

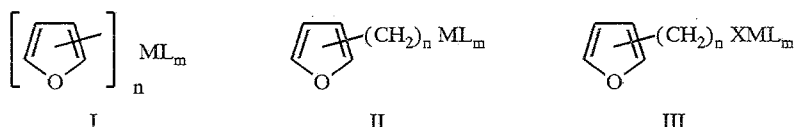
Э. Лукевиц, О. А. Пудова

ФУРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ (ОБЗОР)

Обобщены методы синтеза, физические свойства, химические превращения и данные по биологической активности фурановых производных фосфора, мышьяка и сурьмы.

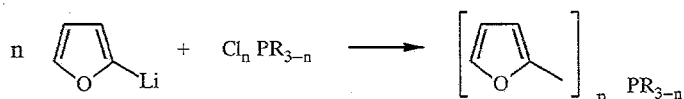
1. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА, МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

Как и фурановые производные элементов IV Б группы [1], соединения V Б группы можно подразделить на 3 основных класса: соединения со связью Сфурил—М (I), производные, в которых элемент отделен от фуранового кольца углеродной цепочкой (II) или карбофункциональным фрагментом (III). Наиболее полно изучены в ряду элементов V Б группы соединения фосфора.



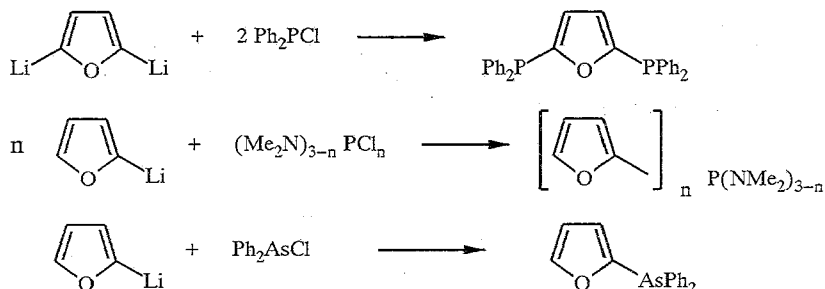
1.1. Синтез соединений I типа

Общим методом синтеза фурановых производных фосфора и мышьяка I типа, как и в случае производных IV Б группы, является литиевый синтез. Чаще других этот метод использовали для получения фурилсодержащих фосфинов [2—9]. Взаимодействие 2-фуриллития и хлорфосфинов осуществлялось в смеси эфир—гексан при температуре 0...–20°C. Выход фурилфосфинов обычно несколько превышает 50%.

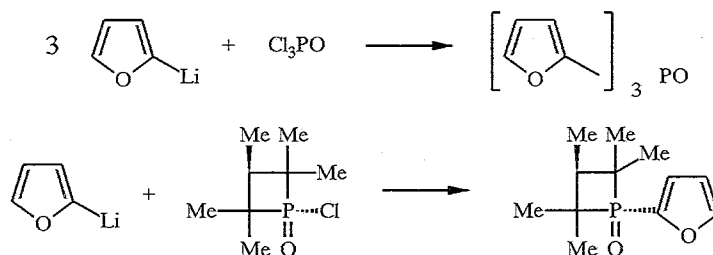


R = Me, *t*-Bu, Ph; n = 1...3

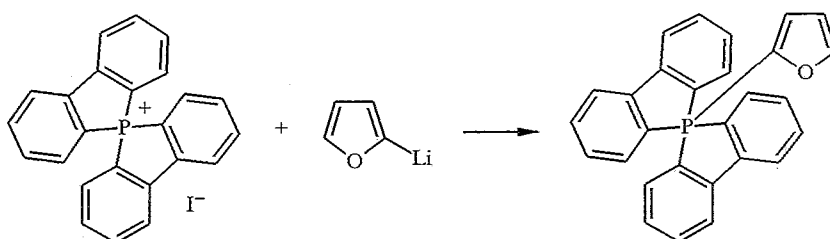
Литиевый метод был применен для синтеза 2,5-дизамещенного фурилфосфина [7], фурилфосфинов, содержащих у атома фосфора наряду с фурильным заместителем диметиламинную группу [10], а также дифенил(2-фурил)арсина [11].



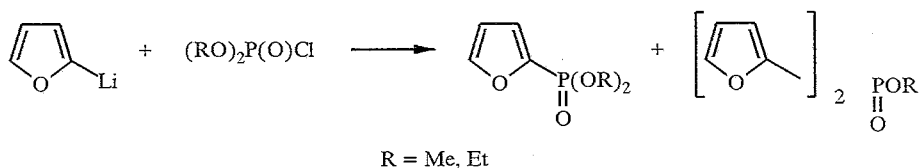
Кроме фурилфосфинов из 2-фуриллития и хлорпроизводных пятивалентного фосфора получены фурилсодержащие фосфиноксиды [3, 10, 12]. Так, при взаимодействии хлористого фосфила Cl_3PO и 2-фуриллития образуется три(2-фурил)фосфиноксид, выход которого невелик и составляет 18,4% [12]. Из оптически активного 2,2,3,4,4-пентаметил-1-хлор-1-оксофосфетана фосфиноксид по литиевому методу получен с выходом 65% [10].



Фосфоран с пятикоординационным фосфором с 66% выходом синтезирован реакцией 2-фуриллития с дибифениленфосфониййодидом при -20°C [13].



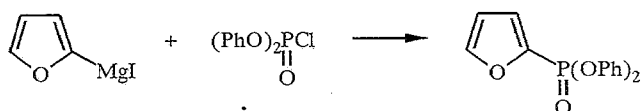
Атом хлора диалкилфосфорохлоридов [2, 9] также замещается на фурильную группу при обработке 2-фуриллитием. Однако, по данным [9], процесс неселективен, наблюдается частичное замещение одной алкокси-группы. Например, при $\text{R} = \text{Et}$ выход монофурильного и дифурильного соединений составляет соответственно 57 и 18%.

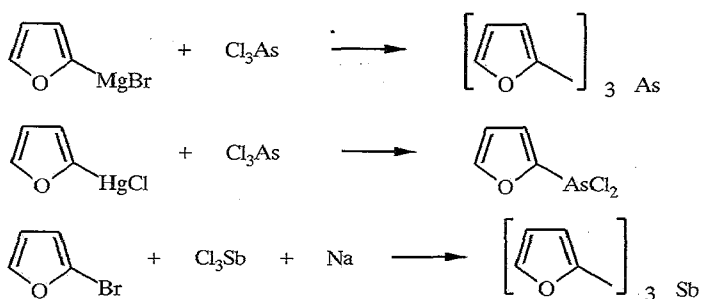


Данные по введению различных элементоорганических группировок в фурановое кольцо без использования фуриллития весьма немногочисленны.

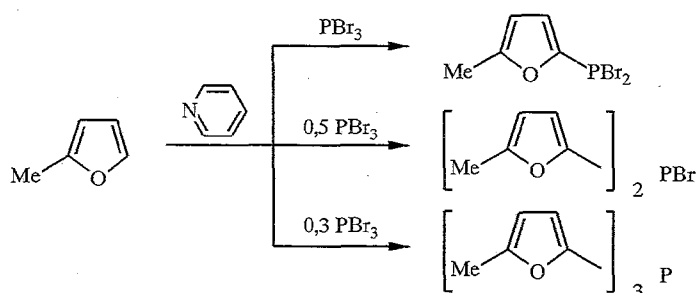
Синтез дифенил(2-фурил)фосфоната из дифенилфосфорохлоридата осуществлен с помощью 2-фурилмагниййодида. Выход продукта реакции невысок и составляет 27,6% [14].

Три(2-фурил)арсин также получен при взаимодействии 2-фурилмагний-бромидом с трихлорарсином, а 2-фурилдихлорарсин образуется в реакции эквимольных количеств 2-фурилртутьхлорида и трихлорарсина [15]. Три(2-фурил)стибин синтезирован конденсацией 2-бромфурана с трихлорстибином в присутствии натрия [16].

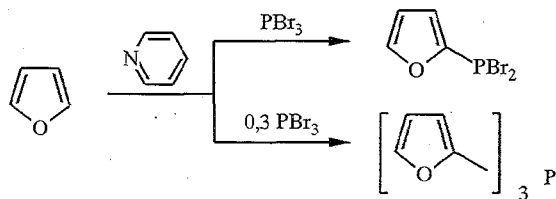




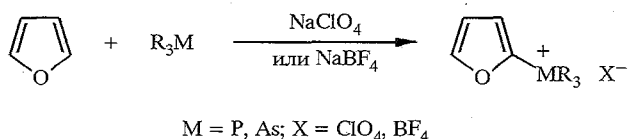
Фуран и 2-метилфуран фосфорилируются трехбромистым фосфором под действием пиридина. 2-Метилфуран реагирует уже при 20 °С с почти количественным образованием (5-метил-2-фурил)дибромфосфина. При более высоких температурах удается получить ди(5-метил-2-фурил)бромфосфин и три(5-метил-2-фурил)фосфин [17].



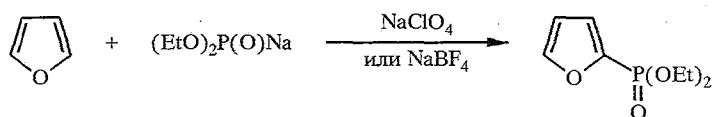
Незамещенный фуран при 20 °С практически не реагирует. Нагреванием смеси фурана, трибромфосфина и пиридина при 180 °С получены (2-фурил)дибромфосфин и три(2-фурил)фосфин. Ди(2-фурил)бромфосфин образуется в качестве примеси [17].



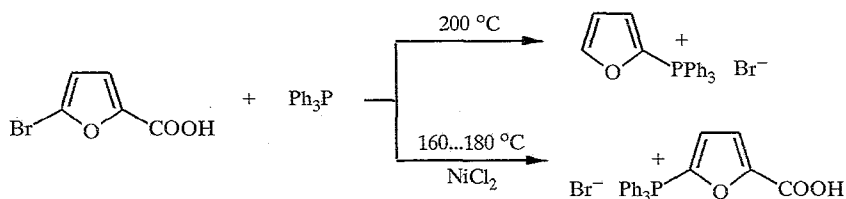
Триалкил(арил)фосфины [18, 19] и -арсины [20] при электрохимическом окислении на платиновом [18, 20] или стеклографитовом [19] электроде в 10...30-кратном избытке фурана в среде ацетонитрила в присутствии перхлората или борфторида натрия образуют фурилсодержащие фосфониевые и арсониевые соли.



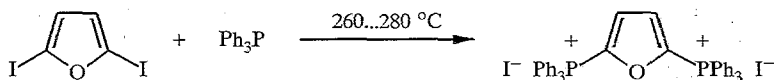
В аналогичную реакцию вступает диэтилфосфористый натрий при соотношении фуран—фосфит 2,5...4 : 1 [21].



5-Бром-2-фуранкарбоновая кислота при нагревании с трифенилфосфин в нитробензоле, диметилформамиде, *n*-ксилоле или бензонитриле не претерпевает никаких изменений. Однако при нагревании реагентов без растворителя при температуре выше 200 °С происходит одновременное декарбоксилирование и образование с выходом 50% трифенил(2-фурил) фосфониевой соли. Сохранить карбоксильную группу в фурановом кольце удалось путем выдерживания 5-бром-2-фуранкарбоновой кислоты и трифенилфосфина при 160...180 °С в присутствии хлорида никеля в течение 3...5 ч [22].



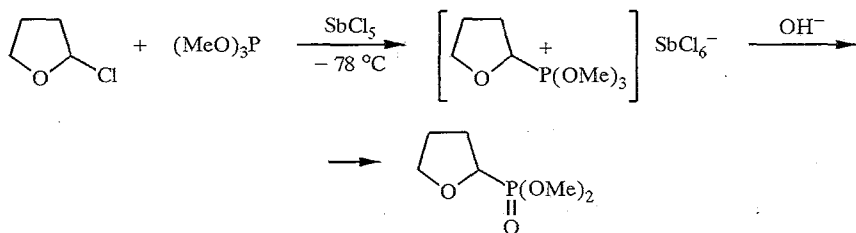
Нагреванием смеси 2,5-дйодфурана и трифенилфосфина при 260...280 °С получена дифосфониевая соль [22].



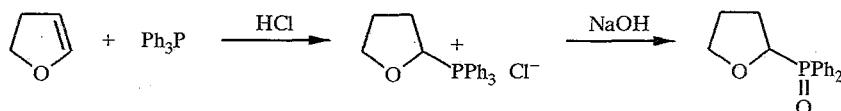
Синтез фурилсодержащего фосфоната осуществлен с помощью низкотемпературного УФ фотолиза смеси 2-йодфурана с избытком триметилфосфита. Невысокий выход продукта реакции (26%) авторы [23] объясняют фотолитической нестабильностью, а также низким качеством (чистота 80%) йодфурана.



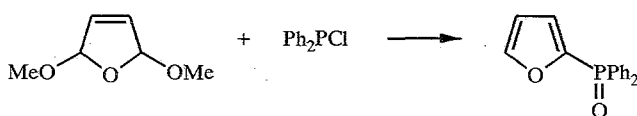
2-Хлортетрагидрофуран реагирует с триметилфосфитом и пятихлористой сурьмой при низкой температуре (-78 °С) с образованием гексахлорантимоната (2-тетрагидрофурил)триметоксифосфония, который мягко деалкилируется в диметил(2-тетрагидрофурил)фосфонат [24].



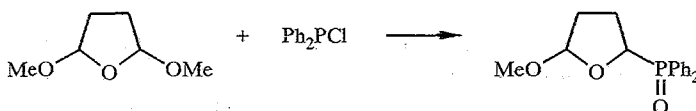
Фосфониевая соль тетрагидрофурана легко образуется при обработке бензольного раствора 2,3-дигидрофурана и трифенилфосфина газообразным хлористым водородом в течение 5...10 ч при комнатной температуре. Далее соль была превращена в соответствующий 2-тетрагидрофурилфосфиноксид взаимодействием с 3N раствором NaOH при кипячении [25].



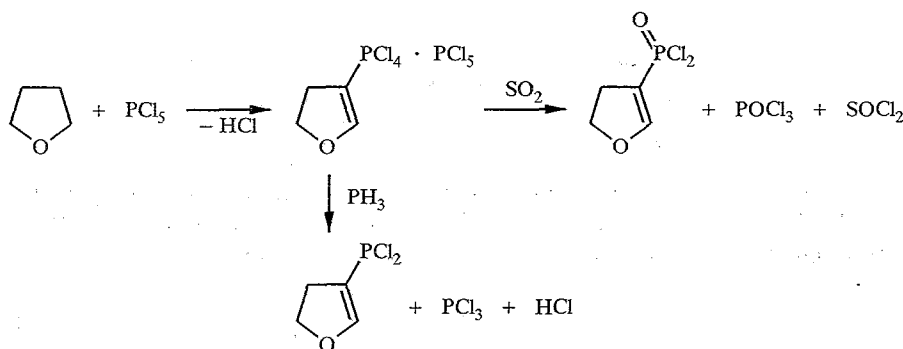
Без указания подробностей синтеза и выхода дифенил(2-фурил)фосфиноксида в работе [26] отмечается, что он является единственным продуктом реакции дифенилхлорфосфина и 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана.



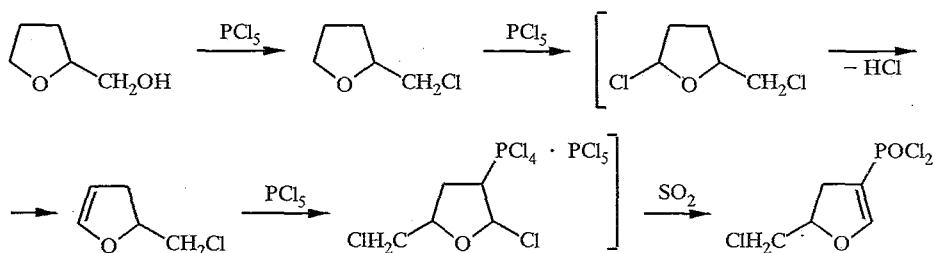
При взаимодействии 2,5-диметокситетрагидрофурана с дифенилхлорфосфином в среде дихлорметана при 0 °С с выходом 90% получен дифенил[2-(5-метокси)тетрагидрофурил]фосфиноксид [26].



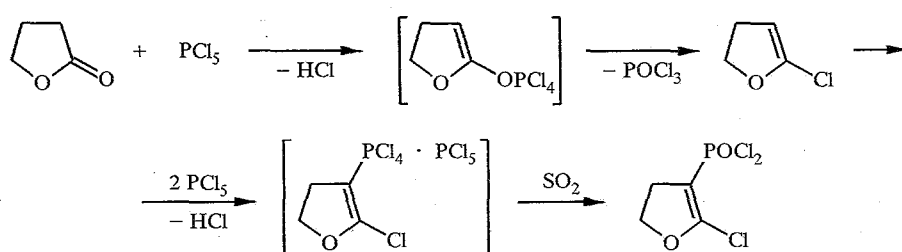
Весьма интересным и достаточно широко изученным методом синтеза различных производных 2,3-дигидрофурана с атомом фосфора в положении 4 кольца является реакция тетрагидрофурановых соединений с пятихлористым фосфором [27—31]. Так, взаимодействие тетрагидрофурана с PCl_5 в среде абсолютного бензола протекает экзотермически, поэтому требует охлаждения до 5...10 °С. Первоначально образуется комплекс, который разлагается сернистым газом с образованием дихлорангидрида 4-(2,3-дигидрофурил)фосфоновой кислоты [27] или восстанавливается фосфином в 4-(2,3-дигидрофурил)дихлорфосфин [32].



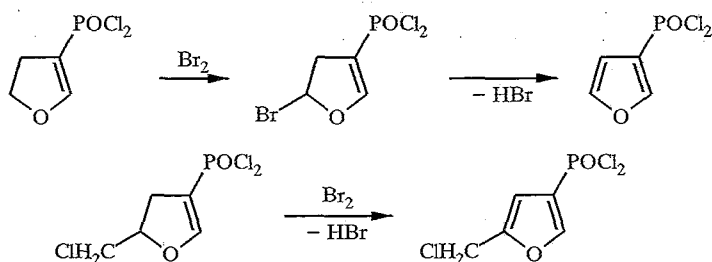
Взаимодействие пятихлористого фосфора с тетрагидрофурфуриловым спиртом [28], вероятно, протекает по следующей схеме:



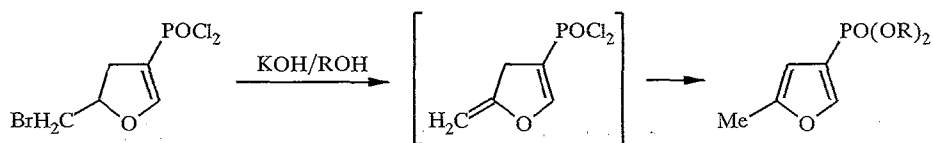
В реакции пятихлористого фосфора с γ -бутиролактоном в соотношении 3 : 1 основным продуктом реакции является дихлорангидрид 4-(5-хлор-2,3-дигидрофурил)фосфоновой кислоты [29].



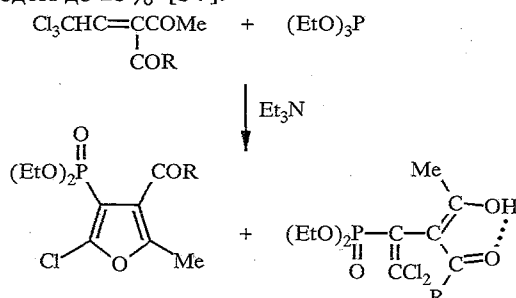
Дихлорангидрид 4-(2,3-дигидрофурил)фосфоновой кислоты и некоторые его 2-замещенные производные были успешно использованы в синтезе 3-фурилфосфоновых соединений [28, 33]. Например, оказалось, что дихлорангидрид легко бромится в положении 2 бромом в четыреххлористом углероде, а также бромсукцинимидом. Полученный продукт в свою очередь при перегонке дегидробромируется с образованием дихлорангидрида 3-фурилфосфоновой кислоты с выходом 45% [33]. Аналогичная реакция проведена с дихлорангидридом 4-(2-хлорметил-2,3-дигидрофурил)фосфоновой кислоты [28].



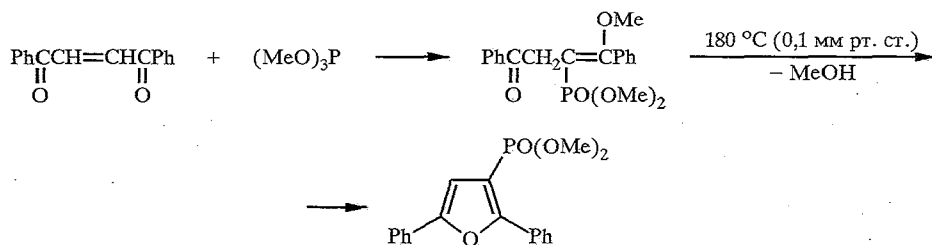
Проведено также дегидробромирование дихлорангидрида 4-(2-бромметил-2,3-дигидрофурил)фосфоновой кислоты [28] спиртовым раствором гидроксида калия. Реакция протекает по следующей схеме:



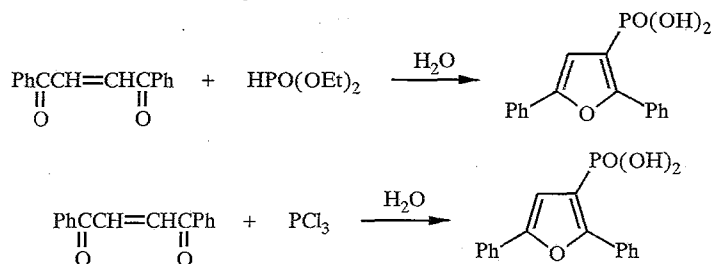
Для синтеза 3-замещенных фурилфосфонатов в ряде случаев использовалась реакция циклизации. Так, взаимодействие 1,1-диаллил-3,3,3-трихлорпропенов с триэтилфосфитом в присутствии триэтиламина приводит к образованию 3-фурилфосфонатов с выходом 60% и выше. Наряду с фосфорилированным фураном наблюдается образование и нециклического фосфоната с выходом до 25% [34].



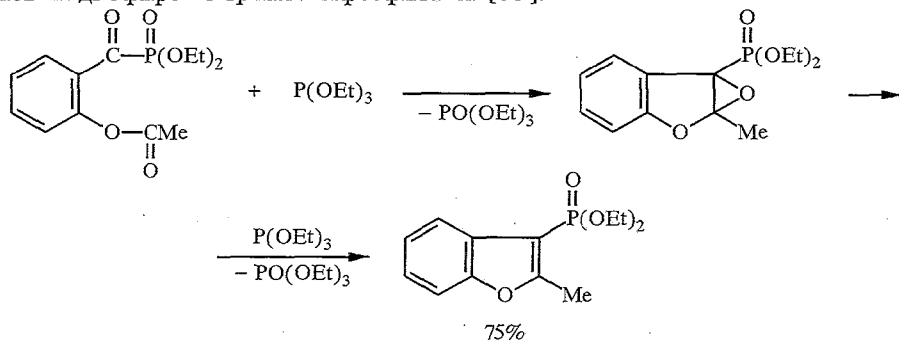
Триметилфосфит при комнатной температуре в хлористом метиле реагирует с дибензоилэтиленом [35]. Первоначально образуется нециклический фосфонат, который циклизуется с отщеплением метанола при нагревании в вакууме.

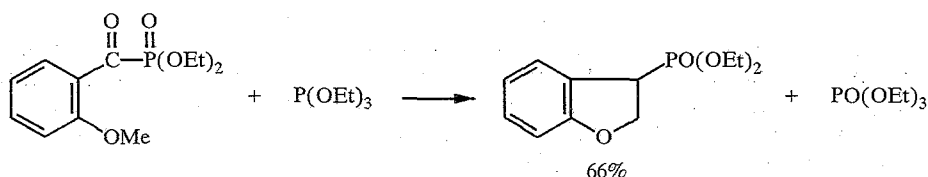


3-(2,5-Дифенилфурил)фосфоновую кислоту можно также получить действием диэтилфосфоната в присутствии дибензоилпероксида при 90...95 °С или треххлористого фосфора в уксусном ангидриде при 33...38 °С на дибензоилэтилен с последующим гидролизом [36, 37].

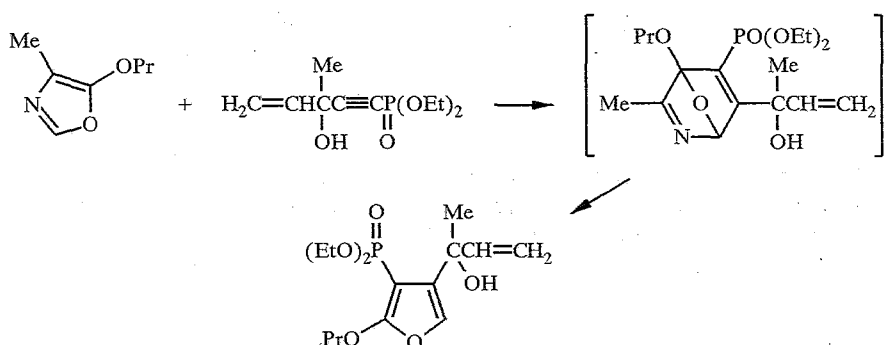


Метод образования фуранового и дигидрофуранового циклов бензофурилфосфонатов основан на реакции циклизации *o*-замещенных ароилфосфоновых диэфиров с триалкилфосфитами [38].

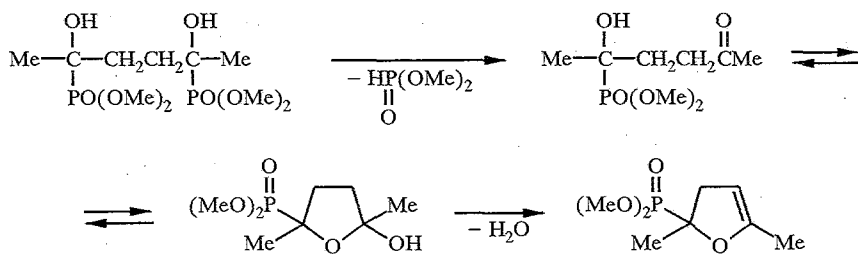




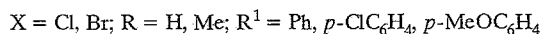
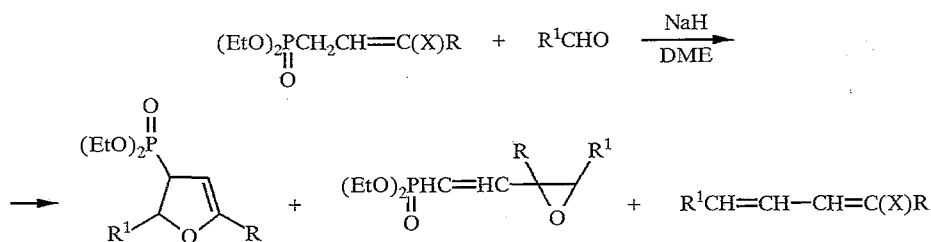
Фурановый цикл с фосфонатной группой получен методом ретродиенового синтеза при конденсации 4-метил-5-пропоксиоксазола с диэтиловым эфиром 3-метил-3-оксипентен-4-ин-1-фосфоновой кислоты при 100 °С в атмосфере азота за 64 ч [39].



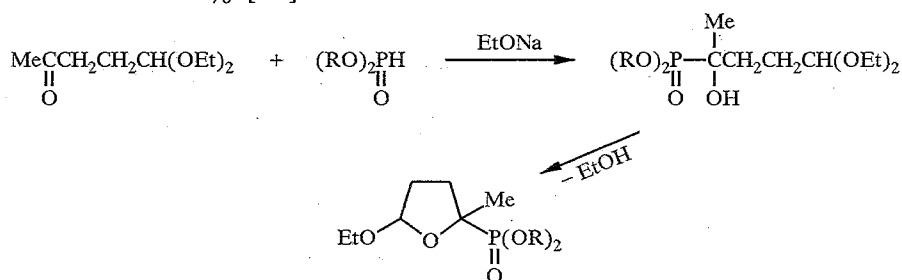
Фосфорилированный дигидрофуран получен при нагревании 2,5-бис(диметилфосфино)гексан-2,5-диола в присутствии каталитических количеств метилата натрия, диэтиламина или без катализатора. Диол на первой стадии претерпевает распад на диметилфосфит и 2-диметилфосфоно-2-оксигексан-5-он, для которого возможна кольчато-цепная таутомерия с образованием циклического полуацетала; дегидратация последнего приводит к производному дигидрофурана [40].



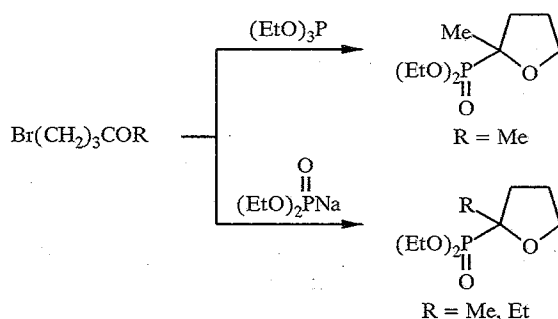
При взаимодействии аллилкарбанионов, полученных из галогензамещенных аллилфосфонатов, с альдегидами образуется смесь линейных и циклических продуктов, среди которых обнаружен фосфорилированный 2,3-дигидрофуран (выход от 35 до 65%) [41].



Диаalkилфосфонаты в присутствии алкогелятов натрия при температуре 50...60 °C реагируют по карбонильной группе диэтилацетала леулинового альдегида с образованием α-оксисоединений, циклизующихся в результате отщепления спирта. Выход тетрагидрофурановых производных фосфора составляет 35...40% [42].

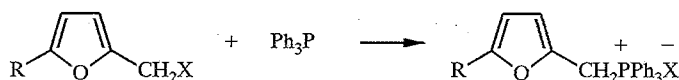


1-Бромпентан-4-он взаимодействует с триэтилфосфитом при нагревании до 120...140 °C с образованием перегруппированного продукта реакции Арбузова с выходом 79% [43]. С диэтилфосфористым натрием 1-бромпентан-4-он и 1-бромгексан-4-он также образуют циклические продукты [43].



1.2. Синтез соединений II типа

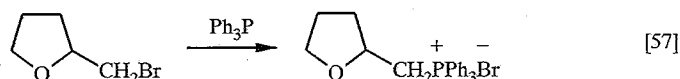
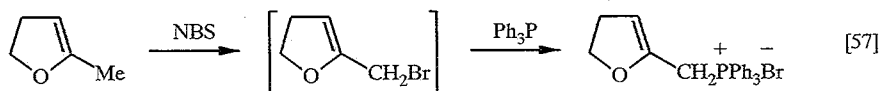
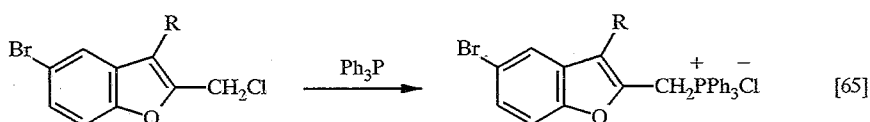
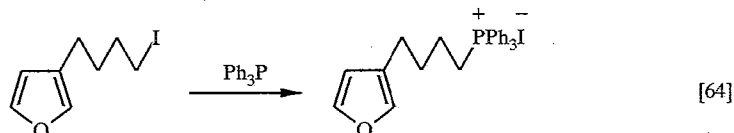
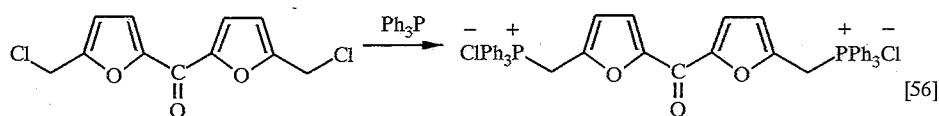
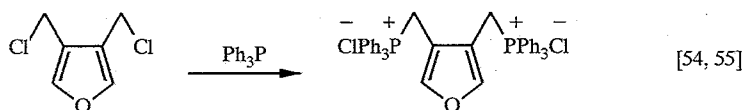
Среди соединений II типа, в которых атом фосфора отделен от фуранового цикла одним атомом углерода, наибольшее применение в органическом синтезе нашли фосфониевые соли. Обычно их получают нагреванием 2- и 3-фурилметилхлоридов [44—56], -бромидов [57—62] и -йодидов [63] с трифенилфосфином в среде бензола, толуола и диметилформамида с высоким, почти количественным выходом. Таким методом получены соединения с различными функциональными группами в фурановом кольце [46—53, 58—61, 63], с двумя фосфониевыми группами в молекуле [54—56], соединения, в которых фурановый цикл отделен от атома фосфора несколькими метиленовыми группами [64], а также производные бензофурана [65], дигидрофурана [57] и тетрагидрофурана [57].



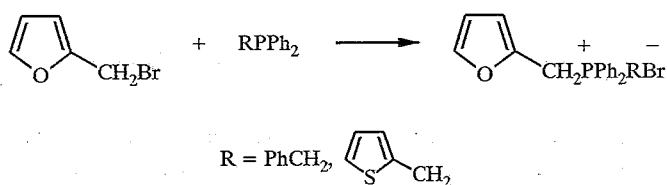
X = Cl; R = H [44—47], Me [46], NO₂ [47, 53], CHO [48—50], COOMe [51, 52]

X = Br; R = H [57], COMe [58], CH=CHCOAr [59], NO₂ [60, 61]

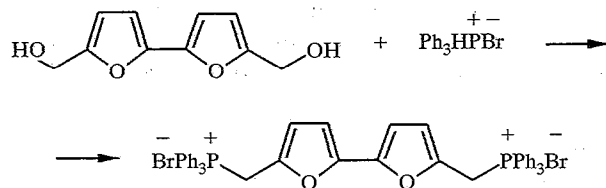
X = I; R = NO₂ [63]



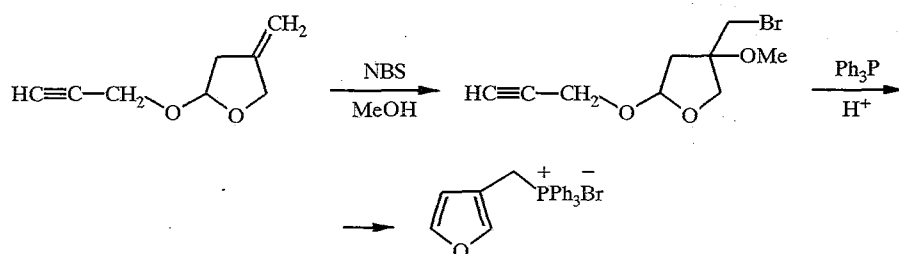
Кроме трифенилфосфина в реакции с фурфурилбромидом использовались 2-тенилдифенил- и бензилдифенилфосфин [62].



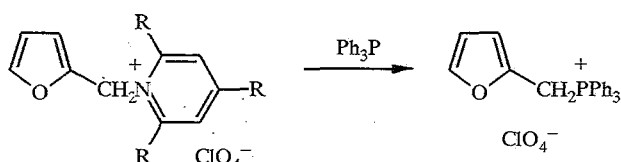
С невысоким выходом (22%) фосфониевая соль была также получена из 5,5'-бифурфурилового спирта и трифенилфосфонийбромид [66, 67].



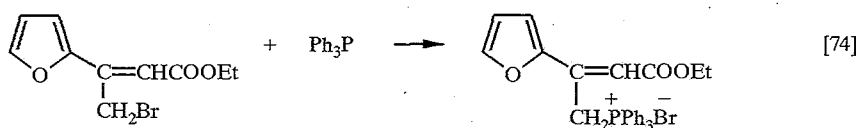
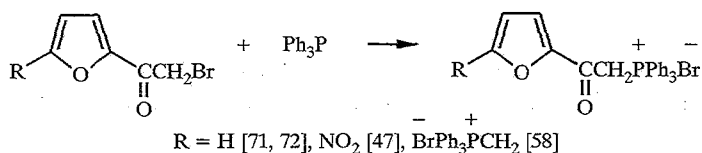
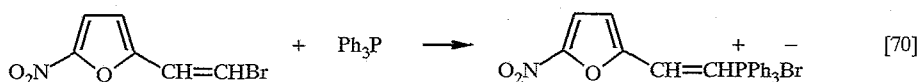
Обработкой 2-(2-пропаргилокси)-4-метилентетрагидрофурана N-бромсукцинимидом в метаноле, а затем трифенилфосфином в диметилформамиде в кислой среде синтезирован 3-фурилметилтрифенилфосфонийбромид [68].



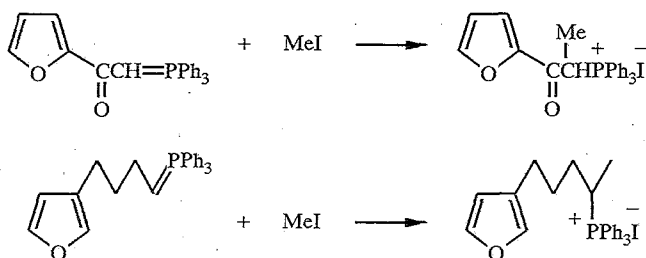
При сплавлении перхлоратов фурфурилпиридиния с трифенилфосфином (80 °С) образуется трифенилфосфониевая соль с 98% выходом [69].



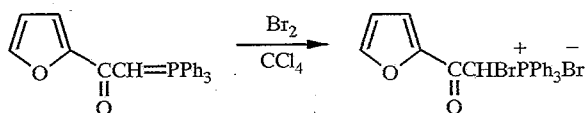
1-(5-Нитро-2-фурил)-2-бромэтилен [70], фурил- [47, 58, 71, 72] и бензофурилбромметилкетоны [73], этиловый эфир 4-бром-3-(2-фурил)бут-2-еновой кислоты [74] также легко и с высоким выходом (90%) кватернизируют трифенилфосфин.



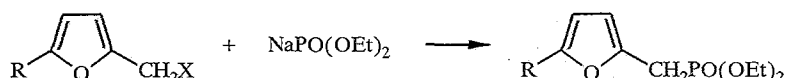
Еще один способ получения фосфониевых солей с несколькими углеродными атомами между фурановым кольцом и атомом фосфора состоит в нагревании трифенилфосфоранов с избытком йодистого метила без растворителя или в бензоле. Выход продуктов С-метилирования составляет 80...87% [64, 75].



Фурилметилтрифенилфосфоран при взаимодействии с бромом в четыреххлористом углеороде с количественным выходом образует фосфоний-бромид [76].

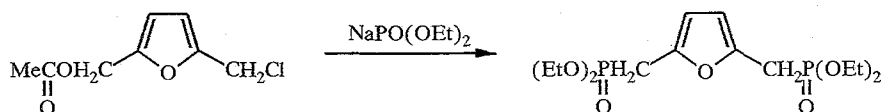


Синтез 5-замещенных фурфурилфосфонатов осуществлен по реакции Михаэлиса—Беккера из галогенметилфуранов и диэтилфосфористого натрия при нагревании в среде бензола [77—82].

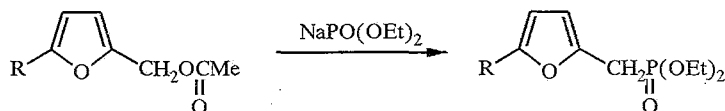


X = Cl, Br; R = H [80, 81], Me [77, 78, 82], COOEt [77, 82], ROCH₂ (R = Me, Et, Pr, Bu) [79], RO(CH₂)_nOCH₂ [78], (RO)₂CH [78]

В ряде случаев фосфорилирование сопровождается восстановлением бромметильной группы до метильной (5-этоксикарбонилфурфурилбромид), иногда этот процесс становится единственным (5-фенилфурфурилбромид) [78]. 5-Ацетоксиметилфурфурилхлорид реагирует с диэтилфосфористым натрием с замещением атома хлора и ацетоксигруппы, а продукт монозамещения выделен не был [79].

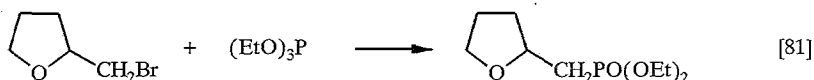


Фурфурилфосфонаты были получены с небольшим выходом при взаимодействии ацетатов фурфуриловых спиртов с диэтилфосфористым натрием [79].



R = H, Me

Кроме реакции Михаэлиса—Беккера для синтеза фурфурилфосфонатов [88, 83, 84], тетрагидрофурфурилфосфонатов [81], фурилметилфосфонатов [85—87] и фурилфосфонатов [88, 89] использовалась реакция триалкилфосфитов с различными галогенпроизводными фуранов (реакция Арбузова).



На направление реакции триэтилфосфита с (2-фурил)галогенметилкетон-ом влияет природа галогена [85, 87]. Если хлорацетилфуран реагирует с количественным образованием енолфосфата, бромацетилфуран дает смесь енолфосфата и β -кетопосфоната, то йодпроизводное образует в основном β -кетопосфонат (табл. 1).

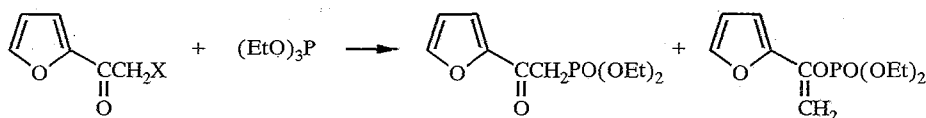
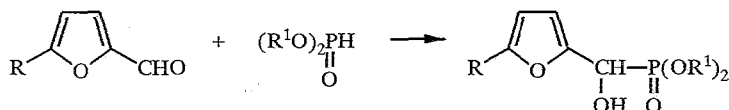


Таблица 1

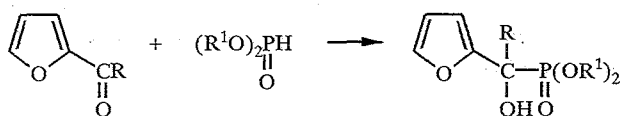
Выход β -кетопосфоната в зависимости от галогена и температуры

X	T °C	Выход β -кетопосфоната, %	Выход енолфосфата, %	X	T °C	Выход β -кетопосфоната, %	Выход енолфосфата, %
Cl	70	—	100	I	20	74	26
Br	20	68	32	I	50	94	6
Br	50	82	18	I	70	94	6
Br	70	84	16				

Фурфурол и его 5-замещенные производные [90—99], а также метил(2-фурил)- и фенил(2-фурил)кетоны [100] реагируют с диалкилфосфонатом в эквимолярном соотношении в присутствии этилата или метилата натрия с образованием эфиров (фурил)оксиметилфосфоновой кислоты с выходом 40...70%.

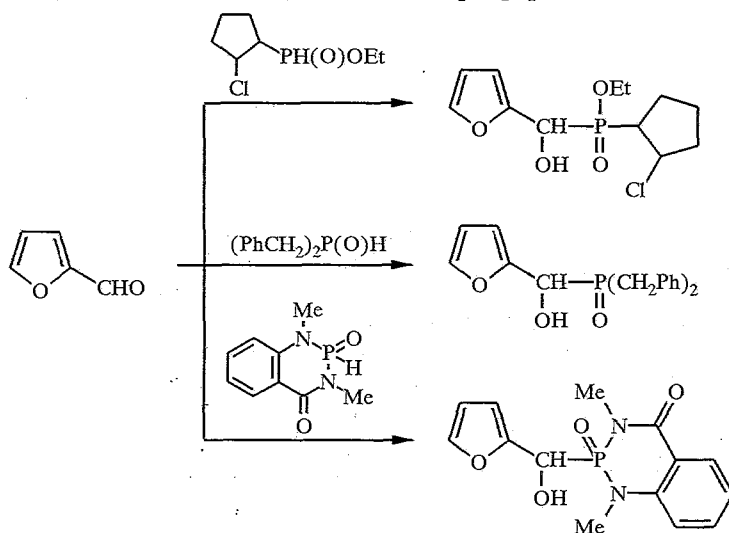


R = H, Me, Br, NO₂, m-NO₂C₆H₄; R¹ = C_nH_{2n+1} (n = 1...4, 6...10, 12, 14, 16), ClCH₂CH₂, Cl₃CCMe₂



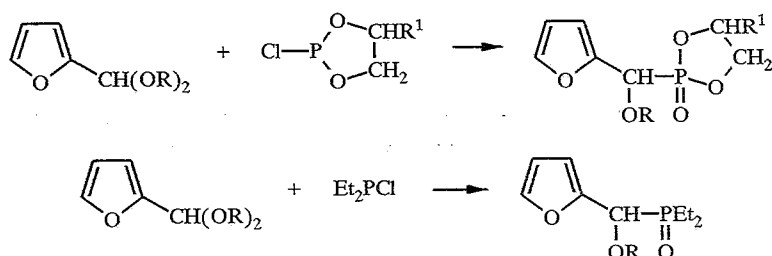
R = Me, Ph; R¹ = Me, Et

О-этил(2-хлорциклопентил)фосфинат [101], дибензилфосфиноксид [102] и 1,2-диметил-1Н-1,3,2-бензодиазафосфорин-4-он-2-оксид [103]

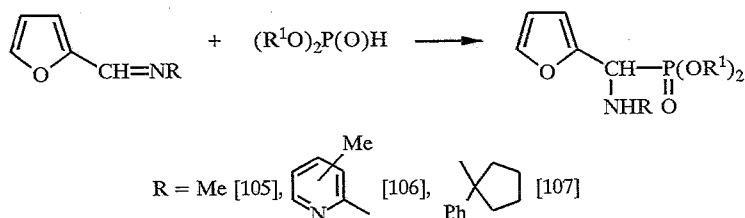


также присоединяются по карбонильной группе фурфурола при нагревании [101, 103] или под действием щелочного катализатора [102].

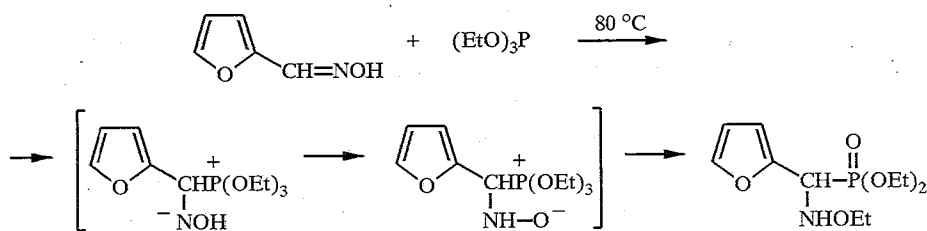
Ацетали фурфурола реагируют с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланами экзотермично и с осмолением, поэтому смешение реагентов проводилось при охлаждении с немедленной отгонкой продуктов реакции. В этих условиях выход 2-фуриалкоксиметилфосфонатов достигал 30...60%. В реакции дихлорфосфинов и ацеталей получены окиси третичных фосфинов [104].



Фурилсодержащие азометиновые основания с диалкилфосфонатами в присутствии этилата натрия образуют продукты присоединения по C=N связи [105—107].

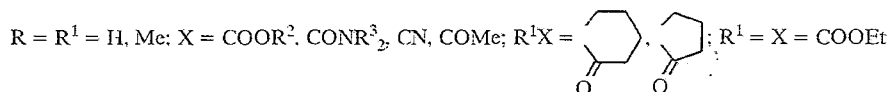
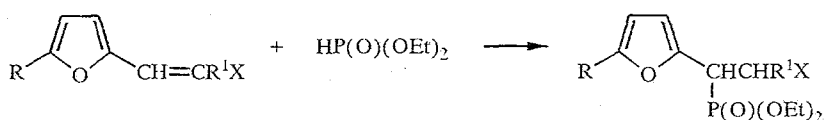


Оксим фурфурола реагирует с триэтилфосфитом при нагревании до 80 °С. Реакция протекает по C=N группе и сопровождается миграцией протона от атома кислорода к азоту [108].



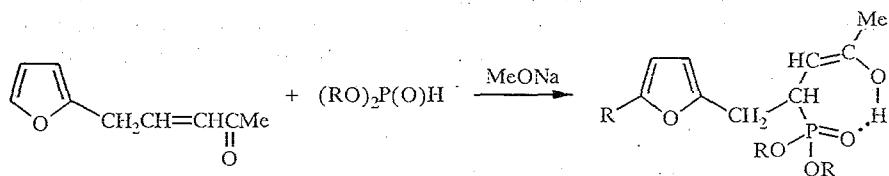
Широко изучены реакции фосфорилирования различных винилфуранов диэтилфосфонатом [109—113], диэтилтиофосфонатом [114], триалкилфосфитом [115, 116], этилдихлорфосфином [117], триметилсиликсидифенилфосфином [118] и гипохлоритной кислотой [119].

Присоединение диэтилфосфоната к эфирам и амидам 3-(2-фурил)акриловой кислоты [120—122], 3-(2-фурил)акрилонитрилу [111], 2-(2-фурил)винилметилкетону [111] в присутствии этилата натрия (соотношение алкен—диэтилфосфонат—этилат натрия 1 : 1,25 : 0,05) протекает исключительно по двойной C=C связи с образованием замещенных фурфурилфосфонатов:

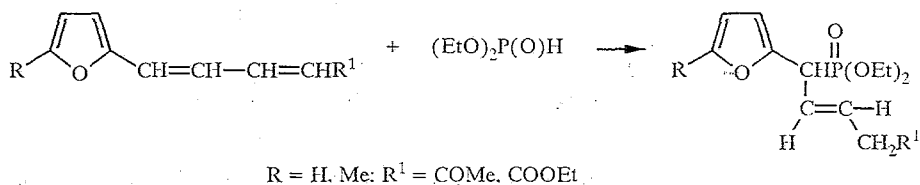


Выход продуктов реакции зависит от строения исходного фуриалкена, наблюдается его уменьшение при введении метильной группы в фурановое кольцо [111]. При переходе от эфиров к амидам фуриалкриловых кислот также наблюдается уменьшение выхода от 40...50 до 1...15%. Выход невелик и для соединений, в которых $\text{R}^1 \neq \text{H}$, например, для 2-(1,1-диэтоксикарбонилвинил)фурана (32%), 2-фурилметиленициклогексан-2-она (40%) [112]. Производные фуриалкриловой кислоты с $\text{R}^1 = \text{Me}$ в реакцию фосфорилирования в данных условиях не вступают [110].

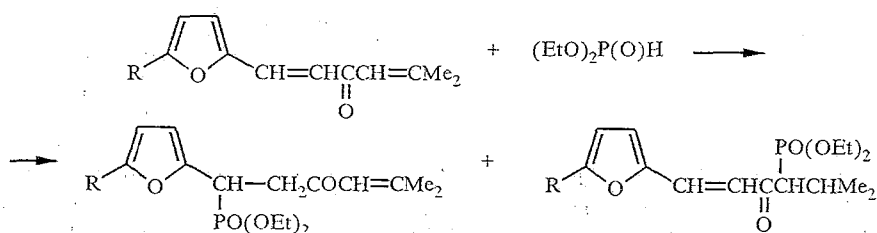
Результаты исследований по присоединению диэтилфосфоната к 2-(2-фурил)винилметилкетону противоречивы [109, 111, 113]. В ранней работе [109] отмечается, что направление реакции определяется количеством катализатора: в присутствии эквимольного количества метилата натрия присоединение идет по $\text{C}=\text{C}$ связи, а каталитическое количество приводит к продукту присоединения по карбонильной группе. По данным более поздних работ [111, 113] фосфорилирование идет исключительно по $\text{C}=\text{C}$ связи. Диэтилфосфонат под действием метилата натрия присоединяется также к двойной связи фурфурилвинилметилкетона [123], а продукт, по данным ИК и ПМР-спектроскопии, имеет энольную структуру, стабилизированную водородной связью.



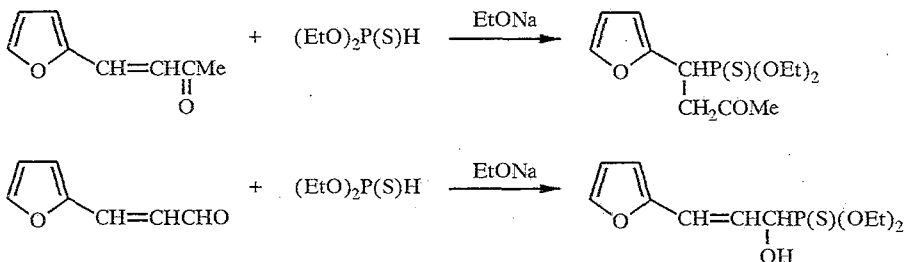
Изучено взаимодействие диэтилфосфоната с некоторыми сопряженными и несопряженными диеновыми производными фурана [111, 112]. В случае сопряженных систем идет 1,4-присоединение, причем реакция стереоспецифична, так как образуется лишь *E*-изомер [112].



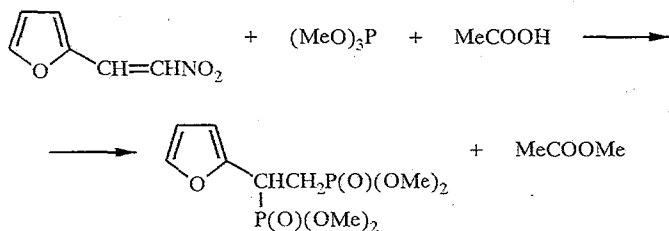
Если же двойные связи несопряжены, то образуются продукты присоединения по обоим кратным связям [111].



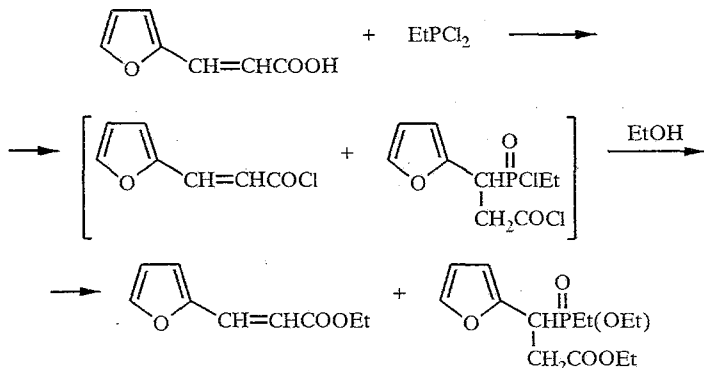
Фосфорилирование (2-фурилвинил)метилкетона диэтилтиофосфонатом в присутствии этилата натрия идет по двойной C=C связи, а не по карбонильной группе, в то же время с фурилакroleином образуется продукт присоединения по карбонилу [114].



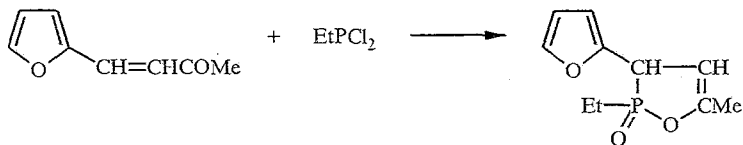
Взаимодействие триметилфосфита с 1-(2-фурил)-2-нитрометилом в уксусной кислоте протекает энергично с образованием 1,2-бис(диметоксифосфорил)-1-(2-фурил)этана [115].



Реакция этилдихлорфосфина с фурилакриловой кислотой начинается при температуре 80 °С, после обработки смеси этанолом из продуктов взаимодействия выделены этиловый эфир фурилакриловой кислоты и этиловый эфир этил-1-[1-(2-фурил)-2-(этоксикарбонил)этил]фосфиновой кислоты [117].

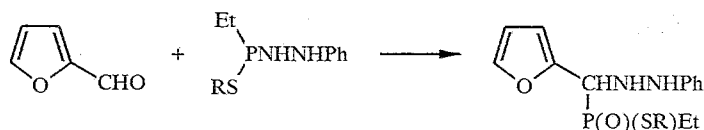


При взаимодействии этилдихлорфосфина с 1-(2-фурил)бут-1-ен-3-оном в уксусном ангидриде происходит внутримолекулярная циклизация [117].



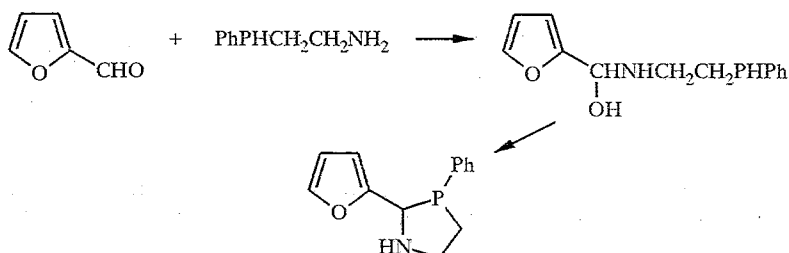
Очень широко для синтеза соединений, в которых фурановое кольцо отделено от атома фосфора одним [120, 121], двумя [122, 124—128] или большим количеством [129] атомов углерода, используется конденсация фурфурола с различными типами фосфорорганических соединений.

Фенилгидразиды этилтиоалкилфосфинистых кислот легко (20...30 мин, 30...35 °С, выход 71...74%) реагируют с фурфуролом по следующей схеме [120]:

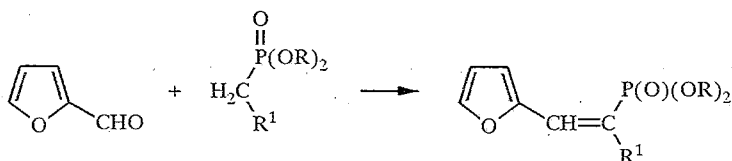


R = Et, Bu

Фенил(β-аминоэтил)фосфин вступает в реакцию с фурфуролом с образованием промежуточного линейного продукта, который далее циклизуется с образованием фурилзамещенного фосфазолидина [121].

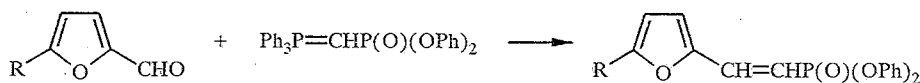


Фурфурол в присутствии катализаторов различного типа (ацетат пиридиния, пиперидин, TiCl_4) реагирует с нитрилом [122] и эфиром [124] диалкоксифосфорилуксусной кислоты, бисдиалкоксифосфорилметанолом [124] и диалкоксифосфорилметилфенилкетонем [125], т. е. с соединениями, содержащими метиленовую группу с подвижными атомами водорода. Выход продуктов реакции составляет 80...90%.

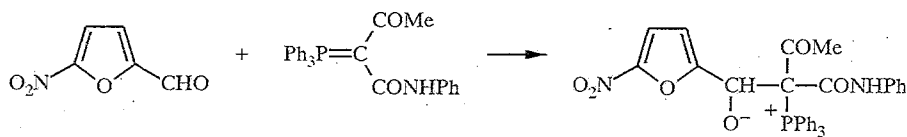


R = Et, $\text{R}^1 = \text{CN}$; R = Et, $\text{R}^1 = \text{COOEt}$; R = *i*-Pr, $\text{R}^1 = \text{C(O)(OPr-}i\text{)}$; R = Et, $\text{R}^1 = \text{C(O)Ph}$

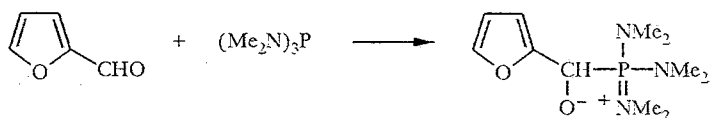
Конденсация фурфуrolа и 5-нитрофурфуrolа с дифеноксифосфорилметилентрифенилфосфораном в среде бензола при небольшом нагревании (65...70 °С) в течение 12...20 ч также приводит к фурилвинилфосфонатам (выход 74...80%).



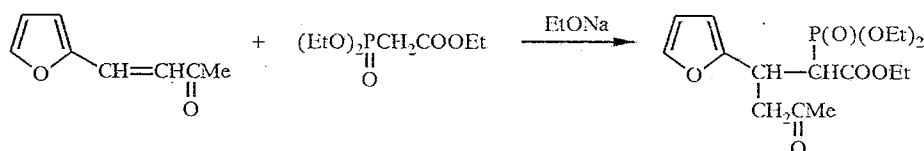
Синтез 1-ацетил-1-фенилкарбамоил-2-(5-нитро-2-фурил)этилентрифенилфосфониевого бетаина осуществлен при взаимодействии 5-нитрофурфуrolа с 1-ацетил-1-фенилкарбамоилметилентрифенилфосфораном [127].



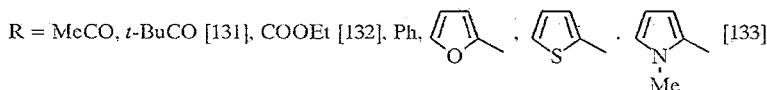
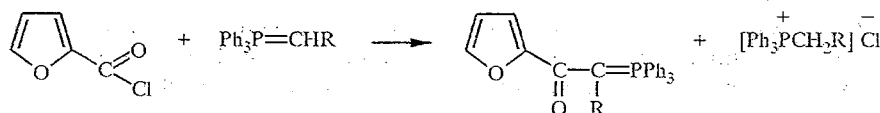
С трис(диметиламино)фосфином фурфурол образует аддукт состава 1 : 1 также бетаинового типа [128].



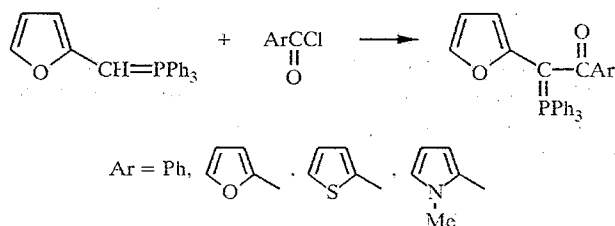
Присоединение этилового эфира диэтоксифосфорилакцусной кислоты к 2-(2-фурил)винилметилкетону происходит при их нагревании в запаянной ампуле при 130...135 °С в присутствии этилата натрия за 10 ч с образованием этилового эфира α-диэтоксифосфорил-β-(2-фурил)ацетомасляной кислоты [130].



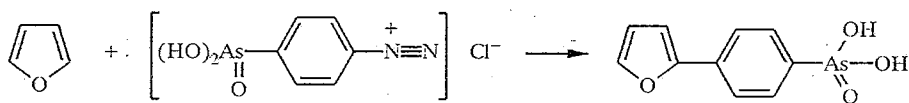
Установлено, что различные трифенилфосфораны реагируют с хлорангидридом пирозлизовой кислоты в бензоле при комнатной температуре по следующей схеме [131—134].



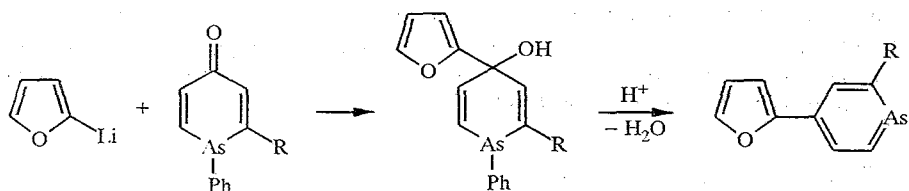
2-Фурилметилентрифенилфосфоран вступает также в реакцию с ароилхлоридами с образованием 2-фурил(α-ароил)метилентрифенилфосфоров с высоким выходом (70...90%) [133].



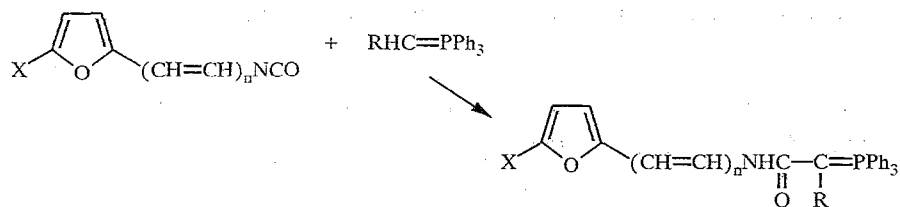
Соединение, в котором фурановое кольцо отделено от атома мышьяка бензольным кольцом, получено через соль диазония арсаниловой кислоты [135—137]. Реакция между фураном и диазосоединением протекает в среде ацетона с бурным выделением азота. По мнению автора [136], с большей вероятностью образуется 2-замещенный продукт фурана, однако точно это не доказано.



2-Фуриллитий реагирует с 4-оксо-1,4-дигидроарсенином по карбонильной группе. Полученное гидроксипроизводное в кислой среде можно ароматизировать до арсенина [138].



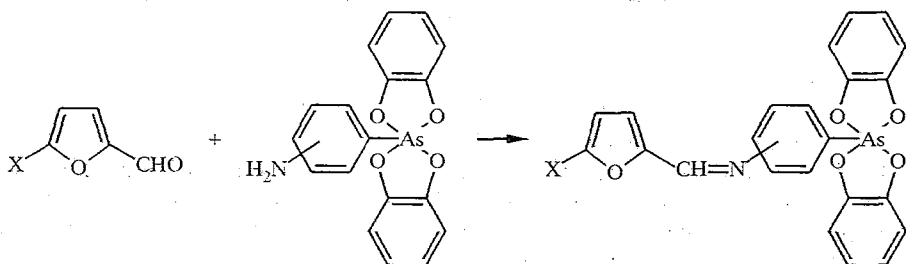
Фурановые производные фосфора и мышьяка, в которых гетероцикл и элемент разделены карбофункциональной цепочкой (C)_nX(C)_m (X = O, N) весьма немногочисленны и синтезированы различными методами. Так, трифенилметиленилфосфораны RHC=CHPPh₃ реагируют с 2-фурил-, 5-нитро-2-фурил- и 2-(5-нитро-2-фурил)винилизоцианатами по следующей схеме [139] (выход 65...75%).



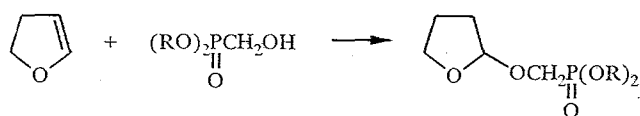
n = 0; X = H, NO₂; R = CN, COOEt, COC₆H₄Br-p, CPh, COMe;

n = 1; X = NO₂; R = CN, COOEt

Конденсацией фурфурола и 5-нитрофурфурола с производными орто- и пара-замещенных арсениловых кислот получены азометиновые основания с антипаразитарной активностью [140].



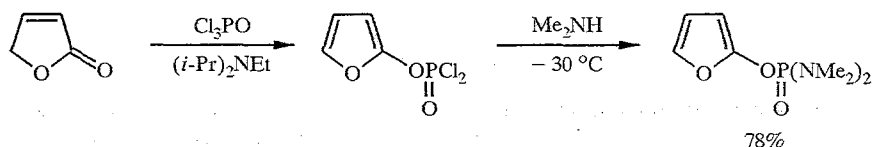
При взаимодействии 2,3-дигидрофурана с гидроксиметилфосфонатами в присутствии каталитического количества концентрированной соляной кислоты образуются диалкоксифосфорильные производные тетрагидрофурана [141].



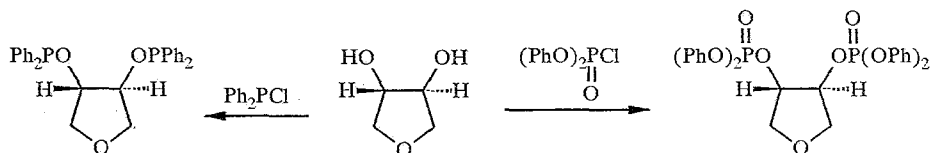
R = Me, Et

1.3. Синтез соединений III типа

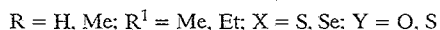
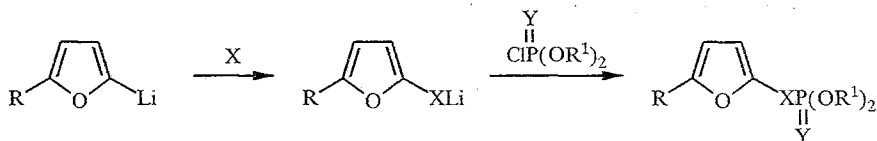
Соединения, в которых фурановое кольцо и атом фосфора разделены атомом кислорода, получены из 2(5H)-фуранона действием хлорокиси фосфора в CH_2Cl_2 в присутствии этилдиизопропиламина при комнатной температуре с 60...65% выходом. Атомы хлора 2-фурилфосфородихлорида легко замещаются при взаимодействии с избытком диметиламина в среде эфира при охлаждении до -30°C [142].



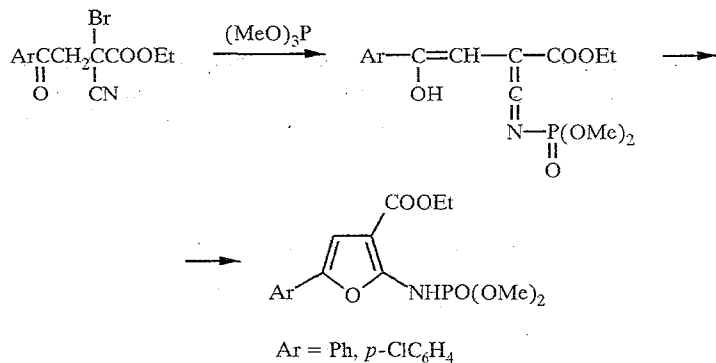
В литературе упомянуты также производные тетрагидрофурана III типа [143]. Они получены при взаимодействии оптически активного тетрагидрофуран-3,4-диола с дифенилхлорфосфином или дифенилфосфорохлоридатом в среде ТГФ в присутствии пиридина при небольшом охлаждении.



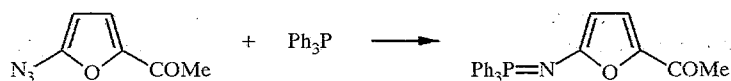
Фурилтио- и фурилселенофосфаты синтезированы через фурилсульфид и фурилселенид лития, которые образуются при взаимодействии 2-фуриллития с элементарными серой или селеном, и без выделения реагируют с диалкилфосфорохлоридатом и его тиааналогом [144, 145].



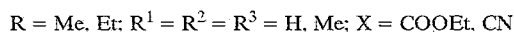
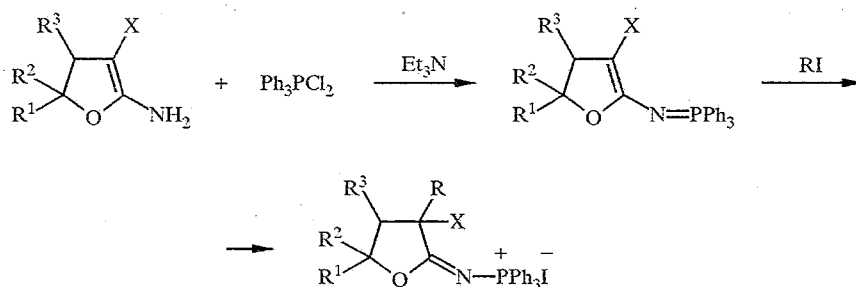
Соединения с фрагментом $\text{C}_{\text{фурил}}\text{-N-P}$ также немногочисленны [146—148]. Этиловые эфиры α -бром- α -циано- γ -арил- γ -оксипропионовых кислот при обработке триметилфосфитом в бензоле при комнатной температуре циклизуются с образованием диметил(5-арил-2-фуриламино)фосфонатов с выходом 66...70% [146].



2-Ацетил-5-азидофуран реагирует с трифенилфосфином с выделением азота и образованием трифенил[(2-ацетил-5-фурил)имино]фосфорана [147].

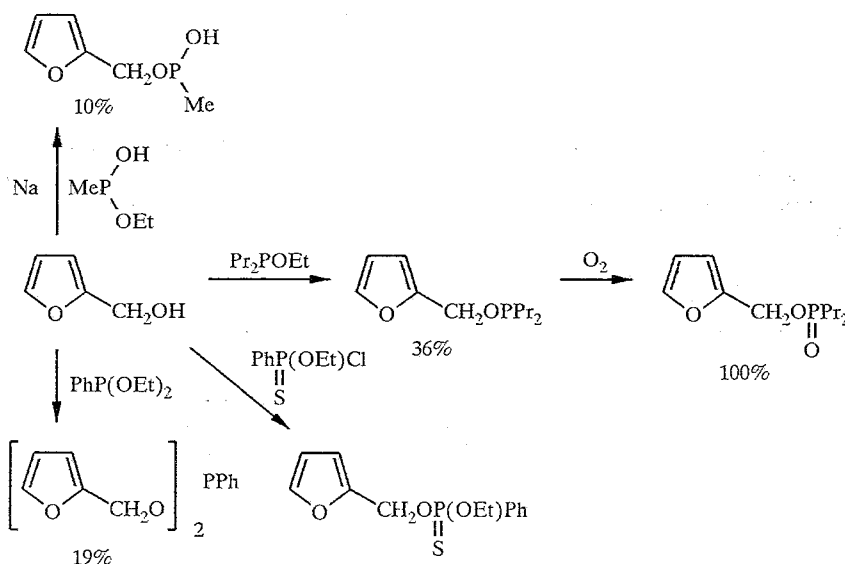


Трифенилиминофосфораны можно также получить при взаимодействии трифенилдихлорфосфорана с различными производными 2-амино-4,5-дигидрофурана в среде гексахлорэтана в присутствии триэтиламина [148]. Иминофосфораны в свою очередь можно превратить в фосфониевые соли действием алкилйодидов [148].

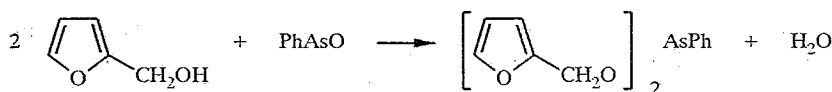


Наиболее широко среди соединений третьего типа представлены производные тетрагидрофурфурилового спирта [149—162], синтез которых обычно проводится путем обработки тетрагидрофурфурилового спирта различными фосфорилирующими агентами. Синтез аналогичных соединений фурфурилового спирта, как отмечается в ряде работ [151, 155], сопровождается осмолением и существенным уменьшением выхода [155], поэтому данные по прямому введению атома фосфора и мышьяка в фурфуриловый спирт весьма ограничены.

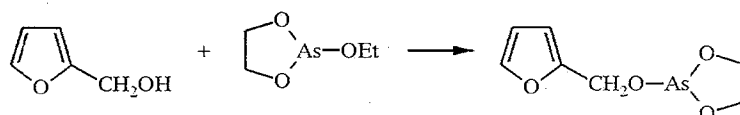
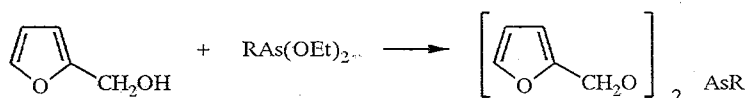
Проведена Perez-терификация эфиров метилфосфонистой, фенилфосфонистой и дипропилфосфонистой кислот фурфуриловым спиртом при нагревании [155]. Выход продуктов невелик и составляет 10...36%. Дипропил(фурфурилокси)фосфин количественно окисляется в фурфуриловый эфир дипропилфосфиновой кислоты. С этокси(тио)фенилхлорфосфором фурфуриловый спирт реагирует в присутствии пиридина [163].



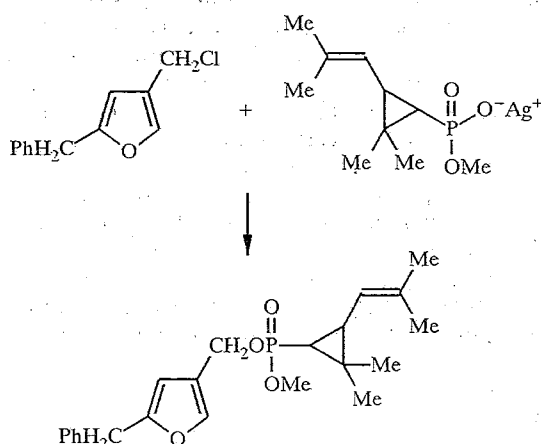
Для синтеза фурфуриловых эфиров арсинистых кислот были применены три различных метода. При взаимодействии фурфурилового спирта с трихлорарсином в присутствии основания в среде абсолютного эфира выделить в чистом виде фурфуриловый эфир арсористой кислоты не удалось из-за осмоления. При нагревании фурфурилового спирта и фениларсиноксида с хорошим выходом получен эфир фениларсонистой кислоты [164].



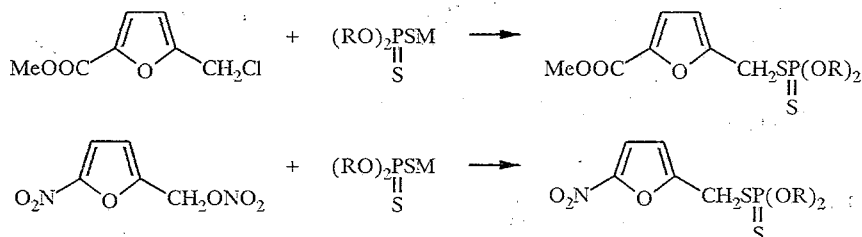
При переэтерификации эфиров кислот трехвалентного мышьяка также можно получить эфиры арсонистой и арсористой кислот [164].



4-(2-Бензил)фурфуриловый эфир 2,2-диметил-3-(2-метилпроп-1-енил)циклопропилфосфоната синтезирован из 4-(2-бензил)фурилметилхлорида и фосфонатной соли серебра при нагревании в ацетонитриле с очень низким выходом (2%) [165].

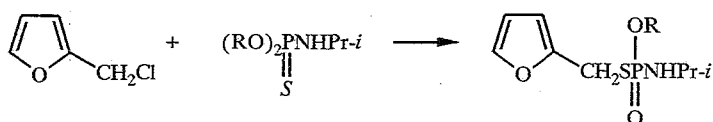


При взаимодействии солей щелочных металлов дитиофосфорных кислот с 2-метоксикарбонил-5-хлорметилфураном [166] или 5-нитрофурфурилнитратом [167, 168] получены соответствующие O,O-диалкил-S-фурфурилтиофосфаты.

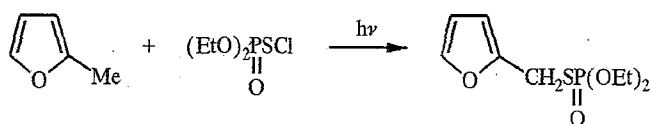


R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, *i*-Bu

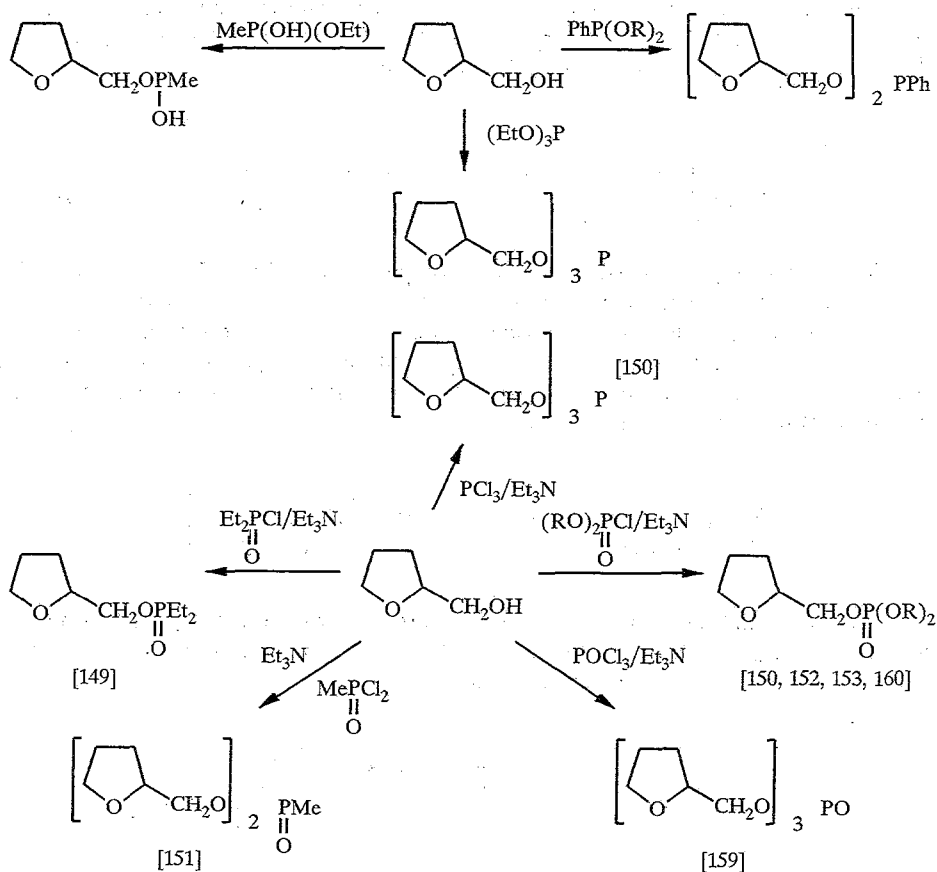
Для синтеза фосфорамидотиоатов с тиофурфурильной группой использовалась реакция между фурфурилхлоридом и диалкил (*изо*-пропиламино) тиофосфатом [169].



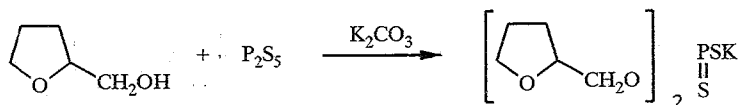
O,O-Диэтил-S-фурфурилфосфат можно получить в радикальных условиях при ультрафиолетовом облучении сивана и O,O-диэтил-S-хлорфосфата [170].



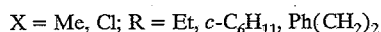
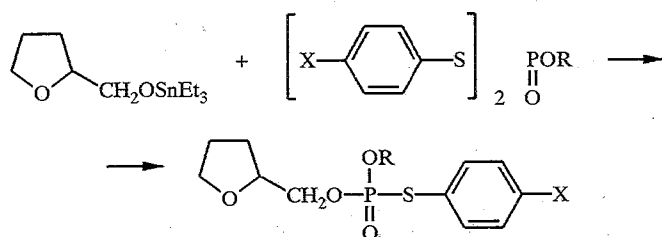
Тетрагидрофурфуриловые эфиры кислот трех- и пятивалентного фосфора синтезированы либо реакцией перэтерификации [150, 155], либо при взаимодействии хлорпроизводных фосфора с тетрагидрофурфуриловым спиртом в присутствии оснований (обычно триэтиламина) [149—161].



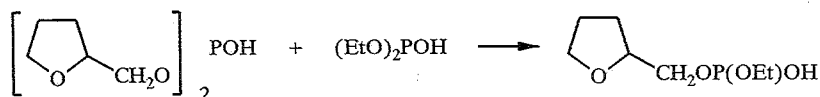
Тетрагидрофурфуриловый спирт реагирует также с пентасернистым фосфором, а образующаяся при этом дитиофосфорная кислота выделена в виде калиевой соли [154].



Кроме реакции замещения атома водорода в тетрагидрофурфуриловом спирте на различные фосфорные группировки использовались и другие весьма немногочисленные методы синтеза. Например, взаимодействием *O*-алкил-*S,S*-диарилдитиофосфатов с тетрагидрофурфурилокситриэтилстананом получены соответствующие *O,O*-диалкил-*S*-арилтиофосфаты с высоким выходом (67...80%) [162].

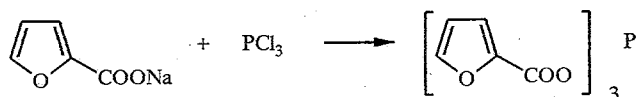


Несимметричные диалкилфосфиты образуются по реакции перераспределения. Нагреванием смеси диэтил- и дитетрагидрофурфурилфосфитов в соотношении 1 : 6 при температуре 100...120 °C в течение 10...15 ч с выходом 45% получен этилтетрагидрофурфурилфосфит [171].

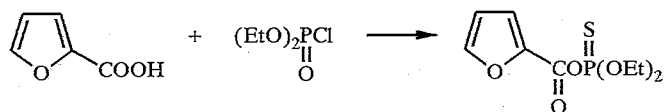


Для синтеза фуرواتных производных фосфора [172—174], сурьмы [175] и висмута [175] использовалась пирослизевая кислота и ее соли.

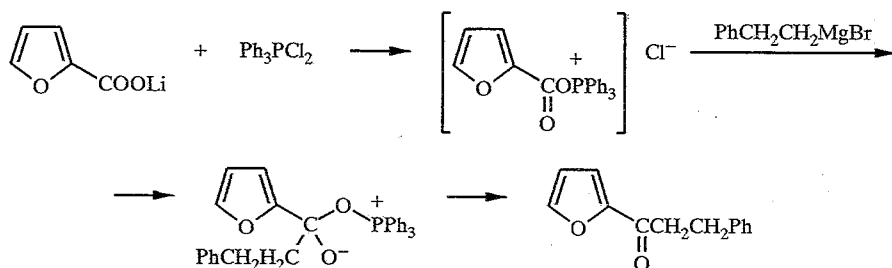
Трис(фууроилокси)фосфин образуется при взаимодействии натриевой соли пирослизевой кислоты с трихлорфосфином в растворе бензола при небольшом охлаждении. Полученное соединение использовалось для фосфорилирования спиртов [172].



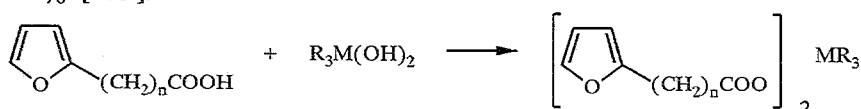
С очень маленьким выходом (4%) диэтил(2-фуроил)тиофосфат получен в реакции пирослизевой кислоты с *O,O*-диэтилхлортиофосфатом в растворе хлорбензола под действием пиридина [173].



Литиевая соль 2-фурилкарбоновой кислоты с высоким выходом в реакции с трифенилдихлорфосфораном образует карбоксифосфониевую соль, которая при обработке реактивом Гриньяра дает бетаин и далее кетон [174].



При действии триалкил- и триарилдигидроксисурьмы и -висмута на 2-фурилкарбоновую и фурфурилкарбоновую кислоты получены соответствующие дикарбоксилаты сурьмы и висмута. Можно отметить существенное уменьшение выхода дикарбоксилата при переходе от производных пирозлиевой кислоты к соединениям фурилуксусной кислоты с 76...78% до 37...48% [175].



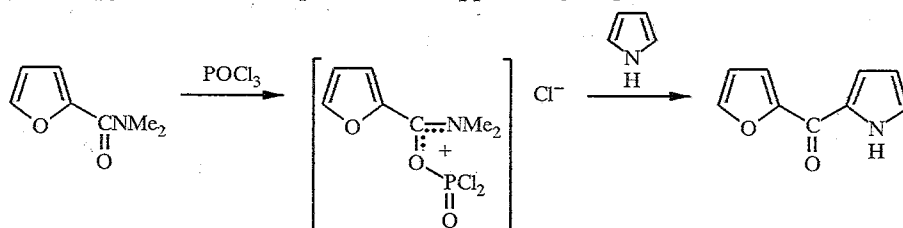
M = Sb; n = 0; R = Me, c-C₆H₁₁, Ph, 4-FC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂;

n = 1; R = Me, Ph;

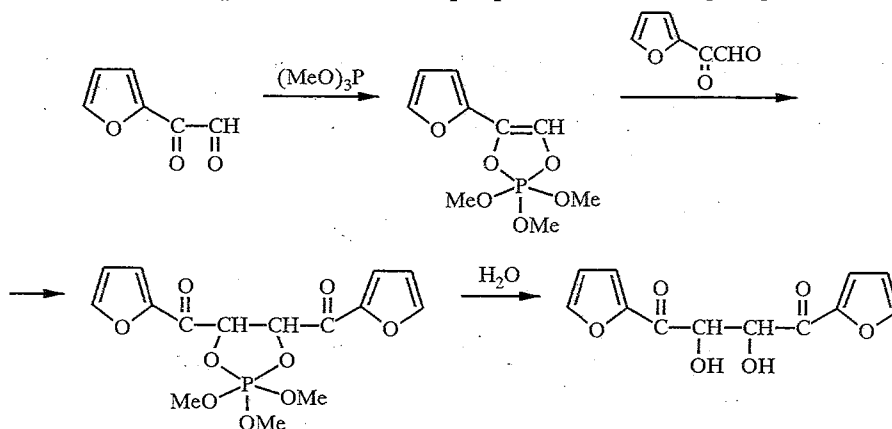
M = Bi; n = 0; R = Ph, 4-MeC₆H₄;

n = 1; R = Ph

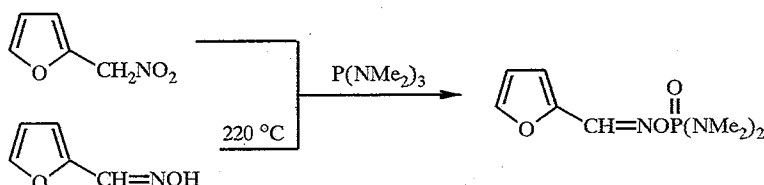
При растворении диметиламида пирозлиевой кислоты в оксотрихлориде фосфора в отсутствие влаги получен комплекс, который использовался как фурилирующий агент в реакции с пирролом [176].



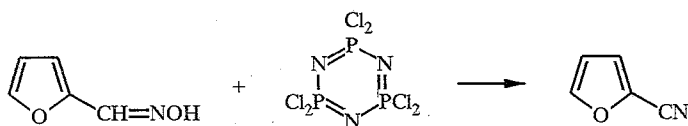
Реакция фурилглиоксаля с триметилфосфитом в соотношении 2 : 1 при комнатной температуре протекает в течение четырех дней. Образующийся при этом продукт, гидролизом которого получен 1,2-бис(2-фурил)-1,2-дигидроксиэтан, содержит 1,3,2-диоксафосфолановый цикл [177].



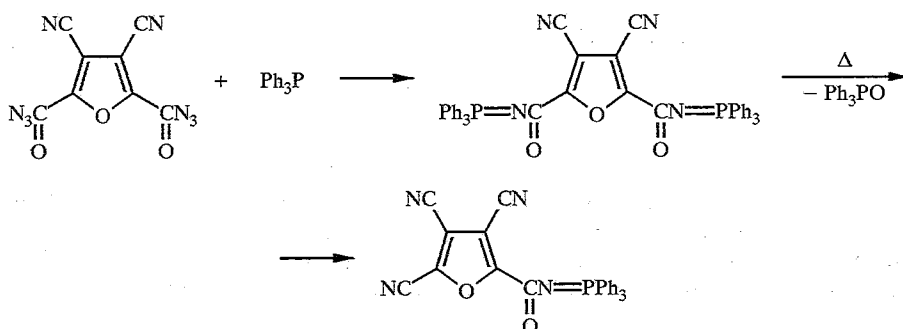
Фосфорорганические производные оксима фурфуrolа синтезированы действием гексаметилфосфортриамида на раствор 2-(нитрометил)фурана в дихлорметане в атмосфере азота [178] или на незамещенный оксим при повышенной температуре [179].



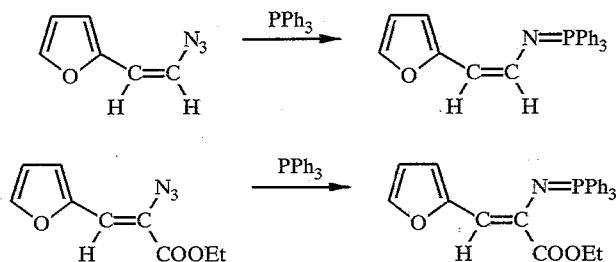
Выход продукта реакции в первом случае составляет 50%, а во втором — 39%. Следует отметить, что производные оксимов нестабильны и легко превращаются в соответствующие нитрилы. Это явилось причиной того, что фосфорсодержащий оксим не удалось выделить при взаимодействии оксима фурфуrolа с 2,2,4,4,6,6-гексахлор-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-триазатрифосфорином, а единственным выделенным продуктом данной реакции был 2-цианфуран [180].



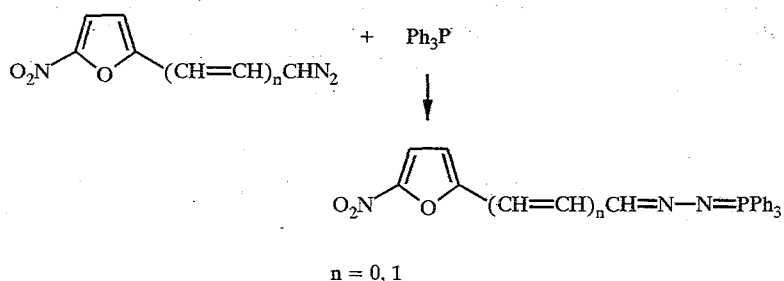
Для синтеза иминофосфоранов фуранового ряда достаточно широко изучена реакция трифенилфосфина с различными азидами [181—185]. Присоединение трифенилфосфина к 3,4-дициано-2,5-ди(карбонилазидо)фурану в растворе бензола сопровождается выделением азота и происходит с высоким выходом [181]. Образующийся дииминофосфоран при нагревании теряет одну молекулу трифенилфосфиноксида, вторую связь P=N раскрыть не удалось при более высокой температуре.



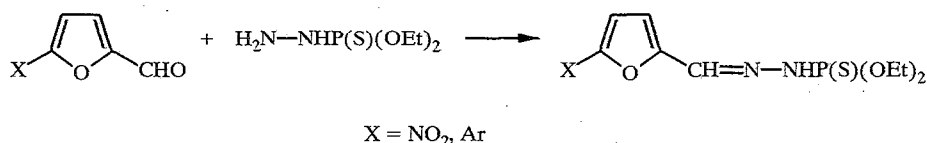
При комнатной температуре [183, 184] или при охлаждении до 0 °C [185] с трифенилфосфином реагируют различные фурилвинилазиды. Взаимодействие осуществляется обычно в течение 15...30 мин, а выход иминофосфоранов превышает 90%.



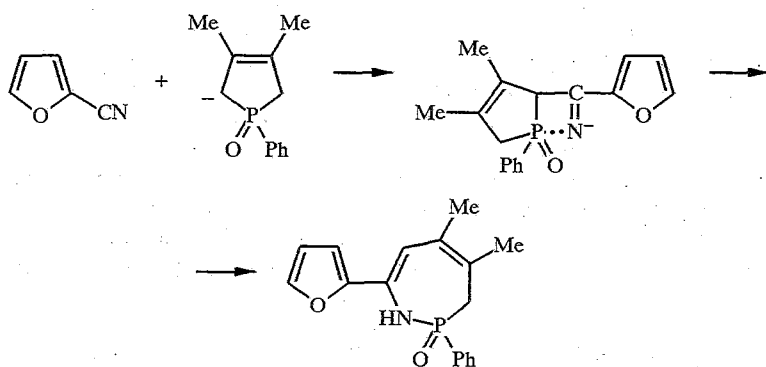
Производные диазометана с нитрофурильной и нитрофурилвинильной группами также реагируют с трифенилфосфином при комнатной температуре в эфире в течение 15...60 мин. Выход образующихся диазопроизводных фосфора составляет 72...75% [186].



Для синтеза фурурилиденгидразонов с атомом фосфора у азота была использована реакция конденсации 5-замещенных фуруролов с диэтилгидразинотиофосфатом [187, 188].



2-Фуронитрил взаимодействует с депротонированным в α -положении по отношению к атому фосфора 3,4-диметил-1-фенил-1-оксо-1-фосфолом. Первоначально анион атакует атом углерода цианогруппы, а далее происходит внедрение азота в цикл с образованием 1-аза-2-фосфациклогепта-4,6-диена [189] с фурильной группой в положении 7 цикла (выход 36%).

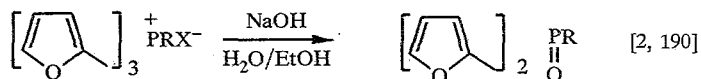


2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

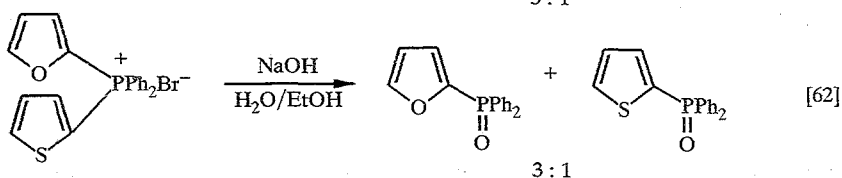
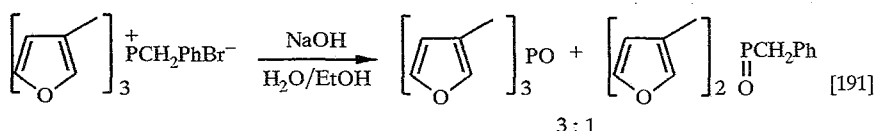
Химические превращения, в которые вступают фурановые производные фосфора и мышьяка, можно подразделить на несколько типов: реакции, протекающие с расщеплением связей C—P и C—As, превращения, затрагивающие фурановое кольцо и органические заместители в нем, а также реакции по трансформации функциональных заместителей у элемента и превращения, связанные с изменением валентного состояния фосфора и мышьяка.

2.1. Расщепление связей C—P и C—As

Из-за большей стабильности связей C_{фурил}—М для соединений фосфора и мышьяка I типа по сравнению с аналогичными производными элементов IV Б группы отщепления фуранового кольца для некоторых классов (фосфины, арсины, фурилфосфоновая кислота) не наблюдалось. В то же время отмечен разрыв связи P—C в фурилфосфониевых солях при щелочном гидролизе в водном этаноле [2, 62, 190, 191].

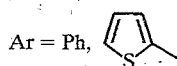
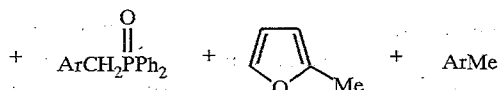
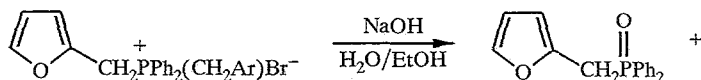
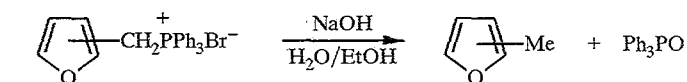


R = Me, X = I; R = PhCH₂, X = Br



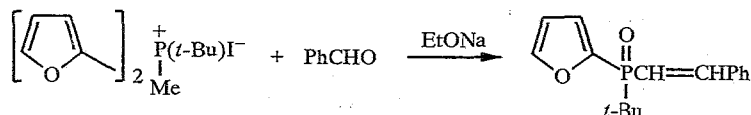
Три(2-фурил)- и три(3-фурил)метилфосфониййодид гидролизуются с потерей фурана и образованием дифурилметилфосфиноксидов. Аналогичные изменения претерпевает и три(2-фурил)бензилфосфонийбромид, однако в случае три(3-фурил)бензилфосфонийбромида преимущественно отщепляется толуол и образуется смесь ди(3-фурил)бензилфосфиноксида и три(3-фурил)фосфиноксида в соотношении 1 : 3. Этот факт, а также высокая скорость гидролиза 2-фурильных производных по сравнению с 3-фурилфосфониевыми солями свидетельствуют о большей стабильности 2-фурильного карбаниона [190, 191]. Расщепление связей C_{фуран}—P и C_{тиофен}—P наблюдается при щелочном гидролизе (2-фурил)(2-тиенил)дифенилфосфонийбромида, а вследствие большей стабильности 2-тиенильного карбаниона соотношение фурана и тиофена в результате реакции составляет 1 : 3 [62].

(2-Фурилметил)трифенилфосфонийбромид и (3-фурилметил)трифенилфосфонийбромид при гидролизе превращаются в трифенилфосфиноксид и

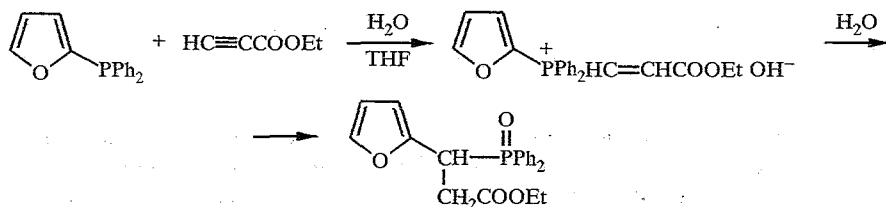


соответствующие метилфураны, при этом 2-замещенное производное гидролизует в 100 раз быстрее 3-изомера [190, 192]. (2-Фурилметил) (2-тиенилметил)дифенилфосфонийбромид и (2-фурилметил)бензидифенилфосфонийбромид дают соответственно сивьян с 2-метилтиофеном в соотношении 1,3 : 1 и сивьян с толуолом в соотношении 7 : 1 [62].

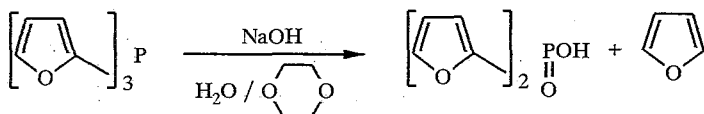
На направление реакции между фурилсодержащими фосфониевыми солями с карбонильными соединениями в присутствии алкоголятов натрия в протонных растворителях влияет строение фосфониевых ионов. Так, метилдифенил(2-фурил)- [5, 193], метилфенилди(2-фурил)- [5], метилтри(2-фурил)фосфониййодиды [5, 193], а также *трет*-бутилбензиди(2-фурил)фосфонийбромид реагируют с бензальдегидом без отщепления фуранового цикла и с образованием стирола в случае метилсодержащих ионов или стильбена при использовании *трет*-бутилбензильного производного. Однако главный продукт реакции метил(*трет*-бутил)ди(2-фурил)фосфониййодид с бензальдегидом под действием этилата натрия в среде этанол—*трет*-бутил(стирил) (2-фурил)фосфиноксид образуется при потере фурана от винилфосфониевого интермедиата [6, 193]:



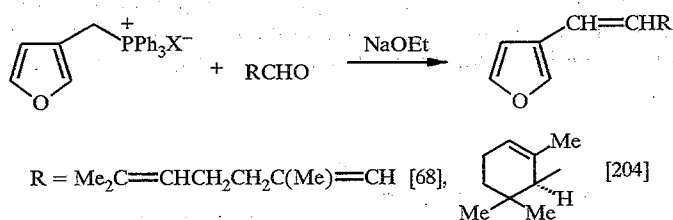
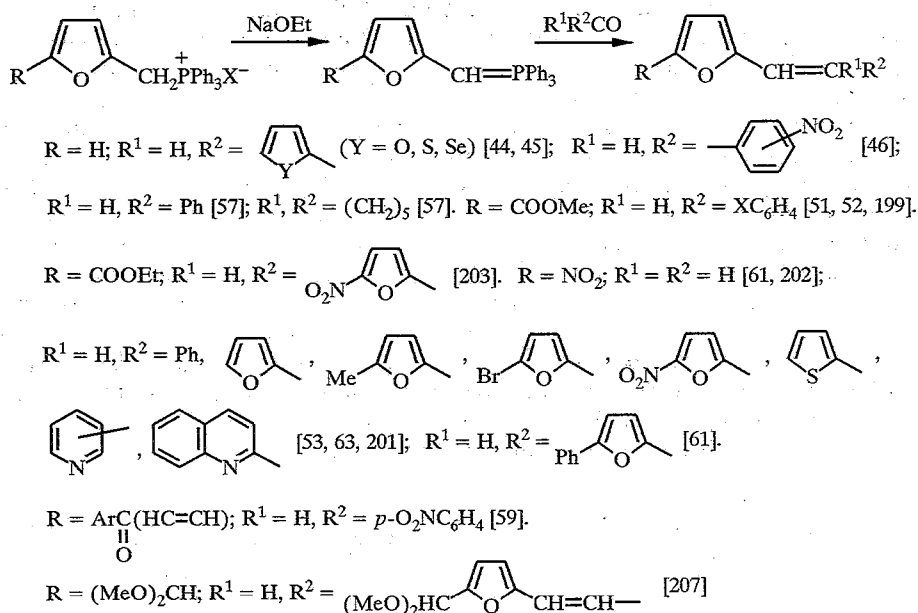
Винилфосфониевый ион, который образуется как промежуточный продукт при взаимодействии дифенил(2-фурил)фосфина с этилпропиолатом в присутствии воды в растворе тетрагидрофурана, легко образует продукт миграции 2-фурильной группы от фосфора к соседнему атому углерода [194] при гидролизе.



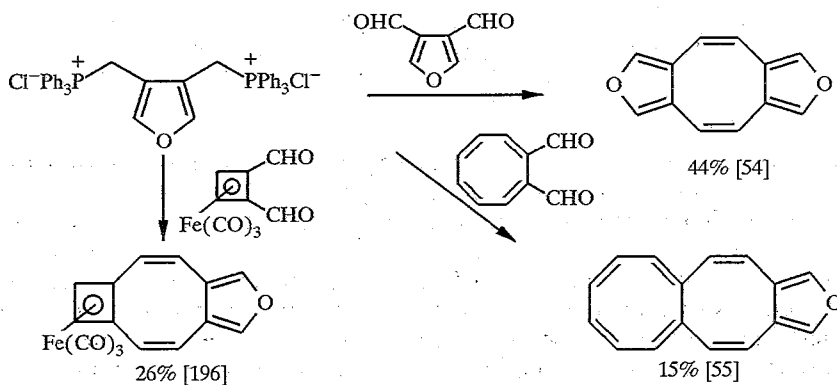
Три(2-фурил)фосфиноксид при гидролизе водно-диоксановым раствором гидроксида натрия отщепляет фуран с образованием ди(2-фурил)фосфиновой кислоты [195]:

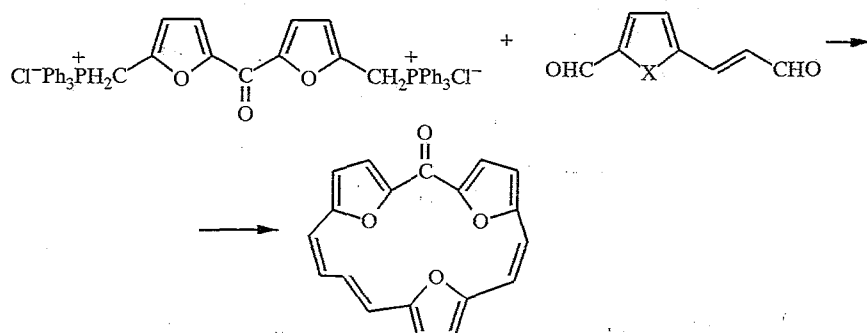
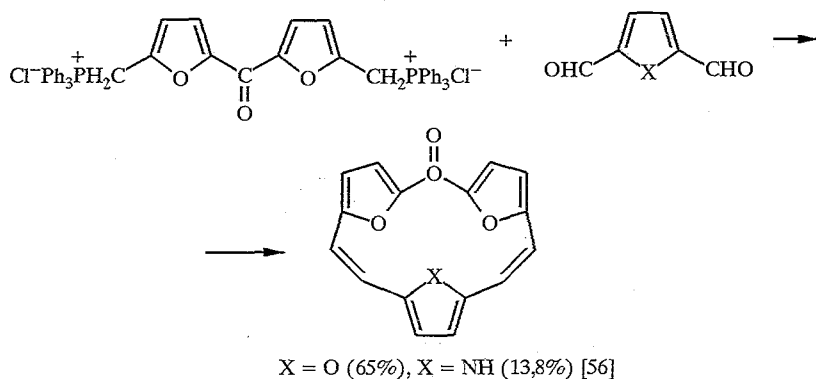
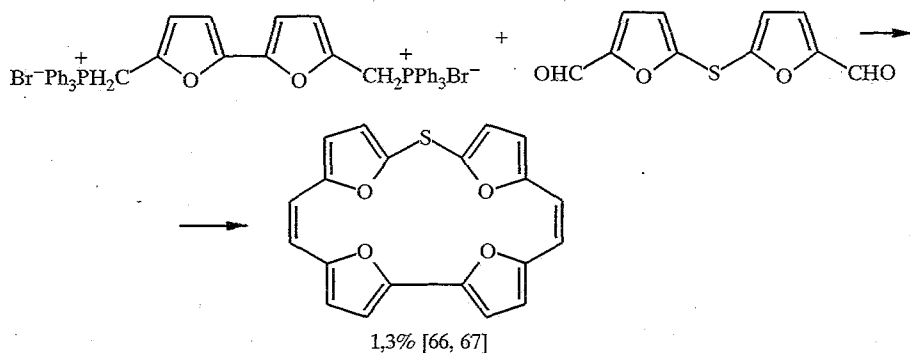
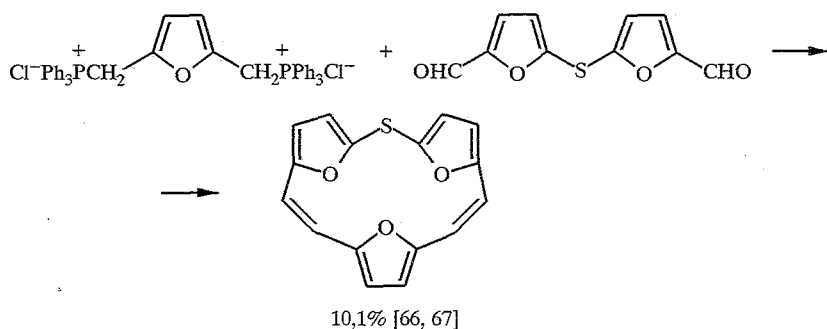


Наиболее изученная реакция для фосфониевых соединений второго типа с фурановым циклом и атомом фосфора, разделенными одной метиленовой группой или большим количеством атомов углерода, — реакция Виттига — также протекает с отщеплением фосфорорганического заместителя. Эта реакция используется для синтеза фурилсодержащих олефинов при действии карбонильных соединений на алкилиденфосфораны, которые в свою очередь получают обработкой фосфониевых солей алкоголятами щелочных металлов в растворе спирта и без выделения вводят в реакцию. Таким методом получены различные непредельные производные фурана [44—57, 59—61, 63, 65—68, 71, 73, 74, 196—209].

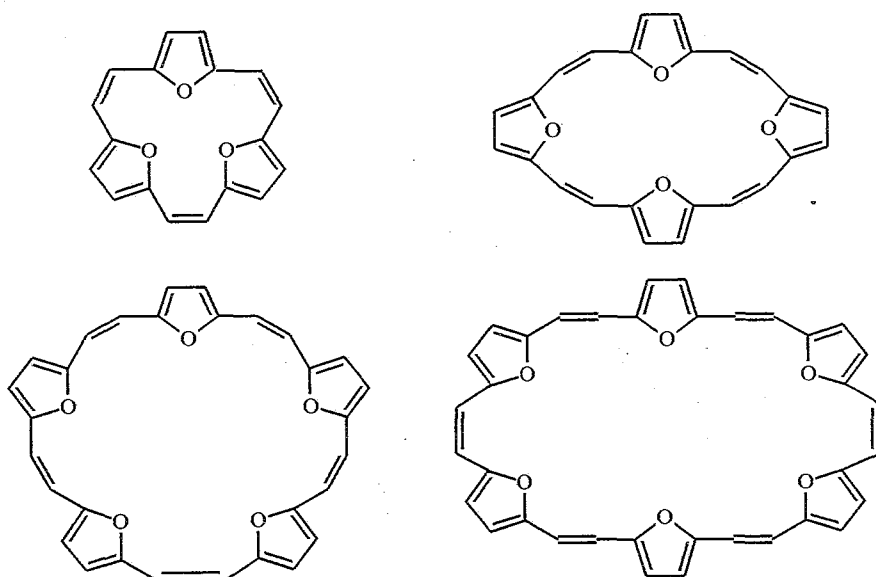


Как правило, в приведенных выше примерах образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров с выходом 60...70%. Кроме линейных фурилсодержащих олефинов по реакции Виттига получены разнообразные циклические продукты. Для этого в качестве исходных использовались дифосфониевые соли фурана [54—56, 66, 67, 196, 205], а также фосфониевые соли фурфурола [48, 49]. Обычно выход циклоаддуктов невелик и редко превышает 20%.

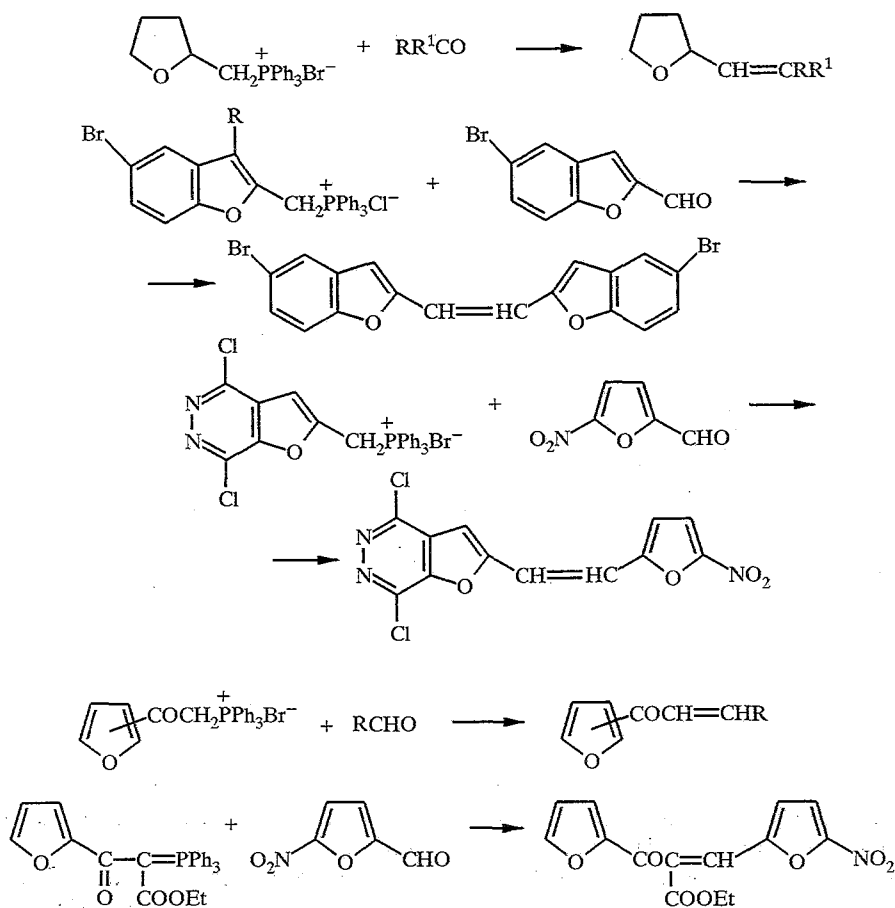




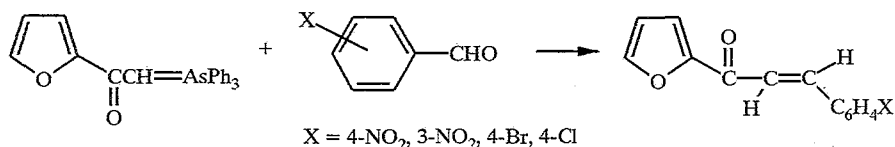
При обработке 5-формилфурфурилтрифенилфосфонийхлорида этилатом лития первоначально образуется ирид, далее он вступает в реакцию самоконденсации с образованием сложной смеси, в которой преобладают продукты линейной конденсации (85%). Циклические соединения с 3-, 4-, 5- и 6-фураноидными системами выделены с очень низким выходом (0,8...0,07%) [48, 49].



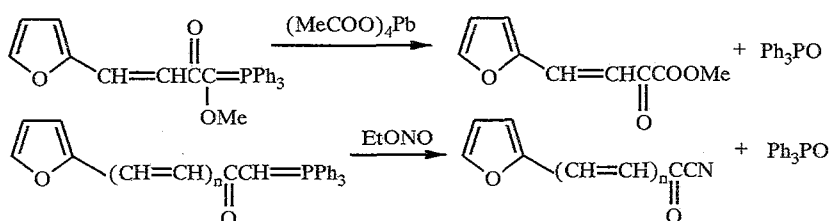
Фосфониевые соли тетрагидрофурана [57], бензофурана [65], фуру[2,3-*d*]пиридазина [209] и различных фуруильных соединений [71—72, 197, 200, 208] также использовались для синтеза непредельных производных фурана.



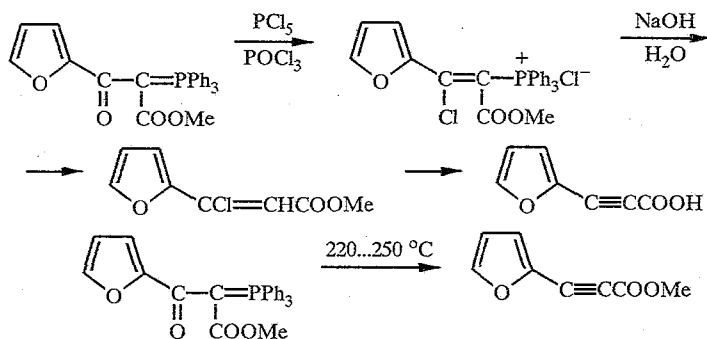
2-Фуруилметилтрифениларсоран реагирует с *m*- и *n*-замещенными бензальдегидами стереоселективно с образованием *транс*-продуктов с выходом 96...99% [210].



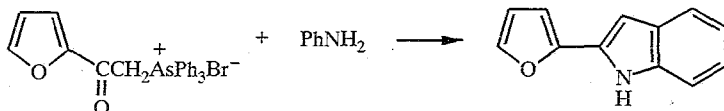
Фурилсодержащие фосфониевые и арсониевые соли, а также алкиленфосфораны и -арсораны использовались не только в синтезе олефиновых производных по реакции Виттига. Алкилентрифенилфосфораны легко окисляются тетраацетатом свинца [211] и этилнитритом [212] с образованием соответственно эфиров β -кетокислот и β -кетонитрилов.



Для получения 2-фурилэтинилкарбоновой кислоты [213] и ее метилового эфира [134] был применен (2-фурил)метоксикарбонилметилентрифенилфосфоран. Кислота синтезирована с выходом 48% в реакции с пятихлористым фосфором с последующим щелочным гидролизом, а ее эфир получен при термическом отщеплении трифенилфосфиноксида с выходом 75%.



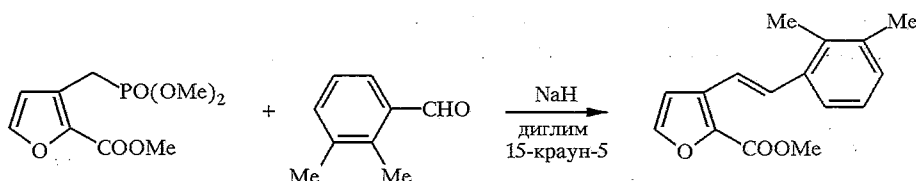
Синтез 2-(2-фурил)индола осуществлен путем взаимодействия анилина с (2-фурилметил)трифениларсонийбромидом по карбонильной группе с последующей циклизацией с выходом 22,8%. В аналогичную реакцию вступает и 1-аминонафталин [210].



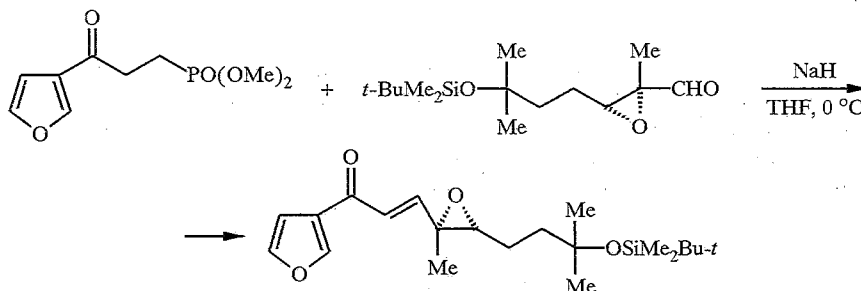
Расщепление связи C—As и образование Z-триазена наблюдалось при взаимодействии фенилазида с имидом мышьяка в бензоле [214].



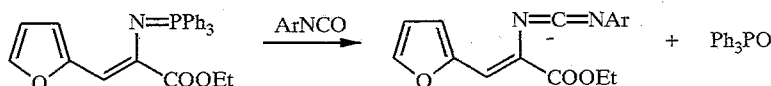
Для синтеза олефинов с *транс*-конфигурацией у двойной связи использовалась реакция диметоксифосфорильных производных фурана с альдегидами [83, 215—217]. Взаимодействие 2-метоксикарбонил-3-диметоксифосфорилметилфурана с 2,3-диметилбензальдегидом под действием гидрида натрия при небольшом нагревании протекает с низким выходом (10%). И только при добавлении каталитических количеств 15-краун-5 выход *транс*-стильбена увеличивается до 45% [215, 216].



Диметил(3-фурилэтил)фосфонат в среде тетрагидрофурана реагирует с альдегидами без добавления краун-эфиров при охлаждении до 0 °С (выход 92%) [217].

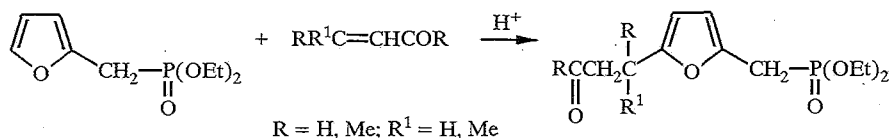


Реакции с отщеплением фосфорсодержащих групп от соединений III типа крайне редки. Проведен синтез карбодиимидов взаимодействием иминофосфоранильного производного этилового эфира фурилакриловой кислоты с ароматическими изоцианатами в сухом толуоле при кипячении [185].

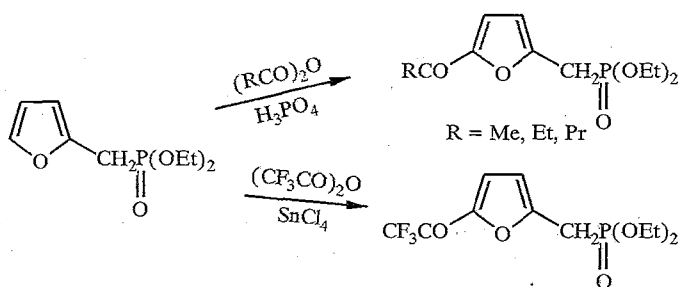


2.2. Реакции с участием фуранового кольца и органических заместителей

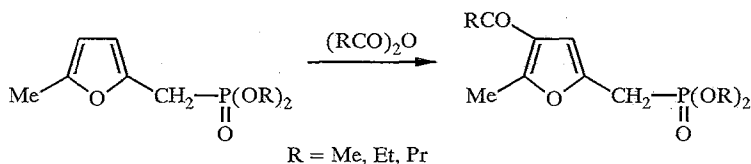
Для синтеза замещенных в фурановом кольце фурфурилфосфонатов использовались реакции алкилирования [218], нитрования [80], ацилирования [77, 82, 219, 220]. Диэтилфурфурилфосфонат алкилируется акролеином (16%), кротоновым альдегидом (39%) и окисью мезитила (44%) в присутствии серной кислоты. Реакция идет в положение 5 кольца фурана по обычному механизму электрофильного замещения [218].



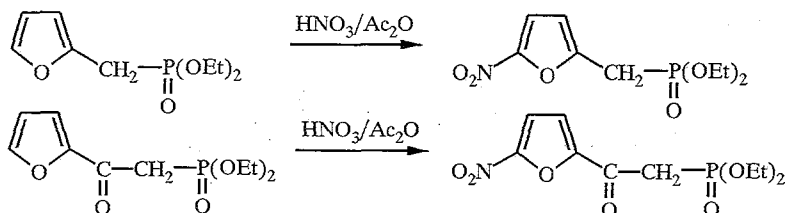
В качестве ацилирующих агентов в реакции с фурфурилфосфонатами использовались уксусный, пропионовый, масляный и трифторуксусный ангидриды, а в качестве катализатора — 85% фосфорная кислота. Взаимодействие осуществлялось при 90...130 °С для первых трех ангидридов и при температуре до 43 °С для трифторуксусного ангидрида. Мольное соотношение фосфонат—ангидрид—H₃PO₄ составляло 1 : 4...6 : 0,2...0,3. При ацилировании диэтилфурфурилфосфоната уксусным, пропионовым и масляным ангидридами с выходом 53...57% образуются 5-ацильные производные, а трифторуксусный ангидрид в данных условиях в реакцию не вступал [77, 82, 219]. Применение в качестве катализатора небольшого количества хлорной кислоты привело к появлению в реакционной среде ацилпроизводного, однако параллельно происходило сильное осмоление. Более эффективным катализатором в данном случае оказалось четыреххлористое олово, хотя избежать образования смол не удалось. Проведение реакции при 40...60 °С в течение 5 ч при мольном соотношении фосфонат—(CF₃CO)₂O — SnCl₄, равном 1 : 2,4 : 0,02, позволило получить 5-трифторацетильное производное с выходом 43% [220].



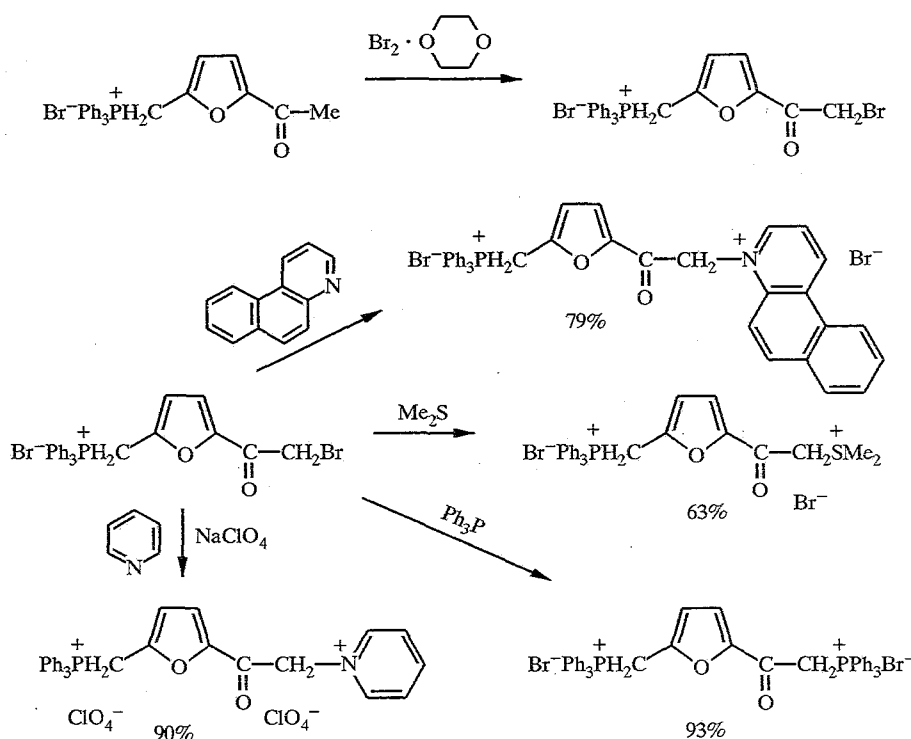
Ацилирование 5-метилфурфурилфосфонатов происходит значительно труднее, требуется увеличение времени нагрева до 12...14 ч, и с выходом 20...40% образуются 4-замещенные продукты [220].



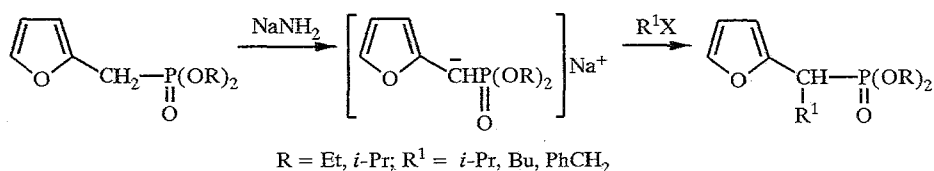
Нитрование фурфурилфосфоната и 2-фуриилметилфосфоната было успешно осуществлено азотной кислотой — мягкодействующим нитрующим агентом, наиболее приемлемым для нестойких по отношению к кислотам фурановым соединениям [80, 85]. С выходом около 60% образуются 5-нитрофурфурилфосфонаты.



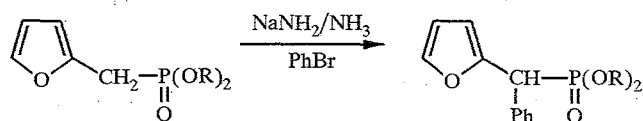
5-Ацетилфурфурилтрифенилфосфонийбромид с 67% выходом легко бромится по ацетильной группе, а полученный 5-бромацетилфурфурилтрифенилфосфонийбромид служит исходным для синтеза самых разнообразных производных [58].



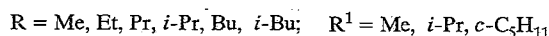
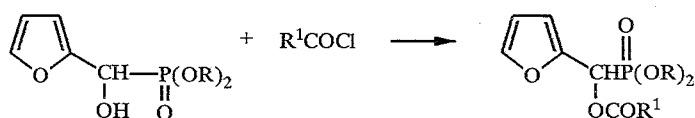
Диалкил(фурфурил)фосфонаты можно алкилировать [221] и арилировать [222] соответственно алкилгалогенидами и арилбромидами в присутствии амида натрия в жидком аммиаке. При эквимолярном соотношении фосфоната, алкилгалогенида и амида натрия алкилирование проходило лишь по метиленовой группе с образованием моноалкильных продуктов с выходом 87...97% [221].



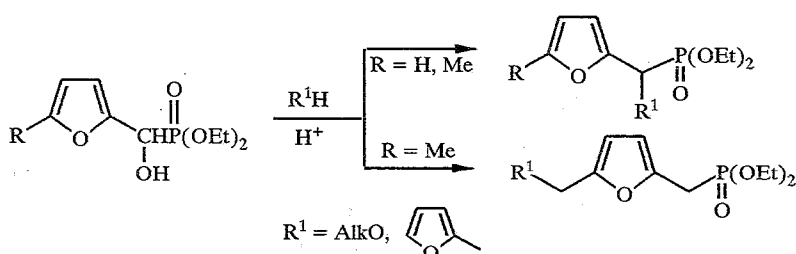
В аналогичных условиях выход продуктов арилирования значительно ниже. Даже при использовании избытка амида натрия (соотношение реагентов 1 : 1 : 2) и бромбензола (соотношение 1 : 2 : 3) выход арилпроизводных составлял 27...37% [222].



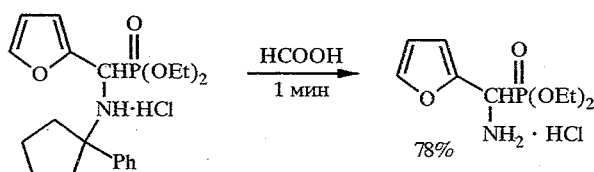
1'-Гидроксифурфурилфосфонаты ацилируются хлорангидридами кислот в присутствии триэтиламина при комнатной температуре [223] или небольшом нагревании [224].



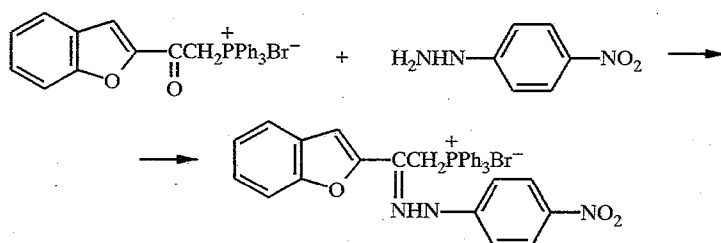
5-Метил-1'-гидроксифурфурилфосфонат в присутствии таких нуклеофилов, как спирты или фуран, в кислой среде образует два типа продуктов, соотношение которых зависит от температуры реакции. При нагревании до 75 °С идет преимущественное замещение по метильной группе [225].



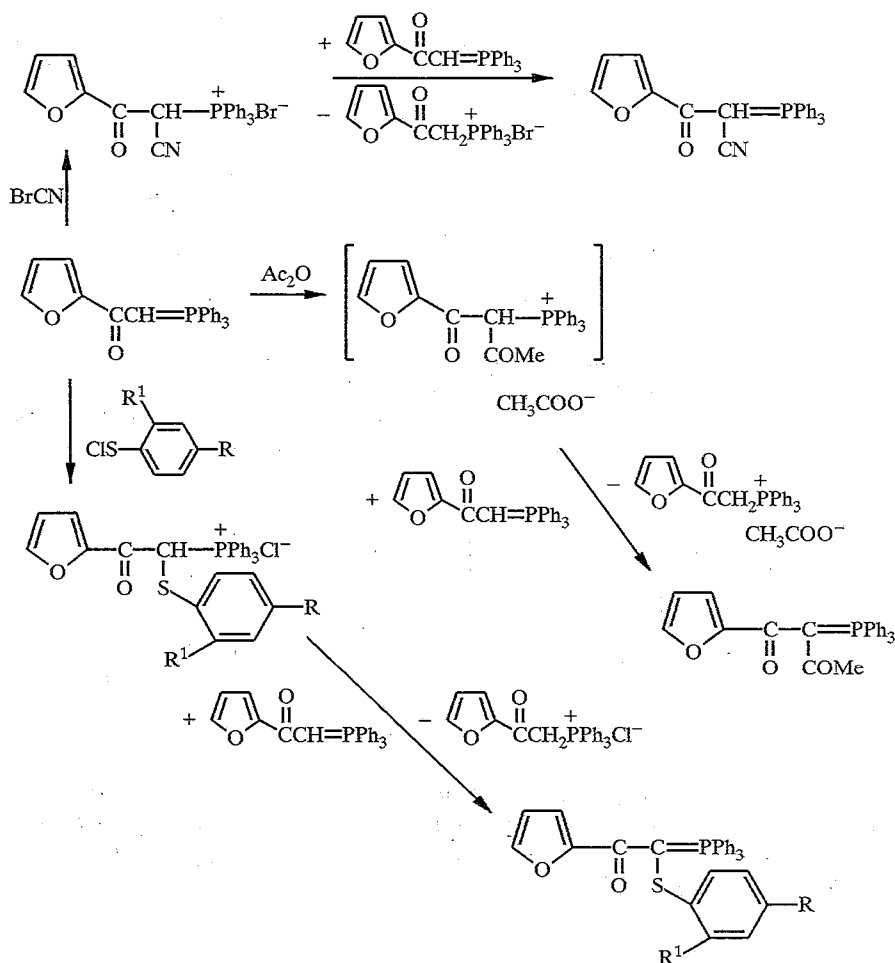
Для снятия блокирующей 1-фенилциклопентильной группы от атома азота в молекуле фурфурил(1-фенилциклопентиламино)фосфоната использовалось кратковременное нагревание его гидрохлорида в безводной муравьиной кислоте [226].



2-Бензофурилметилтрифенилфосфонийбромид вступает в реакцию конденсации с *n*-нитрофенилгидразином по карбонильной группе при нагревании, образуя с выходом 60% фосфонийгидразоны [227].

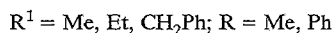
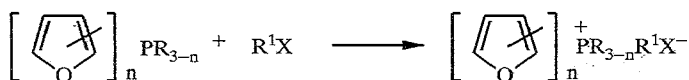


Как отмечалось ранее в разделе 1.2, при рассмотрении методов синтеза фосфониевых солей, фурилметилтрифенилфосфоран реагирует с йодистым метилом [75] и бромом [76], в результате чего с высоким выходом получены соответственно α-метил- и α-бромзамещенные фосфониевые соли. Аналогично протекают реакции фурилметилтрифенилфосфорана с бромцианом [228], арилсульфенилхлоридами [229], уксусным ангидридом [133].

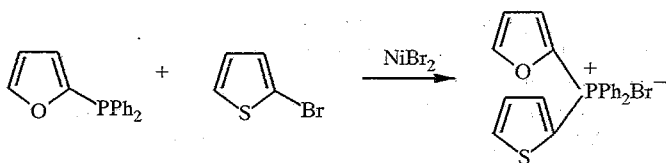


2.3. Химические превращения у элемента

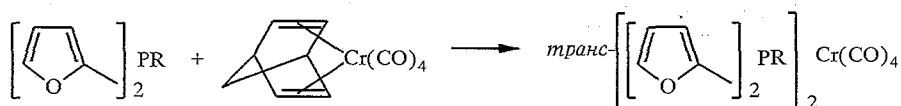
Химические превращения у элемента V группы можно подразделить на два типа: реакции, протекающие с изменением координационного числа элемента, и трансформации функциональных групп. К первому типу реакций относятся многочисленные превращения фурилсодержащих фосфинов. Эти соединения легко кватернизируются йодистыми алкилами и бромистым бензилом [2, 5, 6, 191] при нагревании в бензоле.



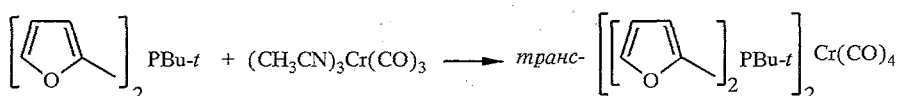
(2-Фурил)дифениларсин менее активен в реакции с йодистым метилом, и для получения (2-фурил)метилдифениларсониййодида требуется длительное кипячение в нитрометане, а также избыток метилйодида [11]. Кватернизация (2-фурил)дифенилфосфина 2-бромтиофеном была осуществлена в более жестких условиях при нагревании до 160...170 °C в присутствии безводного дибрида никеля [62] с 40% выходом.



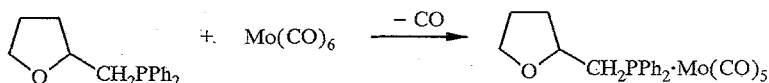
Синтезированы фурилфосфиновые комплексы хрома [4], молибдена [4], вольфрама [230], родия [7], платины [231]. $(\eta$ -Бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен)тетракарбонилхром реагирует с метил(2-фурил)- и фенилди(2-фурил)фосфином в растворе гексана с отщеплением бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена. Образующиеся с 35 и 40% выходами комплексы с фосфиновыми лигандами имеют *транс*-конфигурацию [4].



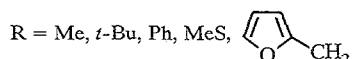
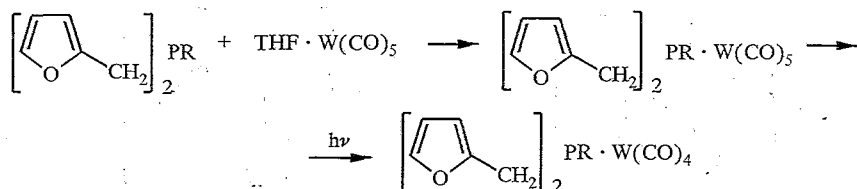
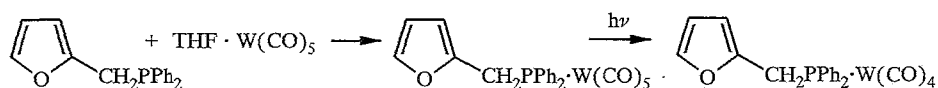
Взаимодействие три(ацетонитрил)трикарбонилхрома с *трет*-бутилди(2-фурил)фосфином при 15 ч кипячении в тетрагидрофуране протекает с замещением двух ацетонитрильных лигандов на фосфиновый и одного на карбонильный [4].



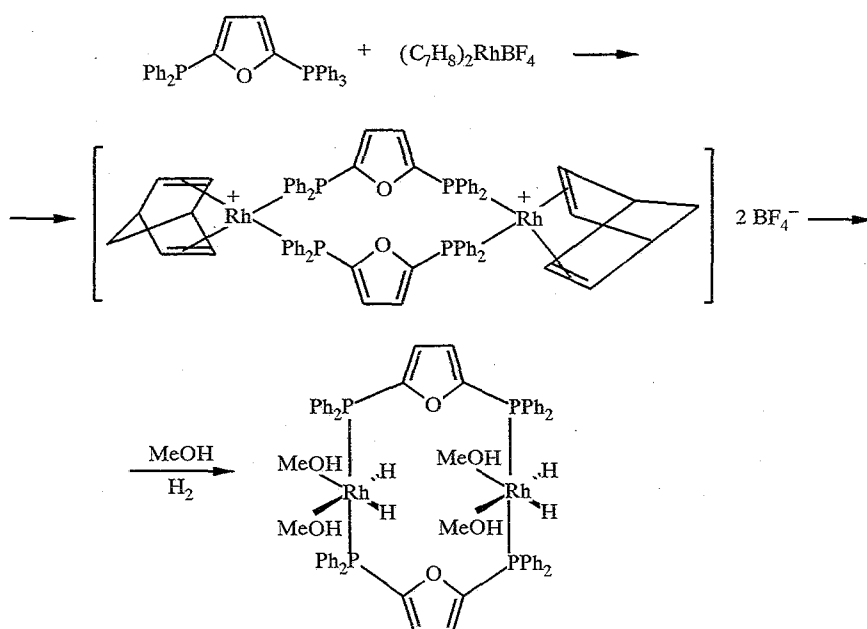
Гексакарбонилмолибден и тетрагидрофурфурилдифенилфосфин в растворе метилциклогексана при комнатной температуре за 16 ч с невысоким выходом (20,7%) дают комплекс тетрагидрофурфурилдифенилфосфинпентакарбонилмолибдена [4].



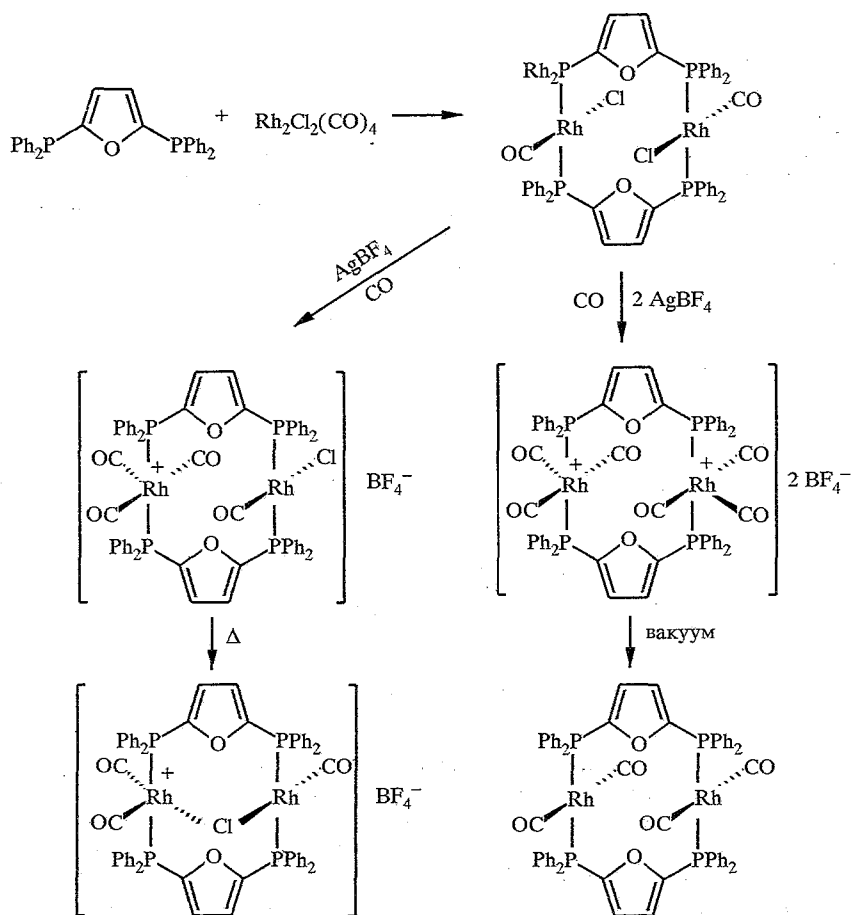
Фурфурилдифенил-, дифурфуриалкил-, дифурфуриларил- и трифурфурилфосфины замещают молекулу тетрагидрофурана в комплексе (тетрагидрофуран)пентакарбонилвольфрама. Облучение эфирных растворов полученных пентакарбонильных комплексов ведет к образованию тетракарбонильных производных вольфрама [230].



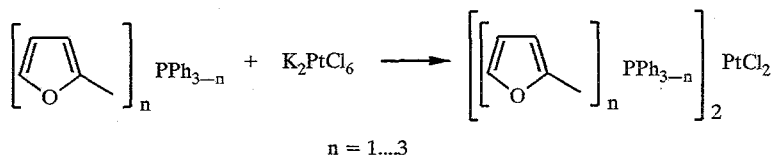
2,5-Бисдифенилфосфинофуран реагирует с тетрафторборатом бисбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диендиридия в хлористом метиле. Образующийся биядерный комплекс, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет центросимметричную структуру с двумя атомами родия, связанными парой *цис*-расположенных лигандов [7]. В холодном метаноле происходит отщепление бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена от полученного комплекса и далее при гидрировании водородом образование тетрагидридного комплекса с *транс*-строением.



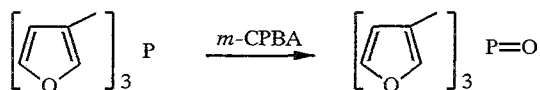
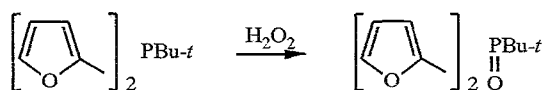
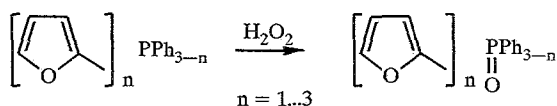
С тетракарбонил- μ -дихлордиродием 2,5-бисдифенилфосфинофуран образует ряд изомеров. Основной продукт имеет *транс*-строение и может быть прокарбонилирован в присутствии борфторида серебра [7].



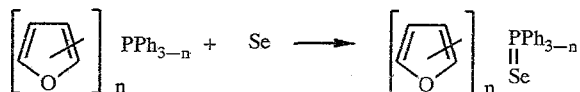
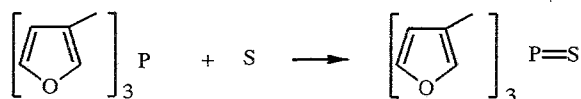
Комплексы платины с фосфиновыми лигандами получены при взаимодействии нагретого раствора фосфина в этаноле с холодным раствором калиевой соли платинохлористоводородной кислоты в воде [231].



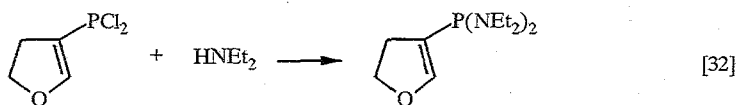
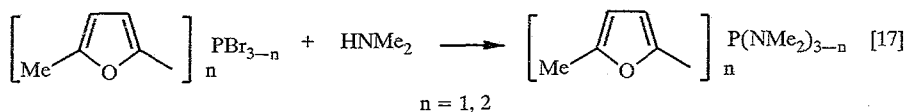
Фурилсодержащие фосфиноксиды могут быть получены не только с помощью литиевого синтеза [10, 12] или как побочные продукты в реакции Виттига [5], но и путем прямого окисления фосфинов перекисью водорода в ацетоне [5, 6] или *m*-хлорпербензойной кислотой в хлороформе [232].



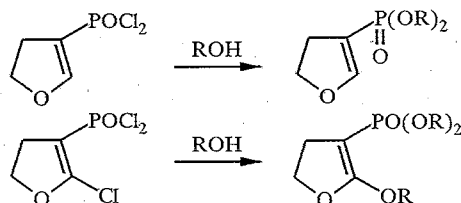
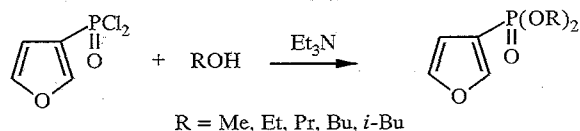
Легко протекает взаимодействие третичных фосфинов с серой [232] и селеном [231] при нагревании в хлороформе.



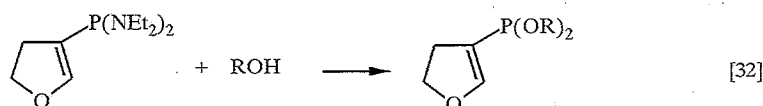
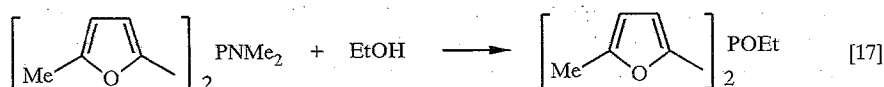
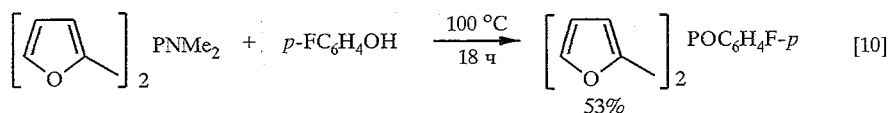
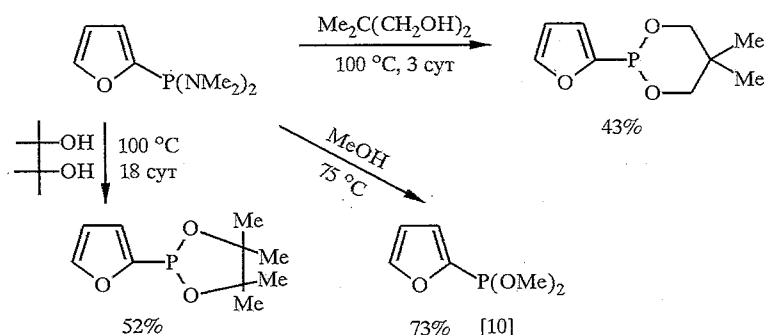
Фурильные и дигидрофурильные производные фосфора со связью Р—галоген легко реагируют с вторичными аминами. Взаимодействие протекает без осложнений и с достаточно высоким выходом в случае соединений как трехвалентного [17, 32], так и пятивалентного фосфора [28].



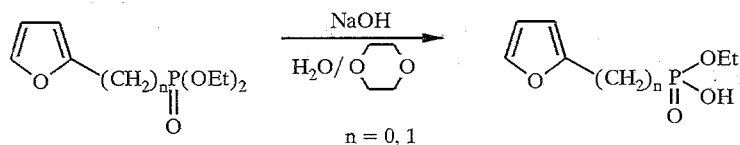
Аналогичная реакция со спиртами в присутствии триэтиламина была осуществлена для производных пятивалентного фосфора [27—30, 33].



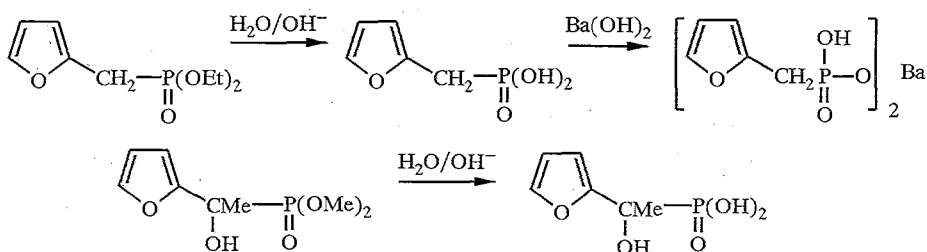
Однако получить таким методом фосфониты не удалось из-за их окисления в данных условиях [32, 233]. Оптимальным способом синтеза фосфонитов оказался метод алкоголиза предварительно полученных амидов [10, 17, 32].



Проведен гидролиз производных фурил- и фурфурилфосфоновых кислот [14, 81, 100]. При кинетическом исследовании щелочного гидролиза фурил- и фурфурилфосфонатов под действием водно-диоксанового раствора гидроксида натрия установлено, что в результате реакции образуются моноэфиры. При этом скорость гидролиза 2-фурилфосфоната в 7 раз больше, чем фурфурилфосфоната [14].

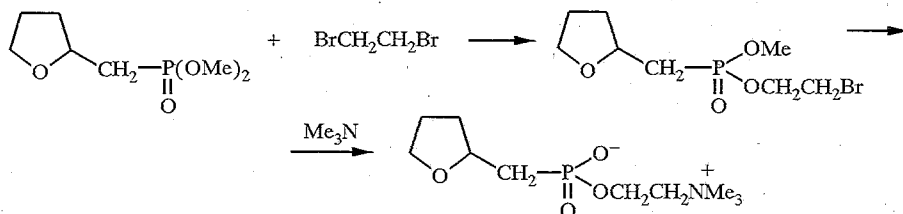


При кислотном гидролизе О,О-диэтилфурфурилфосфоната наблюдалось осмоление реакционной смеси, тогда как при гидролизе водной щелочью получена фосфовая кислота, проанализированная в виде бариевой соли [81]. Аналогично протекает гидролиз гидроксифурфурилфосфонатов [100].

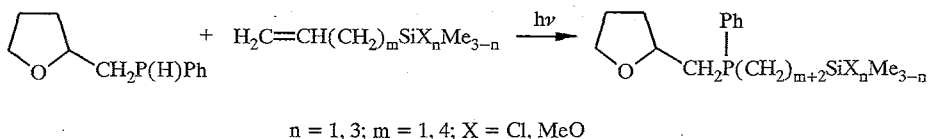


4-(2,3-Дигидрофурил) дихлорфосфиноксид гидролизуетс водой с образованием фосфоновой кислоты, идентифицированной в виде анилиновой соли [27].

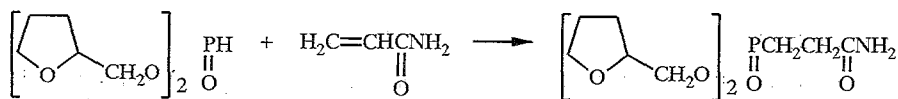
Проведено переалкилирование О,О-диметилтетрагидрофурфурилфосфоната 1,2-дибромэтаном и далее аммонолиз бромэтильного эфира действием триметиламина с образованием фосфорного производного холина с выходом 70% [160].



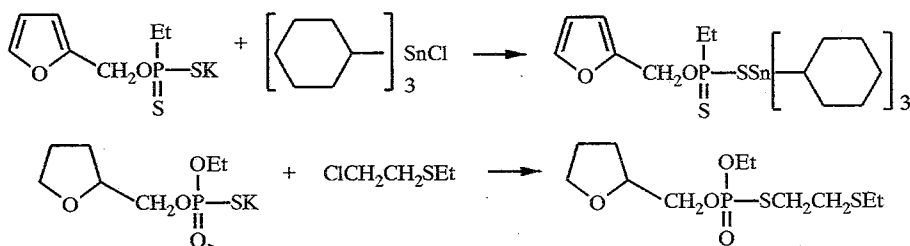
Соединения со связью Р—Н могут присоединяться по двойной С=С связи непредельных соединений [234, 235]. Так, силилалкилфосфины получены путем фотохимического присоединения фенил(тетрагидрофурфурил)фосфина к аллил- и гексенилсиланам [234].



Дитетрагидрофосфонат реагирует по двойной связи С=С акриламида в присутствии тетрагидрофурфурилата натрия. Направление реакции существенно зависит от количества катализатора, соотношения реагентов и наличия растворителя. В присутствии небольшого количества катализатора образуется полимерный продукт. При эквимольном соотношении реагентов и избытке тетрагидрофурфурилата натрия без растворителя выход амида ди(тетрагидрофурфурил)фосфорилпропионовой кислоты составил 40%. Увеличить его до 75% удалось при использовании двухкратного избытка дитетрагидрофосфоната в среде диоксана [235].



Калиевые соли тиофосфатов [236] и тиофосфонатов [237] замещают галоген при взаимодействии с хлоралкилами [236] и хлорстанными [237].



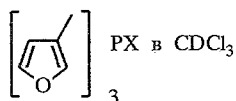
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ряд фурилсодержащих производных фосфора исследован методом ^1H [232, 238—240], ^{13}C [241, 242] и ^{31}P [2, 133, 231, 243] ЯМР спектроскопии.

В спектрах ПМР три(2-фурил)фосфина [239], три(5-метил-2-фурил)фосфина [240], три(2-фурил)фосфиноксида [238] и диметил(2-фурил)фосфоната [238] сигналы протонов $\text{H}_{(3)}$ и $\text{H}_{(5)}$ смещены в слабое поле относительно незамещенного фурана, что свидетельствует о дезэкранировании фуранового кольца атомом фосфора в данных соединениях. Проведен анализ спектров ПМР производных три(3-фурил)фосфина с общей формулой (3-фурил) $_3\text{PX}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{MeI}$) [232]. Наблюдается дезэкранирование всех протонов кольца метилтри(3-фурил)фосфониййодида в слабое поле по сравнению с три(3-фурил)фосфиноксидом и его серосодержащим аналогом (табл. 2), что авторы [232] связывают с ионным характером фосфониевого соединения. Исследовано влияние растворителя (CDCl_3 , CF_3COOH) на сдвиги протонов и КССВ метилтри(3-фурил)фосфониййодида. Константы спин-спинового взаимодействия отличаются мало, однако химические сдвиги протонов фуранового кольца и метильных групп отличаются существенно.

Т а б л и ц а 2

Данные спектров ПМР производных три(3-фурил)фосфина



X	$\delta^1\text{H}$, м.д.				J, Гц		
	$\text{H}_{(2)}$	$\text{H}_{(4)}$	$\text{H}_{(5)}$	Me	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{4,5}$
O	7,739	6,576	7,568		0,85	1,56	1,87
S	7,745	6,576	7,556		0,88	1,56	1,87
MeI	8,392	6,993	7,777	3,23	0,96	1,46	2,02
MeI*	8,051	6,827	7,870	2,66	0,99	1,45	2,06

* В CF_3COOH

Некоторые параметры спектров тяжелых ядер фурилфосфинов [231, 244], их селенидов [231, 244] и платиновых комплексов [231, 244] приведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные спектров ^{31}P и ^{77}Se ЯМР фурилфосфинов, их селенидов и платиновых комплексов

R_3P	R_3P	R_3PSe			$(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	
	$\delta^{31}\text{P}$ м.д.	$\delta^{31}\text{P}$ м.д.	$\delta^{77}\text{Se}$ м.д.	$J^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}$, Гц	$\delta^{31}\text{P}$ м.д.	$J^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$, Гц
	-26,6	16,9	-300	754	-1,5	3665
	-50,8	-2,0	-334	774	-18,3	3698
	-76,4	-22,1	-354	793	-36,3	3716
	-81,9	-20,3	-270	745	42,1	3649

Замена фенильной группы в трифенилфосфине ($\delta^{31}\text{P} = -4,7$ м. д.) на фурильную приводит к смещению химического сдвига ядра фосфора в сильное поле [231, 244], экранирование фосфора аддитивно увеличивается при увеличении количества фурильных заместителей. Аналогичные данные получены для селенидов R_3PSe и платиновых комплексов $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$; можно отметить лишь уменьшение вклада фурильной группы в химический сдвиг $\delta^{31}\text{P}$ в соединениях этого типа по сравнению с фурилфосфинами.

Кватернизация три(2-фурил)фосфина йодистым метилом [$\delta^{31}\text{P}$ (2-фурил) $_3\text{PMeI} = 15,4$ м. д.] и бромистым бензилом [$\delta^{31}\text{P}$ (2-фурил) $_3\text{PCH}_2\text{PhBr} = 12,8$ м. д.] сопровождается сильным смещением сигнала ^{31}P в слабое поле [2].

Изучено влияние ароматических заместителей на величину химического сдвига $\delta^{31}\text{P}$ в различных ацилметилентрифенилфосфоранах (табл. 4)

Таблица 4

Величины химических сдвигов $\delta^{31}\text{P}$ ацилметилентрифенилфосфоранов

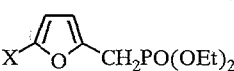
R		
Ph	-17,5	-17,6
	-18,1	-18,4
	-18,7	-18,8
	-19,1	—

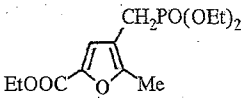
[133]. Экранирование атома фосфора незначительно возрастает в ряду R : Ph < 2-(N-метилпирролил) < 2-тиенил < 2-фурил.

Исследования физико-химических характеристик фурановых производных фосфора методами УФ [12, 77, 82] и ИК-спектроскопии [236, 246] весьма немногочисленны. Так, равновесная СН-кислотность фурфурилфосфонатов определялась спектрофотометрически в абсолютном пропанолe с использованием в качестве основания пропилата натрия [82] и в диметилсульфоксиде методом переметаллирования [77]. Полученные значения pK_a приведены в табл. 5. Однако ряд анионов фурфурилфосфонатов с метильной, формильной и нитрогруппой в положении 5 фуранового кольца оказались нестабильными в диметилсульфоксиде, поэтому их спектральные характеристики определены с недостаточной точностью [77].

Таблица 5

Значения pK_a фурфурилфосфонатов



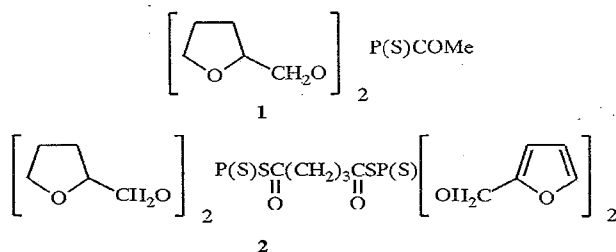
X	$\delta_{(CH_2P)}$, м. д.	pK_a (DMS)	pK_a (PrOH)
H	3,10	26,8	
Me	3,02	~27	20,5
MeCO	3,30	20,0	18,2
EtOOC	3,26	20,9	
CHO	3,36	~18	
NO ₂	3,42	~17	
	2,95	22,3	

В первом приближении проводимость влияния заместителей в фурановом кольце из 5 положения в положение 2 близка к бензольному в случае *n*-заместителей, однако фурфурилфосфонаты на 1..2 единицы pK_a более сильные СН-кислоты, чем бензильные аналоги [77].

Исследовано влияние Ag заместителей на положение частоты валентного колебания карбонильной группы ряда ароилметилентрифенилфосфоранов, в том числе 2-фурилметилентрифенилфосфорана [245], для которого ν_{CO} в кристаллическом состоянии равно 1536 см^{-1} .

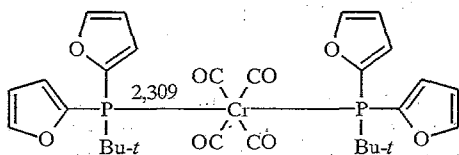
В работе [246] определено положение частот P=S колебаний в дитиофосфатах.

В производных тетрагидрофурфурилового спирта (1 и 2) ν_{CO} составляет $660...680\text{ см}^{-1}$.



Проведен рентгеноструктурный анализ некоторых фурановых производных фосфора [4, 7, 245]. В три(2-фурил)фосфинселениде атом фосфора имеет разупорядочную тетраэдрическую конфигурацию со средними значениями углов $\angle \text{SePC}$ и $\angle \text{CPC}$ — 114,9 и 103,4° соответственно. Средняя длина P—C связи (1,778 Å) и P—Se связь (2,094 Å) значительно короче, чем в арилфосфинселенидах. Фурильные группы ориентированы в пространстве таким образом, что расстояние O...Se составляет в среднем 3,577 Å [245].

В *транс*-ди[трет-бутилди(2-фурил)фосфин]тетракарбонилхроме атом хрома имеет октаэдрическое окружение [4] с *транс*-расположенными фосфиновыми лигандами ($\angle \text{PCrP}^1 = 180^\circ$). Атомы фосфора четырехкоординационны, а заместители образуют сильно искаженное тетраэдрическое окружение. Все углы $\angle \text{CrPC}$ уменьшены по сравнению с тетраэдрическим и составляют 100,1...101,2°, а углы $\angle \text{CrPC}$ увеличены до 116,9...117,5°. В геометрии фуранового кольца не отмечено никаких отклонений от нормы, а длина связи $\text{C}_{\text{Fu}}\text{—P}$ составляет 1,809 Å, что больше, чем в три(2-фурил)фосфинселениде.

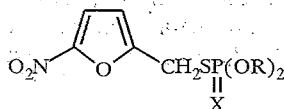


В работе [7] рентгеноструктурный анализ был использован лишь для доказательства строения биядерного ренийвого комплекса и подробно его структурные параметры не приведены.

4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Один из наиболее важных классов современных пестицидов представляют органические соединения фосфора, в ряду которых найдены вещества с различным биологическим действием, в том числе акарициды, инсектициды, нематоды и гербициды. В связи с этим исследованы и различные виды пестицидной активности фурановых и тетрагидрофурановых производных фосфора.

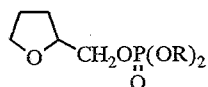
В ряду O,O-диалкил-S-(5-нитрофурурил)тио- и дитиофосфатов [167, 168] соединения с метильными и этильными заместителями ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{Et}$; $\text{X} = \text{O}$, S) проявили инсектицидную активность по отношению к *Musca domestica* L. сравнимую с малатионом [167] и акарицидную почти в три раза превышающую малатиона по отношению к *Tetranychus urticae* Koch. Все соединения оказались неэффективными к *Calandra granaria* L., *Macrosyphoniella sanborni* Theob. и *Aphis fabae* Scop. [167].



$\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, i\text{-Bu}$

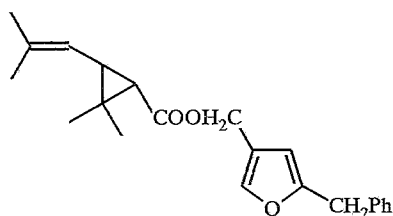
Эфиры фосфорной [150] и тиофосфорной кислот [237], содержащие тетрагидрофуруриловый заместитель, также обладают инсектицидной активностью, причем и в этом случае соединения с этильными заместителями более эффективны, чем *изо*-пропильные и бутильные аналоги по отношению к амбарному долгоносику [150] (табл. 6).

Инсектицидная активность фосфатов
по отношению к амбарному долгоносику

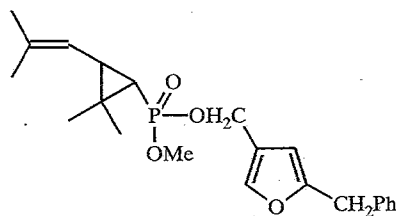


R	Концентрация вещества, %	Смертность амбарного долгоносика к 7 суткам, %	R	Концентрация вещества, %	Смертность амбарного долгоносика к 7 суткам, %
Et	0,01	49	i-Pr	0,1	54
	0,02	44		0,5	76
	0,05	58		1,0	94
	0,1	76	Bu	0,5	72
	0,5	100 (3 сут)		1,0	72
	1,0	100 (1 сут)			

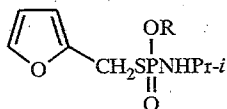
Сложные эфиры хризантемовой кислоты являются известным классом природных и синтетических пестицидов. Однако замена сложноэфирной группировки в синтетическом пиретроиде ресметрине (хрисрон, синтрин), используемом в качестве инсектицида, на фосфорильную приводит к практически полной потере активности по отношению к *Musca domestica* и *Lasioderma serricorne* [165].



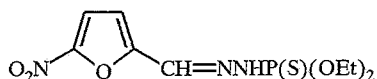
Ресметрин



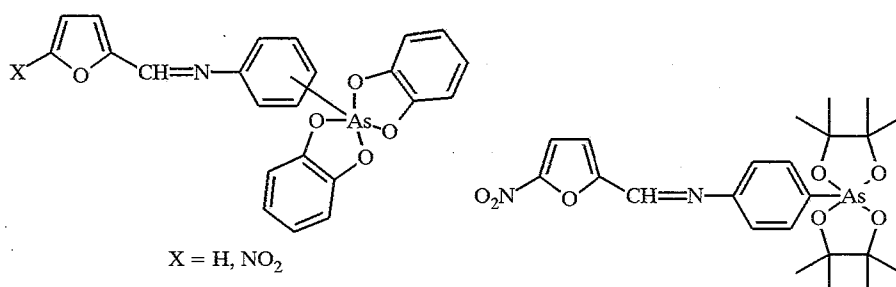
По данным работы [169], диалкил(изо-пропиламидо)тиофосфаты проявляют высокое нематоцидное действие.



Диэтил [2-(5-нитрофурфуриден)гидразино]тиофосфат является кокцидиостатиком и эффективен против *Eimeria tenella*. При добавлении в корм цыплят в концентрации 0,022% предотвращает инфекцию *Eimeria tenella* на 75% [187].



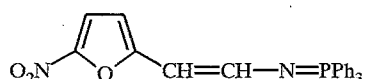
Азометиновые основания фурфуrolа и нитрофурфуrolа, содержащие спироарсорановые фрагменты, являются новым типом веществ с антипаразитарными свойствами [140].



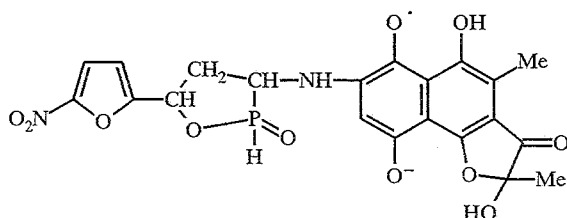
Эти соединения *in vitro* обладают антифиляриатозным действием по отношению к *Molinema dessetae*.

Изучена антимикробная [70, 119, 184, 247] и фунгицидная активность [70] некоторых фурановых соединений фосфора. При сравнении антимикробного действия 5-стирил-2-фуриолметилтрифенилфосфонийбромидов и соответствующих трифенилфосфоранов установлено, что по отношению к грамположительным микроорганизмам *S. aureus* и *B. subtilis* активность илидов (МПК = 250...500 мкг/мл) в 2...4 раза меньше, чем у фосфониевых солей (МПК = 62,5...125 мкг/мл) [247] (МПК — минимальная подавляющая концентрация).

К грамотрицательным бактериям *Escherichia coli* ингибирующая концентрация [[2-(5-нитро-2-фурил)винил]имино]трифенилфосфорана составляет 50 мкг/мл [184].



Антимикробная активность фосфорорганического производного продукта гидролиза антибиотика рифамицина S с неспаренным электроном при атоме кислорода ароматического кольца в положении 1 значительно ниже, чем самого антибиотика. МПК для стафилококков составляет 0,3...0,5 мкг/мл, для кишечной палочки 50...100 мкг/мл, для протей — 100 мкг/мл [119]



*
* *
*

Рассмотренные данные показывают, что фурилфосфины и -арсины являются удобными моделями для изучения влияния гетероцикла на расщепление $C_{sp^2}-M$ ($M=P, As$) связи, фурилфосфониевые соли могут быть успешно использованы в реакции Виттига для синтеза разнообразных фуриалкенов и циклических соединений с 3-, 4-, 5- и 6-ю фурановыми кольцами в макроцикле, трис(3-фурил)фосфин как лиганд в ряде реакций выгодно заменяет трифенилфосфин, а представители некоторых типов фосфорорганических производных фурана обладают инсектицидными, антипаразитарными и антибактериальными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1587.
2. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1972. — N 1. — P. 63.
3. Niwa E., Aoki H., Tanaka H., Munakata K. // Chem. Ber. — 1966. — Bd 99. — S. 712.
4. Lindner E., Rauleder H., Scheytt C., Mayer H. A., Hiller W., Fawzi R., Wegner P. // Z. Naturforsch. B. — 1984. — Bd 39. — S. 632.
5. Allen D. W., Hutley B. G., Rich T. C. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1973. — N 6. — P. 820.
6. Allen D. W., Heatley P., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1976. — Vol. 23. — P. 2529.
7. Brown J. M., Canning L. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1983. — N 8. — P. 460.
8. Andreae S., Seeboth H. // Z. Chem. — 1979. — Bd 19. — S. 98.
9. Pat. 136501 DDR / Andreae S., Seeboth H. // C. A. — 1980. — Vol. 92. — 58975.
10. Johnson M. P., Trippett S. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1982. — N 1. — P. 191.
11. Allen D. W., Jackson G. // J. Organomet. Chem. — 1976. — Vol. 110. — P. 315.
12. Griffin C. E., Peller R. P., Martin K. R., Peters J. A. // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 97.
13. Richards E. M., Tebby J. C. // J. Chem. Soc. C. — 1970. — N 10. — P. 1425.
14. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc., Perkin II. — 1977. — N 6. — P. 789.
15. Étienne A. // C. r. — 1945. — Vol. 221. — P. 562.
16. Étienne A. // Bull. soc. chim. Fr. — 1947. — Vol. 1. — P. 50.
17. Толмачев А. А., Ивонин С. П., Харченко А. В., Козлов Э. С. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 859.
18. А. с. 652186 СССР / Никитин Е. В., Каргин Ю. М., Паракин О. В., Пудовик А. Н., Романов Г. В. // Б. И. — 1979. — № 10. — С. 106.
19. А. с. 755795 СССР / Никитин Е. В., Каргин Ю. М., Паракин О. В., Пудовик А. Н., Романов Г. В., Степанова Т. Я., Ромахин А. С. // Б. И. — 1980. — № 30. — С. 137.
20. А. с. 765276 СССР / Каргин Ю. М., Никитин Е. В., Паракин О. В., Казакова А. А., Галяметдинов Ю. Г., Чернокальский Б. Д. // Б. И. — 1980. — № 35. — С. 146.
21. А. с. 799345 СССР / Никитин Е. В., Каргин Ю. М., Паракин О. В., Романов Г. В., Игнатьев Ю. А., Ромахин А. С., Пудовик А. Н. // Б. И. — 1982. — № 1. — С. 266.
22. Букачук О. М., Мегера И. В., Швецук М. И. // ЖОХ. — 1980. — Т. 50. — С. 1730.
23. Obrycki R., Griffin C. E. // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33. — P. 632.
24. Thiem J., Guanter M., Paulsen H. // Chem. Ber. — 1975. — Bd 108. — S. 2279.
25. Ley S. V., Lygo B. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 113.
26. Maleki M., Miller A., Lever O. W. // Tetrah. Lett. — 1981. — Vol. 22. — P. 365.
27. Фридланд С. В., Камай Г. Х., Волобоева Л. В. // ЖОХ. — 1970. — Т. 40. — С. 595.
28. Фридланд С. В., Ефремов А. И., Анисимова Г. П. // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 2193.
29. Фридланд С. В., Ефремов А. И., Салахутдинов Р. А. // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 1988.
30. Исмаилов В. М., Гулиев А. Н., Ахмедов Ш. Т. // Азерб. хим. журн. — 1978. — № 6. — С. 79.
31. А. с. 895988 СССР / Кормачев В. В., Митрасов Ю. Н. // Б. И. — 1982. — № 1. — С. 116.
32. Фридланд С. В., Ефремов А. И. // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 319.
33. Фридланд С. В., Шостак В. П., Камай Г. Х. // ЖОХ. — 1972. — Т. 42. — С. 121.
34. Маленко Д. М., Симурова Н. В., Рандина Л. В., Синица А. Д. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 1906.
35. Ramirez F., Madan O. P., Smith C. P. // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 2284.
36. Griffin C. E., Brown J. T. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 853.
37. Kreutzkamp N., Mengel W. // Arch. Pharm. — 1967. — Vol. 300. — P. 389.
38. Chiusoli G. P., Cometti G., Bellotti V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1988. — N 7. — P. 216.
39. Степанова С. В., Львова С. Д., Филиппова Т. М., Гунар В. И. // ЖОХ. — 1976. — Т. 12. — С. 1568.
40. Пудовик А. Н., Зилмин М. Г., Собанов А. А. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 1000.
41. Lavielle G. // C. r. C. — 1970. — Т. 270. — P. 86.
42. Газизов М. Б., Хайруллин Р. А., Разумов А. И. // ЖОХ. — 1981. — Т. 51. — С. 2198.
43. Sturtz G. // Bull. soc. chim. Fr. — 1964. — N 9. — P. 2333.
44. Юрьев Ю. К., Эккхардт Д. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 3536.
45. Loader C. E., Timmons C. J. // J. Chem. Soc. C. — 1967. — N 18. — P. 1677.
46. Yoshina S., Tanaka A. // Yakugaku Zasshi. — 1968. — Vol. 88. — P. 398.
47. Saikachi H., Nakamura S. // Yakugaku Zasshi. — 1968. — Vol. 88. — P. 638.
48. Elix J. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1968. — N 6. — P. 343.
49. Elix J. A. // Austral. J. Chem. — 1969. — Vol. 22. — P. 1951.

50. Saikachi H., Ogawa H., Sato K. // Chem. Pharm. Bull. Tokyo. — 1971. — Vol. 19. — P. 97.
51. Knoppová V., Beňo A., Kováč J. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1971. — Vol. 46. — P. 2724.
52. Yoshina S., Tanaka A., Izumi K. // Yakugaku Zasshi. — 1968. — Vol. 88. — P. 405.
53. Yoshina S., Tanaka A., Yamamoto K. // Yakugaku Zasshi. — 1968. — Vol. 88. — P. 65.
54. Elix J. A., Sargent M. V., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 5080.
55. Elix J. A., Sargent M. V., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — Vol. 92. — P. 973.
56. Cresp T. M., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1972. — N 13. — P. 807.
57. Schweizer E. E., Creasy W. S., Light K. K., Shaffer E. T. // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 212.
58. Чернюк И. Н., Ягодинец П. И., Братенко М. К., Живоглазова Л. Е., Колесник Я. Г., Шевчук М. И. // ЖОХ. — 1987. — Т. 57. — С. 889.
59. Чернюк И. Н., Братенко М. К., Шевчук М. И. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 306.
60. Juráček A., Kováč J., Geisbacher D. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1974. — Vol. 39. — P. 1220.
61. Végh D., Kováč J., Dandárová M. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1979. — Vol. 44. — P. 1630.
62. Allen D. W., Grayson S. J., Harness I., Hutley B. G., Mowat I. W. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1973. — N 14. — P. 1912.
63. Hook W. H., Howarth G. A., Hoyle W., Roberts G. P. // Chem. Ind. — 1965. — Vol. 38. — P. 1630.
64. Dimitriadis E., Massy-Westropp R. A. // Aust. J. Chem. — 1984. — Vol. 37. — P. 619.
65. Dann O., Volz G., Demant E., Pfeifer W., Bergen G., Fick H., Walkenhorst E. // Ann. Chem. — 1973. — N 7. — S. 1112.
66. Cresp T. M., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1971. — N 22. — P. 1458.
67. Cresp T. M., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1973. — N 16. — P. 1786.
68. Okabe M., Tamagawa H., Tada M. // Synth. Commun. — 1983. — Vol. 13. — P. 373.
69. Katritzky A. R., Abdel-Megeed M. F., Lhomme G., Ramsden C. A. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1979. — N 2. — P. 426.
70. Pat. 243580 Czech / Végh D., Kováč J. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 129296.
71. Шевчук М. И., Домбровский А. В. // ЖОХ. — 1964. — Т. 34. — С. 916.
72. Домбровский А. В., Шевчук М. И., Григоренко А. А. // Методы получения химических реактивов и препаратов. — 1966. — № 14. — С. 147.
73. Шевчук М. И., Антонюк А. С., Домбровский А. В. // ЖОХ. — 1969. — Т. 39. — С. 860.
74. Špírková K., Kováč J., Žvak V., Grocza T., Dandárová M. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1983. — Vol. 48. — P. 3559.
75. Григоренко А. А., Шевчук М. И., Домбровский А. В. // ЖОХ. — 1966. — Т. 36. — С. 506.
76. Григоренко А. А., Шевчук М. И., Домбровский А. В. // Методы получения химических реактивов и препаратов. — 1966. — № 14. — С. 144.
77. Певзнер Л. М., Терехова М. И., Игнатъев В. М., Петров Э. С., Ионин Б. И. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 1990.
78. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60. — С. 1061.
79. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // ЖОХ. — 1987. — Т. 57. — С. 2259.
80. Seeboth H., Andreae S. // Z. Chem. — 1976. — Bd 16. — S. 399.
81. Арбузов Б. А., Луговкин Б. П. // ЖОХ. — 1952. — Т. 22. — С. 1193.
82. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 1920.
83. Kellogg R. M., Groen M. B., Wynberg H. // J. Org. Chem. — 1967. — Vol. 32. — P. 3093.
84. Pat 127626 DDR / Seeboth H., Andreae S. // C. A. — 1972. — Vol. 88. — 105565.
85. Andreae S., Seeboth H. // Z. Chem. — 1978. — Bd 18. — S. 17.
86. Arcoria A., Fisichella S., Maccarone E., Scarlata G. // J. Heterocycl. Chem. — 1975. — Vol. 12. — P. 215.
87. Arcoria A., Fisichella S., Maccarone E., Scarlata G. // Gazz. Chim. Ital. — 1975. — Vol. 105. — P. 547.
88. Seeboth H., Andreae S. // Z. Chem. — 1976. — Bd 16. — S. 436.
89. А. с. 247301 СССР / Уткин Ю. Е., Уткина Н. А., Промоненков В. К., Ивин С. З. // Б. И. — 1969. — № 22. — С. 32.
90. Уткин Ю. Е., Сергеева А. С., Тарасов В., Промоненков В. К., Ивин С. З. // ЖОХ. — 1967. — Т. 37. — С. 2710.
91. Абрамов В. С., Капустина А. С. // ЖОХ. — 1957. — Т. 27. — С. 173.
92. Абрамов В. С., Хайруллин В. К. // ЖОХ. — 1956. — Т. 26. — С. 811.
93. Пудовик А. Н., Голицына Р. А. // ЖОХ. — 1964. — Т. 34. — С. 876.
94. Kirilov M., Nedkov P. // Compt. rend. Acad. Bulgare Sci. — 1957. — Т. 10. — P. 309.
95. Chen J.-Y., Chiu K.-F. // Hua Hsueh Hsueh Pao. — 1958. — Vol. 24. — P. 203; C. A. — 1959. — Vol. 53. — 6197e.
96. Chen J., Wang J. // Kexue Tongbao. — 1982. — Vol. 27. — P. 482.

97. Pat. 3318915 US / *Haserodt U., Pilgram K. H. G., Korte F.* // C. A. — 1968. — Vol. 68. — 13169r.
98. *Рубцова И. К., Кирилович В. И.* // Пласт. массы. — 1965. — № 4. — С. 59.
99. Pat. 127628 DDR / *Seeboth H., Andrae S.* // C. A. — 1978. — Vol. 88. — 105564.
100. *Shopov D., Borisov G., Ivanov S.* // Compt. rend. Acad. Bulgare Sci. — 1964. — Т. 17. — Р. 471.
101. *Грапов А. Ф., Козлов В. А., Бабкина Э. И.* // ЖОХ. — 1976. — Т. 46. — С. 1684.
102. *Miller R. C., Miller C. D., Rogers W., Hamilton L. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1957. — Vol. 79. — Р. 424.
103. *Coppola G. M.* // J. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 20. — Р. 331.
104. *Кутская Л. В., Крутский Л. Н., Анлязова И. Г., Веретельникова Н. А., Зыкова Т. В., Ци-
вунин В. С.* // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 82.
105. *Белов Ю. П., Даванков В. А., Рогожин С. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — № 8. — С. 1861.
106. *Луговкин Б. П.* // ЖОХ. — 1976. — Т. 46. — С. 555.
107. *Łukszo J., Kowalik J., Mastalerz P.* // Chem. Lett. — 1978. — N 10. — Р. 1103.
108. *Осипова М. П., Кузьмина Л. В., Кухтин В. А.* // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 448.
109. *Арбузов Б. А., Фуженкова А. В., Тудрий Г. А., Зороастрова В. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — № 6. — С. 1391.
110. *Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И.* // ЖОХ. — 1986. — Т. 56. — С. 1470.
111. *Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И.* // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 69.
112. *Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И.* // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 2010.
113. *Пудовик А. Н., Зимин М. Г., Собанов А. А., Мусина А. А.* // ЖОХ. — 1976. — Т. 46. — С. 1455.
114. *Пудовик А. Н., Заметаева Г. А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1952. — № 5. — С. 932.
115. *Вафина Н. М., Ефремов Ю. Я., Зябликова Т. А., Ильясов А. В., Шермергорн И. М.* // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 2532.
116. *Арбузов Б. А., Зороастрова В. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1960. — № 6. — С. 1030.
117. *Васянина М. А., Хайруллин В. К.* // ЖОХ. — 1974. — Т. 44. — С. 48.
118. Pat. 156816 DDR / *Teichtmann H., Weigt A.* // C. A. — 1983. — Vol. 98. — 198441.
119. *Юделевич В. И., Феттер А. П., Соколов Л. Б., Ионин Б. И., Мясникова Л. Г., Кома-
ров Е. В., Иванов Г. Г., Лифшиц М. И., Елагин Л. М.* // Хим.-фарм. журн. — 1982. — Т. 16. — С. 806.
120. *Ченборисов Р. Ш., Маркин В. В.* // ЖОХ. — 1970. — Т. 40. — С. 43.
121. *Issleib K., Oehme H.* // Tetrah. Lett. — 1967. — Т. 16. — Р. 1439.
122. *Kirilov M., Petrova I.* // Compt. rend. Acad. Bulgare Sci. — 1964. — Т. 17. — Р. 45.
123. *Tewari R. S., Shukla R.* // Indian J. Chem. — 1972. — Vol. 10. — Р. 823.
124. *Lehnert W.* // Tetrahedron. — 1974. — Vol. 30. — Р. 301.
125. *Пудовик А. Н., Нухитина В. И., Шакирова А. М., Данилов Н. А.* // ЖОХ. — 1968. — Т. 38. — С. 1788.
126. *Castagnino E., Corsano S., Serena B.* // Gazz. Chim. Ital. — 1983. — Vol. 113. — Р. 97.
127. *Saikachi H., Takai K.* // Yakugaku Zasshi. — 1969. — Vol. 89. — Р. 340.
128. *Mark V.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85. — Р. 1884.
129. *Колесников Г. И., Бурцев В. А., Стрижов Н. К.* // ЖОХ. — 1971. — Т. 41. — С. 305.
130. *Пудовик А. Н., Лебедева Н. М.* // ЖОХ. — 1952. — Т. 22. — С. 2128.
131. *Шевчук М. И., Волинская Е. М., Домбровский А. В.* // ЖОХ. — 1970. — Т. 40. — С. 48.
132. *Шевчук М. И., Толочко А. Ф., Домбровский А. В.* // ЖОХ. — 1970. — Т. 40. — С. 57.
133. *Brittain J. M., Jones R. A.* // Tetrahedron. — 1979. — Vol. 35. — Р. 1139.
134. *Märkl G.* // Chem. Ber. — 1961. — Bd 94. — S. 3005.
135. Pat. 670317 Brit / *Freund W. J.* // C. A. — 1952. — Vol. 46. — 10201c.
136. *Freund W. J.* // J. Chem. Soc. — 1952. — Р. 3073.
137. Pat. 147045 Australia / *Freund W. J.* // C. A. — 1957. — Vol. 51. — 15595d.
138. *Märkl G., Bergbauer A., Rampal J. B.* // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — Р. 4079.
139. *Saikachi H., Takai K.* // Yakugaku Zasshi. — 1969. — Vol. 89. — Р. 1401.
140. *Loiseau P. M., Madaule Y., Wolf J.-G., Bories C., Gayral P.* // Eur. J. Med. Chem. — 1987. — Vol. 22. — Р. 439.
141. *Газизов М. Б., Красильникова Е. А., Галиуллина И. И.* // ЖОХ. — 1981. — Т. 51. — С. 1435.
142. *Näsman J. H., Kopola N., Pensar G.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — Р. 1391.
143. *Jackson W. R., Lovel C. G.* // Austral. J. Chem. — 1992. — Vol. 35. — Р. 2069.
144. *Andrae S., Seeboth H.* // Z. Chem. — 1979. — Bd 19. — S. 143.
145. Pat. 137359 DDR / *Andrae S., Seeboth H.* // C. A. — 1980. — Vol. 92. — 110829.
146. *Corre E., Foucaud A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1971. — N 1. — Р. 10.
147. *Barnes B. J., Newcombe P. J., Norris R. K.* // Aust. J. Chem. — 1983. — Vol. 36. — Р. 963.

148. Wamhoff H., Haffmans G., Schmidt H. // Chem. Ber. — 1983. — Bd 116. — S. 1691.
149. Разумов А. И., Лиорбер Б. Г., Березовская И. В., Тарзивалова Т. А. // Хим.-фарм. журн. — 1969. — Т. 3. — № 9. — С. 20.
150. Арбузов Б. А., Зороастрова В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1961. — № 1. — С. 51.
151. Cason J., Baxter W. N., DeAcetis W. // J. Org. Chem. — 1959. — Vol. 24. — P. 247.
152. Chakraborti S. K. // J. Ind. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 48. — P. 475.
153. Milbert A. N., Wiley R. A. // J. Med. Chem. — 1978. — Vol. 21. — P. 245.
154. Землянский Н. И., Муравьев И. В. // ЖОХ. — 1964. — Т. 34. — С. 98.
155. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Гольцова Р. Г. // ЖОХ. — 1962. — Т. 32. — С. 3716.
156. Chabrier P., Thuong N. T., Lemaitre D. // C. r. C. — 1969. — Т. 268. — P. 1802.
157. Cheymol J., Chabrier P., Selim M., Leduc P. // C. r. — 1958. — Т. 247. — P. 1014.
158. Tichy V., Truchlik S. // Chem. Zvesti. — 1958. — Vol. 12. — P. 345.
159. Pat. 1341726 Fr. / Phillips R. // C. A. — 1964. — Vol. 60. — 5460g.
160. Pat. 1551060 Fr. / Chabrier de Lassauniere P. E., Nguyen-Thanh-Thuong, Le Maitre D., Perat M. // C. A. — 1970. — Vol. 72. — 42777.
161. Pat. 2008940 Ger. Offen / Chabrier de Lassauniere P. E., Nguyen-Thanh-Thuong. // C. A. — 1971. — Vol. 74. — 76039t.
162. Watanabe Y., Mukaiyama T. // Chem. Lett. — 1979. — N 4. — P. 389.
163. Pat. 2004069 Fr. / C. A. — 1970. — Vol. 73. — 3779d.
164. Камай Г. Х., Чадаева Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1960. — № 10. — С. 1779.
165. Reid J. R., Martor R. S. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 999.
166. Заводнов В. С., Зиновьев В. Д., Кульневич В. Г., Шендрик Е. Н. // ЖОХ. — 1983. — Т. 53. — С. 2400.
167. Krutošiková A., Konečný V., Kováč J. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1975. — Vol. 40. — P. 2529.
168. Pat. 161390 Czech. / Krutošiková A., Konečný V., Kováč J. // C. A. — 1976. — Vol. 85. — P. 77986.
169. Pat. 3856897 US / Fan H. Y. // C. A. — 1975. — Vol. 82. — 170410.
170. Pat. 3855105 US / Diveley W. R. // C. A. — 1975. — Vol. 82. — 85442.
171. Pat. 1059425 Ger. / Coellen R., Schrader G. // C. A. — 1962. — Vol. 56. — 11446d.
172. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Соникина И. И. // ДАН. — 1963. — Т. 151. — С. 859.
173. Землянский Н. И., Малиновский М. С. // ЖОХ. — 1956. — Т. 26. — С. 1677.
174. Fujisawa T., Iida S., Uehara H., Sato T. // Chem. Lett. — 1983. — N 8. — P. 1267.
175. Domagala M., Huber F., Preut H. // Z. anorg. allg. Chem. — 1989. — Bd 574. — S. 130.
176. White J., McGillivray G. // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42. — P. 4248.
177. D'Silva T. D. J., Herrett R. A. // Experientia. — 1971. — Vol. 27. — P. 1143.
178. Olah G. A., Vankar Y. D., Gupta B. G. B. // Synthesis. — 1979. — N 1. — P. 36.
179. Vesterager N. O., Pedersen E. B., Lawesson S. O. // Tetrahedron. — 1974. — Vol. 30. — P. 2509.
180. Rosini G., Baccolini G., Cacchi S. // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38. — P. 1060.
181. Weis C. D. // J. Org. Chem. — 1962. — Vol. 27. — P. 3514.
182. El-Kerdawy M., Tolba M. N., El-Agamey A. G. // Acta Pharm. Jugosl. — 1976. — Vol. 26. — P. 141.
183. Végh D., Kováč J., Povazanec F. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1978. — Vol. 43. — P. 3404.
184. Pat. 1987100 Czech. / Végh D., Kováč J. // C. A. — 1984. — Vol. 100. — 156810.
185. Molina P., Fresneda P. M., Hurtado F. // Synthesis. — 1987. — N 1. — P. 45.
186. Sasaki T., Eguchi S., Kojima A. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1968. — Vol. 41. — P. 1658.
187. Pat. 630616 Belg. / Snyder H. R., Jr. // C. A. — 1964. — Vol. 60. — 14474f.
188. Pat. 189453 Czech. / Konečný V., Krutošiková A., Truchlik S., Kováč J. // C. A. — 1982. — Vol. 96. — 104514.
189. Eberhard L., Lampin J.-P., Mathey F., Badellon C. // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29. — P. 2909.
190. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1974. — Vol. 14. — P. 1690.
191. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1978. — N 6. — P. 675.
192. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1972. — N 1. — P. 67.
193. Allen D. W., Heatley P., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 19. — P. 1787.
194. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1979. — N 6. — P. 1499.
195. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1977. — N 13. — P. 1705.
196. Kaplan F. A., Roberts B. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 513.
197. Massy-Westropp R. A., Reynolds G. D. // Austral. J. Chem. — 1966. — Vol. 19. — P. 891.
198. Beeby P. J., Weavers R. T., Sondheimer F. // Angew. Chem. — 1974. — Bd 86. — S. 163.

199. Yoshina S., Tanaka A., Yang G. N. // *Yakugaku Zasshi*. — 1968. — Vol. 88. — P. 977.
200. Saikachi H., Nakamura S. // *Yakugaku Zasshi*. — 1969. — Vol. 89. — P. 1446.
201. Pat. 6904975 Japan / Tanaka A. // C. A. — 1969. — Vol. 70. — 114996e.
202. Pat. 199959 Czech. / Věgh D., Kováč J. // C. A. — 1983. — Vol. 98. — 71911.
203. Pat. 144065 Czech. / Krkoška P., Jurašek A. // C. A. — 1972. — Vol. 77. — 151882e.
204. Matsumoto T., Usui S. // *Chem. Lett.* — 1978. — N 1. — P. 105.
205. Cresp T. M., Sargent M. V. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1974. — N 3. — P. 101.
206. Pat. 7025886 Japan / Ito G., Matsui K., Tsuchiya K., Matsuoka H. // C. A. — 1970. — Vol. 70. — 120493s.
207. Ogawa H., Fukuda C., Imoto T., Miyamoto I., Taniguchi Y., Koda T., Nogami Y. // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 1045.
208. Шевчук М. И., Антонюк А. С., Домбровский А. В. // *ЖОХ*. — 1970. — Т. 6. — С. 2579.
209. Yoshina S., Maeba I. // *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*. — 1971. — Vol. 19. — P. 1465.
210. Tao W., Li J. // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*. — 1986. — Vol. 7. — P. 141; C. A. — 1987. — Vol. 107. — 197992.
211. Zbiral E., Werner E. // *Tetrah. Lett.* — 1966. — N 18. — P. 2001.
212. Zbiral E., Fenz L. // *Monatsh. Chem.* — 1965. — Bd 96. — S. 1983.
213. Märkl G. // *Angew. Chem.* — 1962. — Bd 74. — S. 217.
214. Tao V., Pu H. // *Huaxue Xuebao*. — 1985. — Vol. 43. — P. 487; C. A. — 1986. — Vol. 104. — 168574.
215. Baker R., Sims R. J. // *Tetrah. Lett.* — 1981. — Vol. 22. — P. 161.
216. Baker R., Sims R. J. // *J. Chem. Soc., Perkin I.* — 1981. — N 12. — P. 3087.
217. Shimizu I., Yamazaki H. // *Chem. Lett.* — 1990. — N 5. — P. 777.
218. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // *ЖОХ*. — 1984. — Т. 54. — С. 1200.
219. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // *ЖОХ*. — 1985. — Т. 55. — С. 2006.
220. Певзнер Л. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. // *ЖОХ*. — 1993. — Т. 63. — С. 1572.
221. Lachkova V., Kirilov M. // *Liebigs Ann. Chem.* — 1974. — N 3. — S. 496.
222. Kirilov M., Lachkova V. // *Compt. rend Acad. Bulgare Sci.* — 1972. — Т. 25. — P. 1363.
223. Абрамов В. С., Шергина И. В. // *ЖОХ*. — 1968. — Т. 38. — С. 866.
224. Алимов П. И., Чепланова И. В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1956. — № 8. — С. 939.
225. D'Auria M., D'Onofrio F., Sciarroni F. // *Synth. Commun.* — 1992. — Vol. 22. — P. 699.
226. Łukszo J., Tyka R. // *Polish J. Chem.* — 1978. — Vol. 52. — P. 959.
227. Мегера И. В. // *ЖОХ*. — 1984. — Т. 54. — С. 2153.
228. Шевчук М. И., Григоренко А. А., Домбровский А. В. // *ЖОХ*. — 1965. — Т. 35. — С. 2216.
229. Saikachi H., Nakamura S. // *Yakugaku Zasshi*. — 1968. — Vol. 88. — P. 715.
230. Lindner E., Scheytt C., Wegner P. // *J. Organomet. Chem.* — 1986. — Vol. 308. — P. 311.
231. Allen D. W., Taylor B. F. // *J. Chem. Soc. Dalton*. — 1982. — N 1. — P. 51.
232. Dembech P., Seconi G., Vivarelli P., Schenetti L., Taddei F. // *OMR*. — 1972. — Vol. 4. — P. 185.
233. Фридланд С. В., Лаптева Л. И., Чернова А. В., Ефремов А. И. // *ЖОХ*. — 1985. — Т. 55. — С. 2256.
234. Lindner E., Bader A., Claser E., Wegner P. // *J. Mol. Catal.* — 1989. — Vol. 56. — P. 86.
235. Sharawat B. S., Handa I., Bhatnagar H. L. // *Indian J. Chem. A*. — 1978. — Vol. 16. — P. 306.
236. Pat. 3992425 US / Baker D. R. // C. A. — 1977. — Vol. 86. — 90031.
237. Pat. 333416 Swiss / Porret D., Kohler P., Sallmann R. // C. A. — 1959. — Vol. 53. — 19974f.
238. Kemp R. H., Thomas W. A., Gordon M., Griffin C. E. // *J. Chem. Soc. B*. — 1969. — N 5. — P. 527.
239. Jakobson H. J., Nielsen J. A. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1970. — Vol. 33. — P. 474.
240. Jakobson H. J., Begtrup M. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1970. — Vol. 35. — P. 158.
241. Jakobson H. J., Mansher O. // *Acta Chem. Scand.* — 1971. — Vol. 25. — P. 680.
242. Buchanan G. W., Benezra C. // *Can. J. Chem.* — 1976. — Vol. 54. — P. 231.
243. Крылов Л. В., Глебов А. Н., Петров В. Г., Кормачев В. В., Кухтин В. А. // *ЖОХ*. — 1978. — Т. 48. — С. 2473.
244. Allen D. W., Nowell I. W., Taylor B. F. // *J. Chem. Soc. Dalton*. — 1985. — N 12. — P. 2505.
245. Сеняня Л. Б., Шейнкер Ю. Н., Желтова В. Н., Домбровский А. В., Шевчук М. И. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1965. — № 5. — С. 895.
246. Землянский Н. И., Туркевич В. В., Муравьев И. В., Барылюк В. В. // *Укр. хим. журн.* — 1964. — Т. 30. — С. 190.
247. Проданчук Н. Г., Патратий В. К., Дейнека С. Е., Шевчук М. И., Братенко М. К., Нивалов В. Н. // *Микробиол. журн.* — 1990. — Т. 52. — С. 59.