

## $\alpha,\beta$ -Konjuge Enon Bileşiklerinin 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion ile $Rh_2(OAc)_4$ -Katalizli Tepkimeleri

Fusun Şeyma GÜNGÖR<sup>1\*</sup> , Ayşe DAUT-ÖZDEMİR<sup>2\*</sup> 

### Öz

$\alpha,\beta$ -Konjuge enon bileşikleri ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-heksandionun dirodyum tetraasetat ( $Rh_2(OAc)_4$ ) katalizörlüğünde tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, GC-MS ve  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan ilk  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşiği olan 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-onun tepkimesinden 6,6-dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion bileşiği tek ürün olarak elde edilmiştir. İkinci  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşiği olan 1-morfolinoprop-2-en-1-on Rh-karbeni ile tepkime vermemiş olup bu tepkimeden sadece karben dimeri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Diazodikarbonil, Konjuge Enon, Dihidrofuran,  $Rh_2(OAc)_4$ .

## $Rh_2(OAc)_4$ -Catalyzed Reactions of $\alpha,\beta$ -Conjugated Enon Compounds with 2-Diazo-5,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexandione

### Abstract

Reactions of  $\alpha,\beta$ -conjugated enone compounds, and 2-diazo-5,5-dimethyl-1,3-hexanedione were carried out under the dirhodium tetraacetate ( $Rh_2(OAc)_4$ ) catalyst. The structures of the obtained products were characterized by FT-IR, GC-MS,  $^1H$  NMR, and  $^{13}C$  NMR methods. 6,6-Dimethyl-3,5,6,7-tetrahydro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bicyclo[2.2.1]heptane]-3',4-dione was obtained from the reaction of 3-methylidene-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, the first  $\alpha,\beta$ -conjugated enone compound used in the study, as a single product. The second  $\alpha,\beta$ -conjugated enone compound, 1-morpholinoprop-2-en-1-one, did not react with Rh-carbene, and only the carbene dimer was obtained from this reaction.

**Keywords:** Diazodicarbonyl, Conjugate Enone, Dihydrofuran,  $Rh_2(OAc)_4$ .

<sup>1,2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE, [gungorfus@itu.edu.tr](mailto:gungorfus@itu.edu.tr), [daut@itu.edu.tr](mailto:daut@itu.edu.tr)

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

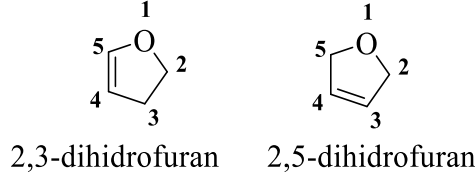
Geliş/Received: 20.11.2023

Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

## 1. Giriş

Doğal ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin çoğunda dihidrofuran yapısı mevcuttur. Bu nedenle dihidrofuran türevleri, heterohalkalı bileşikler içinde önemli bir yer tutar. 2-Substitüe, 2,2-disübstitüe, 2,3- veya 2,5-dihidrofuraneları içeren molekülle literatürde çokça rastlanmaktadır (Şekil 1) ve bunların pek çok sentez yöntemleri mevcuttur (Slavinskaya ve ark., 1982; Dean, 1982; Dean ve Sargent, 1984; Kilroy ve ark., 2005; Jaques ve ark., 2016).



Şekil 1. Dihidrofuranel yapıları

Dihidrofuranel bileşiklerinin sentez yöntemlerinden biri katalitik koşullarda karbon tepkimeleriyle oluşturulmuş karbonil ilürlerin (ylide) formal [1,5]-halka kapanma tepkimeleridir (Doyle ve ark., 1988; Anac ve Gungor, 2010, Zheng ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2011 ve 2013). Bu katalitik tepkimeler içinde en popüler olanları geçiş-metal katalizörlü olan tepkimelerdir. Literatürde bu alanda Spencer ve ark. 1967’de yapmış olduğu öncü çalışmalarda karbonil ve olefin fonksiyonları birbirine göre *s*-cisoid olan  $\alpha$ -metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile bakır-katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiş ve ilk defa karbonil ilür üzerinden metanol ayrılmasıyla furankarboksilik asit esterleri elde edilmiştir (Storm ve Spencer, 1967; Spencer ve ark., 1967). Bu alandaki Storm ve Spencer 1967’deki öncü çalışması temel alınarak Anac ve ark.  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşikleri ile karbonların geçiş-metal katalizörleri ile tepkimelerinden meydana gelen karbonil ilürlerin 1,5-elektrohalkalaşmasını incelemişlerdir (Anac ve Gungor, 2010). Tepkimelerde geçiş metal katalizörü olarak bakır(II) asetilasetonat [Cu(acac)<sub>2</sub>] ve dirodyum tetraasetat [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] kullanılmıştır.  $\alpha,\beta$ -Doymamış karbonil bileşikleri de  $\alpha,\beta$ -doymamış keton, ester, diester, enamion, fenoksi ve etoksi olmak üzere geniş bir spektrumda çalışılmıştır (Anac ve Daut, 1997; Daut-Ozdemir ve ark., 2002; Anac ve ark., 2003 ve 2004; Gungor ve ark., 2011 ve 2020; Kışkan 2023). Tepkimelerden genellikle ana ürün olarak dihidrofuranel bileşikleri (1) yüksek verimlerle başarıyla elde edilmiştir (Şekil 2).



kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kaymalar ( $\delta$ ) ppm olarak verilmiştir. Sinyallerin yarılmalarında s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet) ve bs (broad singlet) olarak gösterilmiştir. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizlerinde Helwett-Packard 5890 cihazına bağlı HP-1 (25 m, cross-linked fenil metil siloksan dolgulu) kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 100°C'de 5 dakika izotermal, dakikada 20°C hız ile 290°C'de 5 dakika izotermaldir. Alıkonma zamanları ( $t_R$ ) dakika cinsinden verilmiştir. Elektron iyonlaşma kütle spektroskopisi dedektörü (EI-MS) kullanılarak helyum taşıyıcı gazıyla analizler yapılmıştır.

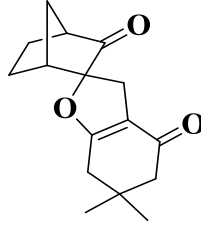
### 2.1 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion (5) Sentezi (Regitz ve Standler, 1965)

5,5-Dimetil-1,3-sikloheksandion (71.0 mmol) 25 mL susuz etanolde çözüldü. Üzerine trietilamin (72.1 mmol) eklendi ve tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözündükten sonra karışım buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. Üzerine tosil azid (71.0 mmol) tek seferde eklendi. Karışımın sıcaklığı 15-20°C yükseldiği gözlemlendi. Karışım yarım saat daha buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sarı kristaller oluştu. Karışıma 25 mL dietileter eklendi ve 15 dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Ardından vakumda süzme yapılarak 6.7 g sarı kristaller %58 verimle elde edildi. Çözeltide kalan ve çökmeyen ürünü elde edebilmek için karışıma 200 mL daha dietileter eklendi ve organik faz 0.36 M KOH çözeltisi ile (200 mL) ekstraksiyon yapıldı. Ardından organik faz sırasıyla su ve tuzlu su ile yıkandı. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Dietileter dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı, bakiye etanolden kristallendirildi. 1.8 g iğne sarı kristaller elde edildi (toplam verim %70). Ürünün erime noktası: 107-108°C. FT-IR (neat):  $\bar{\nu}$  2188, 2142 (N<sub>2</sub>), 1631 (C=O) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.37 (s, 4H), 1.05 (s, 6H).

### 2.2 $\alpha,\beta$ -Konjuge Enon ve 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion Tepkimesinin Genel Reçetesi

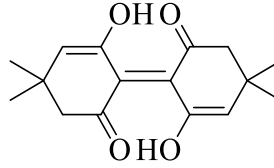
$\alpha,\beta$ -konjuge enon (7.93 mmol), 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (1 mmol, 0.166 g) ve Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (0.01 mmol) tepkime balonuna konuldu ve azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi FT-IR ile izlendi. 2142 cm<sup>-1</sup>'deki 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion bileşiğine ait karakteristik diazo bandı kaybolduğunda tepkime sonlandırıldı. Ham tepkime karışımı silika dolgulu kolon kromatografisi ile heksan: etil asetat (1:1) yürütücü karışımı ile saflaştırıldı.

### 6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4'-dion (6)



Bölüm 2.2'deki genel reçete kullanılarak bileşik **6**, 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ve 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) tepkimesinden ana ürün olarak %42 verimle yağimsı madde olarak elde edildi. FT-IR (neat):  $\bar{\nu}$  2965, 2877, 1734, 1649, 1453, 1395, 1250, 1104, 1065, 936, 774  $\text{cm}^{-1}$ ;  $t_R$  : 13.5; EI-MS (m/z): 260 ( $M^+$ , 33), 232 (16), 192 (100), 176 (19), 149 (18), 107 (7), 55 (11);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.82-2.81 (m, 2H), 2.69 (dd,  $J = 3.93/0.75$  Hz, 1H), 2.61 (bs, 1H), 2.35-2.13 (m, 2H), 2.22 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.94-1.66 (m, 4H), 1.08 (s, 3H), 1.07 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  211.8, 194.2, 174.4, 111.5, 93.5, 59.6, 51.0, 47.9, 44.9, 37.7, 34.4, 31.2, 28.7, 28.5, 24.8, 21.9.

**(E)-6,6'-dihidroksi-4,4,4',4'-tetrametil-[1,1'-bi(sikloheksiliden)]-5,5'-dien-2,2'-dion (7)**  
(Konnur ve Nandibewoor, 2019)

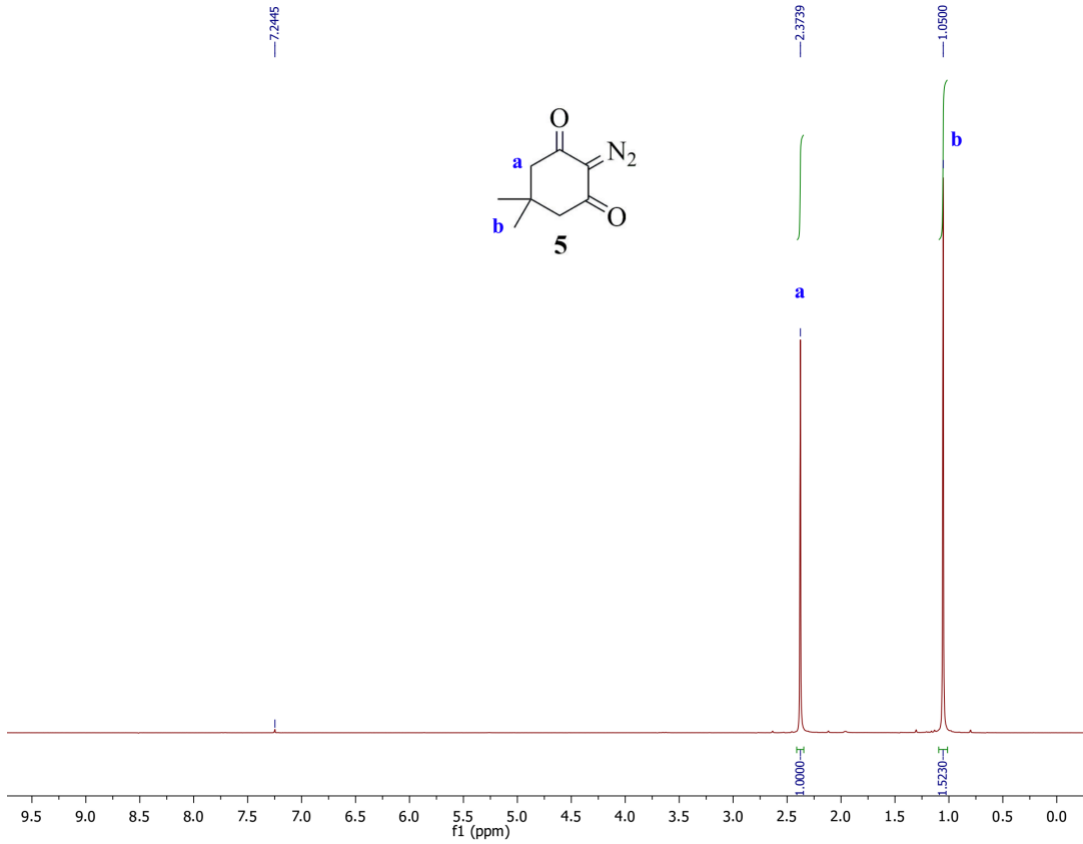


Bileşik **7**, 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ve 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) tepkimesinden tek ürün olarak elde edildi. FT-IR (neat):  $\bar{\nu}$  2956, 2877, 1734, 1709, 1650, 1453, 1395, 1250, 1137, 1065, 936, 773  $\text{cm}^{-1}$ ;  $t_R$ : 9.89; EI-MS (m/z): 276 ( $M^+$ , 5), 269 (100), 213 (39), 177 (36), 155 (30), 121 (13), 57 (31);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.50 (s, 2H), 2.51 (s, 2H), 2.40 (s, 2H), 1.11 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  193.9, 173.1, 142.0, 114.5, 54.6, 34.1, 28.6, 28.2.

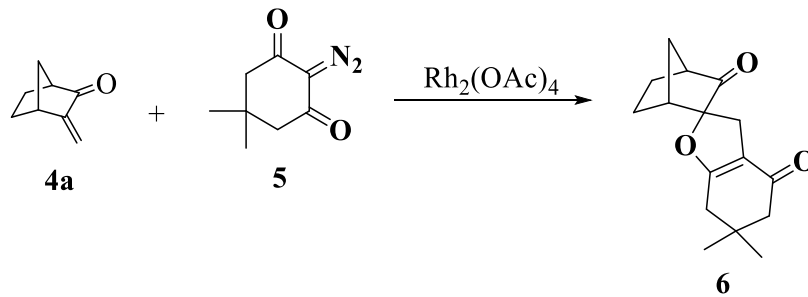
### 3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmamızda ilk olarak tepkimelerde kullanacağımız diazodikarbonil bileşiği olan 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) literatür prosedürüne (Regitz ve Stadler, 1965) göre sarı kristaller halinde sentezlendi. 2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) bileşiğinin yapısı FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile de kanıtlanmıştır. Şekil 4'deki diazodikarbonil bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumundan da anlaşılacağı üzere 2.37 ve 1.05 ppm'deki singlet sinyaller sırasıyla yapıdaki 4 adet  $\text{CH}_2$  ve 6 adet  $\text{CH}_3$  protonlarına aittir.

Çalışmamızın ikinci aşamasında iki adet  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşikleri (**4a-b**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**)  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  katalizörü varlığında tepkimeleri incelenmiştir. Bu tepkimelerde, 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) kimyasal reaktivitesinden dolayı diazo bileşiği ortamdaki çözücü ile tepkimeye girerek istenmeyen yan ürünleri oluşturabilir (Shevchenko ve ark., 2006; Chapyshev ve ark., 1996). Bundan dolayı tepkimeler her iki  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşiğinin sıvı formda olması sebebiyle de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye sokulan ilk  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşiği yapısındaki *s-cis* konformasyonundan dolayı 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**)'dur. Tepkime sonucunda dihidrofuran türevi (**6**) tek ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 5).



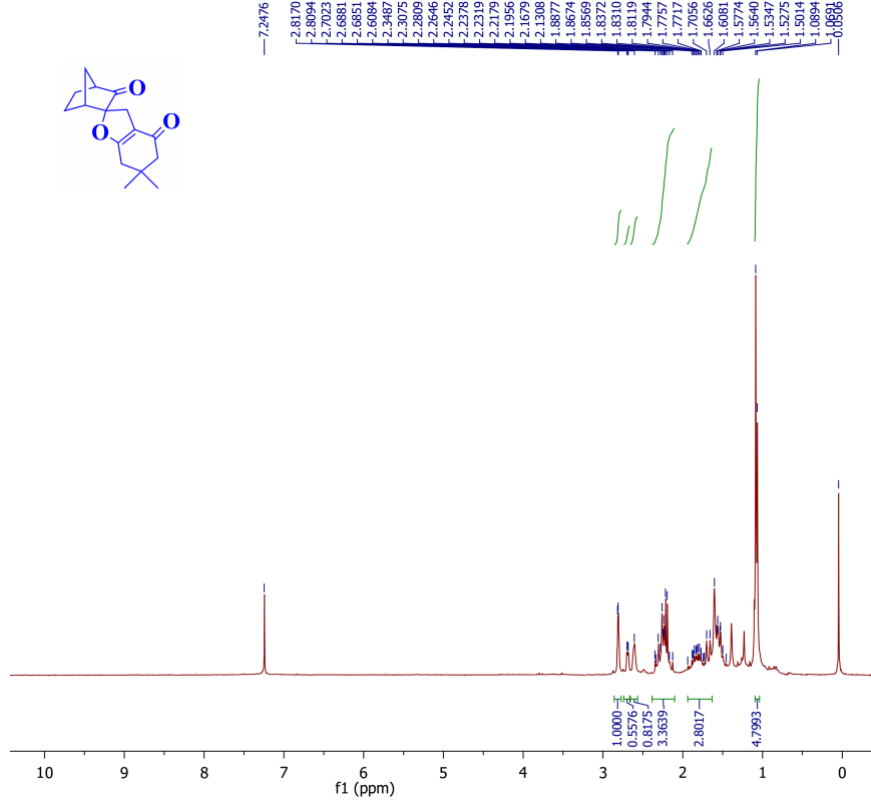
Şekil 4. 2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



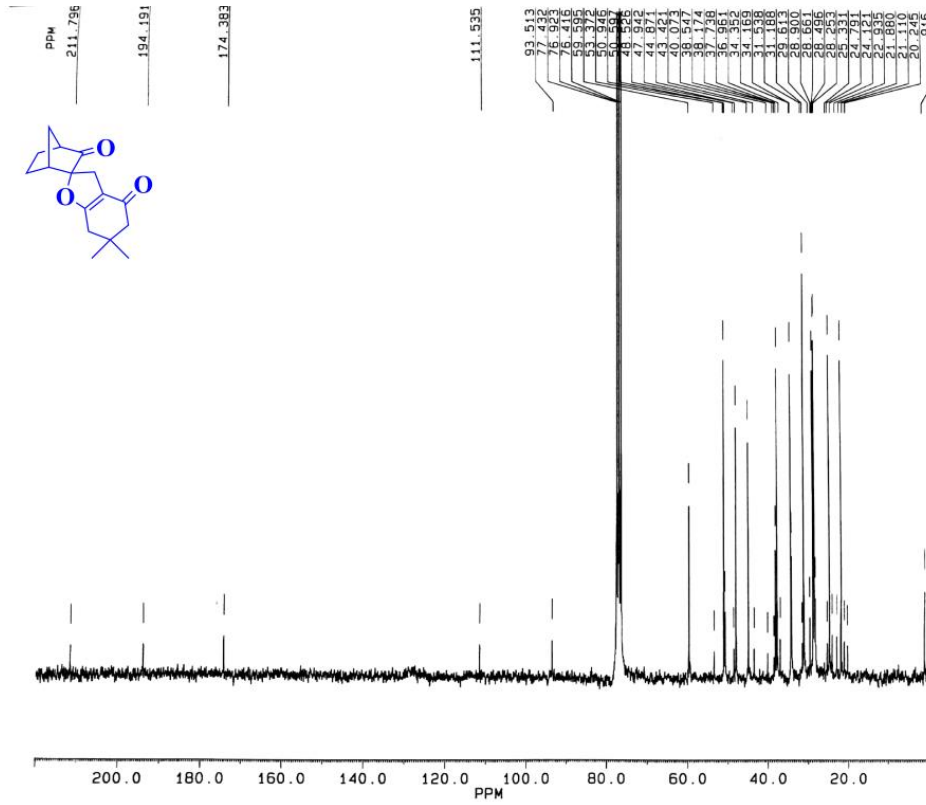
Şekil 5. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**)  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  katalizörlü tepkimesi

Elde edilen bileşiğin yapısı spektroskopik olarak kanıtlanmıştır. Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir.

Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on'un yedi üyeli bisiklik yapısının korunduğu görünmektedir. Ayrıca diazodikarbonil bileşiğinden gelen 2 adet metil grubu da 1.08 ve 1.07 ppm'lerdedir. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda ise yapıdaki iki adet farklı özellikte karbonil grubunun varlığı gözlenmiştir.



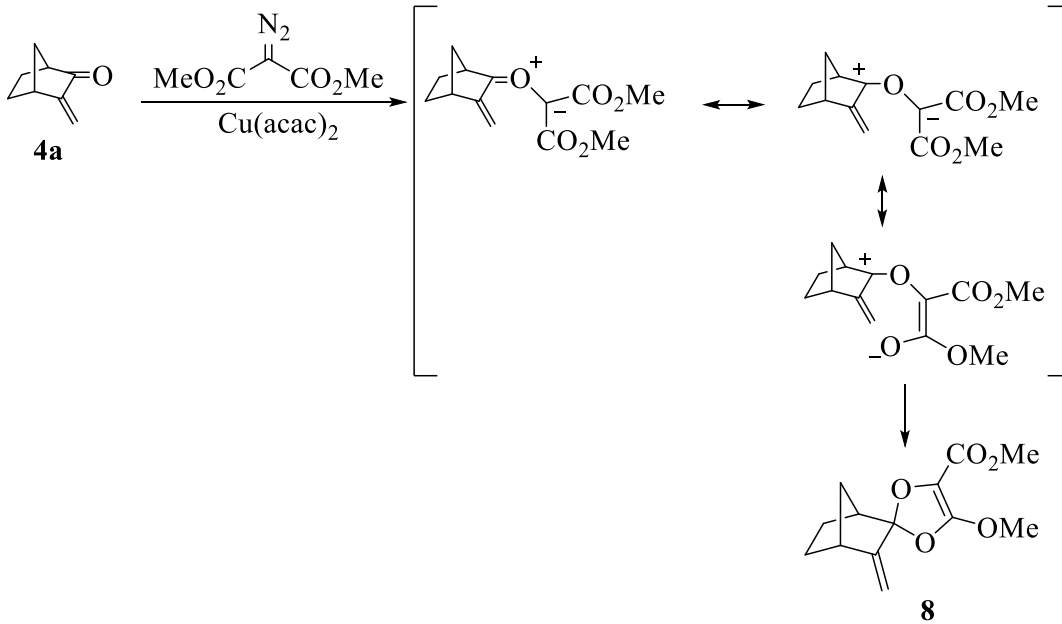
(a)



(b)

Şekil 6. 6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (a) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (b) spektrumları

Daha önce Çelik ve ark., 2007 yılındaki bir çalışmasında, 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) bileşiğinin halkalı olmayan dimetil diazomalonat ile  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  katalizörlüğünde tepkimesi incelenmiştir (Şekil 7).

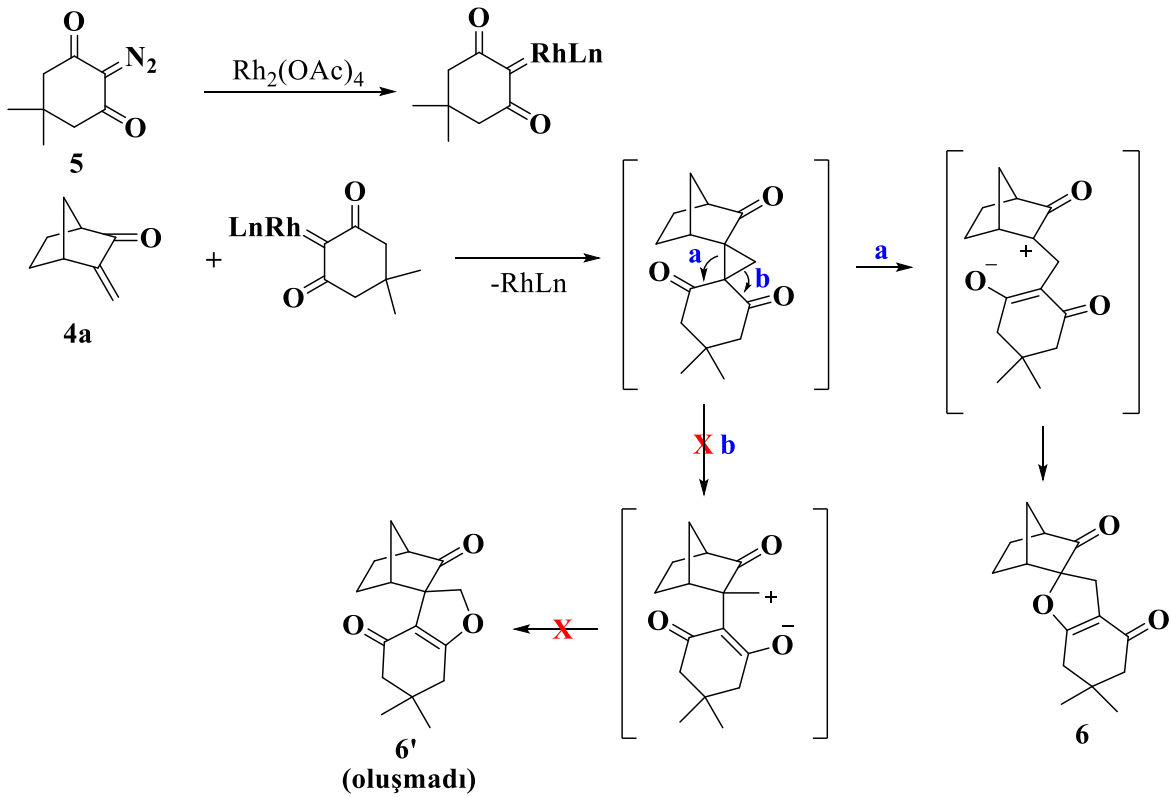


Şekil 7. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on bileşiğinin dimetil diazomalonat ile tepkimesi



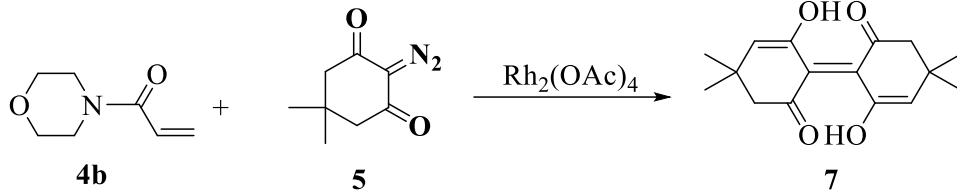
Çalışmada karben kaynağı olarak dimetil diazomalonat kullanılmıştır. Katalizörlü ortamda yapılan çalışmada metal-karben yapıdaki karbonil grubu ile karbonil-ilür oluşturmuş ve her iki yönden de kararlı 1,3-dipol yapısı, ester grubu üzerine dağılarak 1,5-dipol yapısına dönüşüp dioksalen ürününü (**8**) meydana getirmiştir (Şekil 7).

2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandiondan oluşan Rh-karbende iki adet keton fonksiyonu varken dimetil diazomalonattan oluşan metal-karbende iki adet ester fonksiyonu vardır. Dolayısıyla Rh-karbenoidde elektrofilik karakter dimetil diazomalonattan oluşan metal-karbene göre kısmen de olsa azdır. Bu reaktivite farkından dolayı Rh-karben tepkimede karbonil-ilür oluşturmak yerine doğrudan çift bağ ile siklopropan ara-yapısı oluşturmuştur. Bu yapı hızlıca Şekil 8'de gösterilen **a** yolundan açılarak dihidrofuran ürününü meydana getirmiştir. Siklopropan ara yapısının Şekil 8'de gösterilen **b** yönünden açılıp alternatif bir dihidrofuranı (**6'**) oluşturmadığı gözlenmiştir. Ürünün **6'** yapısında olmadığını gösteren en önemli veri de <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, **6'** yapısındaki dihidrofuranda OCH<sub>2</sub> protonlarına ait 3.5-4.5 ppm bölgesinde olması gereken sinyalin gözlenmemesidir. Siklopropan ara yapısının **a** ya da **b** yolları ile açılarak oluşturduğu olası ara ürünlere bakıldığında **a** yolundan oluşan dipolar ara yapının **b** yolundan oluşan dipolar ara yapıya göre termodinamik olarak daha kararlı olduğu da söylenebilir.



Şekil 8. 6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**)'un oluşumu için önerilen mekanizma

2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) ile  $Rh_2(OAc)_4$  katalizörü varlığında tepkimesi incelenen ikinci  $\alpha,\beta$ -konjuge enon bileşiği 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**)'dur. Tepkime sonucunda sadece karben dimeri (**7**) ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 9). Tepkime tekrarlarından da aynı sonuç alınmıştır. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) Rh-karben ile tepkimeye girmemiştir.



Şekil 9. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**)'un 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) ile  $Rh_2(OAc)_4$ -katalizli tepkimesi

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak bu çalışmada  $\alpha,\beta$ -konjuge enon olan 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ve 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**)'un  $Rh_2(OAc)_4$ -katalizli tepkimeleri incelenmiştir. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ile tepkimeden 6,6-dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4*H*-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**) dihidrofuran bileşiği tek ürün olarak ele geçmiştir. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ile Rh-karben tepkime vermemiş olup tepkimeden sadece karben dimeri (**7**) elde edilmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma İ.T.Ü. Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi tarafından (Proje no: İTÜ-Bap proje ID-kod 9039-1819) desteklenmiştir.

#### Yazarların Katkısı

Yazarların makaleye olan katkıları eşit şekildedir.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

## Kaynaklar

- Anac, O., and Daut, A. (1997). Reactions of  $\alpha,\beta$ -enones with diazo compounds. Part 2: Synthesis of dihydrofuran derivatives. *Liebigs Annalen / Recueil*, 6, 1249-1254. doi: <https://doi.org/10.1002/jlac.199719970630>
- Anac, O., Daut-Ozdemir, A., and Sezer, O. (2003). Reactions of  $\alpha,\beta$ -enones with diazo compounds. Part 3: On the nature of the 1,5-ring closure of  $\alpha,\beta$ -enone ylides. *Helvetica Chimica Acta*, 86(2), 290-298. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.200390030>
- Anac, O., Gungor, F. S., Kahveci, C., and Cansever, M. S. (2004). Reactions of  $\alpha,\beta$ -enones with diazo compounds. Part 4: Reaction pathways from (Z)- and (E)-  $\alpha,\beta$ -enones with dimethyl diazo malonate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(2), 408-415. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.200490039>
- Anac, O., and Gungor, F. S. (2010). Electrocyclization reactions of vinyl, styryl, and butadienyl conjugated carbonyl/azomethine ylides. *Tetrahedron*, 66, 5931-5953. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.058>
- Celik, M. A., Yurtsever, M., Tuzun, N. S., Gungor, F. S., Sezer, O., and Anac, O. (2007). Metal-catalyzed cyclization reactions of carbonyl ylides: Synthesis and DFT study of mechanisms. *Organometallics*, 26(12), 2978-2985. doi: <https://doi.org/10.1021/om0609970>
- Chapyshev, S. V., Nakano, H., and Ibata, T. (1996). Formal C-H insertion of diketocarbene generated by rhodium(II)-catalyzed decomposition of diazodimedone into a benzene molecule. *Russian Chemical Bulletin*, 45, 471-473. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01434000>
- Cornell, R., Scavo, F., Helquist, P., and Akermark, B. (1986). Functionalized oxazoles from rhodium(II)-catalyzed reaction of dimethyl diazomalonnate with nitriles. *Tetrahedron Letters*, 27(46), 5559-5562. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85265-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85265-X)
- Davies, H. M. L., and Romines, K. R. (1988). Direct synthesis of furan by 3 + 2 cycloaddition between rhodium(II) acetate stabilized carbenoids and acetylenes. *Tetrahedron*, 44(11), 3343-3348. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85968-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85968-8)
- Daut-Ozdemir, A., Anaç, O., and Somer, M. (2002). Crystal Structure of 3R(S)-1'S(R)-2,2-Dimethoxycarbonyl-3-(2',6',6'-trimethyl-2'-cyclohexen-1'-yl)2,3-dihydrofuran, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie- New Crystal Structures*, 217, 607-608. doi: <https://doi.org/10.1524/ncrs.2002.217.jg.607>
- Dean, F. M. (1982). Advances in Heterocyclic Chemistry. In A. R. Katritzky (Ed.), (Vol 30, pp. 167-238). New York NY: Academic Press.
- Dean, F. M., and Sargent, M. V. (1984). Comprehensive Heterocyclic Chemistry. In C. W. Bird and G. W. H. Cheeseman (Eds.) (Vol 4, pp. 531-598). NY: Pergamon Press.
- Doyle, M. P., McKervey, T., and Ye, T. (1988). *Modern catalytic methods for organic synthesis with diazo compounds*. New York: Wiley
- Gungor, F. S., Anac, O., and Sezer, O. (2011). Synthesis of naphthalenone, dihydroquinoline, and dihydrofuran derivatives. *Helvetica Chimica Acta*, 94(6), 1115-1129. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.201000386>
- Gungor, F. S., Merey, G., and Anac, O. (2020). Chemoselective carbenoid reactions of furan/thiophene/pyrrole ring containing carbonyl and conjugated carbonyl at their 2-positions. *ChemistrySelect*, 5, 5337-5340. doi: [10.1002/slct.202000584](https://doi.org/10.1002/slct.202000584)
- Jaques, R., Pal, R., Parker, N. A., Sear, C. E., Smith, P. W., Ribaucourt, A., and Hodgson, D. M. (2016). Recent applications in natural product synthesis of dihydrofuran and pyran formation by ring-closing alkene

- metathesis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14, 5875-5893. doi: <https://doi.org/10.1039/C6OB00593D>
- Kilroy, T. G., O'sullivan, T. P., and Guiry, P. J. (2005). Synthesis of dihydrofurans substituted in the 2-position. *European Journal of Organic Chemistry*, 23, 4929-4949. doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500489>
- Kıışkan, F. Ş. (2023). Copper-catalyzed reactions of  $\beta$ -alkoxy/phenoxy enones with dimethyl diazomalonate. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(1), 81-87. doi: 10.55730/1300-0527.3519
- Konnur, S. B., and Nandibewoor, S. T. (2019). Kinetic investigations of ruthenium(III) catalyzed oxidation of dimedone by diperiodatocuprate(III) in aqueous alkaline media. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(9), 1686-1698. doi: <https://doi.org/10.1134/S003602441909022X>
- Lee, Y. R., and Suk, J. Y. (1998). Efficient synthesis of  $\beta$ -substituted  $\alpha$ -chloro enones by rhodium(II)-catalyzed reactions of cyclic diazodicarbonyl compounds with acid chlorides. *Chemical Communications*, 2621-2622. doi: <https://doi.org/10.1039/A806993J>
- Lee, Y. R., Suk, J. Y., and Kim, B. S. (1999). Rhodium(II)-catalyzed reactions of 3-diazo-2,4-chromenediones. First one-step synthesis of pterophyllin 2. *Tetrahedron Letters*, 36(3), 6603-6607. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01317-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01317-9)
- Lee, Y. R., Suk, J. Y., and Kim, B. S. (1999). Efficient synthesis of oxindoles by thermal and rhodium(II)-catalyzed Wolff rearrangement. *Tetrahedron Letters*, 40(17), 8219-8221. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01714-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01714-1)
- Lee, Y. R., and Kim, D. H. (2001). Novel method for the synthesis of  $\beta$ -substituted  $\alpha$ -haloenones by rhodium(II)-catalyzed reactions of diazodicarbonyl compounds with benzyl halides. *Tetrahedron Letters*, 42(37), 6561-6563. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01345-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01345-4)
- Lee, Y. R., and Suk, J. Y. (2002). Efficient synthesis of dihydrofurans and furans by rhodium(II)-catalyzed reactions of cyclic diazodicarbonyl compounds. *Tetrahedron*, 58(12), 2359-2367. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00118-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00118-7)
- Lee, Y. R., Cho, B. S., and Kwon, H. J. (2003). A convenient and efficient preparation of  $\beta$ -substituted  $\alpha$ -haloenones from diazodicarbonyl compounds. *Tetrahedron*, 59(47), 9333-9347. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2003.09.087>
- Lee, Y. R., Hwang J. C. (2005). Efficient synthesis of five- and seven-membered-ring heterocycles by rhodium(II)-catalyzed [3+2] and [3+4] cycloaddition of diazodicarbonyl compounds with conjugated dienes. *European Journal of Organic Chemistry*, 1568-1577. doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400452>
- Padwa, A., and Kinder, F. R. (1993). Rhodium(II)-catalyzed cyclization of 2-alkynyl 2-diazo-3-oxobutanoates as a method for synthesizing substituted furans. *Journal Of Organic Chemistry*, 58(1), 21-28. doi: <https://doi.org/10.1021/jo00053a009>
- Regitz, M., and Stadler, D. (1965). Reaktionen aktiver methylenverbindungen mit Aziden VIII. Über  $\alpha, \alpha'$ -azo- $\beta$ -dicarbonylverbindungen bzw. deren tautomere. Ein Beitrag aliphatischen Azokupplung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 687(1), 214-231. doi: <https://doi.org/10.1002/jlac.19656870120>
- Shevchenko, V. V., Shakhmin, A. A., and Nikolaev, V. A. (2006). Catalytic decomposition of 5-diazo-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione and its analogs. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 42, 1741-1744. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070428006110273>
- Shi, G., and Xu, Y. (1989). Ethyl 3-trifluoro-2-diazo-propionate as a potentially useful  $\text{CF}_3$ -containing building block: Preparation and  $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ -catalyzed reaction with nitriles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 607-608. doi: 10.1039/C39890000607
- Slavinskaya, V. A., Karakhanov, R. A., Brezhnev, L. Y., Geiman, I. I., Bulenkova, L. F., and Strautinya, A. K. (1982). Catalytic synthesis of dihydrofurans. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 18, 997-1008. doi: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00503178>
- Spencer, T. A., Villarica, R. M., Storm, D. L., Weaver, T. D., Friary, R. J., Posler, J., Shafer, P. R. (1967). Total synthesis of racemic methyl vinylcarbazole. *Journal of American Chemical Society*, 89(21), 5497-5499. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00997a060>
- Storm, D. L., and Spencer, T. A. (1967). Furan synthesis by 1,4 addition of carboethoxycarbene to  $\alpha$ -methoxymethylene ketones. *Tetrahedron Letters*, 8(20), 1865-1867. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)90743-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)90743-3)
- Ye, T., and McKervey, M. A. (1994). Organic synthesis with alpha-diazo carbonyl compounds. *Chemical Reviews*, 94, 1091-1160. doi: <https://doi.org/10.1021/cr00028a010>

- Zheng, J.-C., Zhu, C.-Y., Sun, X.-L., Tang, Y., and Dai, L.-X. (2008). Highly diastereoselective and enantioselective formal [4+1] ylide annulation for the synthesis of optically active dihydrofurans. *Journal of Organic Chemistry*, 73(17), 6909-6912. doi: <https://doi.org/10.1021/jo801135j>
- Zhou, J.-L., Liang, Y., Deng, C., Zhou, H., Wang, Z., Sun, X.-L., Zheng, J.-C., Yu, Z.-X., and Tang, Y. (2011). Tunable carbonyl ylide reactions: Selective synthesis of dihydrofurans and dihydrobenzoxepines. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(34), 7874-7878. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201100551>
- Zhou, J.-L., Wang, L.-J., Xu, H., Sun, X.-L., and Tang, Y. (2013). Highly enantioselective synthesis of multifunctionalized dihydrofurans by copper-catalyzed asymmetric [4+1] cycloadditions of  $\alpha$ -benzylidene- $\beta$ -ketoester with diazo compound. *ACS Catalysis*, 3(4), 685-688. doi: <https://doi.org/10.1021/cs400019u>