

А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Г. Кульневич

ФУРИЛ(АРИЛ)МЕТАНЫ И ИХ АНАЛОГИ

(ОБЗОР)

Впервые систематизированы и проанализированы имеющиеся в литературе данные и обобщены результаты исследований авторов по синтезу, превращениям и применению фурил(арил)метанов.

ВВЕДЕНИЕ

Под фурил(арил)метанами мы понимаем соединения, содержащие по крайней мере два ароматических кольца у одного sp^3 -гибридизованного атома углерода, при этом одно из них обязательно является фурановым. До некоторого времени фурил(арил)метаны находились в тени своих ароматических аналогов, что, вероятно, связано с меньшей устойчивостью фурановых циклов по сравнению с ароматическими. С другой стороны, известно, что лабильность фуранового цикла позволяет использовать его в качестве строительного блока в органическом синтезе. В исследованиях последних лет продемонстрирована способность фурил(арил)метанов выступать в роли удобных синтонов для получения широкого ряда соединений различных классов. Кроме того, они находят практическое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

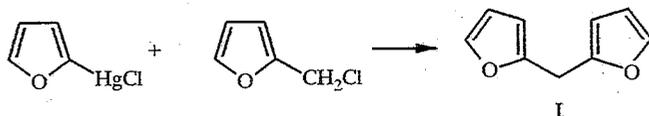
В обзоре обобщены данные по синтезу и химическим превращениям фурил(арил)метанов. Поскольку до сих пор эти данные не были систематизированы, то для полноты картины нами были использованы некоторые ранние источники.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУРИЛ(АРИЛ)МЕТАНОВ

1.1. Синтезы на основе металлоорганических соединений и восстановлением спиртов и кетонов

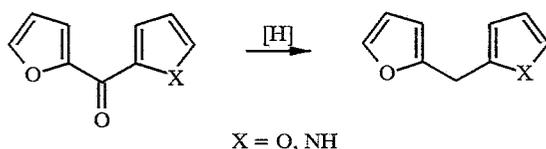
Фурил(арил)алканы могут быть получены различными методами. Одним из путей является синтез на основе металлоорганических соединений. Так, фурилтиенилметан получен с выходом ~50% металлизацией тиофена бутиллитием и последующей реакцией образовавшегося 2-тиениллития с 2-хлорметилфураном [1].

Гилманом и соавт. [2] описан синтез дифурилметана I взаимодействием 2-хлормеркурфурана с фурурилхлоридом в эфире. Выход продукта реакции составил 9,5%. Соединение I получено реакцией фурилмагнийбромида и фурурилхлорида с еще более низким выходом [3] и из фуриллитийкупрата с бромхлорметаном с выходом 14% [4].



Удобный способ синтеза дифурилметана взаимодействием фуриллития с фурфуролом и последующим восстановлением промежуточного карбинола системой $\text{NaBH}_4\text{—CF}_3\text{COOH}$ был предложен в работе [4]. Авторы отмечают, что этот вариант является оптимальным для синтеза дифурилметана, поскольку выход продукта реакции составляет 64% и сведены к минимуму нежелательные побочные реакции. Использование указанной системы для получения дигетарилметанов восстановлением соответствующих спиртов с выходами 32...76% описано в работе [5]. Данные по восстановлению гетарил(арил)карбинолов другими реагентами приведены в работах [6, 7].

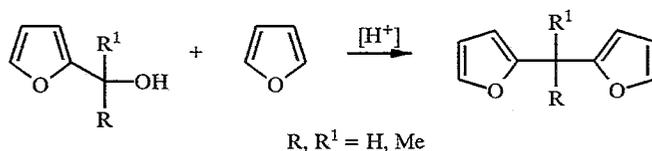
Получению дифурил- и фурилгетарилметанов восстановлением кетонов посвящены работы [3, 8—11]. По данным [3], дифурилметан I синтезирован из ди-2-фурилкетона восстановлением последнего натрием в этаноле. Взаимодействие пирролилфурилкетона с LiAlH_4 приводит к образованию соответствующего 2-пирролил(2-фурил)метана с выходом 40% [8]. Оптимизация этого метода, предложенная Клизы и соавт. [9], позволила значительно повысить выход пирролилфурилметана и довести его до 75%.



Основными недостатками перечисленных методов являются трудоемкость и низкие выходы продуктов реакции металлоорганических соединений с производными фурана, а также труднодоступность фурил(гетарил)карбинолов и фурил(гетарил)кетон. Именно это обстоятельство способствовало поиску новых путей и подбору новых условий синтеза фурилкаканов.

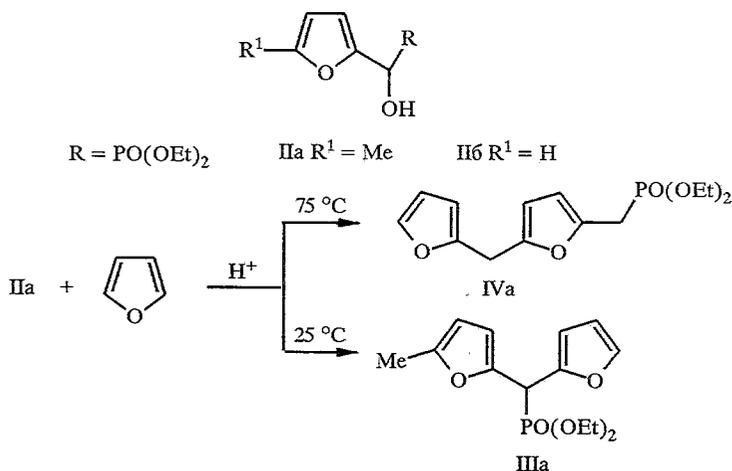
1.2. Алкилирование фурановых соединений спиртами и другими соединениями

Данные по алкилированию фурана фурилкарбинолами приведены в работах [12, 13]. Эта реакция, катализируемая 20% HCl , приводит к соответствующим дифурилкаканам, выходы которых не превышают 22%.

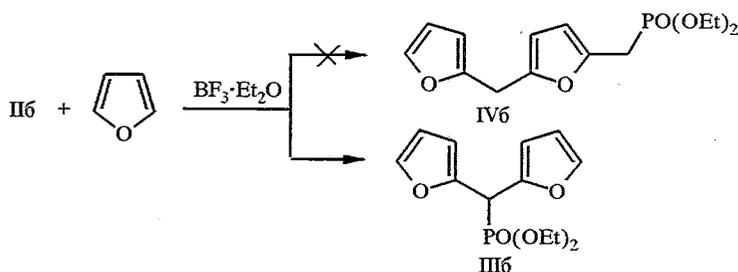


2,2-Дифурилпропаны синтезированы взаимодействием третичных спиртов — 2-(2-фурил)-2-пропанола или 2-(2,5-диметил-3-фурил)-2-пропанола — с 2-метилфураном в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ или HClO_4 . Выходы продуктов после очистки составили ~30% [14].

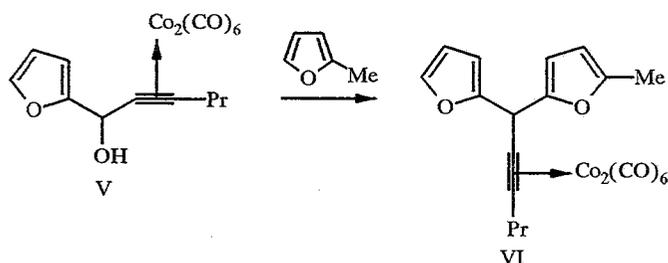
В работе [15] предложен оригинальный способ получения несимметричных производных дифурилметана конденсацией фурилфосфорилкарбинолов IIIa, б и фурана. Авторами обнаружена зависимость направления реакции от температуры. При проведении конденсации в CH_3CN , насыщенном газообразным HCl , при 25 °С с выходом 77% выделен фосфонат IIIa, тогда как повышение температуры реакции до 75 °С приводит к фосфонату IV (выход 83%). Попытки алкилирования фурана фурилфосфорилкарбинолом



IIb в аналогичных условиях оказались безуспешными. Соединение IIIb удалось синтезировать с выходом 81% в результате кипячения фурана с IIb в CH_3CN в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$.

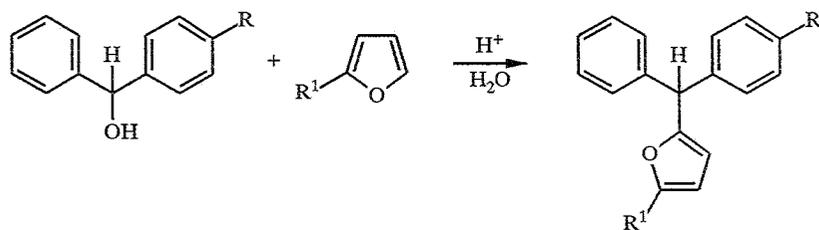


В ходе поиска путей синтеза новых алкилзамещенных синтонов и их функционализации Денисовым и соавт. [16] был осуществлен синтез производных дифурилалкинов. Конденсацией фурилалкинилкарбинола в виде комплекса V с сilyаном в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ с выходом 60% получено соединение VI.



Алкилирование фурана спиртами использовано [17] для синтеза фурилдиарилметанов. Установлено, что в бензоле в присутствии каталитических количеств $HClO_4$ замещенные фураны реагируют с производными бензгидрола с образованием соответствующих фурилдиарилметанов с выходами 72...96%.

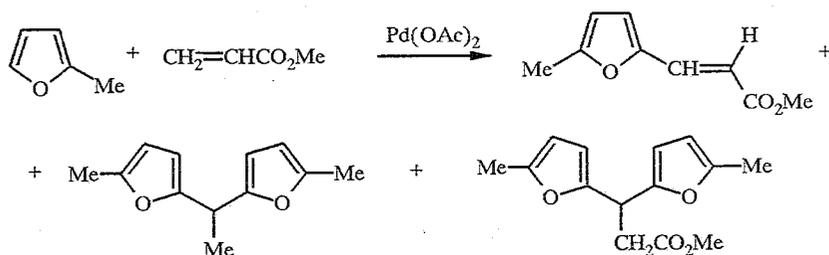
Использование $BF_3 \cdot Et_2O$ в качестве катализатора реакции фурана с фурфуроловым спиртом [18] позволило получить дифурилметан с выходом 16...28% при проведении реакции в CH_2Cl_2 или без растворителя.



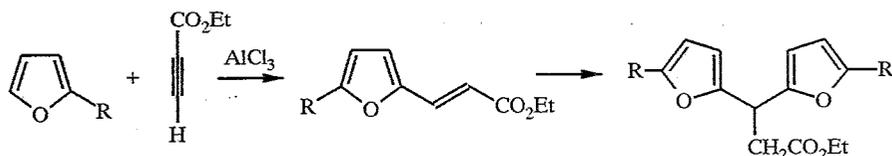
Шиманской и соавт. [19, 20] изучена конденсация фурфурилового спирта и фурана в присутствии сильнокислого сульфокатионита Amberlyst 15. Выход дифурилметана составил 65%. По мнению авторов, применение ионообменной смолы в H^+ -форме в качестве кислотного катализатора в процессах с участием ацидофобных гетероциклических соединений позволяет уменьшить смолообразование и повысить выход целевого продукта по сравнению с традиционными катализаторами.

Дифурилалканы с высокими выходами могут быть синтезированы в условиях кислотного катализа алкилированием 2-метилфурана 2-метил-5-винилфураном или 2-изопропенил-5-метилфураном [21]. Продукты полимеризации алкенилфуранов в реакционной среде отсутствуют.

При проведении реакции 2-метилфурана с метилакрилатом в присутствии $Pd(OAc)_2$ наряду с обычным продуктом замещения были выделены 1,1'-бис(5-метил-2-фурил)этан (22%) и метил 3,3'-бис(5-метил-2-фурил)пропионат (10%) [22].

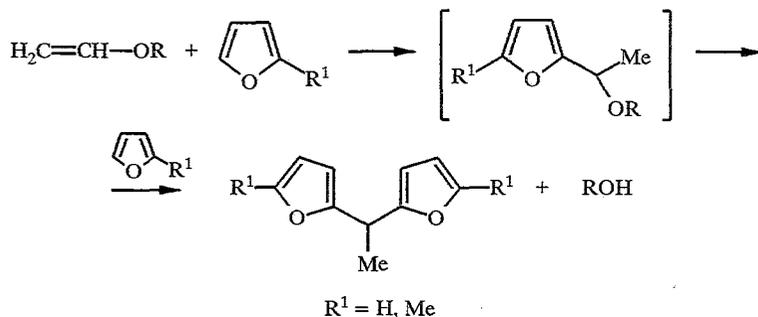


В ходе изучения промотируемой $AlCl_3$ реакции циклоприсоединения 2-замещенных фуранов с этилпропиолатом [23] в качестве минорных продуктов обнаружены 3,3-ди(5-R-фурил-2)пропионаты ($R = Me$ — 0,7%; $R = Ph$ — 7%).

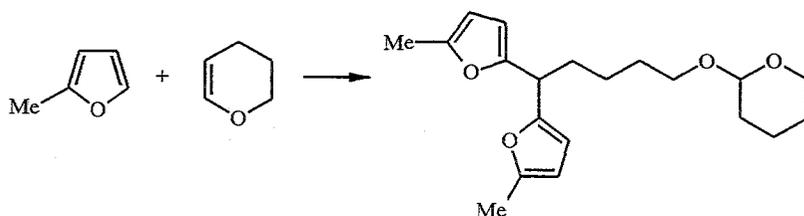


Алкилирование 2-метилфурана и фурана простыми виниловыми эфирами [24, 25] в присутствии кислых катализаторов приводит к образованию 1,1-ди(5-метил-2-фурил)этана и 1,1-дифурилэтана. Реакция изучалась на примере взаимодействия 2-метилфурана и фурана с винилбутиловым и винилфениловым эфирами в присутствии серной и соляной кислот, хлористого алюминия, эфирата трехфтористого бора и бутанольного раствора хлорного железа. Установлено, что в случае сильвана и винилбутилового эфира выходы соответствующего дифурилметана

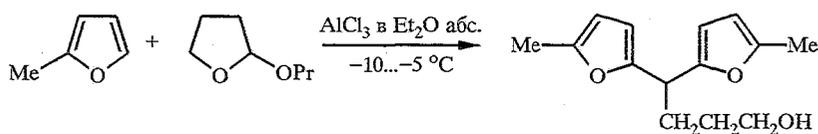
варьировали в пределах 12...58% в зависимости от применяемого катализатора.



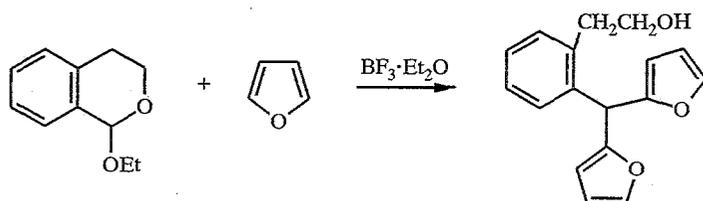
В результате реакции сивлана с дигидропираном при пропускании SO_3 без растворителя [26] был выделен с выходом 67% 1,1-бис(5-метилфур-2-ил)-5-(тетрагидропиранил-2-окси)пентан:



Реакцией 2-пропокситетрагидрофурана с 2-метилфураном в абсолютном эфире в присутствии AlCl_3 в качестве основного продукта получен 4,4-бис(5-метилфур-2-ил)бутанол-1 [27].

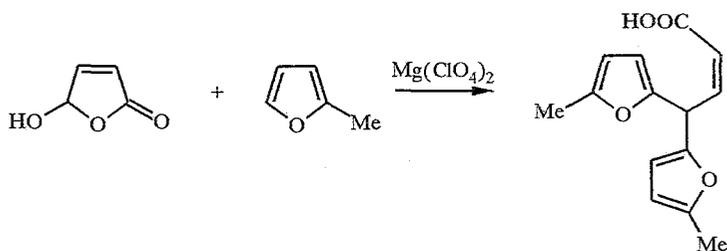


Авторы [28] сообщают, что одним из продуктов реакции 1-этоксиизохро-мана с фураном, катализируемой $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, является 2-[ди(2-фурил)метил]фенетиловый спирт (выход 15%).

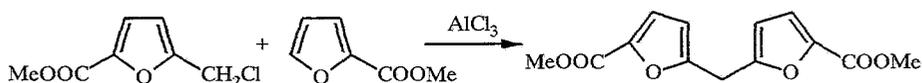


При взаимодействии 4-гидрокси-2-бутенолида и сивлана в эфире в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ из продуктов реакции выделена 4,4-бис(5-метил-2-фурил)бутен-2-овая кислота с выходом 20% [29].

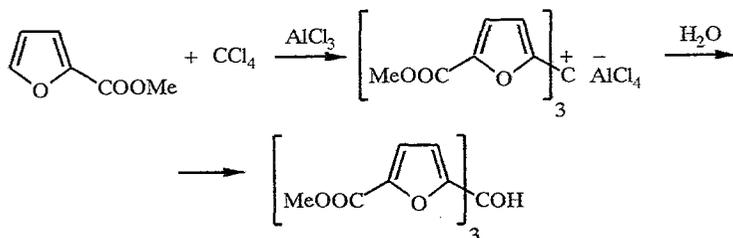
Для синтеза производного дифурилметана Мнджоян с сотр. [30] применили реакцию алкилирования 2-метилфууроата метиловым эфиром



5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты в присутствии хлористого алюминия. При этом выход продукта реакции составил 51%.

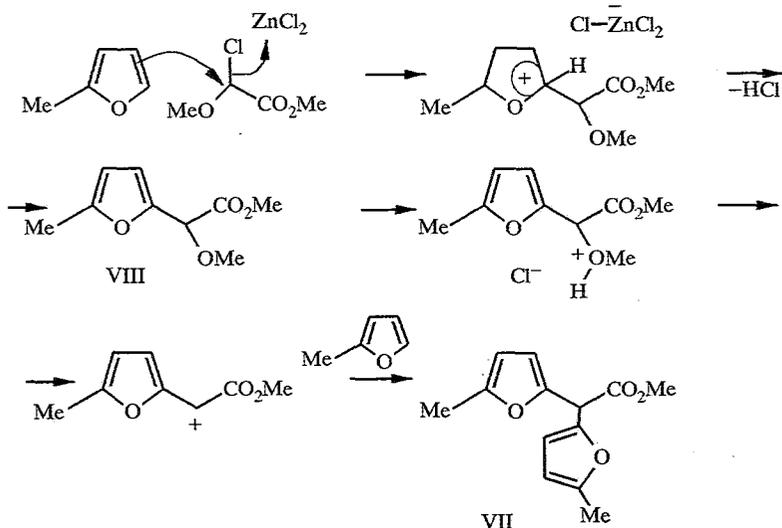


По данным [31], алкилирование метилфуриата четыреххлористым углеродом в присутствии хлористого алюминия приводило к образованию комплекса три (5-метоксикарбонил-2-фурил) хлорметан / AlCl_3 , гидролизом которого с выходом 25% получен замещенный трифурилкарбинол:



При катализируемом HClO_4 (57...60%) алкилировании 3,5-диалкилфуранов хлороформом в бензоле были получены соответствующие трифурилметаны, выходы которых составили 75...85% [32, 33].

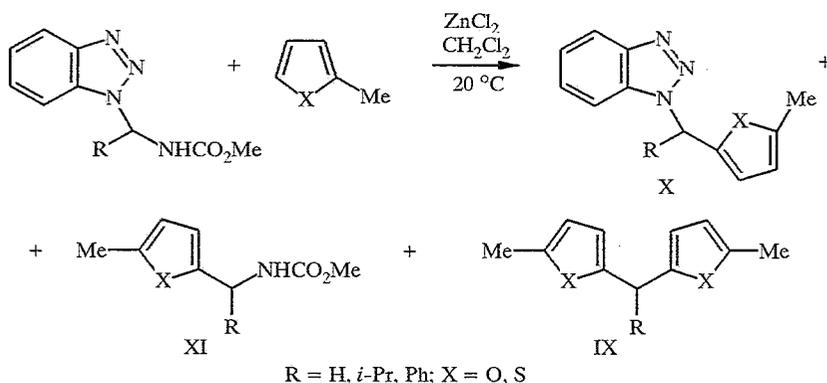
В результате алкилирования по Фриделю—Крафтсу 2-метилфурана метил(хлор)метоксиацетатом в присутствии ZnCl_2 [34] с выходом 46%



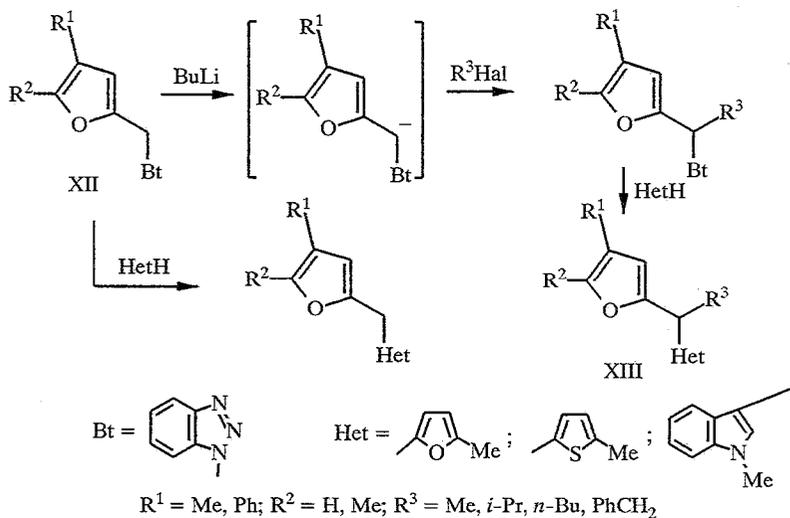
получено производное дифурилуксусной кислоты VII. Авторами предложен вероятный механизм протекающих превращений. Установлено, что реакция проходит в две стадии, причем протеканию второй способствует хлороводород, образующийся на первом этапе взаимодействия метил(хлор)метоксиацетата с сивланом. Использование бис(триметилсилилацетамида) для связывания выделяющегося хлороводорода позволило выделить промежуточный продукт VIII с выходом 25%.

Применение для алкилирования производных фурана, содержащих карбоксильную или сложноэфирную группу, α -хлорированных простых эфиров в присутствии Zn [35] дало возможность синтезировать соответствующие дифурилалканы с выходами 30...60%.

Катрицкий с соавт. [36] разработали новый подход к синтезу симметричных и несимметричных 1,1-дигетарилалканов, предложив использовать в этих синтезах N-(α -бензотриазол-1-илалкил)карбаматы, поскольку известно, что бензотриазолианион может выступать в роли хорошей уходящей группы. В результате взаимодействия указанных соединений с двойным молярным количеством гетероциклического соединения в присутствии хлористого цинка в хлористом метиле получен ряд симметричных дигетарилалканов IX с отличными выходами. Введение в реакцию одного моля гетероцикла приводит к образованию смеси соединений X и XI с суммарным выходом до 80% и небольшого количества вещества IX. Взаимодействием полученной смеси (без разделения) с другим гетероциклом получены несимметричные дигетарилалканы, выходы которых составили от 56 до 95%.



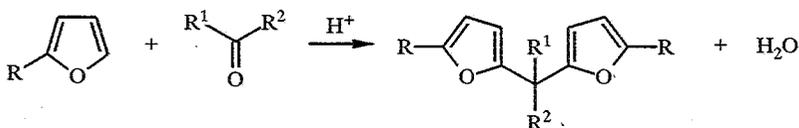
В другой работе [37] эти авторы предложили несколько иной путь синтеза несимметричных дигетарилалканов. Так, при конденсации



2-(α -бензотриазол-1-илметил)фуранов XII с различными гетероциклами получены соответствующие фурилтетарилметаны. Последовательность превращений литиевых производных соединений XII, показанная выше, приводит к фурилтетарилалканам XIII.

1.3. Конденсация производных фурана с карбонильными соединениями

Синтез полифурилалканов конденсацией альдегидов и кетонов с фурановыми соединениями в условиях кислотного катализа является наиболее общим и распространенным методом получения соединений этого класса.

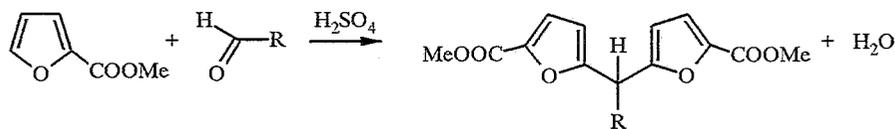


Основными препятствиями на пути синтеза полифурилалканов с применением кислых катализаторов является высокая ацидофобность фурана и его гомологов. Именно этим и объясняется использование в ранних исследованиях производных фурана, содержащих только электроноакцепторные заместители, которые повышают устойчивость фуранового ядра к действию кислот.

Динелли и соавт. [38, 39] синтезировали производные дифурилалканов с выходом ~30% конденсацией этилфууроата с муравьиным и уксусным альдегидами, используя концентрированную серную кислоту в качестве катализатора и растворителя. Однако, в этих условиях не удалось выделить продукт взаимодействия этилового эфира пироглишевой кислоты с бензальдегидом. Образование этого соединения было зафиксировано лишь качественно.

В аналогичных условиях взаимодействием 2-этилфууроата и хлораля [40] был получен фурановый аналог ДДТ — 1,1-бис(5-карбометоксифурил-2)-2,2,2-трихлорэтан (выход 68%).

Пеннанен и соавт. [41] разработали способ синтеза бис(5-карбометоксифурил-2)метанов конденсацией метилфууроата с альдегидами в концентрированной H_2SO_4 .

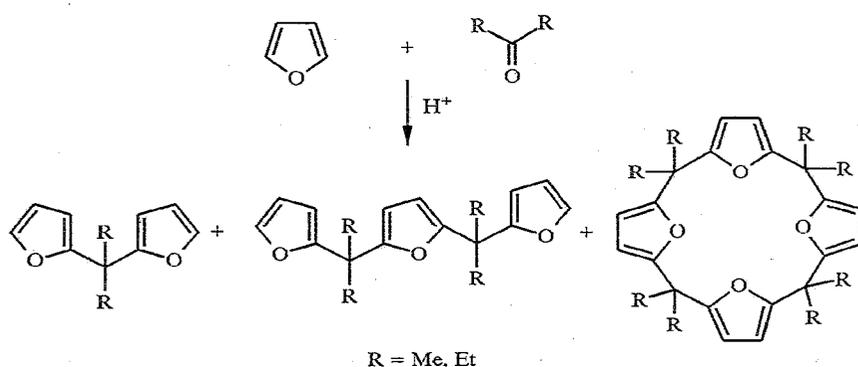


По данным работы [41], при использовании алифатических альдегидов характер радикала R оказывает незначительное влияние на выходы продуктов конденсации, которые находятся в пределах 60...84%. В то же время в ароматическом ряду существует прямая зависимость выходов от природы заместителя. Так, в реакции с бензальдегидом выход дифурилариламетана составил всего 6%, введение в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей (NO_2) позволило поднять выходы до 20...67% (в зависимости от положения заместителя). Авторы отмечают, что при использовании бензальдегидов с электронодонорными заместителями конденсация вообще не идет.

В более поздних работах [42—44] сообщается, что проведение процесса без применения растворителя при введении концентрированной серной кислоты в готовую смесь сивлана и карбонильного соединения позволяет получить полифурилалканы с довольно высокими выходами — от 40 до 77%.

Глуховцевым и сотр. [45—47] разработаны методы синтеза симметричных и несимметричных оксопроизводных дифурилметанового ряда конденсацией фурановых соединений с алифатическими альдегидами и кетонами без растворителя в присутствии каталитических количеств 50% H_2SO_4 . Выходы симметричных дифурилалканов составили 25...60%, несимметричных — 16...20%.

Браун и сотр. [13, 48] получали дифурилалканы с выходом 17...20% при проведении реакции фурана и ацетона или 3-пентанона в этаноле в присутствии 37% HCl . Они установили, что одновременно протекает реакция поликонденсации, продуктами которой являются тримеры и циклические тетрамеры — тетраоксакватерены.



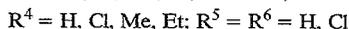
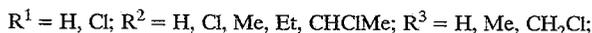
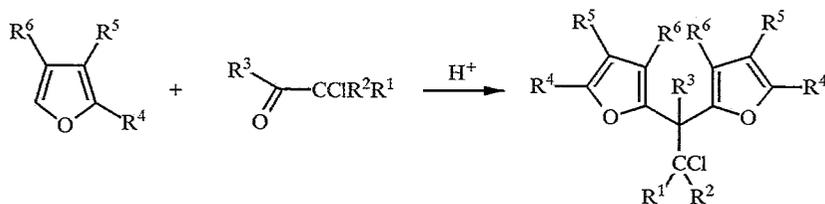
Конденсации фурана и сивлана с альдегидами, хлорсодержащими альдегидами и кетонами и кетокислотами, катализируемые соляной кислотой, подробно изучены в работе [12]. Найдено, что продуктами взаимодействия фурановых соединений с альдегидами и кетонами являются дифурилалканы, образующиеся с выходами от 11 до 63% (исключение — конденсация фурана с формальдегидом, где выход составил только 1,7%), а в реакциях с кетокислотами получают дифурилзамещенные кислоты. Авторами отмечено, что реакция фурана и сивлана с бензальдегидом и фурфуролом в этих условиях не идет.

По данным работы [49], бис(2-фурил)метан был получен с выходом 14% при взаимодействии фурана с формалином в присутствии 48% HF .

Оригинальный способ синтеза диаминов дифурилметанового ряда, широко используемых в производстве пластических масс, рассмотрен в [50, 51]. Авторами предложено проводить конденсацию фурфуриламина и альдегидов в соляной кислоте, которая в данном случае выступает в качестве растворителя и катализатора, а также дезактивирует аминогруппу, тем самым предотвращая протекание нежелательных побочных реакций по аминогруппе. Выходы производных дифурилметана в зависимости от концентрации кислоты составили для формальдегида 20...30%, а для ацетальдегида — от 45 до 70% [50]. Конденсация фурфуриламина с альдегидами и кетонами (в том числе и с бензальдегидом) в концентрированной соляной кислоте [51] дала возможность повысить выход до 85...95%. Недостатком метода является проведение процесса без растворителя, что не позволяет вводить в реакцию кристаллические вещества.

Замена серной кислоты 85% фосфорной кислотой позволила [52] путем конденсации алкил- и хлорфуранов с α -хлорзамещенными альдегидами и

кетонами и их производными получить α -хлор- β,β -дифурилалканы с выходами 50...68%.



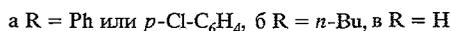
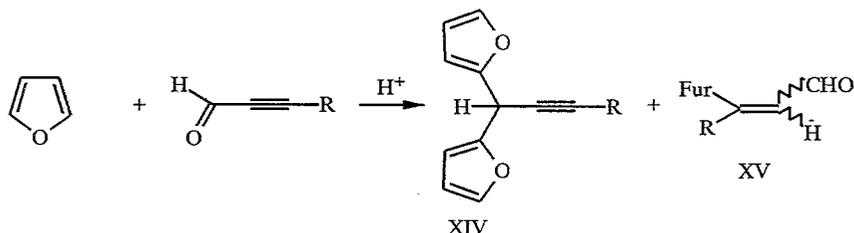
Бис(5-формамидометил-2-фурил)алканы, представляющие интерес в качестве промежуточных продуктов в синтезе олигомеров для производства полиуретанов, получены с выходами ~40% взаимодействием N-фурурилформамида с альдегидами в водных растворах H_3PO_4 [53, 54].

В синтезе полифурилалканов и их производных весьма перспективно применение в качестве катализатора хлорной кислоты. Проведение процесса в среде бензола в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты позволяет вводить в реакцию любые реагенты, независимо от их агрегатного состояния и заместителей. В частности, при взаимодействии замещенных бензальдегидов с производными фурана в бензоле в присутствии каталитических количеств 58% хлорной кислоты с высокими выходами образуются производные дифурилметана [55, 56], а в случае эфиров оксокарбоновых кислот — соответствующие производные дифурилметанового ряда [57, 58]. Конденсация фурановых альдегидов с алкилфуранами в этих же условиях приводит к трифурилметанам.

Трифурилалканы могут быть получены реакцией алкилфуранов с ангидридами и хлорангидридами алифатических кислот в бензоле в присутствии каталитического количества 58% хлорной кислоты с выходами 60...92% [59—61].

Сообщалось также об использовании перхлората магния в качестве катализатора реакции конденсации замещенных бензальдегидов и сальвана [62].

Производные дифурилалкинов XIV обнаружены среди продуктов взаимодействия замещенных пропаргиловых альдегидов с фураном [63, 64].



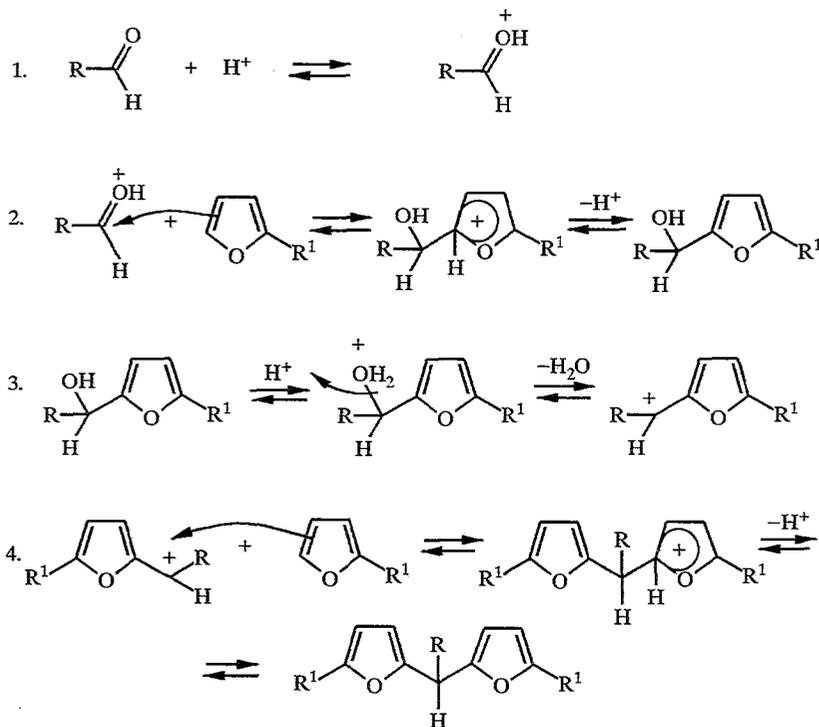
Установлено, что большое влияние на направление реакции конденсации α -ацетиленовых альдегидов с фураном в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{НСООН}$ имеет заместитель R. Так, при R = Ph или $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ преобладает электрофильное замещение с участием карбонильной группы, и основным продуктом является соединение XIV. В случае алкильного заместителя образуется смесь продуктов XIV и XV. При R = H преобладающим продуктом является так называемый псевдоаддукт Михаэля XV.

Среди реакций производных фурана с карбонильными соединениями следует отметить конденсации, катализируемые кислотами Льюиса. В частности, в работе [65] исследовано взаимодействие фурана и 2-метилфурана с карбонильными соединениями в присутствии эквимольных

количество хлорида алюминия. Авторы указывают на возможность использования этого метода для синтеза несимметричных дифурилалканов. Продуктами конденсации являются дифурилалканы (выходы 60...93%). Реакция успешно протекает с функционально замещенными кетонами (5-хлорпентанон-2, бромацетон, ацетоуксусный эфир), что позволяет получать замещенные бифурилалканы, которые могут служить полупродуктами для дальнейших превращений.

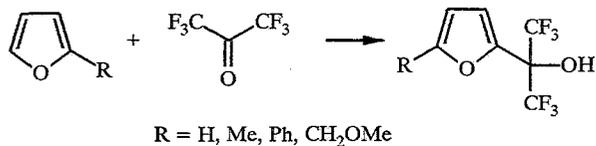
Применение вместо минеральных кислот и кислот Льюиса сильноокислых ионообменных смол позволяет снизить смолообразование и повысить выход продукта реакции. Так, французскими исследователями предложен метод синтеза производных дифурилметана с количественными выходами конденсацией 2-пентенилфурана [66] и 2-метилфурана [67] с алифатическими и ароматическими альдегидами в присутствии ионообменных смол Lewatit SP 120 и Lewatit SPC 108. Подобные результаты получены Шиманской и сотр. [19] при изучении реакции 2-метилфурана с формальдегидом, катализируемой ионообменной смолой Amberlyst 15.

Конденсация производных фурана с карбонильными соединениями протекает по следующему механизму [41, 49, 61]:

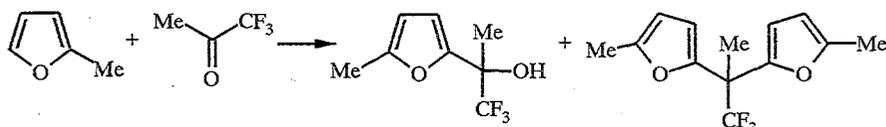


При проведении этой реакции в большинстве случаев не удается выделить промежуточный спирт, за исключением реакции с параформом, когда были получены производные фурфурилового спирта [19, 41].

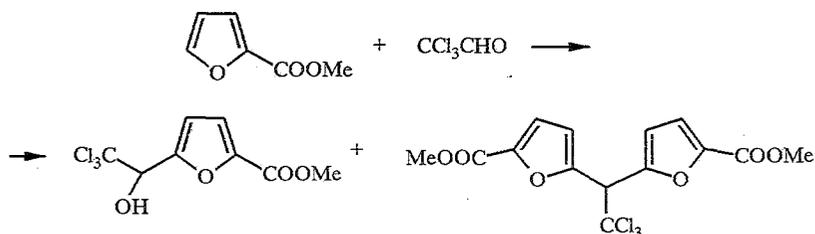
Особый случай представляют реакции фуранов с карбонильными соединениями, содержащими атомы F или Cl в α -положении к карбонильной группе [68, 69]. В результате катализируемого HClO_4 взаимодействия



2-*R*-фуранов с гексафторацетоном с высоким выходом получены соответствующие карбинолы [68]. Дифурилметаны в этом случае не были обнаружены. Наличие двух трифторметильных групп, обладающих сильным отрицательным индуктивным эффектом, настолько активирует С=О группу карбонильного соединения, что способствует протеканию реакции с фураном даже в отсутствие кислотного катализатора [70] либо в присутствии такой слабой кислоты как КУ-2 [71]. В то же время, электроноакцепторные заместители в полученном карбиноле снижают основность кислорода гидроксильной группы, делая дальнейшее взаимодействие с фураном невозможным. Однако уже в случае конденсации 2-метилфурана с трифторацетоном образуются спирт и производное дифурилпропана с выходами 10 и 45% соответственно.



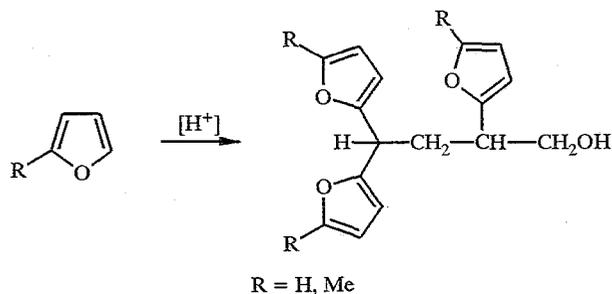
Аналогичные результаты приведены в работах [41, 72]. Установлено [41], что при взаимодействии хлорала с 2-метилфурилатом в концентрированной серной кислоте при 0 °С также были выделены промежуточный карбинол с выходом 7% и производное дифурилметана с выходом 83%.



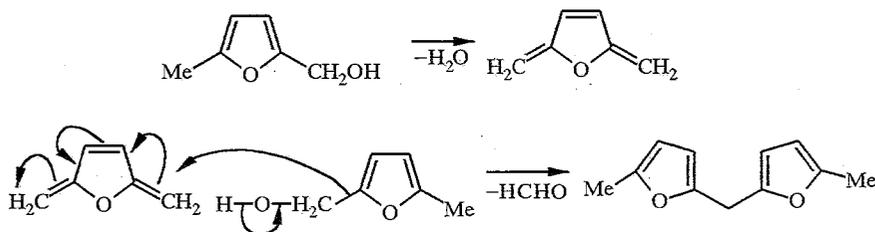
Ранее сведения о получении 1-(2-фурил)-2,2,2-трихлорэтанола с выходом 45% в ходе реакции фурана с хлоралем в ледяной уксусной кислоте в присутствии $ZnCl_2$ приводились в работе [40]. Авторы отмечали, что продуктом конденсации 2-метилфурилата с хлоралем в более жестких условиях (конц. H_2SO_4 по методу Динелли) является соответствующий дифурилэтан (выход 68%).

1.4. Кислотно-катализируемая самоконденсация производных фурана

Ацидофобность алкилфуранов проявляется в превращениях фурановых соединений в присутствии как протонных, так и апротонных кислот, приводящих к сложной смеси продуктов, среди которых обнаружены производные дифурилметана. Например, при изучении превращений фурана

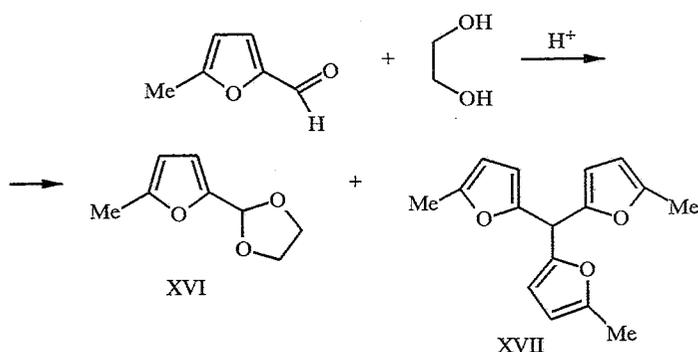


полифосфорной кислоты [88], ионов Ag^+ или Cl_3CCOOH [89]. Так, авторы работ [86, 88, 89] предлагают механизм, включающий образование карбокатиона в результате дегидратации протонированного спирта с последующим электрофильным замещением в положение 2 фуранового цикла. Этот механизм, очевидно, преобладает в водных растворах при средних температурах. Поскольку известно, что дифурилметан обнаружен в качестве летучего компонента при жарении кофе [90] и в конденсате сигаретного дыма [91], Нельсон и Халлен [87] предположили, что возможен и пиролитический процесс, и выдвинули альтернативный механизм образования дифурилметанов, включающий триеновый интермедиат:



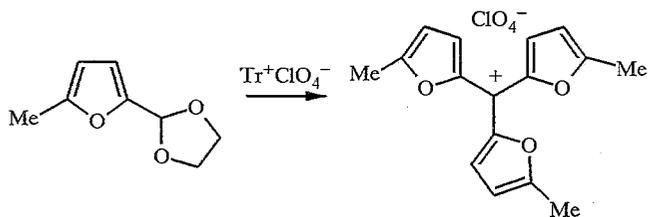
Как видно из приведенных схем, образование производных дифурилметана при самоконденсации фурфуриловых спиртов протекает с разрывом C—Fur связи.

Одним из примеров реакций самоконденсации фурановых соединений, сопровождающихся разрывом C—Fur связи, является превращение в кислотных условиях 2-(5-метил-2-фурил)-1,3-диоксолана XVI в трифурилметан XVII [92]. Изучено влияние кислотных катализаторов на селективность и направление реакции 5-метилфурфузола с этиленгликолем. Установлено, что чем менее кислый катализатор используется в этой реакции, тем предпочтительнее образование диоксолана XVI (выход его при использовании КУ-2 составляет 70...80%) и, наоборот, применение более сильных кислот способствует образованию трифурилметана XVII. Наиболее универсальным катализатором является Amberlyst 15: при варьировании его количества можно получить либо соединение XVI, либо XVII.



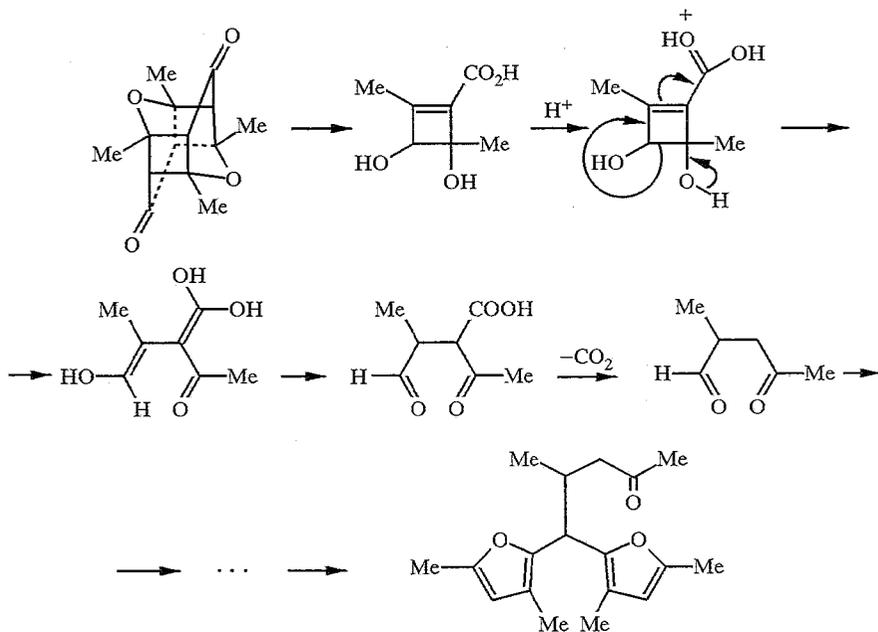
Подобное превращение наблюдалось при неудачной попытке ацетализации производного пирролаля этиленгликолем в присутствии TsOH [93]. Основным продуктом реакции в этих условиях был трипирролилметан.

Аналогичное явление, очевидно, имело место, когда при попытке синтеза фуранового аналога перхлората 2-арил-1,3-диоксолана по известной методике [94] вместо ожидаемого 2-(5-метил-2-фурил)-1,3-диоксоланий-перхлората с выходом 90% был получен перхлорат трис(5-метил-2-фурил)карбения [92, 95]. В этом случае тритилперхлорат выступал в роли как акцептора гидридона, так и кислотного катализатора.

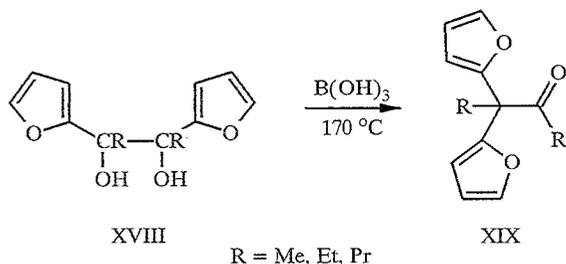


1.5. Другие методы получения фурил(арил)метанов

3,4-Дигидрокси-2,4-диметил-1-циклобутенкарбоновая кислота — продукт разложения фотодимера 2,6-диметил-4-пирона — в кислотных условиях превращается в 5,5-бис(3,5-диметил-2-фурил)-4-метилпентан-2-он [96]:



В результате пинаколиновой перегруппировки двутретичных α -гликолей XVIII в присутствии борной кислоты получены соединения XIX [97].



Сообщалось о необычном арилировании в боковую цепь диметилфурана [98]: при взаимодействии *N*-нитрозоацетанилида с 2,5-диметилфураном из реакционной смеси был выделен 5-метил-2-фурилфенилметан:

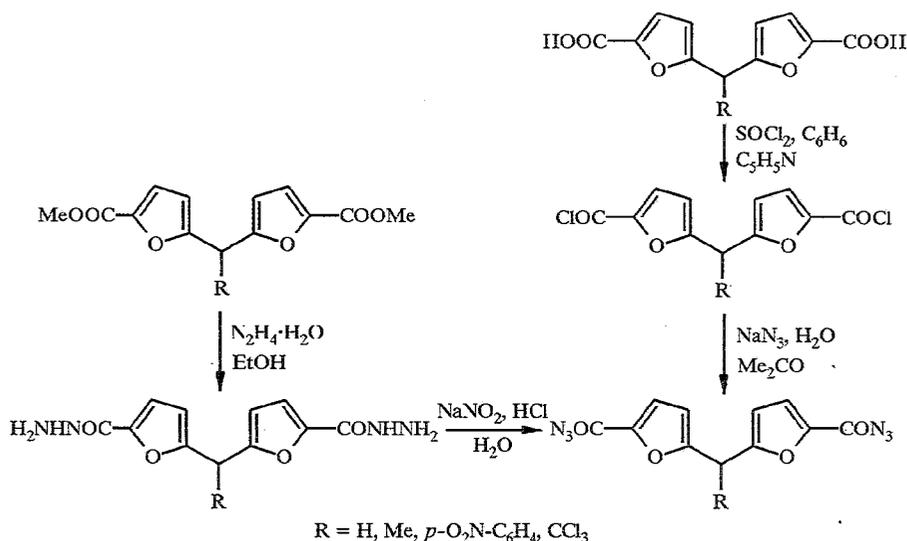


2. СВОЙСТВА ФУРИЛ(АРИЛ)МЕТАНОВ

2.1. Реакции заместителей

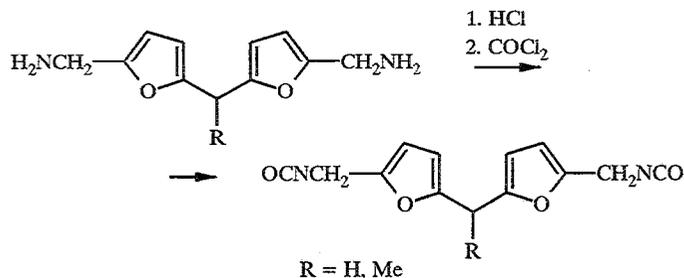
Перспективность использования дифурилалканов в производстве и модификации полимерных материалов определила одно из направлений химических трансформаций соединений этого класса: функционализацию за счет введения подходящих групп в положение 5 фурановых циклов.

Авторами [99, 100] предложены методы синтеза дигидразидов, диацилхлоридов и диацилазидов на основе дифурилалкандикарбоновых кислот и их эфиров.



Предпринятая попытка получения диизоцианатов, содержащих группы NCO в положениях 5 обоих фурановых циклов, из диацилазидов перегруппировкой Курциуса оказалась неудачной вследствие крайней нестабильности фурилизотиоцианатов, особенно в присутствии следов воды [101].

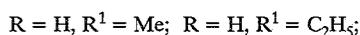
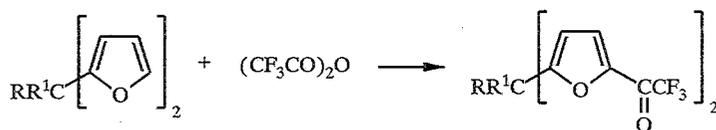
Аналогичные данные приведены в работе [54]. Авторами синтезированы также диизоцианаты на основе ди(аминометил)дифурилалканов. Эти соединения более устойчивы и используются в производстве полиуретанов:



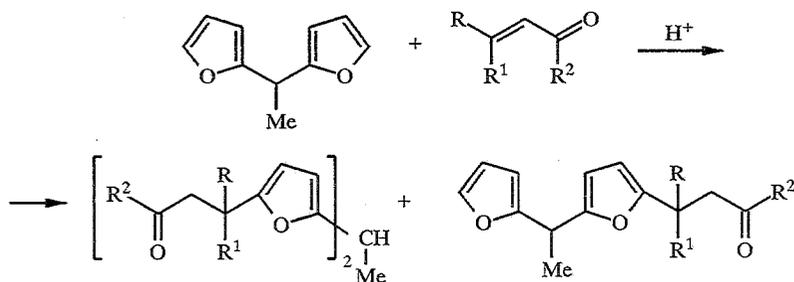
2.2. Реакции электрофильного замещения и циклоприсоединения

Фурил(арил)метаны, имеющие в своей структуре фурановый фрагмент, могут вступать в реакции, характерные как для ароматических соединений, так и для диенов.

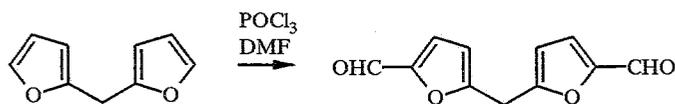
Среди свойств фурилалканов как ароматических соединений следует отметить реакции электрофильного замещения по фурановому циклу. Глуховцевым и сотр. [102] с целью получения новых соединений, перспективных для синтеза биологически активных веществ, проведено трифторацетилирование α -положений фурановых циклов дифурилалканов трифторуксусным ангидридом. Выходы продуктов реакции — 54...75%.



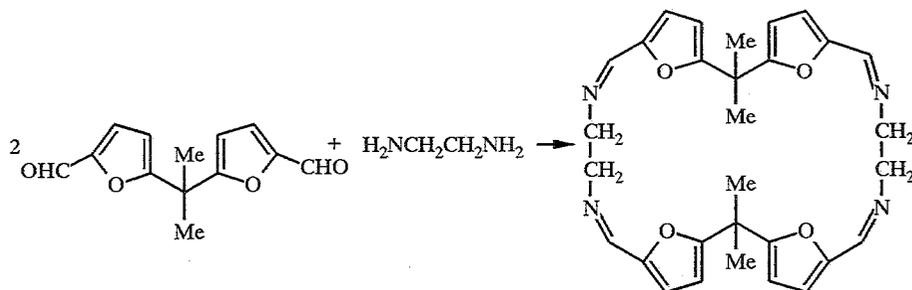
Для получения оксопроизводных дифурилалканового ряда использована реакция нуклеофильного присоединения фуранов к двойной связи α,β -ненасыщенных карбонильных соединений (выходы 18...58%) [45, 46].



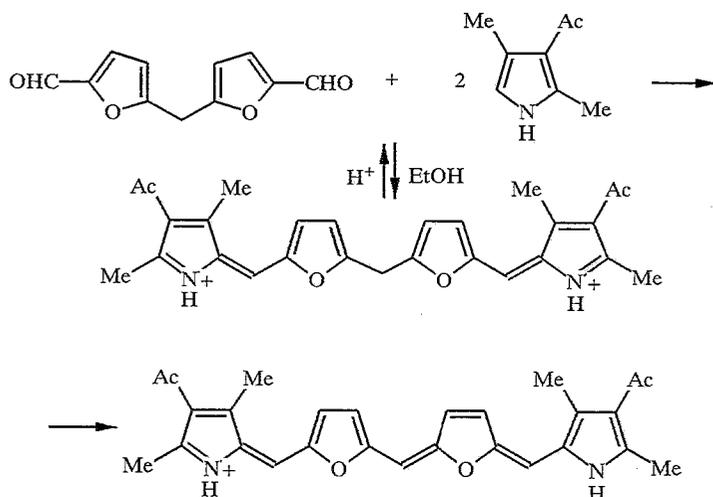
При проведении формилирования дифурилметана по Вильсмейеру соответствующий диформилдифурилметан получен с выходом ~45% [103].



Формильные производные дифурилметана используются для получения макроциклов по типу оснований Шиффа [104, 105].

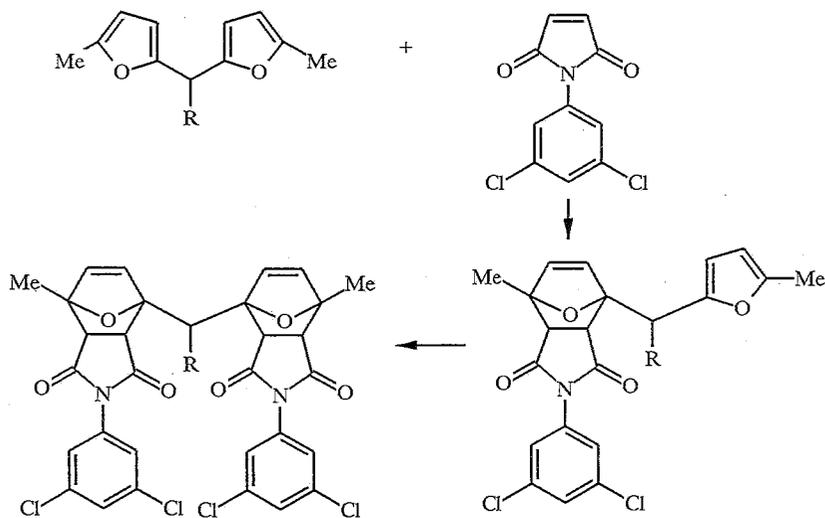


и в синтезе фурановых аналогов биладиснов [103].



Другие макроциклы — кватерны — образуются в ходе реакции электрофильного замещения между карбонильными соединениями и дифурилалканами в присутствии таких кислотных катализаторов, как соляная кислота, газообразный HCl и эфират трехфтористого бора [4, 13, 18, 48, 106, 107]. В работе [106] приводятся данные о нитровании *гем*-дифурилалканов, которое протекает по положениям 5 обоих гетероциклов. В то же время, наличие фуранового цикла в молекуле фурил(арил)алканов определяет и такое направление превращений соединений этого класса, как циклоприсоединение. Описано взаимодействие фурилтенилметана с малеиновым ангидридом с образованием соответствующего аддукта [1].

В работе [108] исследовано взаимодействие дифурил-R-метанов с N-(3,5-дихлорфенил)малеимидом.

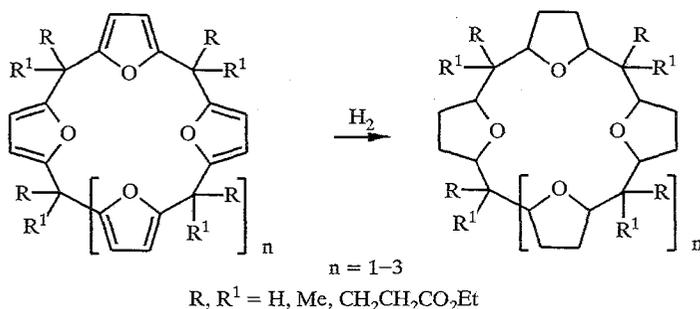


R = H, Me, Ph, 5-Me-2-фурил, 4-Br(Cl)C₆H₄, 4-Me(2-MeO)C₆H₄

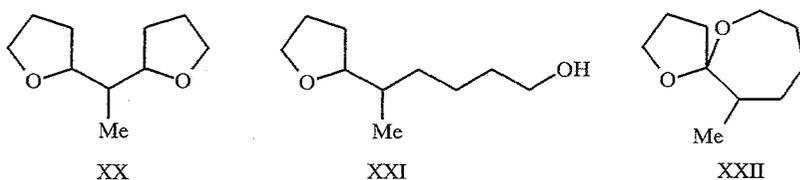
Установлено, что тетразамещенные метаны в реакцию не вступают. Дифурилметан, 1,1-дифурилэтан и трифурилметан образуют моно- и диаддукты, а дифурилариалметаны — только моноаддукты.

2.3. Реакции гидрирования и гидрогенолиза

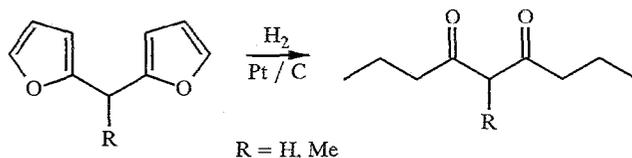
Гидрирование 2,2-дифурилпропана на Pd/C (Ru/C) в изопропанолe или метаноле с выходом 100% приводит к 2,2-бис(2-тетрагидрофурил)пропану [109]. На никеле Реня [110] и над Ru/C или Ru-Rh/C [111] получены макроциклы, содержащие тетрагидрофурановые фрагменты. По сравнению с исходными каликсфуранами эти макроциклы обладают некоторыми преимуществами при использовании в качестве переносчиков катионов щелочных металлов.



Зачастую гидрирование фурилалканов сопровождается гидрогенолизом. Гидрирование 1,1-дифурилэтана в абсолютном этаноле на рутениевом или платиновом катализаторах (70...100 °С, давление 100...130 атм) [112] гладко приводит к диастереомерам 1,1-бис(2-тетрагидрофурил)этана XX. В то же время, при гидрировании на палладиевом катализаторе образуется смесь продуктов гидрирования и гидрогенолиза — 5-(2-тетрагидрофурил)-1-гексанола XXI и 11-метил-1,6-диоксапиро[4,6]ундекана XXII.



Парофазный гидрогенолиз дифурилметана и 1,1-дифурилэтана в проточной системе над 10% Pt/C при 180...280 °С проходит селективно по удаленным от заместителя связям C—O с образованием, в каждом случае, лишь одного дикетона [113].

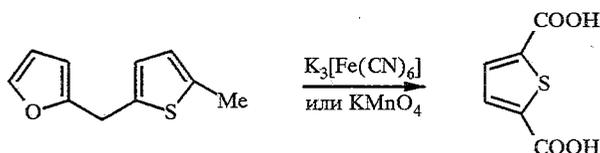


При гидрогенолизе бис(5-метил-2-фурил)метана такой селективности не наблюдается.

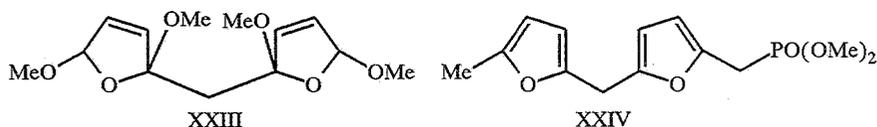
2.4. Реакции окисления

Рассматривая реакции окисления фурил(арил)алканов, следует учитывать тот факт, что эти соединения имеют два реакционных центра, подверженных окислению: сам фурановый цикл и метиновое или метиленовое звено, если таковое имеется.

Окисление полифурил(арил)алканов в жестких условиях приводит к разрушению фуранового цикла. При окислении (5-метил-2-тиенил)фурилметана такими реагентами, как $K_3[Fe(CN)_6]$ или $KMnO_4$, образуется тиофен-2,5-дикарбоновая кислота [1, 114]:

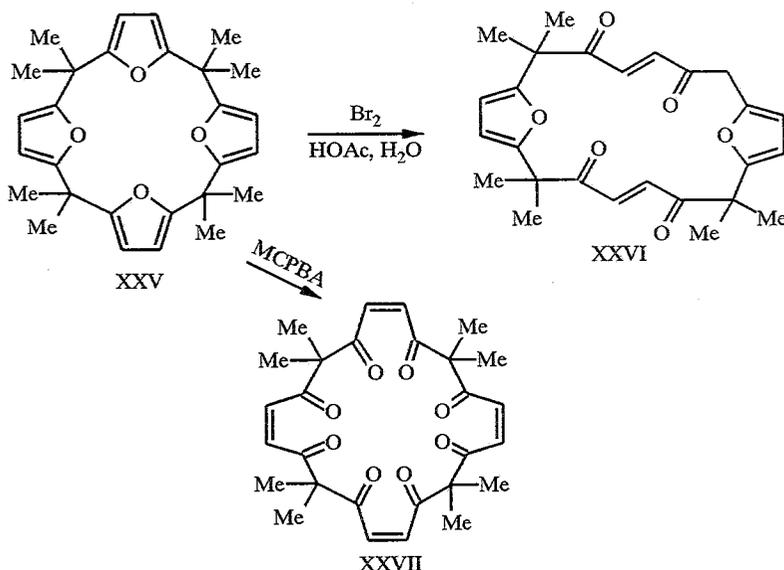


Электрохимическим окислением дифурилметана в мягких условиях в метаноле в присутствии бромистого аммония в качестве электролита был получен бис(2,5-диметокси-2,5-дигидро-2-фурил)метан XXIII [115].



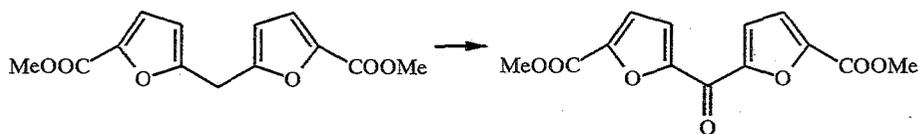
Попытки селективного окислительного раскрытия одного из фурановых циклов в соединении XXIV оказались неудачными и приводили к образованию сложных смесей [116].

В результате окисления каликсарена XXV бромом в метаноле с выходом 10% получен бис(*транс*-ендион) XXVI [117]. Замена метанола водной уксусной кислотой позволила повысить выход этого соединения до 65...74%.

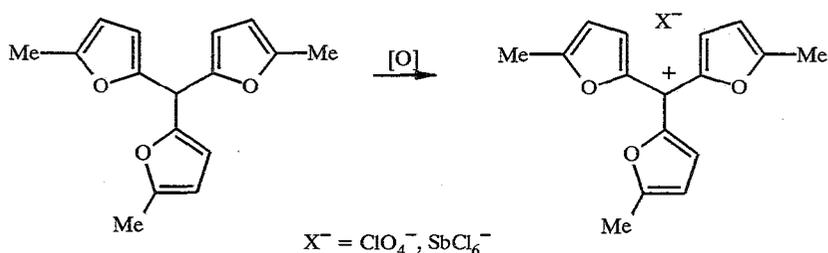


Следует отметить, что при использовании четырехкратного избытка брома не удалось раскрыть более двух фурановых циклов в молекуле. В то же время, окисление соединения XXV *m*-хлорпербензойной кислотой (MCPBA) приводит к октакетону XXVII.

При окислении бис(5-метоксикарбонил-2-фурил)метана хромовым ангидридом в кипящей уксусной кислоте с выходом 62% получен соответствующий дифурилкетон [31].

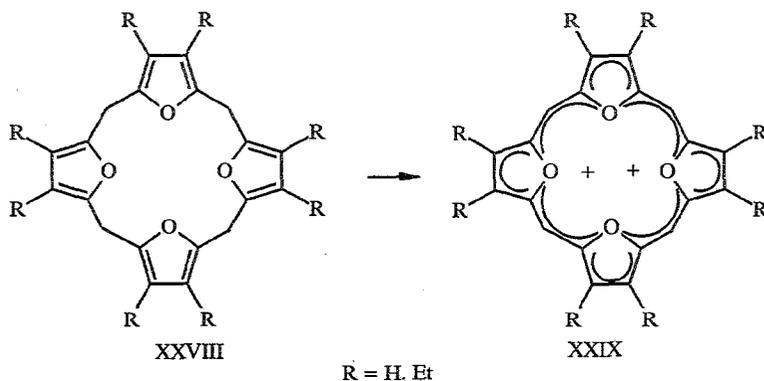


Обработкой трифурилметана различными реагентами окислительного дегидрирования (третилперхлоратом, *o*-хлоранилом, $SbCl_5$, бромом в присутствии кислоты) синтезирована соль трифурилкарбеня [118].

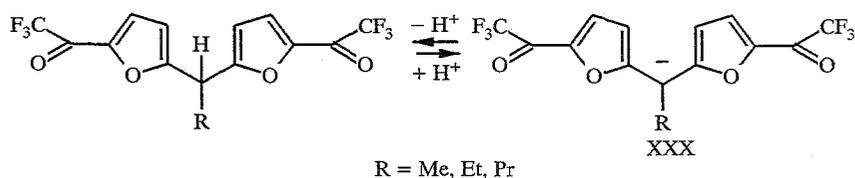


Соответствующие соли получены и взаимодействием производных арилфурилметанов с третилперхлоратом [118].

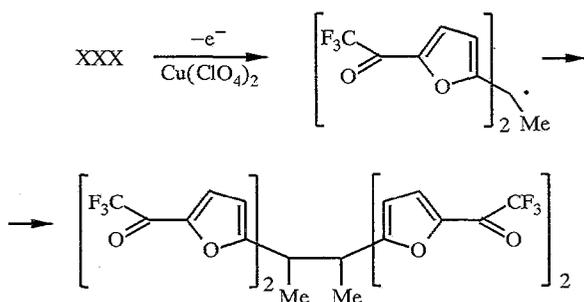
Окисление каликсфуранов XXVIII азотной кислотой и церийаммоний-нитратом [119, 120] или дихлордицианхиноном [121] с последующей обработкой хлорной кислотой приводит к соответствующим дикатионам XXIX:



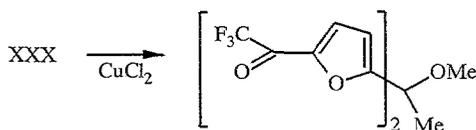
Описано одноэлектронное окисление 1,1-бис(5-трифторацетил-2-фурил)-алканов солями $Cu(II)$ [122], которое протекает с предварительной протолитической диссоциацией в диполярных апротонных растворителях или в спиртовой среде в присутствии оснований:



Установлено, что природа лиганда влияет на направление реакции образующихся свободных радикалов. Так, при взаимодействии 1,1-бис(трифторацетил-2-фурил)этана и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в метаноле в основном образуется 2,2,3,3-тетра(5-трифторацетил-2-фурил)бутан, представляющий собой продукт рекомбинации.



При использовании в тех же условиях в качестве окислителя CuCl_2 в метаноле получается метоксипроизводное дифурилалкана.



Образование последнего, как полагают авторы, может происходить в результате окисления радикала до карбокатиона с последующим сольволизом.

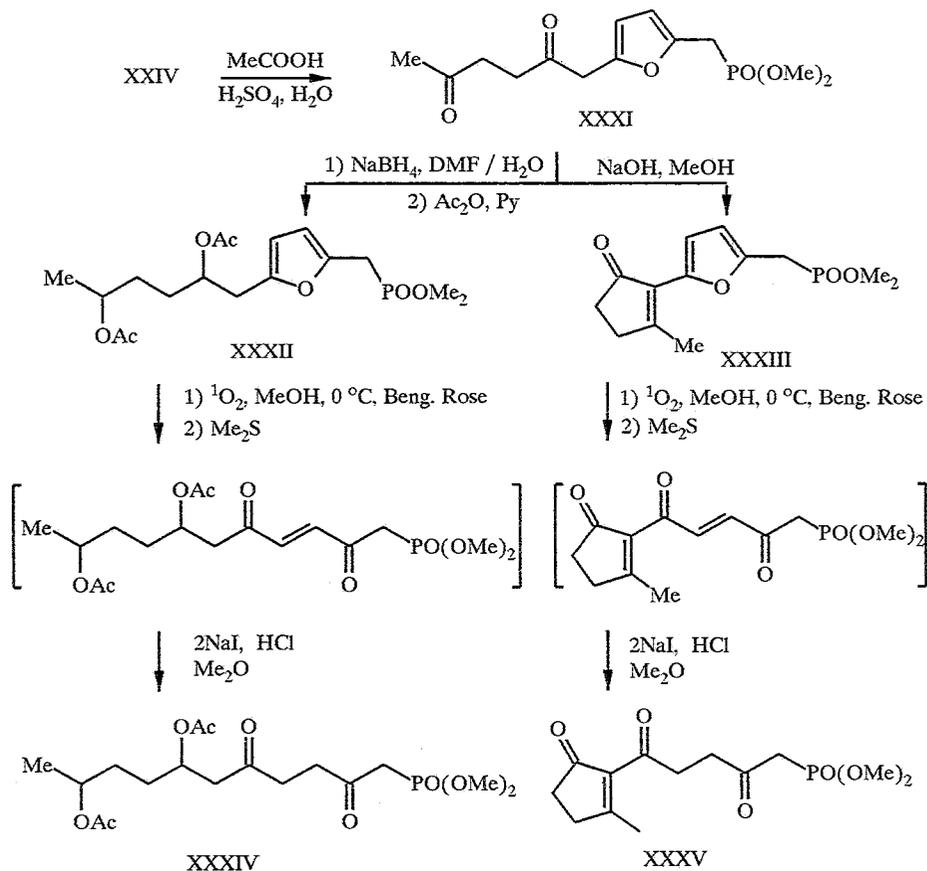
2.5. Реакции раскрытия фуранового цикла и рециклизации

В химии фурана фундаментальную роль играет раскрытие фуранового цикла. Эта реакция довольно широко используется в органическом синтезе для получения соединений различных классов. В частности, получение из фуранов 1,4-дикарбонильных соединений имеет большое значение для синтеза природных циклопентенонов.

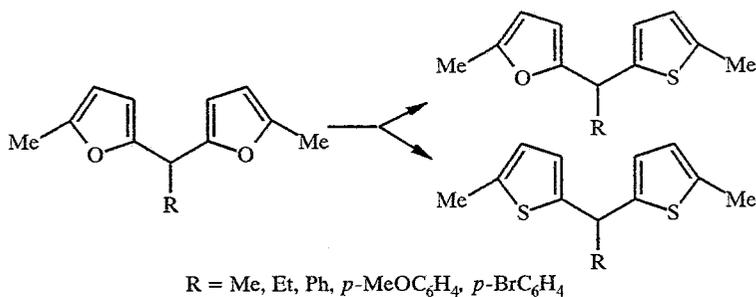
Изучению возможности синтетического использования селективного раскрытия одного из двух фурановых циклов дифурилалканов и их постадийному превращению в γ -дикарбонильные соединения и/или карбоциклические производные посвящены работы Пианкателли и сотр. [116].

Кипячение дифурилметана XXIV в водной уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 приводит к селективному гидролизу метилзамещенного фуранового кольца с образованием соединения XXXI с выходом 75%. Фурановый цикл, несущий диметоксифосфорилметильный заместитель, как оказалось, не затрагивается в условиях кислотного катализа.

Следует отметить, что при фотоокислении соединений XXXII и XXXIII в присутствии сенсibilизатора бенгальского розового при барботировании кислорода с последующей обработкой реакционной смеси диметилсульфидом и восстановлением иодистым натрием получены с количественными выходами соответствующие 1,4-дикетоны XXXIV и XXXV.



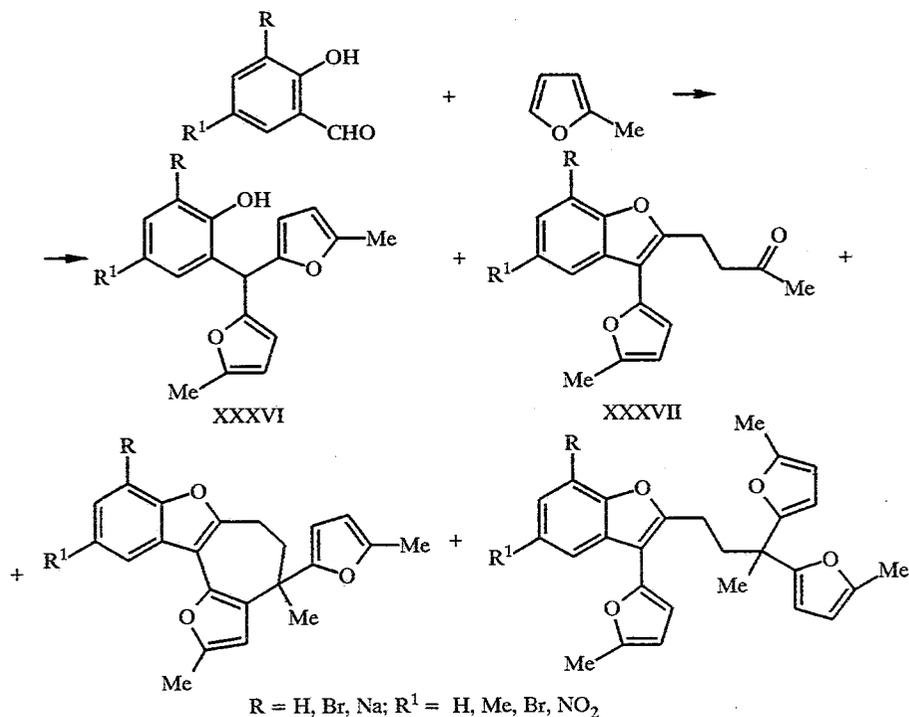
По данным Губиной и Харченко [123], дифурилалкил(арил)метаны при взаимодействии с сероводородом в кислых условиях превращаются в фурилтиенилалкил(арил)- или дитиенилалкил(арил)метаны. При проведении реакции в среде этанола, насыщенного хлористым водородом, происходит рециклизация только одного фуранового цикла с образованием 1-(5-метил-2-фурил)-1-R-1-(5-метил-2-тиенил)метанов.



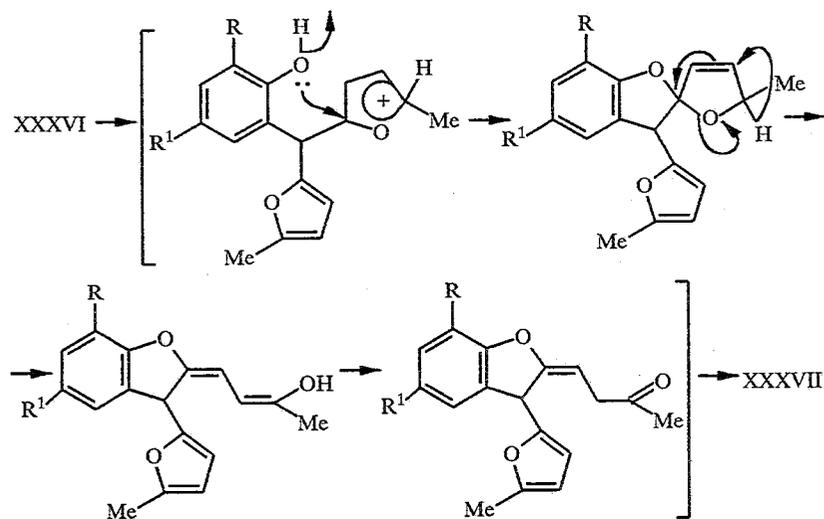
В результате рециклизации дифуриларилметанов в изопропанолe выделены лишь дитиениларилметаны.

Авторами предложен вероятный механизм протекающих превращений. Предполагается, что рециклизация в присутствии кислоты протекает по двум независимым направлениям: через промежуточное образование дикарбонильных соединений и путем непосредственного превращения фуранов в тиофены.

В работах [124, 125] установлено, что в аналогичных условиях 2-гидроксиарилдифурилметаны XXXVI превращаются в производные бензофурана. При взаимодействии салициловых альдегидов и сивлана в бензоле в присутствии HClO_4 реакция не останавливается на образовании арилдифурилметанов XXXVI, а приводит к смеси продуктов:

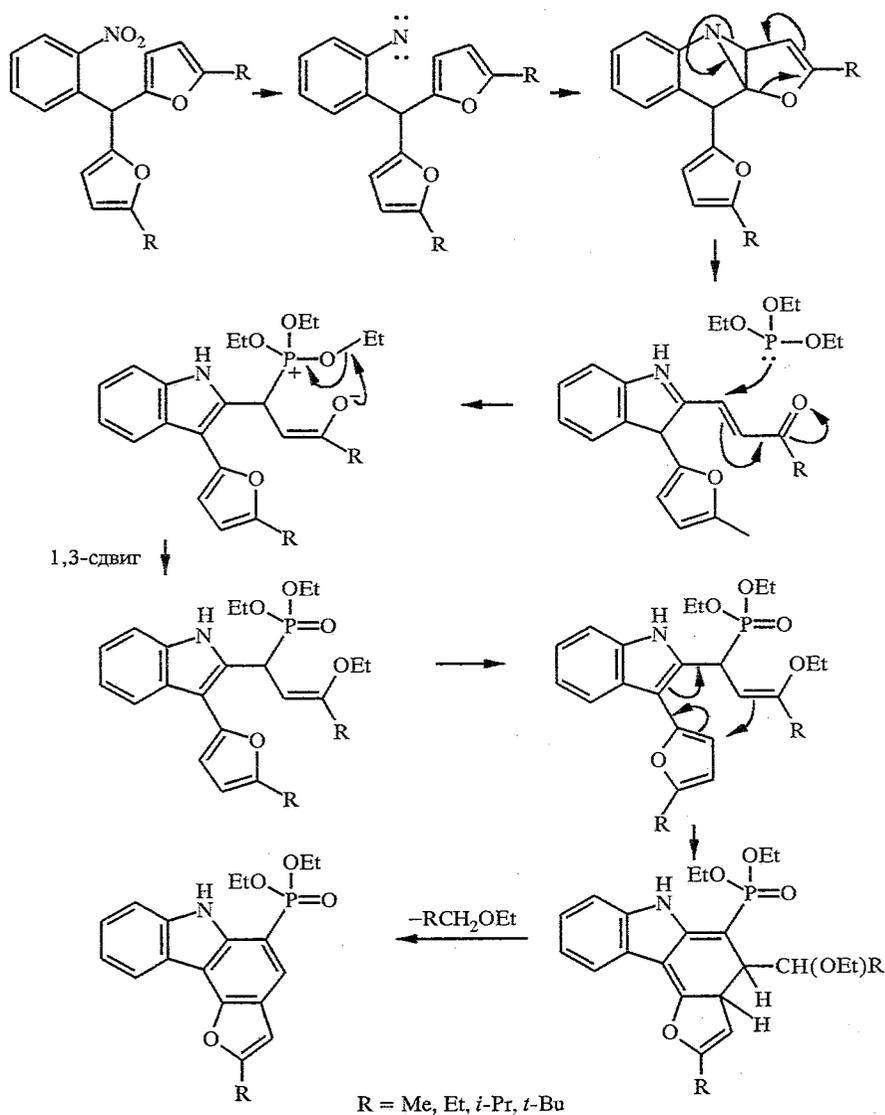


В более поздней работе [126] описано селективное превращение арилдифурилметанов XXXVI в кетоны XXXVII при проведении реакции в

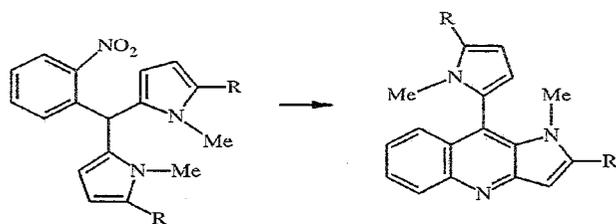


этанол, насыщенном газообразным хлороводородом. Механизм этого превращения подобен предложенному ранее Харченко и Губиной [127] механизму трансформации фуранов в тиофены и селенофены. Отличием является то, что в случае получения бензофурановых кетонов раскрытие фуранового цикла протекает внутримолекулярно.

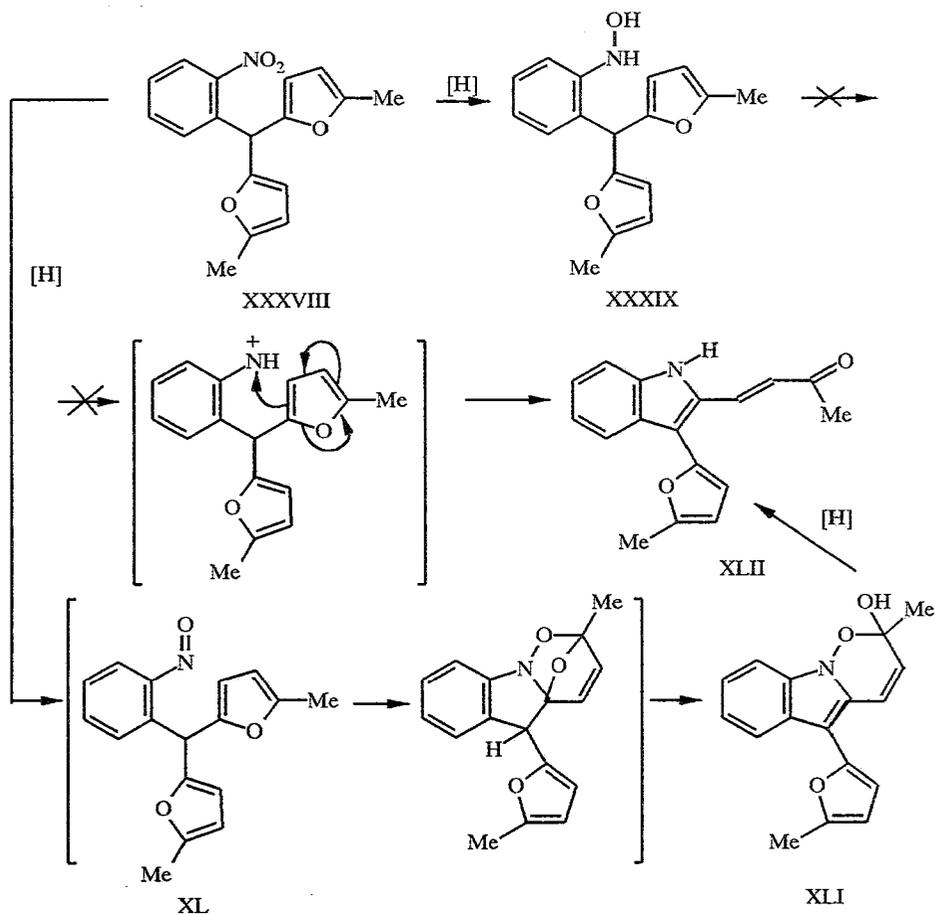
Другим примером использования фурил(арил)метанов в синтезе гетероциклов является превращение 2-нитроарилдифурилметанов в производные карбазола в результате реакции дезоксигенирования в присутствии триэтилфосфита [128, 129]. Авторы предполагают, что реакция протекает через циклоприсоединение образующегося в ходе дезоксигенирования нитрена по одному из фурановых циклов с последующим раскрытием этого цикла.



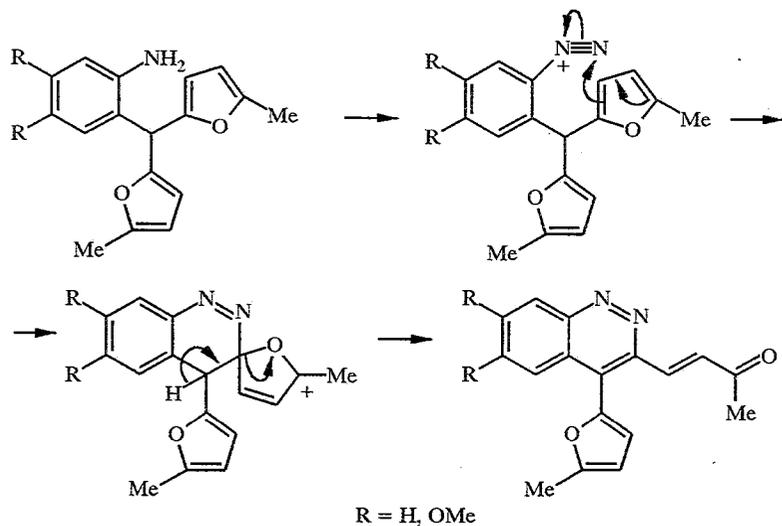
Отмечено, что дезоксигенирование *o*-нитрофенилди(пирролил)метана, очевидно, протекает по другому механизму и приводит к образованию пирролохинолина:



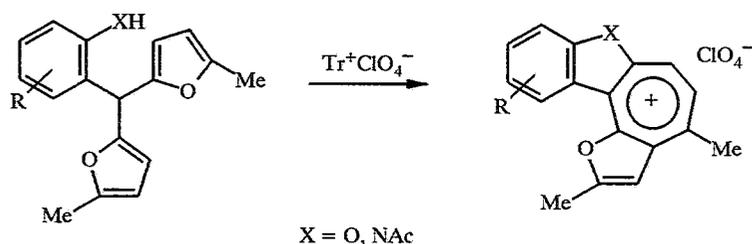
Сообщалось о превращении 2-нитрофенилди(фурил)метана XXXVIII при восстановлении $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в метаноле в присутствии HCl или Me_3SiCl в производное 3-(2-фурил)индола [130]. Первоначально выдвинутое предположение [130], что это превращение протекает через промежуточное образование гидросиламина XXXIX с последующей атакой электрофильного атома азота по положению 2 фуранового цикла, было опровергнуто. На основании экспериментальных данных авторами [131, 132] было сделано заключение, что наиболее вероятным интермедиатом этой реакции можно считать нитрозосоединение XL. Предлагаемый механизм включает внутримолекулярную реакцию Дильса—Альдера между фурановым циклом и нитрогруппой промежуточного соединения XL с последующим разрывом мостиковой эфирной связи в напряженном аддукте и образованием индолооксазина XLI, восстановление которого приводит к соответствующему кетону XLII.



По сообщению авторов работы [129], все попытки диазотирования 2-аминофенилдифурилметанов нитритом натрия для получения новых гетероциклических систем оказались неудачными из-за сильного осмоления реакционной смеси. Однако использование в этой реакции органических нитритов позволило получить производные циннолина с довольно высокими выходами [131, 133]:



Обработка дифурил-R-метанов тритилперхлоратом приводит к образованию соответствующих перхлоратов [118]. В то же время, при взаимодействии 2-гидроксиарилдифурилметанов с $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ с высокими выходами в одну стадию выделены производные оксазуленина [134, 135], а из 2-ацетиламиноарилдифурилметанов в аналогичных условиях получены производные азазуленина [132]:



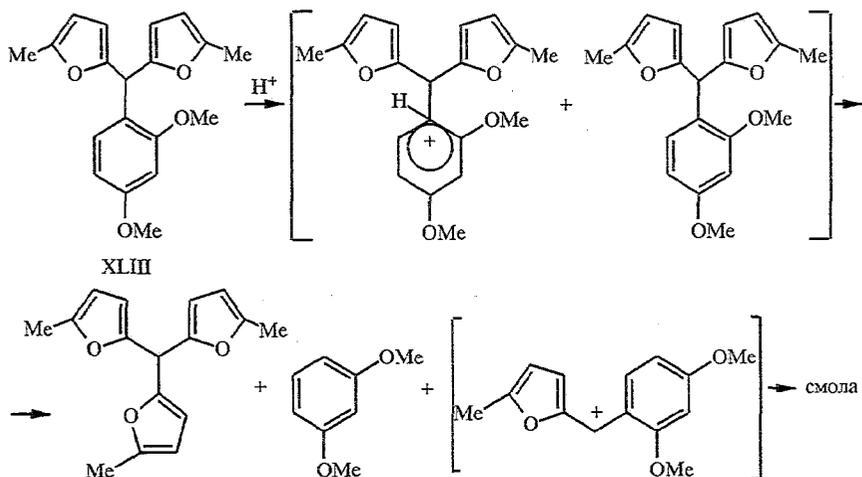
В одной из последующих работ [136] было показано, что перхлораты оксазуленина можно получать, минуя выделение 2-гидроксиарилдифурилметанов, непосредственно из производных салицилового альдегида и сивлана при кипячении в диоксане с небольшим избытком хлорной кислоты.

2.6. Расщепление связи C—Fur в полифуриларилметанах

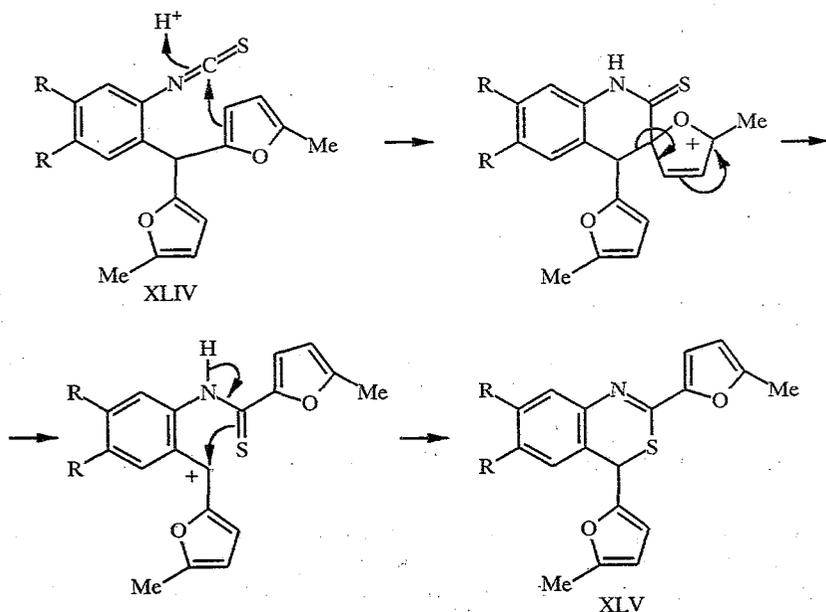
Следует отметить еще одно интересное свойство полифуриларилметанов. При растворении этих соединений в концентрированной серной кислоте наблюдается сильный батохромный сдвиг максимума поглощения в электронных спектрах [43, 137]: λ_{max} для этанольных растворов фурилалканов 220...240 нм, λ_{max} для растворов полифурилалканов в конц.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 500$ нм. Возникновение окраски растворов объяснялось с точки зрения теории пентакоординированного атома углерода [137]. Аналогичное явление наблюдалось ранее в ряду полиарилметанов [138], но появление окраски связывалось с образованием катионов за счет разрыва С—Аг-связи и отщепления наиболее основного цикла. Позднее было показано, что явление ацидохромии и в ряду фурил(арил)метанов связано с отщеплением одного из фурановых циклов [139]. Установлено также, что в ряде случаев этот процесс сопровождается вторичными реакциями гидридного перемещения.

Реакции с разрывом С—Fur связи наблюдались и препаративно.



Сообщалось [140], что при конденсации 2,4-диметоксисбенальдегида и сальвана в бензоле в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты помимо арилдифурилметана в ходе реакции образуются диметилловый эфир резорцина и трифурилметан. При этом предполагалось, что появление последнего в реакционной смеси является результатом реакции дифурилметильного катиона, образовавшегося после отщепления ароматического фрагмента в арилдифурилметане, с избытком сальвана. Однако выдерживание соединения XIII в условиях реакции привело к

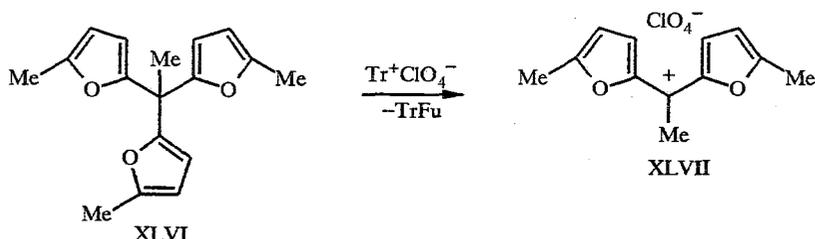


R = H, OMe

формированию тех же продуктов [92], что в данном случае возможно лишь в результате разрыва как С—Ar, так и С—Fur связей.

Установлено [131, 141], что в кислых условиях превращение изотиоцианатов XLIV в соответствии с тиазинами XLV сопровождается перегруппировкой с перемещением фуранового цикла.

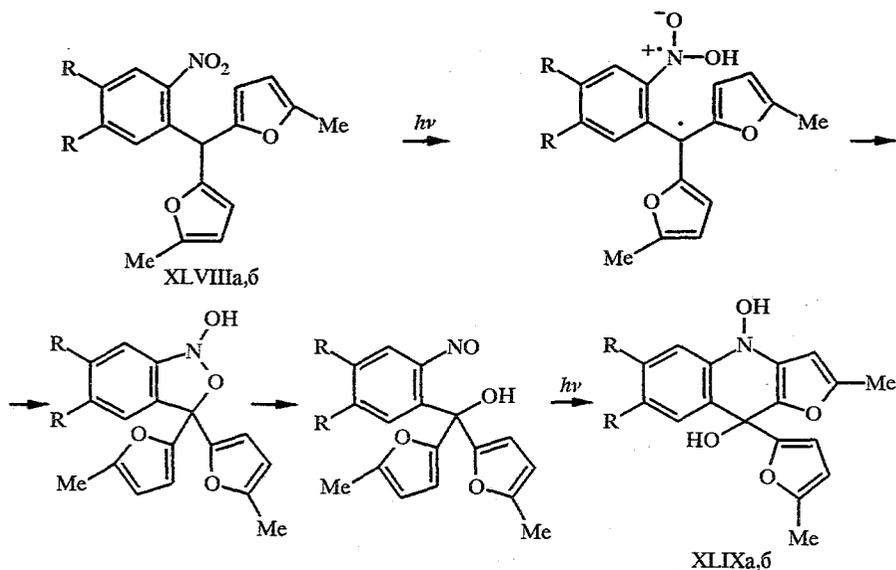
Еще одним примером, иллюстрирующим лабильность С—Fur связи в фурил(арил)алканах, является получение соли XLVII и *гем*-трифурилэтана XLVI при обработке последнего тритилперхлоратом [92].



Решающую роль в этом превращении играет высокая стабильность катиона XLVII.

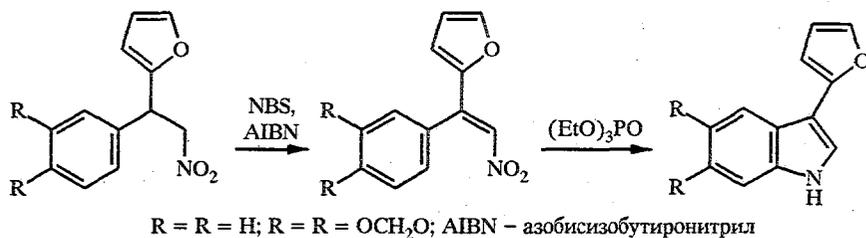
2.7. Другие реакции фурил(арил)метанов

Установлено, что при хранении на свету или при УФ облучении в растворе ТГФ 2-нитроарилдифурилметаны XLVIIIa,б превращаются в производные 4,9-дигидрофуро[3,2-*b*]хинолина XLIXa,б [142, 143].



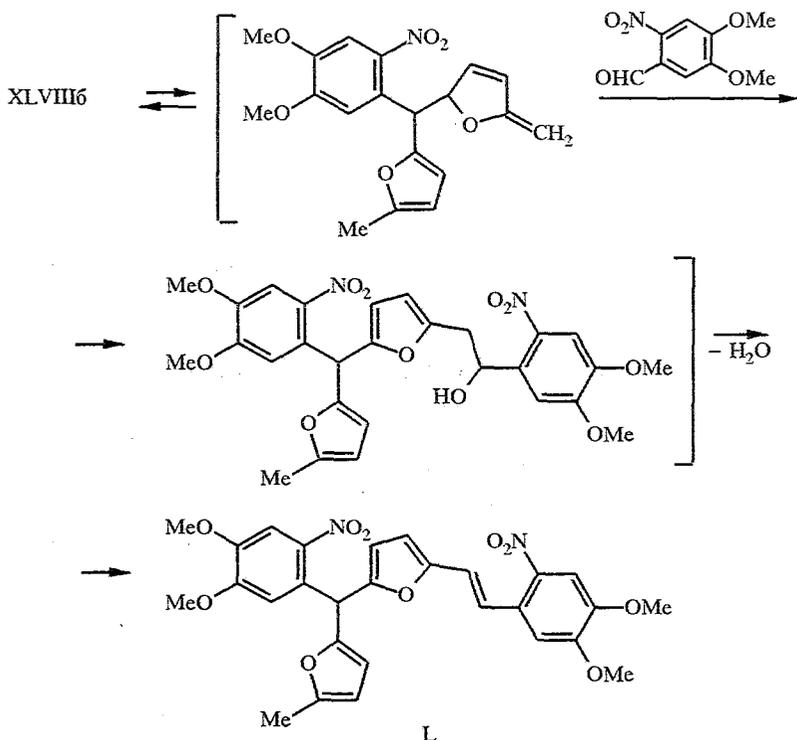
a R = H, б R = OMe

Предложен способ синтеза 3-(2-фурил)индолов (выход 30...40%) циклизацией 2-(2-нитрофенилэтенил)фуранов в присутствии триэтилфосфита [144].



R = R = H; R = R = OCH₂O; AIBN – азобисизобутиронитрил

В ходе поиска оптимальных условий синтеза соединений XLVIIIб [145] обнаружено, что конденсация 6-нитровератрового альдегида и сальвана в бензоле в присутствии Me_3SiCl приводит к сложной смеси, в результате разделения которой методом препаративной жидкостной хроматографии наряду с целевым продуктом и исходным альдегидом было выделено соединение L. Предполагалось, что это превращение протекает через таутомерную форму одного из фурановых циклов.



Отмечено, что реакция литирования дифурилалканов протекает неоднозначно. Так, обработка 2,2-дифурилпропана бутиллитием приводит к литированию в положения 5 фурановых циклов [146], тогда как в случае дифурилметана в аналогичных условиях наблюдается литирование центрального атома углерода [4].

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУРИЛ(АРИЛ)МЕТАНОВ

Весьма актуально использование фурил(арил)метанов в производстве и модификации полимерных материалов. Они применяются в качестве мономеров в синтезе полиуретанов [147—152] и полиацилсемикарбазидов [153, 154], пластификаторов поливинилхлорида [155, 156], связующих агентов при производстве блок-полимеров [157], сшивающих агентов для полиамидных и эпоксидных смол [158]. Такой интерес к соединениям этого типа, в первую очередь, вызван возможностью их синтеза из фурфурола — продукта, получаемого из ежегодно возобновляемого сырья (отходов сельскохозяйственного производства), а не из нефти. Это позволяет сделать полимеры на основе дифурилалканов нечувствительными к колебаниям цен на нефть и снизить их стоимость. В то же время, следует отметить, что несмотря на удешевление продукции, замена традиционных олигомеров и мономеров фурановыми аналогами не ухудшает физико-химических свойств полимеров [159—161]. Фурил(арил)метаны представляют интерес в химии синтетических красителей [162] и в копировальной технике [163].

Практически полезные свойства веществ, имеющих в своей структуре дифурилалкановый фрагмент, не ограничиваются техникой. Авторы работы [90] сообщают, что дифурилметаны входят в состав летучих компонентов, определяющих аромат жареного кофе, что было подтверждено с помощью модельных реакций [164]. Кроме того, дифурилалканы найдены среди многочисленных компонентов, которые вносят свой вклад во вкус и запах карамели [165, 166], рома [167], лакрицы [168]. Производные дифурилметана обнаружены в конденсированном сигаретном дыме [91], а также среди летучих продуктов, образующихся в процессе приготовления некоторых пищевых продуктов [169]. Это обуславливает интерес к использованию их в пищевой промышленности.

Некоторые производные дифурилметана обладают выраженными инсектицидными [170—172] и акарицидными [172] свойствами, проявляют антимутагенную [173] и туберкулоостатическую [174] активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные обзора свидетельствуют о важности и перспективности химии фурил(арил)метанов и позволяют прогнозировать дальнейшее изучение этих соединений. Различные пути превращений фурилалканов определяются уникальностью их строения. Одним из наиболее интересных направлений является раскрытие фуранового цикла, протекающее по различным механизмам и представляющее большой интерес для создания новых карбо- и гетероциклических систем на основе полифурил(арил)алканов.

Таким образом, фурил(арил)метаны могут служить предметом дальнейших исследований, что в конечном итоге позволит составить более полное представление об этом интересном классе соединений и даст возможность создать на их основе простые методы получения ранее недоступных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдфарб Я. Л., Данюшевский Я. Л. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 36.
2. Gillman H., Wright G. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1933. — Vol. 55. — P. 3302.
3. Reichstein von T., Grussner A., Zschokke H. // Helv. chim. acta. — 1932. — Vol. 15. — P. 1066.
4. Musau R. M., Whiting A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1994. — N 19. — P. 2881.
5. Nutaitis C. F., Patragoni R., Goodkin G., Neighbour B., Obaza-Nutaitis J. // J. Org. Prep. Int. — 1991. — N 23. — P. 403.
6. Ahmed M., Ashby J., Ayad M., Meth-Cohn O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1973. — N 10. — P. 1099.
7. Xu Zhi-liang // J. Huaihua Teach. Coll. Natur. Sci. — 1997. — Vol. 16. — P. 51; РЖХ. — 1997. — 23Ж227.
8. Gardner T. S., Wenis E., Lee J. // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 23. — P. 823.
9. Clezy P. S., Piepa A. J. // Aust. J. Chem. — 1971. — Vol. 27. — P. 2665.
10. Cresp T. M., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1973. — N 23. — P. 2961.
11. Cresp T. M., Sargent M. V. // J. Chem. Soc. D. — 1971. — N 22. — P. 1457.
12. Brown W. H., Sawatzky H. // Can. J. Chem. — 1956. — Vol. 34. — P. 1147.
13. Ackman R. G., Brown W. H., Wright G. F. // J. Org. Chem. — 1955. — Vol. 20. — P. 1147.
14. Pat. 245883 Czech. / Valenta M., Janda M., Koloušek V. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 210878.
15. Castagnino E. // Tetrah. Lett. — 1985. — Vol. 26. — P. 6399.
16. Денисов В. П., Шустницкая С. Е., Карпов М. Г. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 297.
17. Кульневич В. Г., Журавлев С. В. // ХГС. — 1984. — № 3. — С. 307.
18. Musau R. M., Whiting A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1993. — N 12. — P. 1029.
19. Iovel I., Goldberg Yu., Shymanska M. // J. Mol. Catal. — 1989. — Vol. 57. — P. 97.
20. Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ХГС. — 1989. — № 6. — С. 746.
21. Gandini A., Martinez E. // Makromol. Chem. — 1983. — Vol. 184. — P. 1189.
22. Maruyama O., Fujiwara Y., Taniguchi H. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1981. — Vol. 54. — P. 2851.
23. McCulloch A. W., McInnes A. G. // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49. — P. 3152.

24. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Волков А. Н. // Изв. АН СССР. ОХН. — 1962. — № 12. — С. 2224.
25. Глуховцев В. Г., Захарова С. В. // ХГС. — 1966. — № 1. — С. 151.
26. Paul R., Tchelitcheff S. // Bull. Soc. chim. France. — 1961. — N 11. — P. 2139.
27. Паталах И. И., Ганкин Г. Д., Караханов Р. А., Трофимова М. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35. — С. 136.
28. Yamato M., Ischikawa T., Yamada S. // Chem. Pharm. Bull. — 1982. — Vol. 30. — P. 843.
29. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Бутин А. В. // ЖОРХ. — 1998. — Т. 33. — С. 574.
30. Синтез новых физиологически активных соединений / Под ред. В. Г. Африкяна. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1980. — С. 228.
31. Pennanen S. // Acta chem. scand. — 1972. — Vol. 26. — P. 1961.
32. А. с. 929639 СССР / Журавлев С. В., Солоненко Л. А., Кульневич В. Г., Правоторова И. Н. // Б. И. — 1982. — № 19. — С. 100.
33. Кульневич В. Г., Журавлев С. В., Солоненко Л. А. // ХГС. — 1983. — № 4. — С. 450.
34. Earle M. J., Fairhurst R. A., Heaney H. // Tetrah. Lett. — 1991. — Vol. 32. — P. 6171.
35. Ланкин И. И., Орлова Л. Д. // ХГС. — 1970. — № 9. — С. 1181.
36. Katritzky A. R., Xie L., Fan W. Q. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 4376.
37. Katritzky A. R., Li J. // J. Org. Chem. — 1995. — Vol. 60. — P. 638.
38. Dinelli D., Marini G. B. // Gazz. chim. ital. — 1937. — Vol. 67. — P. 312.
39. Dinelli D., Marini G. B. // Gazz. chim. ital. — 1938. — Vol. 68. — P. 583.
40. Willard J. R., Hamilton C. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 4805.
41. Pennanen S., Numan G. // Acta chem. scand. — 1972. — Vol. 26. — P. 1018.
42. А. с. 462464 СССР / Шапиро Ю. М., Кульневич В. Г. // РЖХим. — 1997. — 24Н182П.
43. Шапиро Ю. М., Кульневич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1975. — Т. 66. — С. 75.
44. А. с. 466224 СССР / Шапиро Ю. М., Кульневич В. Г. // РЖХим. — 1976. — 16Н228П.
45. Глуховцев В. Г., Шуйкин Н. И., Захарова С. В., Абгафорова Г. Е. // ДАН. — 1966. — Т. 170. — С. 1327.
46. Глуховцев В. Г., Захарова С. В. // ХГС. — 1968. — № 1. — С. 11.
47. Глуховцев В. Г., Захарова С. В. // ХГС. — 1968. — № 5. — С. 947.
48. Beals R. E., Brown W. H. // J. Org. Chem. — 1956. — Vol. 21. — P. 447.
49. Cairns T. L., McKusick B. C., Weinmayer V. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 1270.
50. Holfinger M. S., Conner A. H., Holm D. R., Hill C. G. J. // J. Org. Chem. — 1995. — Vol. 60. — P. 1595.
51. Skouta M., Lesimple A., Le Bigot Y., Delmas M. // Synth. Commun. — 1994. — Vol. 24. — P. 2571.
52. Sieber R. H., Hornig P. // Lieb. Ann. Chem. — 1971. — Bd 743. — S. 144.
53. Pat. 4496751 US / Still R. H., Cawse J. L., Stanford J. L. // С. А. — 1985. — Vol. 102. — 168164.
54. Cawse J. L., Stanford J. L., Still R. H. // Makromol. Chem. — 1984. — Vol. 185. — P. 697.
55. Журавлев С. В., Кульневич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1982. — С. 163.
56. Журавлев С. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 597.
57. Глуховцев В. Г., Солоненко Л. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1980. — № 1. — С. 119.
58. Солоненко Л. А., Глуховцев В. Г., Никишин Г. И., Кульневич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1984. — С. 56.
59. А. с. 794013 СССР / Кульневич В. Г., Солоненко Л. А., Ибрагимов И. И. // Б. И. — 1981. — № 1. — С. 95.
60. Журавлев С. В., Солоненко Л. А. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1982. — С. 86.
61. Кульневич В. Г., Солоненко Л. А., Журавлев С. В. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 592.
62. Бутин А. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1277.
63. Gorgues A., Simon A., Le Coq A., Hercouet A., Corre F. // Tetrahedron. — 1986. — Vol. 42. — P. 351.
64. Gorgues A., Simon A., Le Coq A., Corre F. // Tetrah. Lett. — 1981. — Vol. 22. — P. 625.
65. Паталах И. И., Ганкин Г. Д., Караханов Р. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35. — С. 90.
66. El Charbi R., Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. // Chimia. — 1982. — Vol. 36. — P. 398.
67. Riad A., Mouloungui Z., Delmas M., Gaset A. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 3169.
68. Гаврилова С. П., Глуховцев В. Г., Никишин Г. И., Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. // ЖОРХ. — 1990. — Т. 26. — С. 2416.
69. Никишин Г. И., Глуховцев В. Г., Караханова Н. К., Ильин Ю. В., Караханов Р. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — № 2. — С. 479.
70. Никишин Г. И., Глуховцев В. Г., Ильин Ю. В., Игнатенко А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1982. — № 2. — С. 447.

71. A. с. 1016285 СССР / Никишин Г. И., Глуховцев В. Г., Гаврилова С. П., Бадовская Л. А., Ильин Ю. В., Игнатенко А. В., Кульневич В. Г. // Б. И. — 1983. — № 17. — С. 89.
72. Bartroli R. M., Conzalez M. D. // *Sobre Deriv. Cana Azucar.* — 1983. — Vol. 17. — P. 3.
73. Shindo K., Ishikawa S. // *Nippon Kagaku Kaishi.* — 1977. — N 2. — P. 245.
74. Lamb B. S., Kovacic P. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* — 1980. — Vol. 18. — P. 2423.
75. Ishigaki A., Shono T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* — 1974. — Vol. 47. — P. 1467.
76. Eftax D. S. P., Dunlop A. P. // *J. Org. Chem.* — 1965. — Vol. 30. — P. 1317.
77. Каменский И. В., Унгуриан Н. В., Итинский В. И. // Пластические массы. — 1960. — № 10. — С. 8.
78. Birkofer L., Beckmann F. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1959. — Bd 620. — S. 21.
79. Wewerka E. M., Luoghran E. D., Walters K. L. // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1971. — Vol. 15. — P. 1437.
80. Wewerka E. M. // *J. Polym. Sci. Part A-1.* — 1971. — Vol. 9. — P. 2703.
81. Barr J. B., Wallon S. B. // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1971. — Vol. 15. — P. 1079.
82. Chuang I. S., Maciel G. E., Nyers G. E. // *Macromolecules.* — 1984. — Vol. 17. — P. 1087.
83. Laszlo-Hedvig Z., Szesztay M., Faix F., Tudos F. // *Angew. Makromol. Chem.* — 1982. — Vol. 107. — P. 61.
84. Celler W., Krasuska E., Malikowska H., Maczenski S. // *Chem. Annal.* — 1976. — Vol. 21. — P. 1333.
85. Jung K. L., Gaset A., Molinier J. // *Biomass.* — 1988. — Vol. 16. — P. 63.
86. Lund T., Lund H. // *Acta chem. scand. Ser. B.* — 1985. — Vol. 39. — P. 429.
87. Nalson D. A., Hallen R. T. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 1987. — Vol. 12. — P. 11.
88. Balaban A. T., Bota A., Zlota A. // *Synthesis.* — 1990. — N 2. — P. 136.
89. Marshall J. A., Wang X. J. // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 960.
90. Stoll M., Winter M., Gautschi F., Flament I., Willhalm B. // *Helv. chim. acta.* — 1967. — Vol. 50. — P. 628.
91. Neurath G., Dienger M., Kuestermann I. // *Beitr. Tabakforsch.* — 1971. — Bd. 6. — S. 12.
92. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 175.
93. Clezy P. S., Fookes C. J. R., Lau D. Y. K., Nichol A. W., Smythe G. A. // *Aust. J. Chem.* — 1974. — Vol. 27. — P. 357.
94. Meerwein H., Bodenbenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1960. — Bd 632. — S. 38.
95. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абаев В. Т., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1141.
96. Yates P., Jorgenson M. J., Singh P. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1969. — Vol. 91. — P. 4739.
97. Morizur J. // *Bull. Soc. chim. France.* — 1964. — N 3. — P. 1625.
98. Cadogan J. I. G., Harger M. J. P., Mitchell J. R., Sharp J. T. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1971. — N 22. — P. 1432.
99. Nowakowski L. // *J. prakt. Chem.* — 1987. — Bd. 329. — S. 539.
100. Pat. 145682 Pl / Nowakowski L., Lesiak T. // *C. A.* — 1989. — Vol. 111. — 194564.
101. Масиас А., Гарсиа Т., Белецкая И. П. // ЖОРХ. — 1982. — Т. 18. — С. 1386.
102. Глуховцев В. Г., Ильин Ю. В., Игнатенко А. В., Брежнев Л. Ю. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1987. — № 12. — С. 2834.
103. Clezy P. S., Parnis C. // *Aust. J. Chem.* — 1972. — Vol. 25. — P. 2055.
104. Zhang B., Ji Z., Xiao W., Wu C., Liang Y. // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* — 1992. — Vol. 13. — P. 580; *C. A.* — 1993. — Vol. 118. — 115372.
105. He Y., Chenz Wu C. // *Hecheng Huaxue.* — 1993. — Vol. 1. — P. 12; *C. A.* — 1994. — Vol. 121. — 108744.
106. Brown W. H., Grench W. N. // *Can. J. Chem.* — 1958. — Vol. 36. — P. 537.
107. Hoegbery A. G. S., Weber M. // *Acta chem. scand. Ser. B.* — 1983. — Vol. 37. — P. 55.
108. Михайлюченко Н. Г., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 6. — С. 751.
109. Pat. 4577035 US / Huffman G. W., Pentz W. J., Vietti D. E., Wuskell J. P. // *C. A.* — 1986. — Vol. 105. — 42629.
110. Chastrette M., Chastrette F. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1973. — N 15. — P. 534.
111. Kobuke Y., Hanji K., Horiguchi K., Asada M., Nakayama Y., Furukawa J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1976. — Vol. 98. — P. 7414.
112. Караханов Р. А., Зефирова В. А., Соловьева Т. Ю. // ХГС. — 1982. — № 11. — С. 1564.
113. Шостаковский В. М., Самойлова М. Я., Нефедов О. М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1973. — № 10. — С. 2382.
114. Гольдфарб Я. Л., Данюшевский Я. Д. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1963. — № 3. — С. 540.
115. Srogl J., Janda M., Stibor Z. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 1977. — Vol. 42. — P. 1361.
116. D'Auria M., D'Onofrio F., Piancatelli G. // *Gazz. chim. ital.* — 1994. — Vol. 124. — P. 125.
117. Williams P. D., LeGoff E. // *J. Org. Chem.* — 1981. — Vol. 46. — P. 4143.

118. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абаев В. Т., Михайлюченко Н. Г., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Заводник В. Е., Луценко А. И. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 329.
119. Vogel E., Haas W., Knipp B., Lex J., Schmickler H. // *Angew. Chem.* — 1988. — Bd 100. — S. 445.
120. Haas W., Knipp B., Sicken M., Lex J., Vogel E. // *Angew. Chem.* — 1988. — Bd 100. — S. 448.
121. Vogel E., Doerr J., Herrmann A., Lex J., Schmickler H., Walgenbach P., Gisselbrecht J. P., Gross M. // *Angew. Chem.* — 1993. — Bd 105. — S. 1667.
122. Ильин Ю. В., Глуховцев В. Г., Никишин Г. И. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1986. — № 10. — С. 2388.
123. Губина Т. И., Рожнов А. А., Воронин С. П., Кульневич В. Г., Журавлев С. В., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 8. — С. 1046.
124. Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 7. — С. 997.
125. Бутин А. В., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 616.
126. Абаев В. Т., Гутнов А. В., Бутин А. В. // ХГС. — 1998. — № 5. — С. 603.
127. Воронин С. П., Губина Т. И., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1333.
128. Jones G., McKinley W. // *Tetrah. Lett.* — 1977. — N 28. — P. 2457.
129. Jones G., McKinley W. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1979. — N 3. — P. 599.
130. Бутин А. В., Абаев В. Т., Строганова Т. А. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1578.
131. Butin A. V., Aباev V. T., Stroganova T. A., Gutnov A. V. // *Molecules.* — 1997. — Vol. 2. — P. 62.
132. Бутин А. В., Строганова Т. А., Абаев В. Т., Заводник В. Е. // ХГС. — 1997. — № 12. — С. 1614.
133. Butin A. V., Gutnov A. V., Aباev V. T. // 12th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings. — Brno, Czech Republic, 1996. — P. 24.
134. Бутин А. В., Абаев В. Т., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1142.
135. Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 627.
136. Бутин А. В., Гутнов А. В., Абаев В. Т., Крапивин Г. Д. // ХГС. — 1998. — № 7. — С. 883.
137. Шапиро Ю. М. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 613.
138. Лаврушин В. Ф., Тарахно Э. Н. // *ЖОХ.* — 1975. — Т. 45. — С. 906.
139. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 6. — С. 738.
140. Бутин А. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 4. — С. 566.
141. Абаев В. Т., Butin A. V. // 12th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings. — Brno, Czech Republic, 1996. — P. 1.
142. Stroganova T. A., Butin A. V., Aباev V. T., Kul'nevich V. G. // 7th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry: Proceedings. — Eger, Hungary. 1998. — P. 139.
143. Бутин А. В., Строганова Т. А., Абаев В. Т., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1250.
144. Campbell M. M., Cosford N., Zongli L., Sainsbury M. // *Tetrahedron.* — 1987. — Vol. 43. — P. 1117.
145. Строганова Т. А., Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 168.
146. Gast A., Breitmaier E. // *Chem. Ber.* — 1991. — Bd 124. — S. 233.
147. Pat. 2116166 GB / Stanford J. L., Still R. H., Cawse J. L. // *C. A.* — 1984. — Vol. 100. — 103159.
148. Nowakowski J. // *J. prakt. Chem.* — 1992. — Bd. 334. — S. 187.
149. Cawse J. L., Stanford J. L., Still R. H. // *Makromol. Chem.* — 1984. — Vol. 185. — P. 709.
150. Cawse J. L., Stanford J. L., Still R. H. // *Brit. Polym. J.* — 1985. — Vol. 17. — P. 233.
151. Boufi S., Belgacem M. N., Quillerou J., Gandini A. // *Macromolecules.* — 1993. — Vol. 26. — P. 6706.
152. Boufi S., Gandini A., Belgacem M. N. // *Polymer.* — 1995. — Vol. 36. — P. 1689.
153. Pat. 148406 Pl / Nowakowski J. // *C. A.* — 1991. — Vol. 114. — 165135.
154. Новаковский Е. // *Пластмассы.* — 1989. — № 9. — С. 91.
155. Sanderson R. D., Schneider D. F., Schreuder I. // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1995. — Vol. 55. — P. 1837.
156. Pat. 3287374 US / Dunlop A. P., Eftax D. S. P. // *C. A.* — 1967. — Vol. 66. — 28648.
157. Pat. 90-200088 Eur / Gandini A., Salon M. C. // *C. A.* — 1991. — Vol. 114. — 43821.
158. Pat. 9302072 FR / Lesimple A., Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A., Roux G. // *C. A.* — 1993. — Vol. 118. — 254738.
159. Belgacem M. N., Quillerou J., Gandini A. // *Eur. Polym. J.* — 1993. — Vol. 29. — P. 1217.

160. *Holfinger M. S., Conner A. H., Lorenz L. F., Hill C. G. J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1993. — Vol. 49. — P. 337.
161. *He X., Conner A. H., Koutsky J. A.* // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* — 1992. — Vol. 30. — P. 533.
162. *Шулежко А. А., Рождественская И. Т., Киприанов А. И.* // *ЖОрХ.* — 1970. — Т. 6. — С. 2118.
163. Pat. 06171214 JP / *Fukuda M., Fukunishi A., Mori M.* // *C. A.* — 1995. — Vol. 122. — 119024.
164. *Baltes W., Bochmann G.* // *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* — 1987. — Bd. 184. — S. 179.
165. *Pons I., Garrault C., Jaubert J. N., Morel J., Fenyo J. C.* // *Food Chem.* — 1991. — Vol. 39. — P. 311.
166. *Tschiersky H., Baltes W.* // *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* — 1989. — Bd. 189. — S. 132.
167. *ter Heide R., Schaap H., Wobben H. J., De Valois P. J., Timmer R.* // *Qual. Doods Beverages: Chem. Technol. [Proc. Symp. Int. Flavor Conf.]*, 2nd. — 1981. — Vol. 1. — P. 183.
168. *Frattini C., Bicchi C., Baretini C., Nano G. M.* // *J. Agric. Food Chem.* — 1977. — Vol. 25. — P. 1238.
169. *Salinas J. P., Hartman T. G., Karmas K., Lech J., Rosen R. T.* // *Lipids in Food Flavors. ACS Symp. Ser.* — 1994. — Vol. 558. — P. 108; *C. A.* — 1994. — Vol. 121. — 299607.
170. Pat. 44027990 JP / *Nakanishi M., Mukai T., Inamasu S.* // *C. A.* — 1970. — Vol. 72. — 43410.
171. Pat. 6705027 ZA / *Matsui M., Ueda K., Mizutani T., Itaya N., Kitamura S., Fujinami A., Fujimoto K., Okuno Y.* // *C. A.* — 1969. — Vol. 70. — 77432.
172. Pat. 2335347 Ger. Offen / *Sumitomo Chemical Co., Ltd.* // *C. A.* — 1974. — Vol. 80. — 120746.
173. *Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Аваншсян Д. А.* // *Хим.-фарм. журн.* — 1981. — Т. 15. — С. 41.
174. *Олейник А. Ф., Дозорова Е. Н., Соловьева Н. П., Полухина Л. М., Филитис Л. Н., Полякова О. Н., Першин Г. Н.* // *Хим.-фарм. журн.* — 1983. — Т. 17, № 8. — С. 928.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: nemol@kubstu.ru

Поступило в редакцию 15.09.98