.
29. Brill Z.G., Condakes M.L., Ting C.P., Maimone T.G. [Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products]. *Chemical Reviews*, 2017, vol.117, no.18, pp.11753-11795.
30. Maimone T., Baran P. [Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes]. *Nature Chemical Biology*, 2007, no.3, pp.396-407.
31. Jaeger R., Cuny E. [Terpenoids with Special Pharmacological Significance: A Review]. *Natural Product Communications*, 2016, no.9, pp.523-531.