

Новые возможности классической реакции Биджинелли

С.В.Вдовина, В.А.Мамедов

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Арбузова, 8, факс (843) 273–2253

Обобщены и систематизированы литературные данные по реакции Биджинелли. Наибольшее внимание уделено источникам за последние семь лет. Рассмотрены возможные механизмы реакции и ее применение в синтезе различных производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она. Приведены редко используемые варианты проведения этой реакции.

Библиография — 115 ссылок.

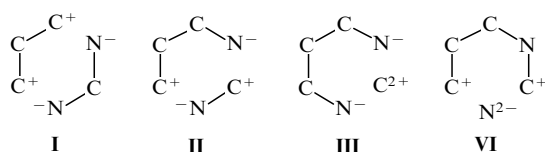
Оглавление

I. Введение	1091
II. Механизм реакции Биджинелли	1092
III. Синтез дигидропиримидинов на основе иммобилизованных компонентов реакции Биджинелли	1094
IV. Синтез дигидропиримидинов одностадийной реакцией Биджинелли	1095
V. Приложения	1101

I. Введение

Пиримидины и их производные играют важную роль в жизнедеятельности человека. Пиримидиновый структурный фрагмент входит в состав ряда природных соединений (нуклеиновых кислот, витамина В₁), синтетических лекарственных средств (барбитуратов), химиотерапевтических препаратов (фторурацила). Биологическая важность производных пиримидина обусловила значительный интерес к их синтезу.

Стратегия замыкания пиримидинового кольца включает четыре главных подхода (I–IV), основанных на конденсации различных реагентов.



С.В.Вдовина. Младший научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений ИОФХ КазНЦ РАН.

Телефон: (843)272–7304, e-mail: mamedov@iopc.knc.ru

Область научных интересов: органический синтез, химия кислород- и азотсодержащих гетероциклов.

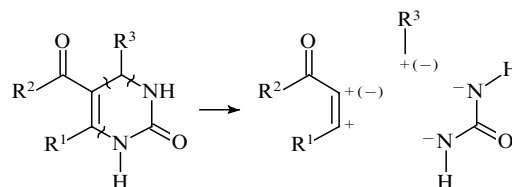
В.А.Мамедов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (843)272–7304, e-mail: mamedov@iopc.knc.ru

Область научных интересов: органический синтез, реакционная способность органических соединений и механизмы реакций, химия гетероциклических соединений, химия природных соединений, медицинская химия.

Дата поступления 5 августа 2008 г.

Наиболее распространен подход I — конденсация соединений, поставляющих трехуглеродный фрагмент и фрагмент N–C–N. Такой метод называют «обычным синтезом» из-за его общей применимости и простоты реализации эксперимента для получения широкого круга пиримидиновых производных. В качестве синтетических эквивалентов трехуглеродного синтона C⁺–C–C⁺ чаще всего используют β-дикарбонильные соединения (диальдегиды, альдегидокетоны, альдегидо- и кетозэфиры), β-альдегидонитрилы, производные циануксусной кислоты (например, этиловый эфир этзоксиметилциануксусной кислоты), динитрилы и т.д.

В 1891 г. итальянский химик Биджинелли предложил¹ еще один вариант построения пиримидинового кольца, основанный на использовании β-дикарбонильных соединений в качестве поставщиков двухуглеродного фрагмента по приведенной ниже ретросинтетической схеме, в которой одна из карбонильных групп остается незатронутой. Позднее этот метод синтеза пиримидиновых структур получил название реакция Биджинелли.



В качестве исходных реагентов используются β-дикарбонильное соединение + альдегид + мочевины.

Более века эта реакция была не востребована. Однако в последнее время среди производных 3,4-дигидропиримидинов (ДГПМ) было обнаружено большое число соединений с полезными свойствами. Некоторые из них используются в медицине как блокаторы кальциевых каналов (А),

в качестве антигипертензивных средств (**B**, **C**), α_1 -антагонистов (**D**). Другие обладают сильно выраженным противовирусным (**E**) и противоопухолевым (**F**) действием.² На основе дигидропиримидиновых производных был создан природный дипептидный антибиотик TAN-1057 A,B,³ проявляющий сильную антистафилококковую активность. Кроме того, обнаружено, что некоторые выделенные из морских водорослей алкалоиды, содержащие дигидропиримидин-5-карбоксилатное кольцо, являются мощными ингибиторами ВИЧ-инфекций.⁴

Привлекательность реакции Биджинелли состоит в простоте введения в структуру продуктов заместителей, легко превращаемых в различные функциональные группы, которые необходимы для дальнейших синтезов. Однако в классическом варианте (катализатор — HCl, растворитель — EtOH) эта одnoreакторная реакция обычно протекает с небольшими выходами (20–50%) и требует продолжительного времени (15–20 ч).^{1, 5–10}

В связи с малой эффективностью классического метода проведения конденсации и большой востребованностью 3,4-дигидропиримидиновых производных в качестве компонентов лекарственных препаратов в настоящее время появилось более сотни публикаций, описывающих улучшенные методики, которые по сути являются модификациями классического одnoreакторного синтеза Биджинелли. В этих методах варьируются исходные реагенты (дикарбонильное соединение, альдегид или мочевины), катализаторы и растворители. В качестве катализаторов вместо соляной кислоты используют полифосфатный эфир (PPE),^{7, 11–13} монтмориллонитовые глины,^{14, 15} Yb^{III}-смолы,¹⁶ молекулярный иод,^{17, 18} различные органические^{19, 20} и неорганические^{1, 5–10, 21} кислоты, кислоты Льюиса (BF₃·OEt₂,²¹ FeCl₃,^{22–24} ZnI₂,²⁵ InCl₃,²⁶ LaCl₃,²⁷ LiClO₄,²⁸ Mn(OAc)₃ (см.²⁹)), трифлаты металлов,^{30–32} ионные жидкости типа тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия bmim[BF₄],³³ пергалогенфосфаты и -алюминаты алкиламинов³⁴ и т.д. Предложено также большое количество растворителей для проведения реакций: спирты, ацетонитрил, тетрагидрофуран, диметилформамид, хлористый метилен, вода. Известно, что ультра-

звуковое (сонохимическое воздействие),^{35–37} микроволновое,^{12, 38–44} инфракрасное⁴⁵ облучение, а также применение высоких давлений⁴⁶ ускоряют реакцию Биджинелли и значительно увеличивают выходы продуктов.

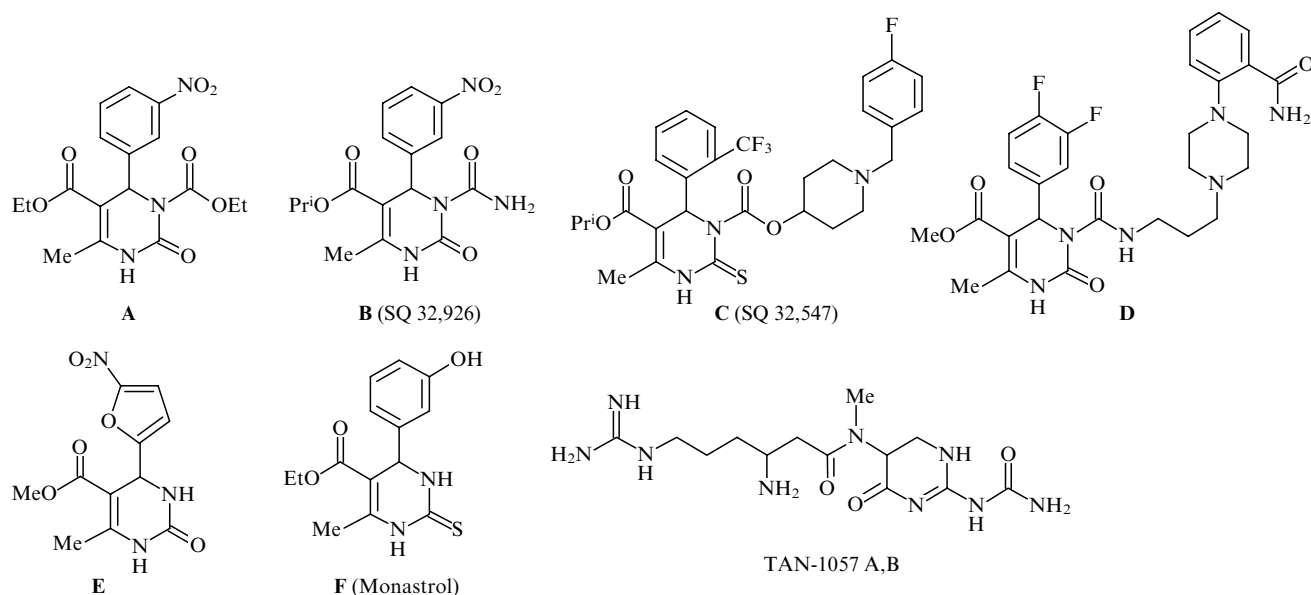
Несмотря на множество оригинальных работ, посвященных реакции Биджинелли, исчерпывающего обзора по этой тематике до сих пор не было опубликовано. В обзоре⁴⁷ рассматриваются разные трехкомпонентные реакции, поэтому материал по реакции Биджинелли, естественно, не может быть исчерпывающим. Обзор⁴⁸ опубликован 15 лет назад, а именно за последнее десятилетие появилось много новых вариантов проведения классической реакции. Следует также отметить обзор⁴⁹, посвященный методам твердофазного синтеза и применению подходов комбинаторной химии, а также роли реакции Биджинелли в синтезе природных соединений.

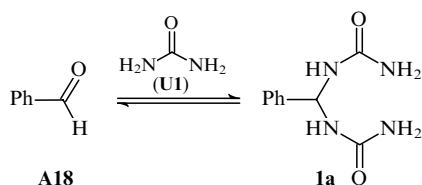
В настоящее время в реакции Биджинелли используют самые разнообразные реагенты. Они систематизированы и перечислены в приложении 1, где приведены также их обозначения, используемые в тексте обзора и в таблицах. В литературе описано множество разных сочетаний исходных реагентов, применяемых в различных условиях. Чтобы максимально полно и одновременно компактно представить этот материал, он оформлен в виде таблиц.

Среди публикаций, посвященных модифицированным методам получения «соединений Биджинелли», лишь в нескольких уделено внимание механизму реакции. Следует отметить, что до сих пор детали механизма до конца не выяснены и существуют разные точки зрения на эту проблему.⁴⁸

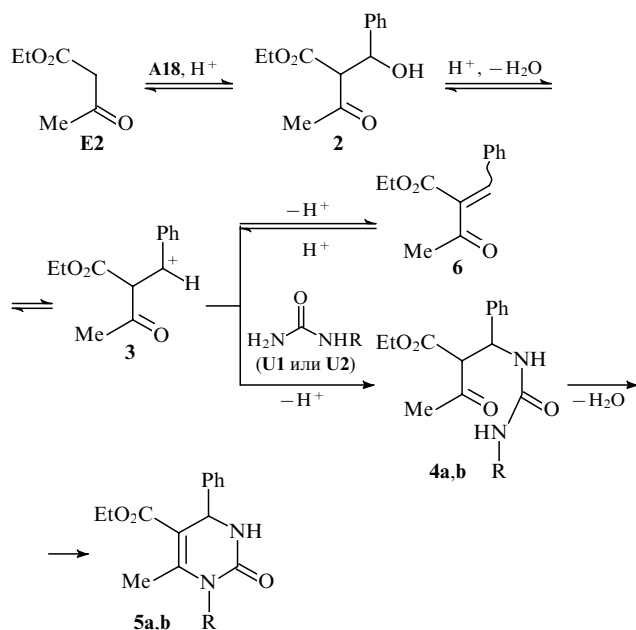
II. Механизм реакции Биджинелли

Первоначально предполагалось,⁵ что продуктом первичной бимолекулярной конденсации бензальдегида (**A18**) и мочевины (**U1**), т.е. первым интермедиатом в этой реакции, является *N,N'*-бензилиденбисмочевина (**1a**). По этой причине механизм называли мочевино-кетоновым.





В дальнейшем был предложен⁵⁰ так называемый карбокатионный механизм, в котором первой и лимитирующей стадией является катализируемая кислотой альдольная конденсация.



Предполагалось, что при кислотном катализе бензальдегид (A18) и этилацетоацетат (E2) взаимодействуют с образованием соответствующего альдоля 2, который дегидратируется в присутствии кислоты в резонансно-стабилизированный карбокатион 3. Реакция последнего с мочевиной (U1) или *N*-метилмочевиной (U2) ведет к образованию производного мочевины 4, которое циклизуется в соединение Биджинелли 5. В пользу предложенного механизма свидетельствует тот факт, что независимо от действия кислотного катализатора взаимодействие енона 6 с *N*-метилмочевиной также приводит к дигидропиримидинону 5b с умеренным выходом.⁵⁰ Получающийся при протонировании енона 6 карбокатионный интермедиат 3 реагирует с мочевиной (3 → 4 → 5).

Относительно недавно был осуществлен⁵¹ детальный пересмотр механизма конденсации Биджинелли с использованием спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C для определения возможных интермедиатов в этой реакции.

Рассмотрены три возможных последовательности взаимодействия исходных реагентов:

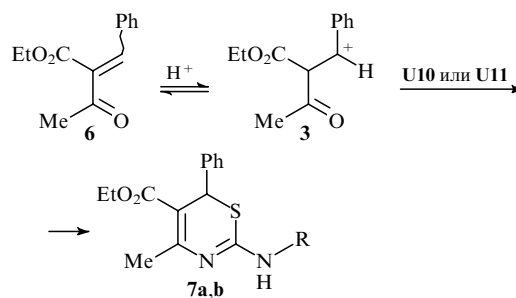
- 1) этилацетоацетат + бензальдегид + мочевины,
- 2) этилацетоацетат + мочевины + бензальдегид,
- 3) бензальдегид + мочевины + этилацетоацетат.

Обсудим более подробно эти варианты взаимодействий.

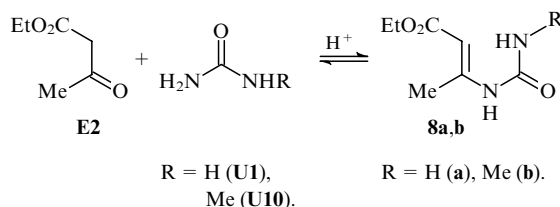
Первый вариант (этилацетоацетат + бензальдегид + мочевины) по сути соответствует рассмотренному ранее карбокатионному механизму, основанному на катализируемой кислотой альдольной конденсации. Хотя альдольная конденсация чаще инициируется основаниями, возможность

кисотно-катализируемой реакции бензальдегида с 1,3-дикарбонильным соединением исключить нельзя. Конечными продуктами в случае такой конденсации преимущественно должны быть α,β-ненасыщенные карбонильные соединения (типа 6), а не β-гидроксикарбонильные (альдольные) продукты 2. В случае реакции бензальдегида с этилацетоацетатом в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C не было обнаружено доказательств альдольной реакции или других реакций, которые могли бы произойти при комнатной температуре между двумя этими соединениями. Бензальдегид с этилацетоацетатом не реагируют в условиях, в которых конденсация Биджинелли протекает легко. Этот факт исключает карбокатионный механизм в качестве основного маршрута реакции, поскольку в нем такая реакция является первой стадией.

Возможность образования интермедиата карбокатионного типа (3) в конденсации Биджинелли еще менее вероятна в случае замены мочевины на тиомочевину. И тиомочевина (U10), и *N*-метилтиомочевина (U11) при взаимодействии с бензальдегидом и этилацетоацетатом в стандартных условиях реакции Биджинелли дают ожидаемые дигидропиримидин-2-тионы (соединения Биджинелли). В то же время взаимодействие интермедиата 3 с тиомочевинами U10, U11 при кислотном катализе приводит к изомерным 2-амино-1,3-тиазинам 7a,b с превосходными выходами. Но тот факт, что в трехкомпонентной реакции Биджинелли при использовании тиомочевин тиазиновые продукты 7 не образуются, делает карбокатионный интермедиат 3 неприемлемым.

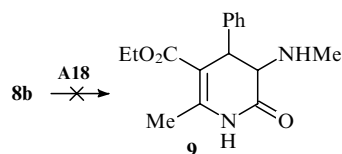


Если реакция протекает по второму варианту (этилацетоацетат + мочевины + бензальдегид), возможно образование «мочевино-кетоновых» интермедиатов 8a,b. Такое взаимодействие можно осуществить при выдерживании смеси этилацетоацетата и мочевины в эксикаторе над концентрированной серной кислотой в течение нескольких суток, что не согласуется с условиями проведения классической реакции Биджинелли.



Другой аргумент против образования такого интермедиата состоит в том, что *N*-метилмочевина (U2) реагирует с этилацетоацетатом с образованием единственного региоизомера 8b с метильным заместителем у концевой аминогруппы. Образование дигидропиримидинона в результате циклоконденсации интермедиата 8b и бензальдегида (по типу [5+1]) должно было бы привести к *N*-замещенному

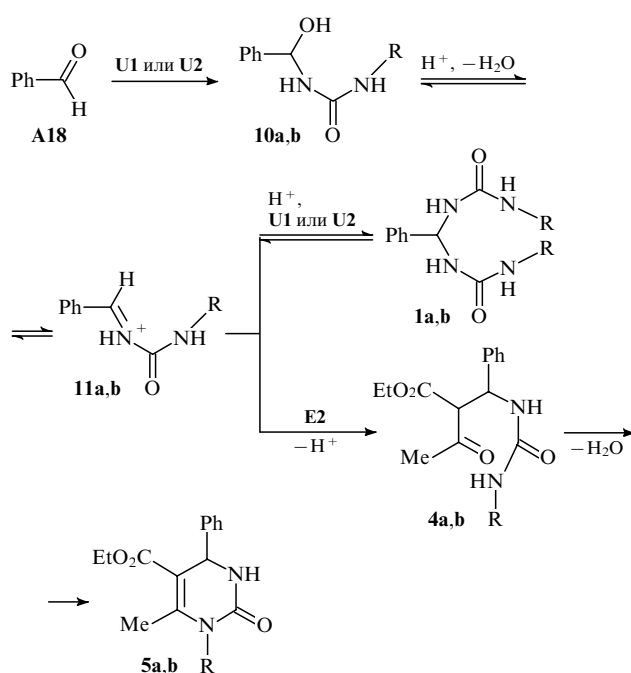
продукту Биджинелли **9**, который не наблюдается ни в трехкомпонентной реакции Биджинелли, ни при взаимодействии производного мочевины **8b** с бенальдегидом. В обоих случаях образуется только изомерный дигидропиримидин **5b**.



Таким образом, и эта последовательность взаимодействия исходных реагентов не является удовлетворительной.

Наиболее предпочтительным представляется третий вариант (бензальдегид + мочевины + этилацетоацетат), т.е. мочевино-кетоновый механизм реакции, заключающийся в нуклеофильном присоединении мочевины к бензальдегиду с образованием *N*-(1-гидроксibenзил)мочевины **10**. В присутствии кислоты происходит дегидратация геминально замещенного интермедиата **10**, и равновесие смещается в сторону реакционноспособного *N*-карбамоилиминиевого иона **11**. В отсутствие 1,3-дикарбонильного соединения второй эквивалент мочевины взаимодействует с катионом **11** с образованием бисмочевин **1a,b**, которые из-за низкой растворимости легко выделяются из реакционной смеси. Таким образом, присутствие этилацетоацетата в реакционной смеси предполагает его взаимодействие (возможно, в виде енольного таутомера) с катионом **11** с образованием интермедиатов **4a,b**, которые затем циклизуются в соединения Биджинелли **5a,b**. Однако в спектрах ЯМР ^1H проб реакционной смеси, взятых через определенные промежутки времени, не наблюдалось сигналов интермедиатов **10**, которые представлены в предполагаемой схеме.

По-видимому, первая стадия присоединения (**A18** $\rightarrow$ **10**) является лимитирующей стадией процесса, а две последующих (катализируемая кислотой дегидратация (**10** $\rightarrow$ **11**) и присоединение второго эквивалента мочевины к катиону (**11** $\rightarrow$ **1**)) — быстрые, что не позволяет зафиксировать промежуточное соединение **10** спектральными методами.



R = H (a), Me (b).

Следует отметить, что реакция Биджинелли с участием несимметричных дикарбонильных соединений практически всегда протекает региоселективно, и продукты — дигидропиримидиноны — получаются с высокими выходами. При использовании в качестве дикарбонильного соединения кетозфира или кетоамида кетогруппа, атом углерода которой более электрофилен, всегда участвует в формировании цикла (ее заместитель оказывается в положении 6), а эфирная или амидная группа становится заместителем в положении 5 цикла ДГПМ. При участии в реакции несимметричного diketона направление реакции определяется балансом стерического и электронного факторов. В замыкании цикла участвует карбонильная группа с менее объемным и более электроноакцепторным заместителем. Так, в случае групп Me и Ph (**K5**) в положении 5 оказывается бензоильная группа, а заместитель Me — в положении 6, в то же время для diketона **K2** (Me и CF_3) положение 5 занимает ацетильная группа, а группа CF_3 идет в положение 6. Во избежание путаницы заместители в diketонах в приложении 1 обозначены так, что в реакции Биджинелли R^1 попадает в положение 6 ДГПМ, а $\text{R}^2\text{C}(\text{O})$ — в положение 5.

Положение заместителя у атома азота в случае монозамещенных мочевины, по-видимому, определяется стерическими факторами. В продукте заместитель оказывается в положении 1.

III. Синтез дигидропиримидинов на основе иммобилизованных компонентов реакции Биджинелли

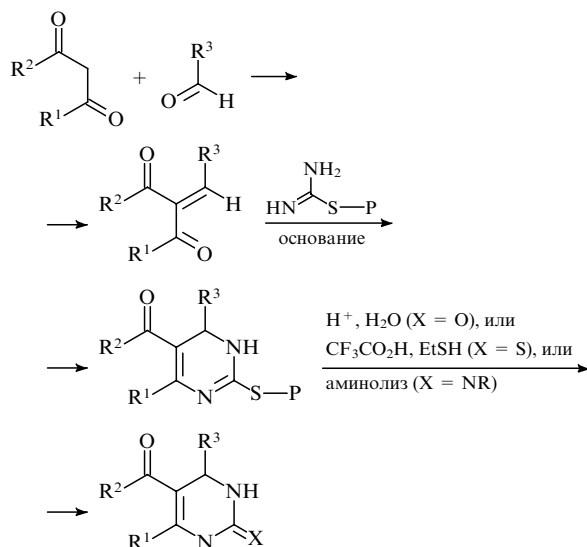
Большинство существующих на данный момент методов получения 3,4-дигидропиримидинов являются модификациями однократного синтеза Биджинелли, однако первые работы после почти столетнего забвения этой реакции были посвящены синтезу дигидропиримидинов с применением иммобилизованных реагентов.

Стратегия подобных синтезов сводится к получению производных ДГПМ на твердофазных подложках^{49, 52–59} или в жидкой фазе^{52, 53, 60} с применением разнообразных полимеров и смол. В последнее время эти методы применяют совместно с микроволновым облучением.^{52, 53} При этом в иммобилизованном состоянии может находиться любой из трех компонентов, но чаще это бывает мочевины^{49, 54, 55} или β -дикарбонильное соединение;^{49, 56, 57} иммобилизованные альдегиды стали применять⁶⁰ лишь в последние три года.

Такие синтезы можно проводить двумя способами. Первой стадией в обоих случаях является закрепление одного из исходных реагентов на носителе. Затем, по первому способу, полученное иммобилизованное соединение вводят в катализируемую кислотой конденсацию с двумя остальными реагентами по предложенному Каппе⁵¹ механизму с образованием производного дигидропиримидинона. На последней стадии молекулу ДГПМ отделяют от носителя.

Второй способ⁵⁸ включает конденсацию дикарбонильного соединения с альдегидом в присутствии основания (по Кнёвенагелю), приводящую к енону, который затем вводят в реакцию с иммобилизованной изотиомочевинной в присутствии основания. В результате образуется иммобилизованное 2-тиопроизводное ДГПМ, из которого соответствующей обработкой получают требуемые соединения Биджинелли с высокими суммарными выходами.⁵⁸ Этот способ называют модификацией Этвела, поскольку он похож на предложенный Этвелом с соавт.⁶¹ метод синтеза 3-замещенных ДГПМ с использованием *O*-метилизотиомочевинной или *S*-4-метоксибензилизотиомочевинной. Хотя данный подход требует предварительного синтеза енона, он весьма привле-

кателен, поскольку обеспечивает высокие выходы тех ДГПМ, которые в одnoreакторном процессе Биджинелли получить трудно.



P — полимер.

Все подобные методы синтеза можно разделить на три вида в зависимости от применяемых носителей и фазы, в которой протекают процессы:

- 1) жидкофазные процессы с применением полимеров;^{53, 60}
- 2) твердофазные синтезы на носителе;^{49, 53–59}
- 3) процессы, в которых применяют растворимые полимерные подложки.⁵²

Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки. В жидкофазных синтезах возможна низкая реакционная способность веществ, связанных с полимером, становится сложной идентификация промежуточных продуктов, появляются трудности в отделении получаемых пиримидинов от примесей полимера.^{53, 60} Твердофазные стратегии позволяют избежать перекристаллизации и хроматографической очист-

ки получаемых продуктов, что иногда немаловажно. Их недостатком является неэкономное использование исходных реагентов.^{53–59} Перечисленных недостатков лишены растворимые полимерные подложки, которые позволяют быстро изменять реакционные условия (переход из твердого состояния в жидкое и наоборот) и экономно использовать реагенты. Поэтому процессы, проводимые с использованием растворимых полимерных носителей, находят все более широкое применение.⁵² К недостаткам этой группы методов относятся сложность аппаратного оформления и зачастую их многостадийность, что, однако, не влияет на выходы и чистоту получаемых продуктов. С применением же микроволнового излучения на стадии реакции Биджинелли уменьшилось и время проведения таких процессов. Необходимо отметить, что применение иммобилизованных реагентов позволяет синтезировать параллельно целые библиотеки производных ДГПМ.^{57, 58} Однако из-за трудоемкости и многостадийности процессов с применением полимерных подложек, а также высокой стоимости используемых носителей большинство исследователей отдают предпочтение одnoreакторному способу получения дигидропиримидинов на основе классических компонентов реакции Биджинелли, предлагая улучшенные варианты проведения этой конденсации.

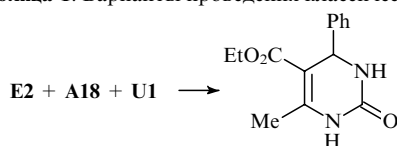
IV. Синтез дигидропиримидинов одностадийной реакцией Биджинелли

1. Классическая комбинация реагентов в реакции Биджинелли

Самым распространенным продуктом реакции Биджинелли является 6-метил-4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он, получаемый конденсацией классических исходных реагентов — этилацетоацетата (E2), бензальдегида (A18) и мочевины (U1). В табл. 1 представлено более 60 вариантов условий получения данного соединения.

Как видно из этой таблицы, наибольший выход (до 98%) и минимальное время проведения реакции (1–1.5 мин)

Таблица 1. Варианты проведения классической реакции Биджинелли: этилацетоацетат + бензальдегид + мочевины.



Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки
PPE	ТГФ	Δ	24 ч	94	7	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	EtOH	Δ	4 ч	94	23
PPE	—	μν	90 с	85	11	NiCl ₂ · 6 H ₂ O,	EtOH	Δ	5 ч	97	23
Mont. KSF	—	130°C	48 ч	82	14	HCl	—	—	—	—	—
Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 с	92	15	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	95	26
Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	80	16	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	6 ч	89	28
I ₂	PhMe	Δ	4 ч	95	17	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	2 ч	96	29
TsOH	H ₂ O	Перемешивание	5 мин	91	19	Yb(OTf) ₃ , AcOH	EtOH	120°C	10 мин	92	30
SSA	EtOH	Δ	6 ч	91	20	Bi(OTf) ₃	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	1 ч	90	31
BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	94	21	—	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	71	21	CAN	MeOH	US	3.5 ч	92	35
FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	94	22	—	—	100–150°C	1 ч	81	36

Таблица 1 (продолжение).

Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки
TAFF	—	IR	2 ч	55	45	PABC	EtOH	Δ	2 ч	94	76
Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	98	62	CdCl ₂	MeCN	Δ	4 ч	83	77
LaCl ₃ ·7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	95	63	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	88	78
HCl	EtOH	US	2–5 мин	95	64	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	97	79
FSA	EtOH	Δ	84 ч	65	65	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	3 ч	88	80
InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	98	66	RuCl ₃	—	100°C	30 мин	91	81
(TMS)Cl, NaI	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	30 мин	98	67	CHCl ₂ CO ₂ H	—	90°C	30 мин	91	82
						H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	92	83
LiBr	MeCN	Δ	3 ч	92	68	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	87	83
NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	97	69	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
NH ₂ SO ₃ H	EtOH	20–30°C, перемешивание	40 мин	62	69	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	90	84
						PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	87	85
						VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	96	86
Cu(OTf) ₂	MeCN	25°C, перемешивание	6 ч	95	70	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	95	87
NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	90	71	bmim[PF ₆]	—	100°C	30 мин	94	87
TsOH	—	μν	5 мин	92	72	bmimCl	—	100°C	30 мин	56	87
CuCl ₂ ·2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	96	73	CNSP	H ₂ O	80°C	4.5 ч	92	88
CuCl ₂ ·2 H ₂ O	—	μν	1 мин	98	73	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	87	89
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	96	73	BDMPEAB	—	100°C	20 мин	96	90
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	—	μν	1 мин	98	73	NH ₄ Br	—	100°C	20 мин	81	90
HBO ₃	Ледяная АсОН	100°C	0.5–2 ч	97	74	—	—	100°C	20 мин	73	90
ZnCl ₂	—	80°C	20 мин	73	75	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	77	91
						KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	95	92
						(TMS)Cl	ДМФА	20°C	14 ч	80	93

Примечание. Здесь и далее приняты следующие обозначения: BDMPEAB — бромид бутилдиметил(1-фенилэтил)аммония; bmim — катион 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия; CAN — нитрат церия-аммония; CNSP — наночастицы CeO₂ на сополимере 4-винилпиридина и *n*-дивинилбензола; Dowex-50W — название ионообменной смолы; FSA — аэрогель кремнезема, содержащий частицы ферригидрита (5 Fe₂O₃·9 H₂O); Mont. KSF — монтмориллонитовые глины; PABS — комплекс, полученный взаимодействием полианилина с BiOCl в ацетоне; PPAA — ангидрид пропанфосфоновой кислоты; PPE — полифосфатный эфир; Pro-Me — метиловый эфир L-пролина; SSA — силикагель с привитыми сульфогруппами; TAFF — бентонитовый клей (74.5% SiO₂, 9.3% Al₂O₃, 4.0% CaO, 1.3% Fe₂O₃, 0.4% MgO, 0.4% K₂O, 0.4% TiO₂, 9.7% H₂O); TMS — триметилсилил; IR — ИК-облучение; US — ультразвуковое воздействие; Δ — кипячение; μν — микроволновое облучение.

наблюдаются при проведении конденсации Биджинелли под действием микроволнового излучения.^{11, 73} Однако при этом усложняется процесс выделения целевых продуктов и, кроме того, происходит разложение мочевины.⁹⁴

Показано,⁶⁴ что ультразвуковое воздействие (сонохимический синтез) ускоряет образование этиловых эфиров 4-*R*-6-метил-2-оксо- и 4-*R*-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновых кислот в 40 и более раз, т.е. позволяет получить продукты в течение 2–5 мин. За счет высокой селективности процесса количество побочных продуктов снижается, и в большинстве случаев нет необходимости в дополнительной очистке (перекристаллизации), что приводит к упрощению процесса и повышению выходов целевых соединений до 90–95% независимо от природы альдегида.

Особо следует отметить экологически безопасные варианты проведения реакции Биджинелли — использование в качестве катализатора монтмориллонитовых глин и проведение реакции без катализаторов и растворителей.

Монтмориллонитовые глины часто применяют в органическом синтезе благодаря их доступности и экологичности. Они просты в обращении, дают высокие выходы требуемых продуктов, обеспечивают хорошую селективность процесса

и легко отделяются от реакционной смеси. Реакция Биджинелли может быть выполнена без растворителя с использованием монтмориллонита KSF, хотя упомянутый процесс и имеет свои недостатки, например большую продолжительность (8–10 ч).¹⁵

Обнаружено,^{36, 90} что реакция Биджинелли эффективно протекает в смеси чистых реагентов при 100–105°C в течение 20 мин–1 ч без применения каких-либо растворителей или катализаторов, при этом достигаются высокие и средние выходы дигидропиримидинов.

2. Новые сочетания реагентов в реакции Биджинелли

До настоящего времени при подборе реагентов в конденсации Биджинелли, как правило, варьируют альдегиды; гораздо реже исследователи заменяют кетоэфиры, которые являются поставщиками двухуглеродного фрагмента в молекулу ДГПМ. Особенно редки примеры использования кетоэфиров с бензоильным фрагментом (например, **E16**, **E17**), наличие которого в большинстве случаев препятствует формированию пиримидинового цикла (см., например,^{95–97}).

Выходы конечных продуктов в этих случаях часто бывают невысокими.^{21, 27, 41, 95}

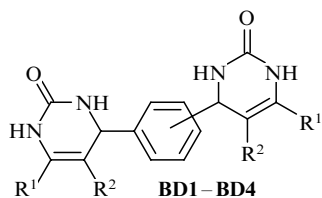
Наиболее удачным способом получения 4,6-дифенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-она оказался подход, который заключается в простом перемешивании при комнатной температуре смеси реагентов в ацетонитриле с добавлением каталитических количеств триметилсилил-хлорида и иодида натрия.⁷⁶

Из β-дикарбонильных соединений в качестве поставщиков двухуглеродного фрагмента в реакции Биджинелли наиболее хорошо изучены кетозфиры, однако постепенно круг используемых реагентов расширяется за счет дикетонов, кетоамидов, циклических имидов и др. Среди дикетонов, как и среди кетозфиров, особый интерес представляют производные с бензоильными группами (например, **K5–K9**), которые трудно ввести в молекулу ДГПМ иными путями.

Всевозможные комбинации исходных компонентов и условия проведения одnoreакторного процесса суммированы в приложении 2. Сочетания реагентов расположены по порядку в соответствии с используемым дикарбонильным соединением: кетозфиры (**E1–E35**), затем дикетоны (**K1–K13**), кетоамиды и их аналоги (**Am1–Am8**) и, наконец, эквиваленты дикарбонильного соединения (**Eq1, Eq2**) (см. приложение 1).

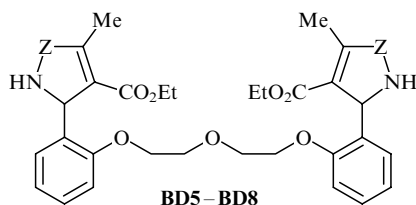
В реакции Биджинелли можно применять моно- и бис-реагенты. В последнем случае продукты включают два дигидропиримидиновых фрагмента. Бис-реагентом может быть любой из трех участников реакции.

Так, в работе⁹² описан одностадийный синтез жестко ориентированных бис(дигидропиримидинов) **BD1–BD4** с использованием изо- (**A89**) и терефталового альдегидов (**A90**). Соединение **BD2** описано и в работах^{27, 97}.

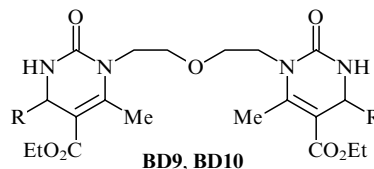


Изомеры: *мета* (**BD1, BD3**), *орто* (**BD2, BD4**);
 $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ (**BD1, BD2**);
 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_3\text{C(O)}$ (**BD3, BD4**).

Авторы работы¹⁰³ использовали поданды с концевыми альдегидными (**A91**) или мочевиными (**U15**) фрагментами; в результате были получены производные **BD5–BD8** и **BD9, BD10** соответственно.

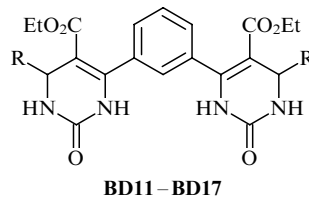


$Z = \text{NHC(O)}$ (**BD5**), NHC(S) (**BD6**),
 $(X = \text{CH}$ (**BD7**), N (**BD8**)).



$R = \text{Me}$ (**BD9**), Ph (**BD10**).

Соединение **E35** с двумя кетозфирными фрагментами, связанными бензольным кольцом, вводили^{104, 105} в реакцию Биджинелли с мочевиной и различными альдегидами (**A18, A19, A31, A64, A66, A71, A72**). Продуктами реакции являлись бис(дигидропиримидиноны) **BD11–BD17**.

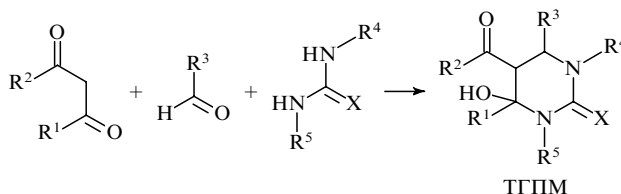


$R = \text{Ph}$ (**BD11**), PhCH=CH (**BD12**), $4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**BD13**),
 $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (**BD14**), $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**BD15**), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (**BD16**),
 $4\text{-IC}_6\text{H}_4$ (**BD17**).

Условия проведения реакций с бис-реагентами и достигнутые выходы продуктов представлены в табл. 2.

Такие бис(дигидропиримидиноны), несомненно, представляют интерес, так как бистероциклические соединения, как правило, не уступают по биологической активности своим моноклическим аналогам.^{106, 107}

Не всегда трехкомпонентная конденсация β-дикарбонильных соединений с альдегидами и мочевиной приводит к образованию 3,4-дигидропиримидинов. В некоторых случаях в качестве промежуточных или конечных продуктов выделены тетрагидропиримидиноны (ТГПМ) со средними и высокими выходами (табл. 3).



Как правило, реакция приводит к такому результату, если дикарбонильное соединение содержит сильно электроноакцепторные группы, например CF_3 , C_3F_7 , CHCl_2 и др. (см. соединения **E20–E24, E26, K2, K3, K6–K8, K10, K11**). Тетрагидропиримидиноны обычно можно превратить в ДГПМ кипячением (например, в бензоле или толуоле) с кислотным катализатором ($p\text{-TsOH}$).

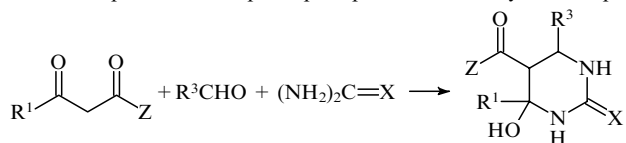
Нехарактерное для реакции Биджинелли образование 4-гидрокситетрагидропиримидинов, содержащих сильные электроноакцепторные группировки, можно рассматривать как подтверждение того, что лимитирующей стадией дегидратации является протонирование гидроксильного атома кислорода.

Таблица 2. Получение бис(дигидропиридинонов) реакцией Биджинелли.

Продукт	Исходные реагенты	Условия реакции	Время реакции	Выход, %	Ссылки	Продукт	Исходные реагенты	Условия реакции	Время реакции	Выход, %	Ссылки
BD1	E2 + A89 + U1	<i>a</i>	0.5–2 ч	96	92	BD8	E2 + A91 + U17	<i>c</i>	10 мин	60	103
BD2	E2 + A90 + U1	<i>a</i>	0.5–2 ч	99	92		E2 + A91 + U17	<i>d</i>	32 ч	42	103
	E2 + A90 + U1	<i>b</i>	10 мин	78	27	BD9	E2 + A2 + U15	<i>c</i>	7 мин	62	103
	E2 + A90 + U1*	65°C	4 ч	85	97		E2 + A2 + U15	<i>d</i>	30 ч	38	103
BD3	K12 + A89 + U1	<i>a</i>	0.5–2 ч	92	92	BD10	E2 + A18 + U15	<i>c</i>	7 мин	65	103
BD4	K12 + A90 + U1	<i>a</i>	0.5–2 ч	95	92		E2 + A18 + U15	<i>d</i>	26 ч	45	103
BD5	E2 + A91 + U1	<i>c</i>	5 мин	50	103	BD11	E35 + A18 + U1	<i>e</i>	25 ч	56	104, 105
	E2 + A91 + U1	<i>d</i>	30 ч	30	103	BD12	E35 + A19 + U1	<i>e</i>	25 ч	59	104, 105
BD6	E2 + A91 + U10	<i>c</i>	5 мин	45	103	BD13	E35 + A31 + U1	<i>e</i>	25 ч	60	104, 105
	E2 + A91 + U10	<i>d</i>	30 ч	25	103	BD14	E35 + A64 + U1	<i>e</i>	25 ч	66	104, 105
BD7	E2 + A91 + U16	<i>c</i>	10 мин	56	103	BD15	E35 + A66 + U1	<i>e</i>	25 ч	50	104, 105
	E2 + A91 + U16	<i>d</i>	30 ч	40	103	BD16	E35 + A71 + U1	<i>e</i>	25 ч	53	104, 105
						BD17	E35 + A72 + U1	<i>e</i>	25 ч	52	104, 105

Примечание.	Обозначение	Катализатор	Растворитель	Прочие условия
	<i>a</i>	KHSO ₄	Гликоль	100°C
	<i>b</i>	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C
	<i>c</i>	HCl	EtOH	US
	<i>d</i>	HCl	EtOH	Δ
	<i>e</i>	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	80°C

Таблица 3. Образование тетрагидропиридинонов в условиях реакции Биджинелли.

X = O, S; Z = R² или OR².

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки
E20 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	75	108
E21 + A18 + U1	bmim[BF ₄]	—	100–125°C	6 ч	78	33
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	80	99
E21 + A18 + U10	bmim[BF ₄]	—	100–125°C	6 ч	85	33
	HCl	EtOH	Δ	6 ч	43	108
E21 + A39 + U1	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	85	99
E21 + A60 + U10	bmim[BF ₄]	—	100–125°C	6 ч	77	33
E22 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	79	108
E22 + A18 + U10	HCl	EtOH	Δ	6 ч	50	108
E23 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	73	108
E23 + A18 + U10	HCl	EtOH	Δ	6 ч	47	108
E24 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	80	108
E24 + A18 + U10	HCl	EtOH	Δ	6 ч	45	108
E26 + A18 + U1	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	70	109
E26 + A18 + U10	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	65	109
E26 + A23 + U1	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	67	109
E26 + A23 + U10	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	62	109
E26 + A45 + U1	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	86	109
E26 + A64 + U1	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	84	109
E26 + A64 + U10	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	88	109
E26 + A84 + U1	InBr ₃	ТГФ	Δ	24 ч	71	109
K2 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	32	108
K3 + A18 + U1	HCl	EtOH	Δ	6 ч	33	108
K6 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	98	62
	HCl	EtOH	Δ	6 ч	42	108

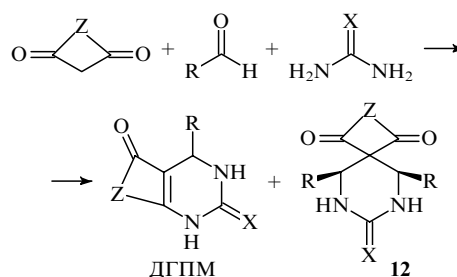
Таблица 3 (окончание).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции	Выход, %	Ссылки
K6 + A18 + U10	HCl	EtOH	Δ	6 ч	30	108
K7 + A18 + U1	bmim[BF ₄]	—	80–100°C	1–2 ч	62	33
	HCl	EtOH	Δ	6 ч	38	108
K7 + A18 + U10	bmim[BF ₄]	—	80–100°C	1–2 ч	66	33
	HCl	EtOH	Δ	6 ч	36	108
K7 + A60 + U1	bmim[BF ₄]	—	80–100°C	1–2 ч	92	33
K7 + A60 + U10	bmim[BF ₄]	—	80–100°C	1–2 ч	84	33
K7 + A88 + U1	bmim[BF ₄]	—	80–100°C	1–2 ч	34	33
K8 + A18 + U1	AcOH	MeOH	Δ	4 ч	91	110
K8 + A45 + U1	AcOH	MeOH	Δ	4 ч	93	110
K8 + A71 + U1	AcOH	MeOH	Δ	4 ч	80	110
K8 + A72 + U1	AcOH	MeOH	Δ	4 ч	71	110
K10 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	99	62
K11 + A18 + U1	bmim[BF ₄]	—	20–30°C	30 мин	75	33
K11 + A18 + U10	bmim[BF ₄]	—	20–30°C	30 мин	88	33
K11 + A60 + U1	bmim[BF ₄]	—	20–30°C	30 мин	92	33
K11 + A60 + U10	bmim[BF ₄]	—	20–30°C	30 мин	83	33
K11 + A88 + U1	bmim[BF ₄]	—	20–30°C	30 мин	82	33

3. Побочные реакции

Одним из достоинств реакции Биджинелли является высокая селективность. Однако и этой конденсации иногда сопутствуют побочные реакции.

При использовании циклических дикарбонильных соединений стандартные продукты реакции Биджинелли нередко образуются с низкими выходами (11–25%) (табл. 4); при этом в качестве основных (а нередко и единственных) продуктов выделены спирогетероциклические соединения **12**, которые можно рассматривать как результат четырехкомпонентной конденсации циклического дикарбонильного соединения, двух молекул альдегида и мочевины.^{101, 111, 112}



R = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄; X = O, S;
Z = CH₂O, OCM₂O, NHC(O)NH, NMeC(O)NMe.

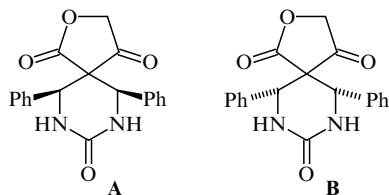
Таблица 4. Образование спирогетероциклических соединений **12** в условиях реакции Биджинелли.

Исходные реагенты	Условия реакции	Выход, %	Ссылки	Исходные реагенты	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
E31 + A18 + U1	<i>d</i>	см. ^a	111	K12 + A60 + U1	<i>g</i>	80	102
E32 + A18 + U1	<i>f</i>	56	112	K12 + A64 + U1	<i>g</i>	70	102
E32 + A23 + U1	<i>f</i>	54	112	Am5 + A18 + U1	<i>f</i>	71	112
E32 + A60 + U1	<i>f</i>	53	112	Am5 + A23 + U1	<i>f</i>	70	112
E32 + A64 + U1	<i>f</i>	52	112	Am5 + A60 + U1	<i>f</i>	63	112
K12 + A18 + U10	<i>g</i>	77	102	Am5 + A64 + U1	<i>f</i>	68	112
K12 + A23 + U1	<i>g</i>	78	102	Am6 + A18 + U1	<i>f</i>	69	112
K12 + A23 + U10	<i>g</i>	79	102	Am6 + A23 + U1	<i>f</i>	71	112
K12 + A34 + U1	<i>g</i>	69	102	Am6 + A60 + U1	<i>f</i>	62	112
				Am6 + A64 + U1	<i>f</i>	63	112

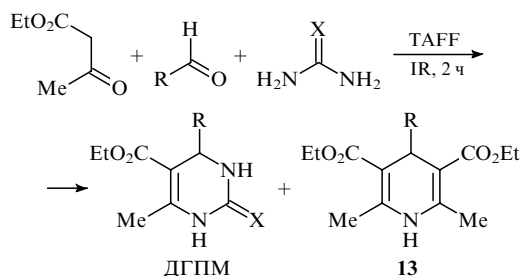
^a В этом случае образуются два изомера.

Примечание.	Обозначение	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время реакции, ч
	<i>d</i>	HCl	EtOH	Δ	3
	<i>f</i>	—	—	80°C	4
	<i>g</i>	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2

Если дикарбонильное соединение несимметричное (например, кетолактон **Е31**), спирогетероциклическое соединение получается в виде пары стереоизомеров (**А** и **В**).¹¹²



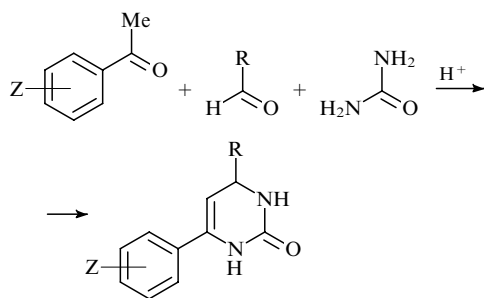
В качестве еще одного примера побочной реакции можно привести конденсацию Ганча. Дигидропиримидины **13** были получены с низкими выходами (6–11%) вместе с основными продуктами — дигидропиримидинонами.⁴⁵ Вероятно, под действием ИК-излучения происходит частичное разложение мочевины или тиомочевины, в результате чего образуется аммиак; последний вступает в реакцию с альдегидом и ацетоуксусным эфиром, о чем свидетельствует образование соответствующих дигидропиримидинов.



R = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-ClC₆H₄; X = O, S.

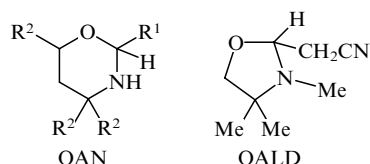
4. Другие способы получения соединений Биджинелли

Производные дигидропиримидинов получают также трехкомпонентной конденсацией ароматических кетонов, альдегидов и мочевины.^{113, 114} Катализаторами служат кислоты Льюиса (FeCl₃,¹¹³ ZnI₂ (см. ¹¹⁴)).



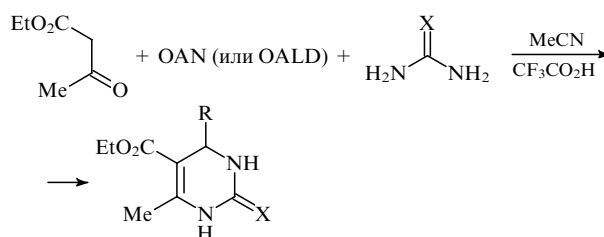
R = Ph, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄; Z = H, 4-Me, 4-Bu^t, 4-HO, 4-CHO, 2-MeO, 3-MeO, 4-MeO, 3-MeO-4-HO, 3,4-(MeO)₂, 2-Cl, 4-Cl, 3-Br, 2,4-Cl₂, 2,6-Cl₂, 3,5-Br₂-4-HO.

Образование продуктов Биджинелли наблюдалось и при использовании оксазинов (OAN) и оксазолидинов (OALD) в качестве поставщиков одноуглеродного фрагмента вместо ароматических альдегидов.¹¹⁵



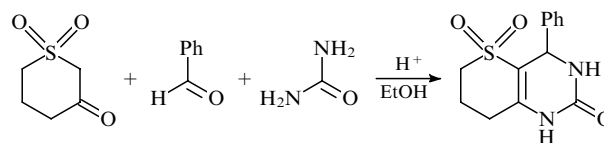
R² = H: R¹ = H, 4-MeOC₆H₄, 3,4-(MeO)₂C₆H₃, 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂, 2-O₂NC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄; R² = Me: R¹ = Me, Et, Ph, CH₂CO₂Et.

Применение этих соединений позволяет получать дигидропиримидиноны с фрагментами, которые невозможно ввести при помощи соответствующих альдегидов из-за неустойчивости или малой реакционной способности (алифатические альдегиды)^{71, 82, 95} последних в условиях реакции Биджинелли.



R = H, Me, Et, CH₂CO₂Et, CH₂CN, Ph, 2-O₂NC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3,4-(MeO)₂C₆H₃; X = O, S.

Следует отметить, что и циклические кетоны в этих условиях приводят к продуктам Биджинелли.^{92, 100–102} Так, из *S,S*-диоксида тетрагидротиопиран-3-она получен¹⁰⁰ соответствующий дигидропиримидин с выходом ~64%.



* * *

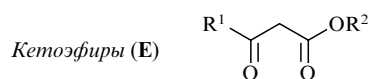
Анализ литературы показывает, что в настоящее время существует большое число экспериментальных способов осуществления реакции Биджинелли, которые различаются исходными реагентами, условиями проведения реакции, катализаторами и т.д. Следует отметить, что сопоставление эффективности различных подходов — непростая задача, тем более что многие экзотические методы не нашли широкого применения в силу высокой стоимости и малой доступности соответствующих реагентов. Рассмотренный в обзоре материал дает представление о развитии данной очень важной реакции синтетической органической химии.

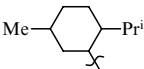
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00 613-а) и государственного контракта № 02.512.11.2237 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы».

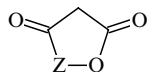
V. Приложения

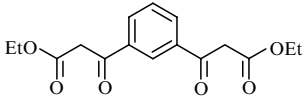
Приложение 1. Соединения, использованные в реакции Биджинелли.

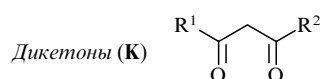
а. Дикарбонильные соединения



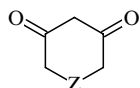
Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²
E1	Me	Me	E10	Me	BnN(Ph)(CH ₂) ₂	E21	CF ₃	Et
E2	Me	Et	E11	Et	Me	E22	CHF ₂ CF ₂	Me
E3	Me	Pr ⁱ	E12	Et	Et	E23	n-C ₃ F ₇	Me
E4	Me	Bu ^t	E13	Pr ⁿ	Et	E24	n-C ₄ F ₉	Et
E5	Me	CH ₂ =CH	E14	cyclo-C ₃ H ₅	Me	E25	CHCl ₂	Me
E6	Me		E15	Bu ^t	Me	E26	CCl ₃	Et
			E16	Ph	Et	E27	Рибозил	Et
E7	Me	Ph	E17	Ph	Bn	E28	Галактозил	Et
E8	Me	PhCH=CHCH ₂	E18	Ph(CH ₂) ₂	Et	E29	Маннозил	Et
E9	Me	Ph ₂ CHCH ₂	E19	MeOCH ₂	Me	E30	Индол-3-ил	Me
			E20	CHF ₂	Et			



Z = CH₂ (**E31**), OCM₂ (**E32**), *o*-фенилен (**E33**), 4-Ме-1,2-фенилен (**E34**),  (**E35**).

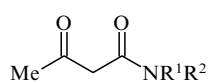


Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²
K1	Me	Me	K5	Me	Ph	K9	Ph	Ферроценил
K2	CF ₃	Me	K6	CF ₃	Ph	K10	CF ₃	2-Тиенил
K3	CHF ₂ CF ₂	Me	K7	CHF ₂ CF ₂	Ph	K11	CF ₃	CF ₃
K4	Me	Ферроценил	K8	CHCl ₂	Ph			

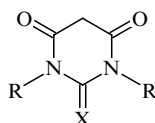


Z = CH₂ (**K12**), CMe₂ (**K13**).

Кетоамиды и их аналоги (Am)

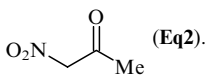
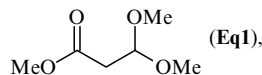


R¹ = H; R² = H (**Am1**),
Me (**Am2**), Ph (**Am3**);
R¹ = R² = Et (**Am4**).



X = O: R = H (**Am5**), Me (**Am6**);
X = S: R = H (**Am7**), Ph (**Am8**).

Эквиваленты дикарбонильного соединения (Eq):

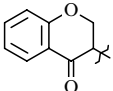


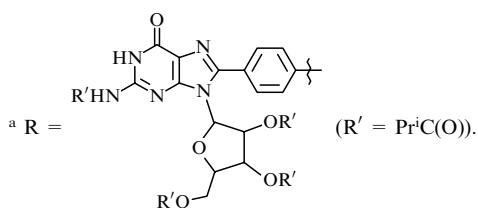
б. Альдегиды (A)

Моноальдегиды RCHO

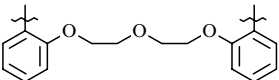
Соединение	R	Соединение	R	Соединение	R	Соединение	R
A1	H	A8	Bu ^t	A15	n-C ₉ H ₁₉	A22	3-MeC ₆ H ₄
A2	Me	A9	n-C ₅ H ₁₁	A16	Bn	A23	4-MeC ₆ H ₄
A3	Et	A10	Pr ⁿ C(Me)H	A17	Ph(CH ₂) ₂	A24	2,5-Me ₂ C ₆ H ₃
A4	Pr ⁿ	A11	CH ₂ Et ₂	A18	Ph	A25	2-(CH ₂ =CH)C ₆ H ₄
A5	Pr ⁱ	A12	cyclo-C ₆ H ₁₁	A19	PhCH=CH	A26	2-(CH ₂ =CHCH ₂)C ₆ H ₄
A6	Bu ⁿ	A13	n-C ₆ H ₁₃	A20	PhC≡C	A27	4-NCC ₆ H ₄
A7	Bu ⁱ	A14	n-C ₇ H ₁₅	A21	2-MeC ₆ H ₄	A28	см. ^a

Приложение 1 (окончание).

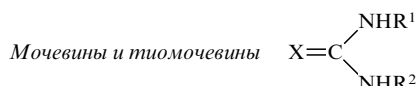
Соединение	R	Соединение	R	Соединение	R
A29	2-F ₃ CC ₆ H ₄	A50	3,4,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₂	A71	4-BrC ₆ H ₄
A30	4-F ₃ CC ₆ H ₄	A51	2-MeO-5-BrC ₆ H ₃	A72	4-IC ₆ H ₄
A31	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	A52	3-MeO-4-HOC ₆ H ₃	A73	1-Нафтил
A32	2-O ₂ NC ₆ H ₄	A53	3-MeO-4-HO-5-O ₂ NC ₆ H ₂	A74	2-Нафтил
A33	3-O ₂ NC ₆ H ₄	A54	2-EtOC ₆ H ₄	A75	Антрацен-9-ил
A34	4-O ₂ NC ₆ H ₄	A55	3,4-(EtO) ₂ C ₆ H ₃	A76	Бензодиоксол-5-ил
A35	2-O ₂ N-4-MeC ₆ H ₃	A56	3-(cyclo-C ₃ H ₉)O-4-MeOC ₆ H ₃	A77	Ферроценил
A36	2-O ₂ N-5-ClC ₆ H ₃	A57	3-PhOC ₆ H ₄	A78	Рибозил
A37	2-HOC ₆ H ₄	A58	2-FC ₆ H ₄	A79	Галактозил
A38	3-HOC ₆ H ₄	A59	3-FC ₆ H ₄	A80	Маннозил
A39	4-HOC ₆ H ₄	A60	4-FC ₆ H ₄	A81	Пиррол-2-ил
A40	2-HO-4-ClC ₆ H ₃	A61	3,4-F ₂ C ₆ H ₃	A82	2-Пиридил
A41	2-HO-4-BrC ₆ H ₃	A62	2-ClC ₆ H ₄	A83	Индол-2-ил
A42	2-HO-5-BrC ₆ H ₃	A63	3-ClC ₆ H ₄	A84	2-Фурил
A43	2-MeOC ₆ H ₄	A64	4-ClC ₆ H ₄	A85	3-Фурил
A44	3-MeOC ₆ H ₄	A65	2,3-Cl ₂ C ₆ H ₃	A86	3-Нитрофуран-2-ил
A45	4-MeOC ₆ H ₄	A66	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃		
A46	2,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	A67	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	A87	
A47	2,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	A68	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃		
A48	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	A69	2-BrC ₆ H ₄	A88	2-Тиенил
A49	3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	A70	3-BrC ₆ H ₄		



Диальдегиды Z(CHO)₂

Z — *m*-фенилен (A89), *n*-фенилен (A90),  (A91).

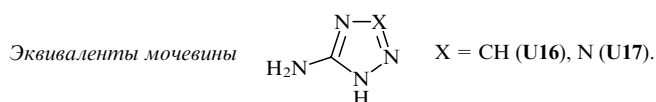
в. Мочевины и их эквиваленты (U)



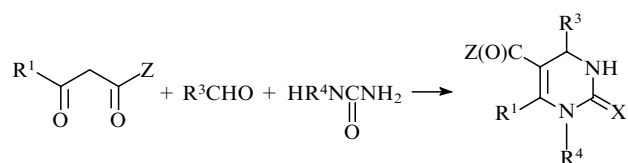
Соединение (X = O)	R ¹	R ²	Соединение (X = S)	R ¹	R ²
U1 ^a	H	H	U10 ^a	H	H
U2	H	Me	U11	H	Me
U3	H	All	U12	H	Ph
U4	H	Ph	U13	H	2-F ₃ CC ₆ H ₄
U5	H	Bn	U14	H	4-FC ₆ H ₄
U6	H	Рибозил			
U7	H	Галактозил			
U8	H	Маннозил			
U9	Me	Me			

^a Мочевина (U1) и тиомочевина (U10) в ряде исследований использовались в виде гидросульфатов $\text{X}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3^+)\text{HSO}_4^-$. В этих случаях они обозначены в приложении 2 как U1* и U10* соответственно. Конечные продукты выделяли в виде свободных оснований, поэтому применение в качестве реагента U1 и U1* (аналогично U10 и U10*) приводило к одному и тому же замещенному дигидропиримидинону.

Бисмочевина (U15) H₂NC(O)NH(CH₂)₂O(CH₂)₂.



Приложение 2. Варианты проведения одностадийной реакции Биджинелли.

Z = R², OR², NRR².

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E1 + A4 + U1	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	63	95
E1 + A5 + U1	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	50	82
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
E1 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	51	6
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	3 ч	90	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	3 ч	88	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	3 ч	70	10
	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	90	15
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
	I ₂	MeCN	Δ	6.5 ч	93	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	96	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	88	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	42	21
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	86	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	86	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	92	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	91	26
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	6 ч	90	28
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1.5 ч	85	31
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	20 мин	90	32
	bmim[AlCl ₄]	—	120–125°C	1 ч	78	34
	—	—	100–105°C	1 ч	80	36
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	98	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	97	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	98	66
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	92	71
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	93	79
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	2.5 ч	94	80
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	92	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	85	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	86	83
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	92	86
	BDMPEAB	—	100°C	30 мин	98	90
	NH ₄ Br	—	100°C	30 мин	87	90
	—	—	100°C	30 мин	81	90
	(TMS)Cl	ДМФА	20°C	14 ч	62	93
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	99	95
E1 + A18 + U1*	—	—	65°C	2 ч	93	97
E1 + A18 + U10	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	91	18
	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	83	34
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	83	82
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
E1 + A21 + U1	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	73	27
E1 + A23 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	97	66
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	93	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	96	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	94	83

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E1 + A23 + U1	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	96	83
	CNSP	H ₂ O	80°C	4.5 ч	89	88
	BDMPEAB	—	100°C	60 мин	98	90
	NH ₄ Br	—	100°C	60 мин	85	90
	—	—	100°C	60 мин	80	90
E1 + A23 + U10	LaCl ₃	EtOH	120°C	20 мин	58	27
E1 + A24 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	96	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	62	21
E1 + A27 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	81	96
E1 + A30 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	65	16
E1 + A31 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	4 ч	88	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	4 ч	82	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	4 ч	68	10
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	15 мин	88	32
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	90	79
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	88	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	80	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	82	83
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	4 ч	86	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	4 ч	84	10
E1 + A31 + U10	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	4 ч	69	10
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	20 мин	86	32
E1 + A32 + U1	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	95	74
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	10 ч	81	80
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	87	86
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	90	92
E1 + A32 + U10	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
E1 + A33 + U1	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	80	71
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	93	79
E1 + A34 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	61	16
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	90	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	95	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	92	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	41	21
	FeCl ₃ · 6H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	88	22
	FeCl ₃ · 6H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	87	23
	NiCl ₂ · 6H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	90	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	6 ч	91	26
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2 ч	87	31
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	91	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	68	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	72	66
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	79	71
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	92	74
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	4 ч	86	80
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	75	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	69	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	73	83
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	93	92
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	68	95
E1 + A34 + U1*	—	—	65°C	3 ч	92	97
E1 + A34 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	62	84
E1 + A36 + U1	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	90	74
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	89	92
E1 + A39 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	90	86
	BDMPEAB	—	100°C	45 мин	99	90
	NH ₄ Br	—	100°C	45 мин	90	90

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E1 + A39 + U1	—	—	100°C	45 мин	80	90
E1 + A43 + U1	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	4 ч	73	80
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	Δ	3 ч	88	90
E1 + A44 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	89	79
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	82	95
E1 + A45 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	43	6
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
	I ₂	MeCN	Δ	6.5 ч	88	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	95	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	87	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	28	21
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	88	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	88	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	85	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	92	26
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1.75 ч	88	31
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	99	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	82	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	94	66
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	90	71
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	94	74
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	4 ч	92	80
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	97	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	97	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	95	83
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	88	86
	CNSP	H ₂ O	80°C	5 ч	87	88
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	90	92
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	86	95
E1 + A45 + U1*	—	—	65°C	3 ч	83	97
E1 + A46 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	2.5 ч	95	11
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	2.5 ч	90	11
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	2.5 ч	75	11
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	15 мин	95	32
E1 + A50 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	62	27
E1 + A51 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	89	96
E1 + A52 + U1	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	85	79
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	70	95
E1 + A53 + U1	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	88	79
E1 + A57 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
E1 + A60 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	70	16
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	81	27
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	81	62
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	89	74
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	87	92
E1 + A61 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	36	6
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	88	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	62	21
E1 + A62 + U1	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	85	71
E1 + A63 + U1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	88	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	83	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
E1 + A64 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	89	18

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E1 + A64 + U1	SSA	EtOH	Δ	6 ч	94	20
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	95	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	56	21
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	4 ч	96	22
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	4 ч	96	23
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	5 ч	94	23
	InCl_3	ТГФ	Δ	6 ч	93	26
	—	—	100–105°C	1 ч	83	36
	$\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	5 ч	96	63
	InBr_3	EtOH	Δ	7 ч	93	66
	NH_4Cl	—	100°C	3 ч	85	71
	H_3BO_3	AcOH	100°C	0.5–2 ч	98	74
	$\text{Sr}(\text{OTf})_2$	—	70°C	4 ч	93	79
	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	—	90°C	3 ч	97	82
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	MeCN	80°C	1 ч	85	83
	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	VCl_3	MeCN	Δ	2 ч	65	86
	BDMPEAB	—	100°C	40 мин	97	90
	NH_4Br	—	100°C	40 мин	86	90
	—	—	100°C	40 мин	79	90
	KHSO_4	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	95	92
E1 + A64 + U1*	—	—	65°C	3 ч	94	97
E1 + A64 + U2	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	92	96
E1 + A66 + U1	$\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	EtOH	Δ	4 ч	90	10
	$\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	Δ	4 ч	84	10
	$\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	—	Δ	4 ч	70	10
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	96	10
	$(\text{TMS})\text{OTf}$	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	18 мин	90	32
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	—	100°C	20 мин	83	62
	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	—	90°C	3 ч	93	82
	—	—	65°C	2.5 ч	95	97
E1 + A66 + U1*	—	—	65°C	2.5 ч	95	97
E1 + A68 + U10	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	MeCN	μv , 120°C	20 мин	87	40
E1 + A69 + U1	Yb^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	68	16
E1 + A71 + U1	$\text{Pro-Me} \cdot \text{HCl}$	EtOH	Δ	18 ч	69	95
E1 + A73 + U1	FeCl_3 , $\text{Si}(\text{OEt})_4$	Pr^iOH	Δ	4 ч	86	80
E1 + A73 + U2	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	84	96
E1 + A75 + U1	FeCl_3 , $\text{Si}(\text{OEt})_4$	Pr^iOH	Δ	19 ч	95	80
E1 + A76 + U1	VCl_3	MeCN	Δ	2 ч	82	86
E1 + A77 + U1	$\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	EtOH	Δ	6 ч	68	98
E1 + A82 + U1	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$	MeCN	Перемешивание	3 ч	89	31
E1 + A86 + U1	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	EtOH	100°C	10 мин	34	27
E1 + A88 + U1	$\text{bmim}[\text{AlCl}_4]$	—	120–125°C	1 ч	80	34
	VCl_3	MeCN	Δ	2 ч	85	86
E1 + A88 + U2	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	82	96
E1 + A88 + U10	$\text{bmim}[\text{AlCl}_4]$	—	120–125°C	1 ч	84	34
	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	85	96
E2 + A1 + U1	InBr_3	EtOH	Δ	7 ч	80	66
E2 + A1 + U10	InBr_3	EtOH	Δ	7 ч	70	66
E2 + A2 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	53	7
	InCl_3	ТГФ	Δ	7 ч	75	26
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	EtOH	100°C	20 мин	67	27
	HCl	EtOH	US	2–5 мин	92	64
	InBr_3	EtOH	Δ	7 ч	75	66
	NH_4Cl	—	100°C	3 ч	42	71
E2 + A3 + U1	ZnI_2	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	73	25

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A4 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	4 ч	83	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	4 ч	76	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	4 ч	73	10
	I ₂	PhMe	Δ	4.2 ч	76	17
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	79	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	86	20
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	73	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	72	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	64	23
	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	37	25
	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	85	26
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	20 мин	83	32
	—	—	100–105°C	1 ч	78	36
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	60	63
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	1 ч	70	69
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	78	71
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	75	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	57	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	55	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	54	83
	BDMPEAB	—	100°C	25 мин	86	90
	NH ₄ Br	—	100°C	25 мин	64	90
	—	—	100°C	25 мин	52	90
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	85	92
E2 + A4 + U1*	—	—	65°C	2 ч	91	97
E2 + A4 + U10	I ₂	MeCN	Δ	6.5 ч	82	18
	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	11	25
E2 + A5 + U1	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	77	25
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	25 мин	80	32
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	47	82
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	87	86
	CNSP	H ₂ O	80°C	5.5 ч	76	88
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	86	92
	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	77	96
	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	86	14
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	40 мин	87	62
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	65	71
E2 + A6 + U1	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	110 мин	80	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	80	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	110 мин	85	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	85	73
	ZnCl ₂	—	80°C	40 мин	38	75
	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	55	25
	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	10	25
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	80	18
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	82	28
	LiBr	MeCN	Δ	4 ч	72	68
E2 + A7 + U1 E2 + A8 + U10 E2 + A9 + U1	PABC	EtOH	Δ	4 ч	86	76
	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	80	78
	Yb(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	71 ч	55	78
	RuCl ₃	—	100°C	90 мин	76	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	50	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	47	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	52	83
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	93	87
	BDMPEAB	—	100°C	65 мин	92	90
	NH ₄ Br	—	100°C	65 мин	79	90
	—	—	100°C	65 мин	66	90

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A10 + U1	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	60	25
E2 + A11 + U1	ZnI ₂	MeCN	80°C, 300 МПа	4 ч	77	25
E2 + A12 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	8 ч	87	28
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	3.5 ч	83	31
	CAN	MeOH	US	3.5	87	35
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	45 мин	84	67
	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	12 ч	60	70
	CdCl ₂	MeCN	Δ	6 ч	82	77
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	68	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	61	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	65	83
E2 + A13 + U1	I ₂	PhMe	Δ	4.1 ч	69	17
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	84	20
	InCl ₃	ТГФ	Δ	8 ч	81	26
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	4 ч	58	31
	CAN	MeOH	US	3.5 ч	85	25
	—	—	100–105°C	1 ч	80	26
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 0–30°C	1 ч	89	67
	RuCl ₃	—	100°C	95 мин	74	82
	BDMPEAB	—	100°C	55 мин	93	90
	NH ₄ Br	—	100°C	55 мин	86	90
	—	—	100°C	55 мин	75	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	53	91
	(TMS)Cl	ДМФА	20°C	14 ч	37	93
E2 + A13 + U1*	—	—	65°C	2 ч	89	97
E2 + A13 + U10	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	83	18
	CdCl ₂	MeCN	Δ	6 ч	82	77
E2 + A14 + U1	(TMS)Cl	ДМФА	20°C	14 ч	32	93
E2 + A15 + U1	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	12 ч	60	70
	BDMPEAB	—	100°C	65 мин	91	90
	NH ₄ Br	—	100°C	65 мин	78	90
	—	—	100°C	65 мин	68	90
E2 + A16 + U1	CAN	MeOH	US	6 ч	91	33
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	82	89
E2 + A17 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	81	28
E2 + A18 + U1	ZrCl ₄	EtOH	Δ	4 ч	90	98
E2 + A18 + U1*	—	—	65°C	2 ч	93	97
E2 + A18 + U2	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	95	7
	PPE	—	μν	90 с	89	11
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	18	27
	(TMS)Cl	ДМФА	20°C	14 ч	73	93
	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	85	96
E2 + A18 + U5	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	43	27
	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	91	28
E2 + A18 + U6	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	48	43
E2 + A18 + U7	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	41	43
E2 + A18 + U8	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	40	43
E2 + A18 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	59	43
E2 + A18 + U10	PPE	—	μν	90 с	82	11
	I ₂	MeCN	Δ	6.5 ч	92	18
	TsOH	H ₂ O	Перемешивание	15 мин	81	19
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	93	20
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	91	26
	LaCl ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	56	27
	—	EtOH	μν	3 мин	44	42
	Al ₂ O ₃	—	μν	9 мин	85	42
	—	—	μν	2.5 мин	90	42
	TAFF	—	IR	2 ч	45	45
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	96	63

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A18 + U10	HCl	EtOH	US	2–5 мин	90	64
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	94	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	30 мин	90	67
	LiBr	MeCN	Δ	3 ч	85	68
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	88	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	97	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	88	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	97	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	88	73
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	92	79
	RuCl ₃	—	100°C	50 мин	86	81
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	84	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	94	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	86	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	60	85
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	92	86
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	81	89
	BDMPEAB	—	100°C	53 мин	93	90
	NH ₄ Br	—	100°C	53 мин	77	90
	—	—	100°C	53 мин	75	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	80	91
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	5 ч	90	98
E2 + A18 + U10*	—	—	65°C	2 ч	91	97
E2 + A18 + U11	PPE	—	μν	90 с	78	11
	LaCl ₃	EtOH	120°C	10 мин	41	27
E2 + A18 + U13	—	EtOH	μν, Δ	11 мин	86.4	38
E2 + A18 + U14	—	EtOH	μν, Δ	6 мин	82.4	38
E2 + A19 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	4.5 ч	88	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	4.5 ч	83	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	4.5 ч	77	10
	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	70	14
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	82	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	90	20
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	81	22
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	90	26
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	83	28
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1.5 ч	82	31
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	15 мин	88	32
	CAN	MeOH	US	4 ч	85	35
	—	—	100–105°C	1 ч	78	36
	HCl	EtOH	US	2–5 мин	95	64
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	68	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	45 мин	85	67
	LiBr	MeCN	Δ	5 ч	81	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	25 мин	90	69
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	100 мин	82	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1 мин	85	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	110 мин	82	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1 мин	85	73
	ZnCl ₂	—	80°C	60 мин	36	75
	PABC	EtOH	Δ	4 ч	98	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4 ч	82	77
	RuCl ₃	—	100°C	55 мин	89	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	88	83
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	81	89
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	83	98

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A19 + U1*	—	—	65°C	2 ч	96	97
E2 + A20 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	92	7
E2 + A21 + U1	PPE	—	μν	90 с	86	11
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	94	66
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	81	71
	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	77	78
E2 + A22 + U1	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	75	85
E2 + A23 + U1	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	88	15
	I ₂	PhMe	Δ	3 ч	89	17
	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	86	18
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	89	28
	TAFF	—	IR	2 ч	50	45
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	98	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	45 мин	89	67
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	87	69
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	95	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1 мин	97	73
	PABC	EtOH	Δ	4 ч	96	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	3.3 ч	90	77
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	87	79
	RuCl ₃	—	100°C	50 мин	90	81
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	86	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	95	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	92	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	94	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	70	85
	CNSP	H ₂ O	80°C	5 ч	88	88
	BDMPEAB	—	100°C	61 мин	97	90
	NH ₄ Br	—	100°C	61 мин	86	90
	—	—	100°C	61 мин	85	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	69	91
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	4 ч	88	98
E2 + A23 + U10	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2 ч	90	31
	TAFF	—	IR	2 ч	53	45
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	94	66
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	92	79
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	96	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	94	83
E2 + A25 + U1	HCl	MeOH	Δ	15 ч	—	8
E2 + A26 + U1	HCl	MeOH	Δ	15 ч	39	8
E2 + A28 + U1	I ₂	PhMe	Δ	3–5 ч	—	17
E2 + A29 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	68	7
	PPE	—	μν	90 с	76	11
E2 + A30 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	70	16
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2 ч	85	31
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	40 мин	87	62
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	73	91
E2 + A31 + U1	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	EtOH	Δ	4 ч	80	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	81	23
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2 ч	92	31
	CAN	MeOH	US	4 ч	88	35
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	9 ч	65	70
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	86	74
	PABC	EtOH	Δ	6 ч	93	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4.3 ч	88	77
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	93	79
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	94	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	96	83

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A31 + U1	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	16	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	86	92
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	90	98
E2 + A31 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	27	84
E2 + A31 + U10	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	86	79
E2 + A32 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	84	7
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	5 ч	82	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	5 ч	78	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	5 ч	65	10
	I ₂	PhMe	Δ	3.5 ч	80	17
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	87	20
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	54	27
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	4 ч	77	29
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	20 мин	82	32
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	1 ч	90	67
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	90	86
	BDMPEAB	—	100°C	65 мин	99	90
	NH ₄ Br	—	100°C	65 мин	85	90
	—	—	100°C	65 мин	82	90
E2 + A32 + U1*	—	—	65°C	2.5 ч	92	97
E2 + A32 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	62	84
E2 + A32 + U10	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	1 ч	85	67
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	87	7
E2 + A33 + U1	PPE	—	$\mu\nu$	90 с	93	11
	I ₂	PhMe	Δ	3.4 ч	92	17
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	93	20
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	4 ч	75	29
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	30 мин	91	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	60°C	9 ч	75	70
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	80	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	86	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	$\mu\nu$	1.5 мин	88	73
	ZnCl ₂	—	80°C	20 мин	72	75
	CdCl ₂	MeCN	Δ	3.3 ч	92	77
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	94	79
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	80	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	93	84
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	75	85
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	90	89
E2 + A33 + U1*	—	—	65°C	3 ч	92	97
E2 + A33 + U2	HCl	MeOH	Δ	4 ч	60	9
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	95	66
	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	63	84
E2 + A33 + U4	HCl	MeOH	Δ	6 ч	52	9
E2 + A33 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	58	84
E2 + A33 + U10	PPE	—	$\mu\nu$	90 с	71	11
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	92	20
	—	EtOH	$\mu\nu$, Δ	4 мин	78	38
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	78	71
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	92	79
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	88	89
	—	—	65°C	3 ч	93	97
	—	EtOH	$\mu\nu$, Δ	7 мин	70	38
E2 + A34 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	77	7
	PPE	—	$\mu\nu$	90 с	86	11
	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	89	15

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A34 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	72	16
	I ₂	PhMe	Δ	4.7 ч	89	17
	I ₂	MeCN	Δ	7.5 ч	89	18
	TsOH	H ₂ O	Перемешивание	15 мин	90	19
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	94	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	91	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	54	21
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	83	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	83	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	86	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	6 ч	93	26
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	5 ч	90	28
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2 ч	85	31
	CAN	MeOH	US	7 ч	85	35
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	94	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	80	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	86	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	1 ч	86	67
	LiBr	MeCN	Δ	5 ч	93	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH,	US, 20–30°C	40 мин	94	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	12 ч	60	70
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	83	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	90	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1 мин	92	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	90	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1 мин	92	73
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	89	74
	ZnCl ₂	—	80°C	12 мин	85	75
	PABC	EtOH	Δ	6 ч	93	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5.3 ч	89	77
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	98	79
	RuCl ₃	—	100°C	72 мин	84	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	86	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	92	87
	bmim[PF ₆]	—	100°C	30 мин	90	87
	CNSP	H ₂ O	80°C	5 ч	84	88
	BDMPEAB	—	100°C	45 мин	98	90
	NH ₄ Br	—	100°C	45 мин	89	90
	—	—	100°C	45 мин	83	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	74	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	92	92
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	88	98
E2 + A34 + U1*	—	—	65°C	3 ч	96	97
E2 + A34 + U2	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	69	84
	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	89	96
E2 + A34 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	65	84
E2 + A34 + U10	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	90	18
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	70	66
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	86	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	80	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	87	83
E2 + A35 + U1	Cu(OTf) ₂	MeCN	60°C	9 ч	70	70
E2 + A37 + U1	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	61	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	58	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	91	26
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	76	63
	LiBr	MeCN	Δ	4.75 ч	82	68

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A37 + U1	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	91	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	80	70
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	86	74
	I ₂	MeCN	Δ	8 ч	71	75
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	52	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	57	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	60	83
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	86	89
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	86	92
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	93	20
E2 + A38 + U1	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	88	26
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	90	66
	LiBr	MeCN	Δ	5 ч	88	68
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	73	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	70	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	71	83
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	81	89
	—	—	65°C	3 ч	91	97
	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	38	84
	PPE	—	μν	10–20 с	60	12
E2 + A38 + U1*	I ₂	MeCN	Δ	8 ч	76	18
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	20 мин	45	27
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	15 мин	95	32
	RuCl ₃	—	100°C	65 мин	89	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	71	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	68	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	62	83
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	80	89
	—	—	65°C	3 ч	90	97
	—	—	130°C	48 ч	88	14
E2 + A39 + U1	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	88	14
	TsOH	H ₂ O	Перемешивание	15 мин	92	19
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	84	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	84	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	87	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	8 ч	91	26
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	4 ч	79	29
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	89	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	93	66
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	92	69
E2 + A39 + U1*	Cu(OTf) ₂	MeCN	40°C	5 ч	90	70
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	89	74
	ZnCl ₂	—	80°C	50 мин	73	75
	PABC	EtOH	Δ	5 ч	92	76
	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	71	78
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	88	79
	RuCl ₃	—	100°C	85 мин	84	81
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	91	85
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	92	86
	BDMPEAB	—	100°C	55 мин	98	90
E2 + A39 + U10	NH ₄ Br	—	100°C	55 мин	86	90
	—	—	100°C	55 мин	77	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	44	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	87	92
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	5 ч	98	98
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	2.5 ч	87	31
	PABC	EtOH	Δ	6 ч	82	76
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	87	79
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	79	82

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A39 + U10	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	80	98
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
E2 + A40 + U1	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	3 ч	85	29
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
E2 + A41 + U1	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	9 ч	65	70
E2 + A42 + U1	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	9 ч	80	70
E2 + A43 + U1	SSA	EtOH	Δ	6 ч	92	14
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	86	91
E2 + A43 + U1*	—	—	65°C	2 ч	96	97
E2 + A44 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	68	16
	I ₂	PhMe	Δ	4 ч	95	17
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	90	26
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	3 ч	85	31
	—	—	100–105°C	1 ч	82	36
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	94	79
	RuCl ₃	—	100°C	55 мин	87	81
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	81	91
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	90	26
	—	—	100–105°C	1 ч	82	36
	RuCl ₃	—	100°C	50 мин	89	81
E2 + A45 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	2.5 ч	95	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	3 ч	90	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	10 ч	80	10
	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	79	14
	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	82	15
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	72	16
	I ₂	PhMe	Δ	3.8 ч	91	17
	I ₂	MeCN	Δ	6.5 ч	87	18
	TsOH	H ₂ O	Перемешивание	15 мин	94	19
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	95	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	85	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	37	21
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	94	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	94	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	90	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	90	26
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1.5 ч	95	31
	(TMS)OTf	MeCN	Комнатная температура, перемешивание	15 мин	95	32
	—	—	100–105°C	1 ч	83	36
	TAFF	—	IR	2 ч	62	45
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	96	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	93	63
	FSA	EtOH	Δ	84 ч	61	65
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	97	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	40 мин	90	67
	LiBr	MeCN	Δ	3.25 ч	94	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	30 мин	62	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	40°C	5 ч	90	70
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	84	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	96	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	99	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	96	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	99	73
	PABC	EtOH	Δ	2 ч	98	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4.3 ч	81	77
	RuCl ₃	—	100°C	45 мин	93	81
	—	—	90°C	3 ч	95	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	96	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A45 + U1	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	92	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	97	85
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	90	86
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	95	87
	bmim[PF ₆]	—	100°C	30 мин	98	87
	CNSP	H ₂ O	80°C	5 ч	86	88
	BDMPEAB	—	100°C	45 мин	96	90
	NH ₄ Br	—	100°C	45 мин	88	90
	—	—	100°C	45 мин	75	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	59	91
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	5 ч	97	98
E2 + A45 + U1*	—	—	65°C	2.5 ч	89	97
E2 + A45 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	56	84
E2 + A45 + U10	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	87	18
	TAFF	—	IR	2 ч	58	45
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	85	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	98	66
	LiBr	MeCN	Δ	3.5 ч	88	68
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	86	71
	PABC	EtOH	Δ	5 ч	85	76
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	86	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	97	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	75	85
E2 + A45 + U14	—	EtOH	μv, Δ	6 мин	75.2	38
E2 + A46 + U1	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	3 ч	82	29
	RuCl ₃	—	100°C	40 мин	92	81
E2 + A47 + U1	BDMPEAB	—	100°C	35 мин	93	90
	NH ₄ Br	—	100°C	35 мин	84	90
	—	—	100°C	35 мин	84	90
E2 + A48 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	75	7
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	94	20
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	52	27
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	8 ч	87	28
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	3.5 ч	94	29
	CAN	MeOH	US	4.5 ч	92	35
	LiBr	MeCN	Δ	3 ч	93	68
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	87	75
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4.3 ч	90	77
	BDMPEAB	—	100°C	35 мин	97	90
	NH ₄ Br	—	100°C	35 мин	93	90
	—	—	100°C	35 мин	72	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	47	91
E2 + A49 + U1	I ₂	PhMe	Δ	3.7 ч	92	17
E2 + A50 + U1	I ₂	PhMe	Δ	3.8 ч	94	17
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1 ч	89	31
	CAN	MeOH	US	3.5 ч	90	35
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4 ч	91	77
E2 + A50 + U1*	—	—	65°C	2 ч	90	91
E2 + A50 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	48	84
E2 + A52 + U1	I ₂	MeCN	Δ	8 ч	90	18
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	86	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	86	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	88	23
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	15 мин	46	27
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	4 ч	76	29
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A52 + U1	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	92	63
	LiBr	MeCN	Δ	3 ч	91	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20 – 30°C	30 мин	96	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	95	79
	BDMPEAB	—	100°C	35 мин	96	90
	NH ₄ Br	—	100°C	35 мин	91	90
	—	—	100°C	35 мин	73	90
E2 + A52 + U10	I ₂	MeCN	Δ	7.5 ч	88	18
E2 + A55 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	8 ч	90	28
E2 + A56 + U1	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	80	70
E2 + A57 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	6 ч	90	28
	PABC	EtOH	Δ	4 ч	96	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4 ч	89	77
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	92	86
	BDMPEAB	—	100°C	60 мин	97	90
	NH ₄ Br	—	100°C	60 мин	92	90
	—	—	100°C	60 мин	84	90
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	4 ч	96	98
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	20 мин	49	27
	—	EtOH	μν, Δ	6 мин	80	38
E2 + A59 + U1	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	80	89
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	68	16
E2 + A60 + U1	SSA	EtOH	Δ	6 ч	92	20
	—	EtOH	μν, Δ	6 мин	86	38
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	94	62
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	88	86
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	5 ч	95	98
	—	—	65°C	3 ч	90	97
E2 + A60 + U1*	—	EtOH	μν, Δ	6 мин	88	38
E2 + A60 + U12	—	EtOH	μν, Δ	10 мин	65	38
E2 + A61 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	84	7
	PPE	—	μν	90 с	87	11
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	81	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	66	21
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	61	27
	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	83	7
E2 + A62 + U1	PPE	—	μν	90 с	95	11
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	68	27
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	2.5 ч	76	29
	TAFF	—	IR	2 ч	60	45
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	75	66
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	9 ч	70	70
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	85	71
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5 – 2 ч	93	74
	ZnCl ₂	—	80°C	40 мин	41	75
	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	34	78
	Yb(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	38	78
	Ni(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	25	78
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	88	79
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	73	89
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	86	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5 – 2 ч	91	92
E2 + A62 + U10	TAFF	—	IR	2 ч	60	45
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	78	89

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A63 + U1	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	82	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	82	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	95	23
E2 + A63 + U1	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	87	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	70	66
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	94	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	60°C	9 ч	80	70
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	87	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	76	85
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	86	91
	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	76	14
	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	89	15
E2 + A64 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	65	16
	I ₂	MeCN	Δ	8 ч	91	18
	TsOH	H ₂ O	Перемешивание	15 мин	90	19
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	95	20
	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	92	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	56	21
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	93	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	93	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	82	23
	InCl ₃	ТГФ	Δ	6.5 ч	92	26
	Mn(OAc) ₃ · 2 H ₂ O	MeCN	Δ	3.5 ч	78	29
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	1 ч	93	31
	CAN	MeOH	US	4 ч	89	35
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	97	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	92	63
	FSA	EtOH	Δ	84 ч	34	65
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	86	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	30 мин	92	67
	LiBr	MeCN	Δ	4.5 ч	86	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	94	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	4 ч	85	70
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	83	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	97	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1 мин	96	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	60 мин	97	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1 мин	96	73
	ZnCl ₂	—	80°C	10 мин	71	75
	PABC	EtOH	Δ	5 ч	88	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5 ч	89	77
	Cu(NTf ₂) ₂	H ₂ O	Перемешивание	24 ч	74	78
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	95	79
	RuCl ₃	—	100°C	40 мин	87	81
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	98	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	87	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	92	83
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	90	86
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	96	87
	bmim[PF ₆]	—	100°C	30 мин	98	87
	BDMPEAB	—	100°C	25 мин	87	90
	NH ₄ Br	—	100°C	25 мин	81	90
	—	—	100°C	25 мин	72	90
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	69	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	93	92
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	95	98

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A64 + U1*	—	—	65°C	3,5 ч	95	97
E2 + A64 + U10	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	88	18
	LiBr	MeCN	Δ	4 ч	81	68
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	75 мин	95	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1,5 мин	97	73
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	93	79
	RuCl ₃	—	100°C	60 мин	91	81
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	5 ч	87	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	85	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	81	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	80	83
E2 + A65 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	79	7
	PPE	—	μν	90 с	—	11
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0,5–2 ч	93	74
E2 + A66 + U1	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	92	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	91	23
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	89	62
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	93	63
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	86	69
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0,5–2 ч	94	74
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5 ч	93	77
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	89	82
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0,5–2 ч	91	92
E2 + A67 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	10 ч	85	28
	CAN	MeOH	US	5 ч	90	35
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	78	85
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	77	91
E2 + A68 + U1	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	80	85
E2 + A69 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	63	16
	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	15 мин	73	39
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	40 мин	97	62
E2 + A70 + U1	I ₂	PhMe	Δ	3,6 ч	91	17
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	83	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	83	23
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	94	23
	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	15 мин	85	39
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	97	63
E2 + A71 + U1	I ₂	PhMe	Δ	4 ч	90	17
	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	15 мин	77	39
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	82	89
	BDMPEAB	—	100°C	60 мин	92	90
	NH ₄ Br	—	100°C	60 мин	87	90
	—	—	100°C	60 мин	75	90
E2 + A71 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	42	84
E2 + A73 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	8 ч	87	28
	—	—	100–105°C	1 ч	83	36
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	30 мин	84	67
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
	PABC	EtOH	Δ	5 ч	88	76
	RuCl ₃	—	100°C	70 мин	86	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	77	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	79	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	70	83
E2 + A73 + U3	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	41	27
E2 + A74 + U1	CAN	MeOH	US	4,5 ч	84	35
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4,3 ч	89	77
E2 + A75 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	12 ч	81	28
E2 + A76 + U1	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	84	18
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	82	22
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	4 ч	82	23

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A76 + U1	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	82	23
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	90	28
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	91	63
	LiBr	MeCN	Δ	3.5 ч	91	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	50 мин	89	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	50°C	6 ч	85	70
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	90	74
	ZnCl ₂	—	80°C	40 мин	62	75
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5 ч	86	77
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	90	92
E2 + A76 + U10	LiBr	MeCN	Δ	3.5 ч	87	68
E2 + A77 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	86	99
	InCl ₃ · 4 H ₂ O	EtOH	Δ	7 ч	69	99
E2 + A77 + U10	InCl ₃ · 4 H ₂ O	EtOH	Δ	10 ч	79	99
E2 + A78 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	63	43
E2 + A79 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	65	43
E2 + A80 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	57	43
E2 + A81 + U1	LiBr	MeCN	Δ	3.5 ч	94	68
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5 ч	87	77
E2 + A82 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	30	27
	CdCl ₂	MeCN	Δ	4 ч	80	77
E2 + A83 + U10	EtOH	—	μν	> 24 мин	41	42
	Al ₂ O ₃	—	μν	10 мин	82	42
	—	—	μν	4 мин	84	42
E2 + A84 + U1	I ₂	MeCN	Δ	7.5 ч	72	18
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	56	23
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	20 мин	50	27
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	5 ч	85	28
	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	4 ч	90	31
	CAN	MeOH	US	3 ч	87	35
	LaCl ₃ · 7 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	67	63
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	95	66
	LiBr	MeCN	Δ	4.5 ч	85	68
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	87	69
	Cu(OTf) ₂	MeCN	70°C	6 ч	70	70
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	80	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	82	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	80	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	82	73
	ZnCl ₂	—	80°C	10 мин	77	75
	PABC	EtOH	Δ	4 ч	85	76
	CdCl ₂	MeCN	Δ	3 ч	90	77
	Sr(OTf) ₂	—	70°C	4 ч	90	79
	RuCl ₃	—	100°C	45 мин	90	81
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	95	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	CNSP	H ₂ O	80°C	6 ч	82	88
	Yb(OTf) ₃	ТГФ	Перемешивание	—	87	89
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	30	91
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	85	92
	ZrCl ₄	EtOH	Δ	6 ч	84	98
E2 + A84 + U10	—	EtOH	μν	3 мин	42	42
	Al ₂ O ₃	—	μν	8.5 мин	81	42
	—	—	μν	1.5 мин	86	42
E2 + A86 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	35	27
E2 + A88 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	86	7
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	89	27

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E2 + A88 + U1	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	5 ч	90	28
	CAN	MeOH	US	3.5 ч	90	35
	HCl	EtOH	US	2–5 мин	93	64
	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	90	66
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	45 мин	87	67
	CdCl ₂	MeCN	Δ	5 ч	80	77
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	92	83
	PhB(OH) ₂	MeCN	Δ	18 ч	82	85
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	87	86
	CNSP	H ₂ O	80°C	6 ч	78	88
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	69	91
E2 + A88 + U10	InBr ₃	EtOH	Δ	7 ч	86	66
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	92	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	90	73
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	85	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	84	83
E3 + A18 + U1	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	84	7
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	78	16
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	50	27
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	3 ч	85	80
E3 + A30 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	68	16
E3 + A33 + U1	PPE	—	μν	90 с	94	11
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	15 мин	73	27
E3 + A33 + U3	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	34	27
E3 + A34 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	73	16
E3 + A44 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	73	16
E3 + A45 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	75	16
E3 + A60 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
E3 + A64 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	64	16
E3 + A69 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	70	16
E4 + A18 + U1	PPE	—	μν	90 с	81	11
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	49	27
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	4 ч	92	80
E4 + A48 + U10	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	3 ч	95	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	3 ч	86	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	3 ч	71	10
	(TMS)OTf	MeCN	Перемешивание	15 мин	95	32
E4 + A50 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	2.5 ч	95	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	2.5 ч	90	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	2.5 ч	80	10
	(TMS)OTf	MeCN	Перемешивание	15 мин	95	32
E4 + A85 + U1	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	EtOH	Δ	3 ч	93	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	H ₂ O	Δ	3 ч	85	10
	CeCl ₃ · 7 H ₂ O	—	Δ	3 ч	70	10
	(TMS)OTf	MeCN	Перемешивание	15 мин	93	32
E5 + A18 + U10	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	46	41
E5 + A23 + U10	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	67	41
E5 + A33 + U2	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	51	27
	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	35	41
E5 + A33 + U9	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	85	13
	NaH	Me ₂ SO ₄ + PhMe	70°C	6 ч	85	13
E5 + A33 + U10	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	61	41
E5 + A62 + U10	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	37	41
E5 + A64 + U10	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	74	41
E5 + A71 + U1	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	48	41
E6 + A18 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	5 ч	65	37

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E6 + A33 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3.5 ч	65	37
E7 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	MeCN	μv, 120°C	20 мин	62	41
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	80	71
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Pr ⁱ OH	Δ	6 ч	79	80
	FeCl ₃ , Si(OEt) ₄	Bu ⁱ OH	Δ	4 ч	86	80
E7 + A18 + U2	Yb(OTf) ₃	MeCN	μv, 120°C	20 мин	28	41
E7 + A18 + U9	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	—	13
	NaH	Me ₂ SO ₄ + PhMe	70°C	6 ч	—	13
E7 + A23 + U1	Yb(OTf) ₃	MeCN	μv, 120°C	20 мин	43	41
E7 + A45 + U1	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	75	71
E7 + A65 + U2	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	93	7
	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	25	27
E7 + A65 + U9	PPE	ТГФ	Δ	24 ч	93	13
	NaH	Me ₂ SO ₄ + PhMe	70°C	6 ч	84	13
E8 + A18 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3.5 ч	75	37
E8 + A33 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3.5 ч	70	37
E9 + A18 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3.5 ч	75	37
E9 + A33 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3.5 ч	73	37
E10 + A18 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	2.5 ч	80	37
E10 + A33 + U1	NH ₄ Cl	MeOH	US, 60°C	3 ч	90	37
E11 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	81	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	42	21
	InCl ₃	ТГФ	Δ	6 ч	95	26
E11 + A18 + U10	HCl	EtOH	Δ	63 ч	30	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	6 ч	62	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	38	24
E11 + A21 + U10	HCl	EtOH	Δ	140 ч	16	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	6.5 ч	15	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	6 ч	78	24
E11 + A22 + U10	HCl	EtOH	Δ	133 ч	24	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	6 ч	46	24
E11 + A23 + U10	HCl	EtOH	Δ	245 ч	35	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	7 ч	14	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	14	24
E11 + A32 + U10	HCl	EtOH	Δ	196 ч	11	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	7 ч	24	24
E11 + A33 + U10	HCl	EtOH	Δ	70 ч	16	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	7.5 ч	62	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5.5 ч	8	24
E11 + A34 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	90	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	64	21
	InCl ₃	ТГФ	Δ	6 ч	91	26
	—	—	100–105°C	1 ч	83	36
E11 + A42 + U10	HCl	EtOH	Δ	35 ч	26	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	7.5 ч	93	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	58	24
E11 + A43 + U10	HCl	EtOH	Δ	35 ч	17	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	7.5 ч	12	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	3 ч	52	24
E11 + A45 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	85	21
	H ₂ SO ₄	EtOH	Δ	18 ч	25	21
	InCl ₃	ТГФ	Δ	8 ч	91	26
E11 + A54 + U10	HCl	EtOH	Δ	56 ч	29	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	8.5 ч	21	24
E11 + A58 + U10	HCl	EtOH	Δ	70 ч	8	24
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	8.5 ч	17	24
E11 + A59 + U10	HCl	EtOH	Δ	126 ч	10	24
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O, HCl	EtOH	Δ	5 ч	77	24

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E11 + A61 + U1	PPE	—	$\mu\nu$	90 с	65	11
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	82	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	55	21
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	64	27
E11 + A62 + U10	HCl	EtOH	Δ	105 ч	12	24
	H_3BO_3	AcOH	100°C	8,5 ч	30	24
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	5,5 ч	26	24
E11 + A63 + U10	HCl	EtOH	Δ	175 ч	36	24
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	5 ч	42	24
E11 + A64 + U1	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	89	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	66	21
	InCl_3	ТГФ	Δ	7 ч	92	26
E11 + A64 + U10	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	HCl	EtOH	Δ	112 ч	26	24
	H_3BO_3	AcOH	100°C	9 ч	12	24
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	EtOH	100°C	10 мин	26	27
E11 + A70 + U10	HCl	EtOH	Δ	154 ч	21	24
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl	EtOH	Δ	5 ч	69	24
E11 + A71 + U10	HCl	EtOH	Δ	105 ч	12	24
	H_3BO_3	AcOH	100°C	8 ч	21	24
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	83	21
E12 + A18 + U1	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	41	21
	InCl_3	ТГФ	Δ	7 ч	89	26
	—	—	100–105°C	1 ч	81	36
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	90	21
E12 + A34 + U1	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	44	21
	InCl_3	ТГФ	Δ	6 ч	90	26
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	79	21
E12 + A45 + U1	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	40	21
	InCl_3	ТГФ	Δ	8 ч	85	26
	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	EtOH	Δ	3 ч	91	10
	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2O	Δ	3 ч	89	10
E12 + A48 + U1	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	Δ	3 ч	73	10
	(TMS)OTf	MeCN	Перемешивание	15 мин	91	32
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	82	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	61	21
E12 + A64 + U1	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	84	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	46	21
	InCl_3	ТГФ	Δ	6 ч	92	26
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
E13 + A18 + U1	Mont. KSF	MeOH	Δ	8–10 ч	80	15
	InCl_3	ТГФ	Δ	9 ч	84	26
	LiClO_4 или LiOTf	MeCN	Δ	10 ч	75	28
	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	EtOH	100°C	10 мин	41	27
E14 + A18 + U1	CNSP	H_2O	80°C	10 ч	55	88
E14 + A60 + U1	CNSP	H_2O	80°C	10 ч	51	88
E15 + A18 + U1	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	85	6, 21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	32	21
E16 + A18 + U1	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	75	14
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	87	20
	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CuCl, AcOH	THF	Δ	18 ч	70	21
	H_2SO_4	EtOH	Δ	18 ч	10	21
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	40 мин	83	67
	NH_4Cl	—	100°C	3 ч	77	71
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	10	95
	—	—	65°C	4 ч	91	97
E16 + A18 + U2	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	91	96
E16 + A23 + U2	ZnBr_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Δ	24 ч	81	96

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
E16 + A27 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	85	96
E16 + A33 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	20 мин	40	27
E16 + A34 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	97	96
E16 + A34 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	55	84
E16 + A51 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	93	96
E16 + A64 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	94	96
E16 + A73 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	90	96
E16 + A88 + U2	ZnBr ₂	(CH ₂ Cl) ₂	Δ	24 ч	91	96
E17 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	MeCN	μν, 120°C	20 мин	17	41
E18 + A18 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	80	16
E18 + A44 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	70	16
E18 + A45 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	75	16
E18 + A60 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	73	16
E19 + A33 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	35	27
E19 + A61 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	42	6
E19 + A84 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	31	6
E20 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	18 ч	39	6
E21 + A23 + U1	CAN	MeOH	US	5 ч	88	35
E21 + A45 + U1	CAN	MeOH	US	4 ч	88	35
E21 + A76 + U1	CAN	MeOH	US	4,5 ч	90	35
E25 + A18 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	60	59
E25 + A23 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	72	59
E25 + A33 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	27	59
E25 + A60 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	68	59
E25 + A61 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	70	59
E25 + A62 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	65	59
E25 + A65 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	32	59
E25 + A73 + U1	HCl	Диоксан	85–90°C	1 ч	64	59
E27 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	92	43
E27 + A78 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	42	43
E28 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	75	43
E28 + A79 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	35	43
E29 + A18 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	70	43
E29 + A80 + U1	BF ₃ · OEt ₂ , CuCl, AcOH	ТГФ	Δ	24 ч	36	43
E30 + A64 + U1	[pyrH]OTs	—	—	—	61	100
E33 + A18 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	90	86
E33 + A32 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	82	86
E33 + A57 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
E33 + A64 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
E34 + A18 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
E34 + A39 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
E34 + A60 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	75	86
E34 + A64 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	82	86
K1 + A18 + U1	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	74	14
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	85	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	87	20
	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	94	26
	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	53	27
	LiClO ₄ или LiOTf	MeCN	Δ	7 ч	88	28
	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	88	34
	—	—	100–105°C	1 ч	85	36
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	94	62
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	50 мин	85	67
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	96	69
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	79	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	96	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	2 мин	98	73

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
K1 + A18 + U1	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	96	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	2 мин	98	73
	ZnCl ₂	—	80°C	10 мин	80	75
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	88	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	93	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	89	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	90	83
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	99	87
	CNSP	H ₂ O	80°C	5 ч	78	88
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	66	95
K1 + A18 + U1*	—	—	65°C	2 ч	87	97
K1 + A18 + U10	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	86	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	93	20
	InCl ₃	ТГФ	Δ	7 ч	92	26
	bmim[Al ₂ Cl ₇]	—	120–125°C	1 ч	80	34
	—	—	100–105°C	1 ч	81	36
	ZnCl ₂	—	80°C	60 мин	89	75
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	72	91
	—	—	65°C	2 ч	92	97
	ZnCl ₂	—	80°C	60 мин	48	75
K1 + A18 + U10*	—	—	65°C	2 ч	92	97
K1 + A19 + U1	ZnCl ₂	—	80°C	60 мин	48	75
K1 + A21 + U1	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	45 мин	90	67
K1 + A22 + U1	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	10 мин	68	27
K1 + A23 + U1	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	65 мин	93	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	95	73
K1 + A32 + U1	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	1 ч	86	67
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
K1 + A33 + U1	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	86	34
K1 + A34 + U1	I ₂	MeCN	Δ	8 ч	85	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	92	20
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	90	62
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	50 мин	92	69
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	83	71
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	100°C	60 мин	80	73
	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	80	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	100°C	70 мин	80	73
	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	—	μν	1.5 мин	80	73
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	92	74
	ZnCl ₂	—	80°C	30 мин	78	75
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	71	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	70	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	72	83
	bmim[BF ₄]	—	100°C	30 мин	92	87
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	91	92
	—	—	65°C	3 ч	90	97
	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	74	34
	bmim[AlCl ₄]	—	120–125°C	1 ч	70	34
	ZnCl ₂	—	80°C	30 мин	85	75
K1 + A39 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	82	86
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	65	16
K1 + A44 + U1	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	92	26
	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	60	91
	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	71	16
K1 + A45 + U1	I ₂	MeCN	Δ	7 ч	83	18
	SSA	EtOH	Δ	6 ч	86	20
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	91	26
	Yb(OTf) ₃	—	100°C	20 мин	91	62
	(TMS)Cl, NaI	MeCN	Перемешивание	40 мин	90	67

Приложение 2 (продолжение).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
K1 + A45 + U1	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	97	69
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	86	71
	H ₃ BO ₃	AcOH	100°C	0.5–2 ч	93	74
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	94	82
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	91	83
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	87	83
	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	MeCN	80°C	1 ч	86	83
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	88	86
	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	91	92
	Pro-Me · HCl	EtOH	Δ	18 ч	22	95
K1 + A45 + U1*	—	—	65°C	3 ч	81	97
K1 + A57 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
K1 + A60 + U1	Yb ^{III} -Смола	—	120°C	48 ч	70	16
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
K1 + A60 + U10	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	89	34
	bmim[AlCl ₄]	—	120–125°C	1 ч	72	34
K1 + A63 + U1	PPAA	EtOAc	Δ	6 ч	64	91
K1 + A64 + U1	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	92	69
	ZnCl ₂	—	80°C	13 мин	78	75
	CH ₂ ClCO ₂ H	—	90°C	3 ч	97	82
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	86	86
K1 + A64 + U10	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	86	34
	bmim[Al ₂ Cl ₇]	—	120–125°C	1 ч	74	34
	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	82	86
	NH ₂ SO ₃ H	EtOH	US, 20–30°C	40 мин	85	69
K1 + A82 + U1	InCl ₃	ТГФ	Δ	6 ч	93	26
	—	—	100–105°C	1 ч	81	36
K1 + A84 + U1	InCl ₃	ТГФ	Δ	8 ч	90	26
	—	—	100–105°C	1 ч	80	36
	ZnCl ₂	—	80°C	10 мин	78	75
K1 + A88 + U1	bmim[Al ₂ Cl ₇]	—	120–125°C	1 ч	80	34
K4 + A18 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	14 ч	86	99
K4 + A18 + U10	InBr ₃	EtOH	Δ	12 ч	96	99
K4 + A23 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	36 ч	73	99
	InCl ₃ · 4 H ₂ O	EtOH	Δ	14 ч	82	99
K4 + A34 + U1	InCl ₃ · 4 H ₂ O	EtOH	Δ	36 ч	70	99
K4 + A64 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	36 ч	62	99
K5 + A18 + U1	Mont. KSF	—	130°C	48 ч	74	14
	I ₂	MeCN	Δ	6 ч	85	18
	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	88	26
	—	—	100–105°C	1 ч	83	36
K5 + A18 + U10	InCl ₃	ТГФ	Δ	8 ч	90	26
	—	—	100–105°C	1 ч	80	36
K5 + A34 + U9	Dowex-50W	—	130°C	3 ч	50	84
K5 + A45 + U1	InCl ₃	ТГФ	Δ	9 ч	90	26
	—	—	100–105°C	1 ч	82	36
K9 + A18 + U1	InBr ₃	EtOH	Δ	36 ч	42	99
K10 + A18 + U1	Bi(OTf) ₃	MeCN	Перемешивание	3 ч	87	31
	NH ₄ Cl	—	100°C	3 ч	89	71
K12 + A4 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	93	101
K12 + A4 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	77	101
K12 + A5 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	82	101
K12 + A6 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	80	101
K12 + A7 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	86	101
K12 + A7 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	85	101
K12 + A13 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	83	101
K12 + A18 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	86	101

Приложение 2 (окончание).

Реагенты	Катализатор	Растворитель	Прочие условия	Время проведения реакции	Выход, %	Ссылки
K12 + A18 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	21	101
K12 + A23 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	11	101
K12 + A33 + U1	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	92	92
	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	90	101
K12 + A33 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	80	101
K12 + A34 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	25	101
K12 + A34 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	74	101
K12 + A43 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	85	101
K12 + A58 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	90	101
K12 + A58 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	82	101
K12 + A60 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	23	101
K12 + A60 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	3 ч	76	101
K12 + A62 + U1	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	91	92
K12 + A64 + U1	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	93	92
K12 + A64 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	13	101
K12 + A66 + U1	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	95	92
K12 + A67 + U1	KHSO ₄	Гликоль	100°C	0.5–2 ч	95	92
K12 + A69 + U1	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	93	101
K12 + A69 + U10	(TMS)Cl	ДМФА + MeCN	Перемешивание	2 ч	92	101
K12 + A88 + U1	[NHEt ₃][PF ₆]	—	120–125°C	1 ч	65	34
K13 + A18 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
K13 + A18 + U10	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	98	102
	[NHEt ₃][BF ₄]	—	120–125°C	1 ч	70	34
K13 + A31 + U1	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	95	102
K13 + A31 + U10	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	94	102
K13 + A32 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	80	86
K13 + A34 + U10	[NHEt ₃][BF ₄]	—	120–125°C	1 ч	68	34
K13 + A39 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	82	86
K13 + A45 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
K13 + A57 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	88	86
K13 + A60 + U1	VCl ₃	MeCN	Δ	2 ч	85	86
K13 + A64 + U1	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	95	102
K13 + A64 + U10	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	93	102
K13 + A73 + U1	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	90	102
K13 + A73 + U10	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Δ	3 ч	94	102
Am1 + A18 + U12	HCl	EtOH	100°C	15 мин	21	27
Am1 + A34 + U1	HCl	EtOH	100°C	15 мин	59	27
Am2 + A32 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	66	27
Am3 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	55	27
Am3 + A52 + U1	HCl	EtOH	100°C	15 мин	28	27
Am3 + A62 + U1	LaCl ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	89	27
Am4 + A71 + U1	Yb(OTf) ₃	AcOH + EtOH	120°C	10 мин	61	27
Am7 + A18 + U10	AcOH	EtOH	Δ	48 ч	65	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	7.5 ч	82	44
Am7 + A76 + U10	AcOH	EtOH	Δ	25 ч	68	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	3.5 ч	86	44
Am7 + A84 + U10	AcOH	EtOH	Δ	24 ч	63	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	6 ч	84	44
Am8 + A18 + U10	AcOH	EtOH	Δ	48 ч	64	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	8 ч	80	44
Am8 + A76 + U10	AcOH	EtOH	Δ	26 ч	67	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	3.5 ч	87	44
Am8 + A84 + U10	AcOH	EtOH	Δ	24 ч	62	44
	AlCl ₃ , HCl	MeOH	μν	6.5 ч	83	44
Eq1 + A18 + U1	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	20 мин	31	27
Eq1 + A50 + U1	HCl	EtOH	100°C	20 мин	31	27
Eq1 + A61 + U1	Yb(OTf) ₃	EtOH	100°C	20 мин	35	27
Eq2 + A18 + U1	LaCl ₃	AcOH + EtOH	120°C	15 мин	83	27

Литература

1. P. Biginelli. *Chem. Ber.*, **24**, 2962 (1891)
2. G.C. Rovnyak, S.D. Kimball, B. Beyer, G. Cucinotta, J.D. DiMarco, J. Gougoutas, A. Hedberg, M. Malley, J.P. McCarthy, R. Zhang, S. Moreland. *J. Med. Chem.*, **38**, 119 (1995)
3. M. Brands, R. Endermann, R. Gahlmann, J. Krüger, S. Raddatz. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 241 (2003)
4. B.B. Snider, Z. Shi. *J. Org. Chem.*, **58**, 3828 (1993)
5. K. Folkers, T.B. Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3784 (1933)
6. T.G. Steele, C.A. Coburn, M.A. Patane, M.G. Bock. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9315 (1998)
7. C.O. Kappe, S.F. Falsone. *Synlett*, 718 (1998)
8. B. Jauk, F. Belaj, C.O. Kappe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 307 (1999)
9. H. Namazi, Y.R. Mirzaei, H. Azamat. *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 1051 (2001)
10. D.S. Bose, L. Fatima, H.B. Mereyala. *J. Org. Chem.*, **68**, 587 (2003)
11. C.O. Kappe, D. Kumar, R.S. Varma. *Synthesis*, 1799 (1999)
12. C.O. Kappe, O.V. Shishkin, G. Uray, P. Verdino. *Tetrahedron*, **56**, 1859 (2000)
13. B. Schnell, W. Krenn, K. Faber, C.O. Kappe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 4382 (2000)
14. F. Bigi, S. Carloni, B. Frullanti, R. Maggi, G. Sartori. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3465 (1999)
15. H. Lin, J. Ding, X. Chen, Z. Zhang. *Molecules*, **5**, 1240 (2000)
16. A. Dondoni, A. Massi. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7975 (2001)
17. R.S. Bhosale, S.V. Bhosale, Sh. V. Bhosale, T. Wang, P.K. Zubaidha. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 9111 (2004)
18. K.V.N.S. Srinivas, B. Das. *Synthesis*, 2091 (2004)
19. A.K. Bose, M.S. Manhas, S. Pednekar, S.N. Ganguly, H. Dang, W. He, A. Mandadi. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1901 (2005)
20. P. Salehi, M. Dabir, M.A. Zolfigol, M.A.B. Fard. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2889 (2003)
21. E.H. Hu, D.R. Sidler, U.-H. Dolling. *J. Org. Chem.*, **63**, 3454 (1998)
22. J.I. Lu, H. Ma. *Synlett*, 63 (2000)
23. J.I. Lu, Y. Bai. *Synthesis*, 466 (2002)
24. I.S. Zorkun, S. Saraç, S. Çelebi, K. Erol. *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 8582 (2006)
25. G. Jenner. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6195 (2004)
26. B.C. Ranu, A. Hajra, U. Jana. *J. Org. Chem.*, **65**, 6270 (2000)
27. A. Stadler, C.O. Kappe. *J. Comb. Chem.*, **3**, 624 (2001)
28. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, R. Srinivas, C. Venugopal, T. Ramalingam. *Synthesis*, 1341 (2001)
29. K.A. Kumar, M. Kasthuraiah, C.S. Reddy, C.D. Reddy. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7873 (2001)
30. S. Antonietti. *Synlett*, 1566 (2003)
31. R. Varala, M.M. Alam, S.R. Adapa. *Synlett*, 67 (2003)
32. D.S. Bose, R.K. Kumar, L. Fatima. *Synlett*, 279 (2004)
33. Е.С. Путилова, Н.А. Троицкий, С.Г. Злотин, О.Г. Худина, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин. *Журн. орг. химии*, **42**, 1407 (2006)
34. Е.С. Путилова, Г.В. Крышталъ, Г.М. Жданкина, Н.А. Троицкий, С.Г. Злотин. *Журн. орг. химии*, **41**, 524 (2005)
35. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, K.B. Reddy, K.S. Raj, A.R. Prasad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1939 (2001)
36. B.C. Ranu, H. Alakananda, S.S. Dey. *Org. Process Res. Dev.*, **6**, 817 (2002)
37. H.A. Stefani, C.B. Oliveira, R.B. Almeida, C.M.P. Pepeira, R.C. Braga, R. Cella, V.C. Borges, L. Savegnago, C.W. Nogueira. *Eur. J. Med. Chem.*, **41**, 513 (2006)
38. A. Dandia, M. Saha, H. Taneja. *J. Fluorine Chem.*, **90**, 17 (1998)
39. J. Wannberg, D. Dallinger, C.O. Kappe, M. Larhed. *J. Comb. Chem.*, **7**, 574 (2005)
40. A. Lengar, C.O. Kappe. *Org. Lett.*, **6**, 771 (2004)
41. B. Desai, D. Dallinger, C.O. Kappe. *Tetrahedron*, **62**, 4651 (2006)
42. M. Kidwai, S. Saxena, R. Mohan, R. Venkataramanan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1845 (2002)
43. A. Dondoni, A. Massi. *Mol. Divers.*, **6**, 261 (2003)
44. М.Кидвай, Р.Мохан, С.Саксена. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2323 (2003)
45. R. Osnaya, G.A. Arroyo, L. Parada, F. Delgado, J. Trujillo, M. Salmón, R. Miranda. *Arkivoc*, (xi), 112 (2003)
46. И.П. Седищев, Г.А. Газиева, А.Н. Шумский, Е.С. Путилова, В.М. Жулин. *Конденс. среды и межфаз. границы*, **4**, 225 (2002)
47. M. Syamala. *Org. Prep. Proced. Int.*, **37**, 103 (2005)
48. C.O. Kappe. *Tetrahedron*, **49**, 6937 (1993)
49. C.O. Kappe. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 879 (2000)
50. F. Sweet, J.D. Fissekis. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8741 (1973)
51. C.O. Kappe. *J. Org. Chem.*, **62**, 7201 (1997)
52. M. Xia, Y.-G. Wang. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7703 (2002)
53. M. Xia, Y.-G. Wang. *Synthesis*, 262 (2003)
54. P. Wipf, A. Cunningham. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 7819 (1995)
55. M.J. Lusch, J.A. Tallarico. *Org. Lett.*, **6**, 3237 (2004)
56. M.G. Valverde, D. Dallinger, C.O. Kappe. *Synlett*, 741 (2001)
57. L. Zhang, T.M. Rana. *J. Comb. Chem.*, **6**, 457 (2004)
58. G.A. Gross, H. Wurziger, A. Schober. *J. Comb. Chem.*, **8**, 153 (2006)
59. R. Péres, T. Beryozkina, O.I. Zbruyev, W. Haas, C.O. Kappe. *J. Comb. Chem.*, **4**, 501 (2002)
60. J.-C. Legeay, J.J.V. Eynde, J.P. Bazureau. *Tetrahedron*, **61**, 12386 (2005)
61. K.S. Atwal, G.C. Rovnyak, B.C. O'Reilly, J. Schwartz. *J. Org. Chem.*, **54**, 5898 (1989)
62. Y. Ma, C. Qian, L. Wang, M. Yang. *J. Org. Chem.*, **65**, 3864 (2000)
63. J. Lu, Y. Bai, Z. Wang, B. Yang, H. Ma. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 9075 (2000)
64. М.С. Жидовинова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, И.Г. Овчинникова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2389 (2003)
65. S. Martínez, M. Meseguer, L. Casas, E. Rodríguez, E. Molins, M. Moreno-Mañas, A. Roig, R.M. Sebastián, A. Vallribera. *Tetrahedron*, **59**, 1553 (2003)
66. N.-Y. Fu, Y.-F. Yuan, Z. Cao, S.-W. Wang, J.-T. Wang, C. Peppe. *Tetrahedron*, **58**, 4801 (2002)
67. G. Sabitha, G.S.K.K. Reddy, C.S. Reddy, J.S. Yadav. *Synlett*, 858 (2003)
68. G. Maiti, P. Kundu, C. Guin. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2757 (2003)
69. J. Li, J.-F. Han, J.-H. Yang, T.-S. Li. *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 119 (2003)
70. A.S. Paraskar, G.K. Dewkar, A. Sudalai. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3305 (2003)
71. A. Shaabani, A. Bazgir, F. Teimouri. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 857 (2003)
72. M.S. Manhas, S.N. Ganguly, S. Mukherjee, A.K. Jain, A.K. Bose. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 2423 (2006)
73. M. Gohain, D. Prajapati, J.S. Sandhu. *Synlett*, 235 (2004)
74. S. Tu, F. Fang, C. Miao, H. Jiang, Y. Feng, D. Shi, X. Wang. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6153 (2003)
75. Q. Sun, Y.-Q. Wang, Z.-M. Ge, T.-M. Cheng, R.-T. Li. *Synthesis*, 1047 (2004)
76. B. Gangadasu, S. Palaniappan, V.J. Rao. *Synlett*, 1285 (2004)
77. A.V. Narsaiah, A.K. Basak, K. Nagaiah. *Synthesis*, 1253 (2004)
78. I. Suzuki, Y. Suzumura, K. Takeda. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7861 (2006)
79. W. Su, J. Li, Z. Zheng, Y. Shen. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6037 (2005)
80. I. Cepanec, M. Litvić, A. Bartolinčić, M. Lovrić. *Tetrahedron*, **61**, 4275 (2005)
81. S.K. De, R.A. Gibbs. *Synthesis*, 1748 (2005)
82. Y. Yu, D. Liu, C. Liu, G. Luo. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **17**, 3508 (2007)
83. E. Rafiee, H. Jafari. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 2463 (2006)
84. K. Singh, D. Arora, S. Singh. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 4205 (2006)
85. A. Debaché, B. Boumoud, M. Amimour, A. Belfaitah, S. Rhouati, B. Carboni. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 5697 (2006)

86. G.Sabitha, G.S.K.K.Reddy, K.B.Reddy, J.S.Yadav. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6497 (2003)
87. J.Peng, Y.Deng. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5917 (2001)
88. G.Sabitha, K.B.Reddy, J.S.Yadav, D.Shailaja, K.S.Sivudu. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 8221 (2005)
89. Y.Huang, F.Yang, C.Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16386 (2005)
90. K.R.Reddy, C.V.Reddy, M.Mahesh, P.V.K.Raju, V.V.N.Reddy. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8173 (2003)
91. F.L.Zumpe, M.Flüß, K.Schmitz, A.Lender. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 1421 (2007)
92. S.Tu, F.Fang, S.Zhu, T.Li, X.Zhang, Q.Zhuang. *Synlett*, 537 (2004)
93. С.И.Завьялов, Л.Б.Куликова. *Хим.-фарм. журн.*, (7–8), 116 (1992)
94. A.Stadler, C.O.Kappe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1363 (2000)
95. J.Mabry, B.Ganem. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 55 (2006)
96. A.A.A.Abdel-Fattah. *Synthesis*, 2358 (2003)
97. P.Salehi, M.Dabiri, M.A.Zolfaghol, M.Baghibanzadeh. *Heterocycles*, **65**, 1177 (2005)
98. C.V.Reddy, M.Mahesh, P.V.K.Raju, T.R.Babu, V.V.N.Reddy. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2657 (2002)
99. N.-Y.Fu, Y.-F.Yuan, M.-L.Pang, J.-T.Wang, C.Peppe. *J. Organomet. Chem.*, **672**, 52 (2003)
100. M.M.Abelman, S.C.Smith, D.R.James. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4559 (2003)
101. Y.Zhu, Y.Pan, S.Huang. *Heterocycles*, **65**, 133 (2005)
102. Z.Hassani, M.R.Islami, M.Kalantari. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 4479 (2006)
103. M.S.Zhidovinova, O.V.Fedorova, G.L.Rusinov, I.G.Ovchinnikova. *Mol. Diver.*, **6**, 323 (2003)
104. С.В.Вдовина, Л.В.Мустакимова, В.А.Мамедов. *Журн. орг. химии*, **44**, 638 (2008)
105. В.А.Мамедов, С.В.Вдовина, Е.И.Воркунова, Л.В.Мустакимова, А.Ф.Сайфина, А.Т.Губайдуллин, И.Х.Ризванов, Я.А.Левин, И.А.Литвинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1233 (2008)
106. J.Guillon, P.Grellier, M.Labaied, P.Sonnet, J.-M.Léger, R.Déprez-Poulain, I.Forfar-Bares, P.Dallemagne, N.Lemaître, F.Péhourcq, J.Rochette, C.Sergheraert, C.Jarry. *J. Med. Chem.*, **47**, 1997 (2004)
107. S.Raines, S.Y.Chai, F.P.Palopodi. *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 711 (1976)
108. V.I.Saloutin, Ya.V.Burgart, O.G.Kuzueva, C.O.Kappe, O.N.Chupakhin. *J. Fluorine Chem.*, **103**, 17 (2000)
109. M.A.P.Martins, M.V.M.Teixeira, W.Cunico, E.Scadin, R.Mayer, C.M.P.Pepeira, N.Zanatta, H.G.Bonacorso, C.Peppe, Y.-F.Yuan. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 8991 (2004)
110. В.А.Мамедов, Л.В.Мустакимова, А.Т.Губайдуллин, С.В.Вдовина, И.А.Литвинов, В.С.Резник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1414 (2006)
111. G.Byk, H.E.Gottlieb, J.Herscovici, F.Mirkin. *J. Comb. Chem.*, **2**, 732 (2000)
112. A.Shaabani, A.Bazgir, H.R.Bijanzadeh. *Mol. Diver.*, **8**, 141 (2004)
113. Z.-T.Wang, L.-W.Xu, C.-G.Xia, H.-Q.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7951 (2004)
114. B.Liang, X.Wang, J.-X.Wang, Z.Du. *Tetrahedron*, **63**, 1981 (2007)
115. K.Singh, J.Singh, P.K.Deb, H.Singh. *Tetrahedron*, **55**, 12873 (1999)

NEW POSSIBILITIES OF THE CLASSICAL BIGINELLI REACTION

S.V.Vdovina, V.A.Mamedov

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Research Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Akad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)273–2253

Published data on the Biginelli reaction are generalised and described systematically. The attention is focused on the publications of the last seven years. The possible reaction mechanisms and applications in the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-one derivatives are considered. The rarely used versions of this reaction are presented.

Bibliography — 115 references.

Received 5th August 2008