

Э. Лукевиц, О. А. Пудова

ФУРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

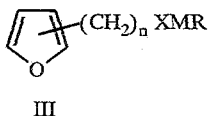
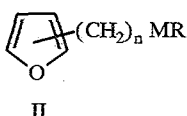
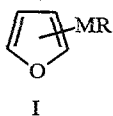
(ОБЗОР)

Обобщены методы синтеза, физические и химические свойства фурановых производных селена, теллура, хрома, молибдена и вольфрама.

Ранее в ряде обзоров [1—4] нами обобщены литературные данные и результаты собственных исследований по синтезу и свойствам фурановых производных металлов I—IV групп периодической системы, в работе [5] рассмотрены не только металлоорганические соединения элементов V группы, но и производные фосфора. В представляемом обзоре, посвященном фурановым соединениям VI группы, рассматриваются производные селена, теллура, хрома, молибдена, вольфрама, и не отражены результаты исследований сероорганических производных из-за огромного объема материала, накопленного в этой области.

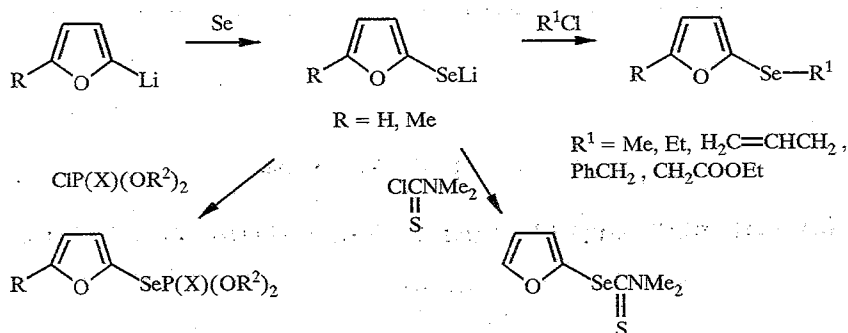
1. ПРОИЗВОДНЫЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Фурановые производные селена и теллура можно подразделить на три основных типа: соединения со связью С_{фурил}—М (I), производные, в которых элемент отделен от кольца углеродной цепочкой (II) или карбофункциональным фрагментом (III). Соединения III типа немногочисленны [6—8] и, как правило, представляют собой фосфорорганические производные. Методы их получения и физико-химические свойства рассмотрены в работе [5], а в данном обзоре представлены лишь соединения I и II типов.

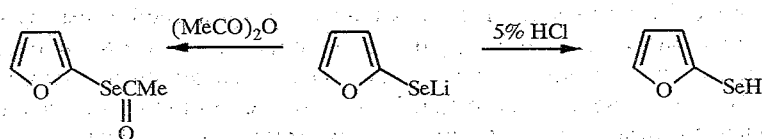


1.1. Синтез соединений I типа

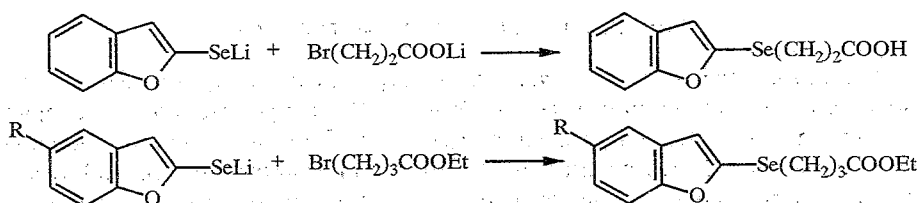
Основным методом получения фурановых производных селена [9—16] и теллура [17] со связью С_{фурил}—М является литиевый синтез. Обычно используется реакция 2-фурил- и 5-метил-2-фуриллития с элементарным селеном, приводящая к фурилселенидам лития, которые в свою очередь легко реагируют с галогенсодержащими соединениями. Таким образом были получены не только алкильные [9, 14, 15], арильные [16] и карбофункциональные производные [10, 14, 15], но и селенофосфорорганические производные фурана [11, 12].



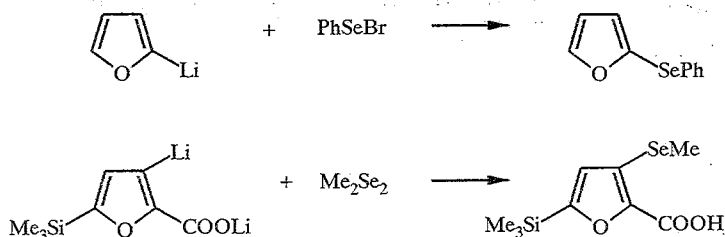
При гидролизе фурилселенида лития 5% раствором соляной кислоты образуется фурилселенол, а при ацилировании уксусным ангидридом с выходом 64% получен фурилacetилселенид [15].



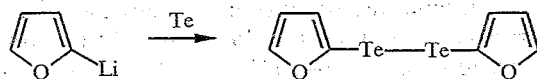
Бензофурилселениды лития алкилируются 3-бромпропионатом лития и эфирами 4-броммасляной кислоты с выходом 60...70% [18].



Фурилселениды можно также получить при взаимодействии литиевых производных фурана с фенилселенобромидом [16] и диметилдиселенидом [13].



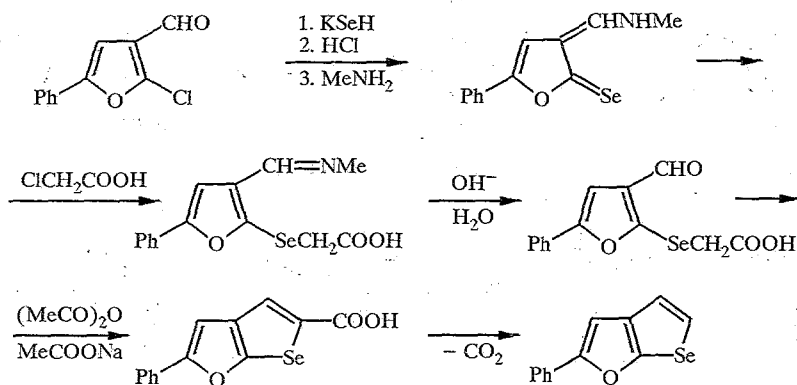
Дифурилдителлурид с выходом 60% образуется при обработке 2-фуриллития теллуром в среде тетрагидрофурана при небольшом охлаждении [17].



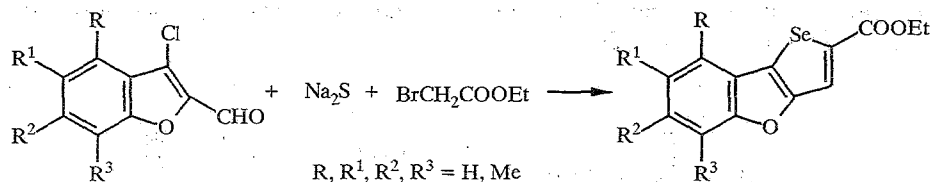
Кроме литиевого синтеза для получения фурилселенидов использовалась реакция галогенфуранов с гидроселенидами натрия [19] и калия [20]. Так, в результате воздействия на 5-бром- и 4,5-дибромфурфурол гидроселенида натрия в воде первоначально образуются 2-формил-5-фурилселениды натрия, которые являются сильными нуклеофилами и мгновенно реагируют с исходными бромсодержащими фуфуролами, давая с выходом 50...54% дифурилселениды [19].



Реакция хлоруксусной кислоты с 4-аминометиленовым производным 5-селенофуранона, синтезированного из 2-хлор-3-формил-5-фенилфурана действием гидроселенида калия, кислотным гидролизом и конденсацией карбонильной группы с метиламином, протекает по C=Se группе [20, 21]. Последующей циклизацией полученного продукта в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия синтезированы 2-фенилселенофено [2,3-*b*]фуран-5-карбоновая кислота и продукт ее декарбоксилирования в соотношении 2 : 1 [20, 21].



Аналогично синтезированы соединения, в которых бензофурановый цикл конденсирован с селенофеновым [22].

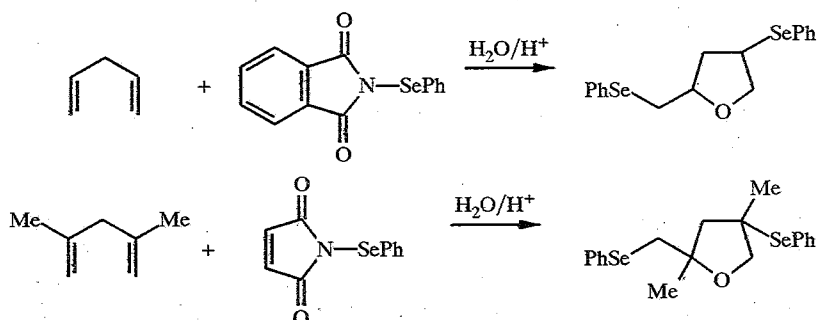


Тетрагидрофурановые и дигидрофурановые производные со связью C-гетероцикл—Se в большинстве случаев получены циклизацией непредельных соединений и оксиранов [23—29] с различными соединениями селена.

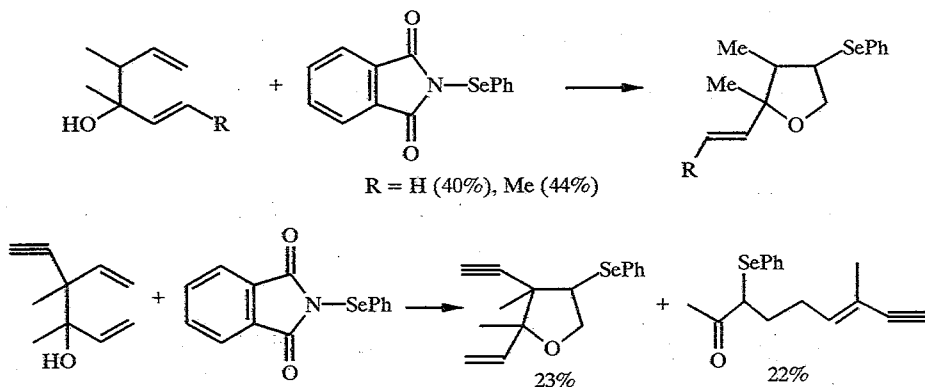
Аллены, содержащие гидроксиметильный заместитель, при воздействии с фенилселенобромидом и триэтиламин в хлористом метиле при комнатной температуре легко циклизуются в 2,5-(3-фенилселено)дигидрофураны [23].



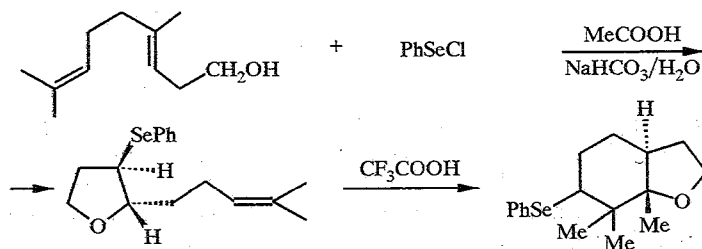
N-Фенилселенофталимид и N-фенилселеносукцинимид реагируют с олефинами при 25 °С в хлористом метиле в присутствии 2...3-кратного количества воды и кислотного катализатора, например *n*-толуолсульфоновой кислоты. В результате получены различные производные тетрагидрофурана с выходом 24...55% [24].



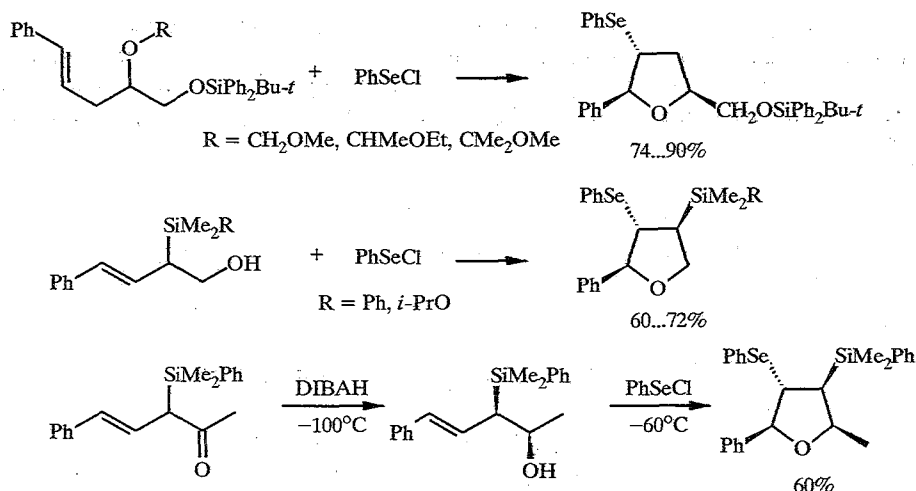
N-Фенилселенофталимид является также достаточно эффективным O-циклизирующим агентом 1,5-гексадиен-3-олов. Как и в предыдущем случае, реакция протекает в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [25].



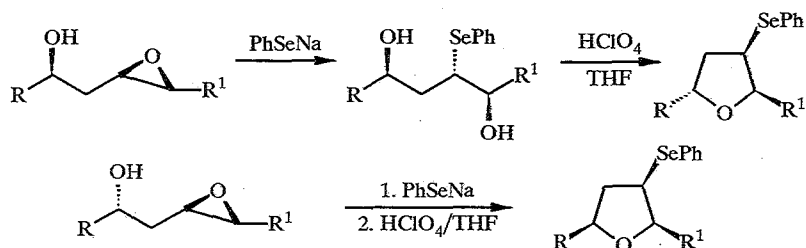
4,8-Диметилнона-3,7-диен-1-ол циклизуется за 6 ч при действии фенилселенохлорида в уксусной кислоте в 3-фенилселенозамещенный 2-(4-метилпент-3-енил)тетрагидрофуран, который при обработке трифторуксусной кислотой при 0 °С почти мгновенно дает с выходом 70% бициклический продукт [26].



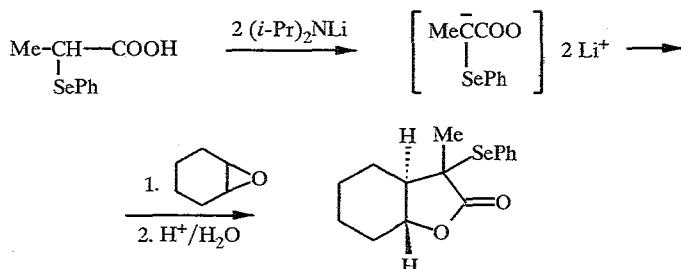
Циклизация *трет*-бутилдифенилсилиловых эфиров 5-фенил-2-алкоксиметоксипент-4-ен-1-олов [27], 5-фенил-2-RMe₂Si-пент-4-ен-1-олов [28] и 1-фенил-2-PhMe₂Si-пент-1-ен-4-ола [28] с фенилселенохлоридом протекает с высокими стереоселективностью и выходом. Таким образом синтезированы тетрагидрофурановые производные с тремя и четырьмя хиральными центрами в кольце.



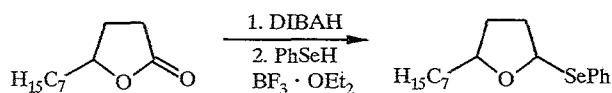
При воздействии на гидроксиэтилоксираны фенилселенида натрия первоначально происходит раскрытие оксиранового цикла и образование фенилселенодиолов, в которых гидроксильные группы разделены четырьмя углеродными атомами. Затем в результате воздействия на диолы хлорной кислоты в тетрагидрофуране удалось осуществить замыкание цепи в пятичленный тетрагидрофурановый цикл [29].



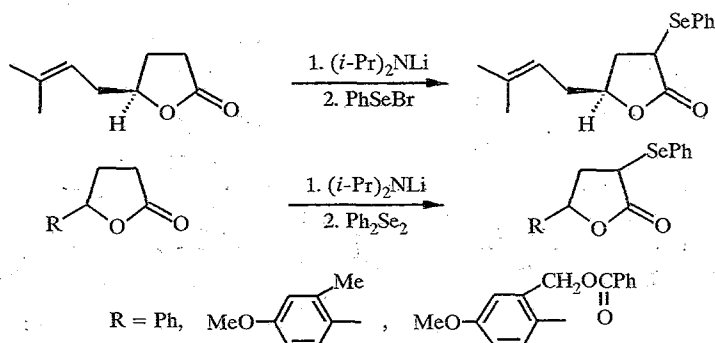
Дилитиевое производное α -фенилселенопропионовой кислоты реагирует с окисью циклогексена стереоселективно: с выходом 54% образуется фенилселеновое производное γ -лактона с конденсированным циклогексановым кольцом [30].



Ввести фенилселеновую группу в тетрагидрофурановый цикл удалось путем восстановления 4-гептил-4-бутанолида диизобутилалюмогидридом в соответствующий спирт и последующего замещения гидроксильной группы при действии фенилселенола в присутствии эфира трехфтористого бора. Таким методом 2-гептил-5-фенилселенотетрагидрофуран получен с почти количественным выходом [31].

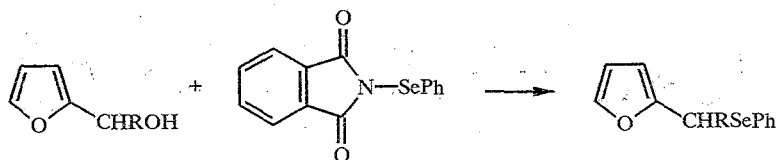


Анионы различных 4-замещенных 4-бутанолидов, которые можно получить в результате воздействия на бутиролактоны диизопропиламида лития, легко селенируются фенолселенобромидом [32] и диметилдиселенидом [33]. Выход 2-фенилселено-4-бутанолидов по этому методу превышает 80%.

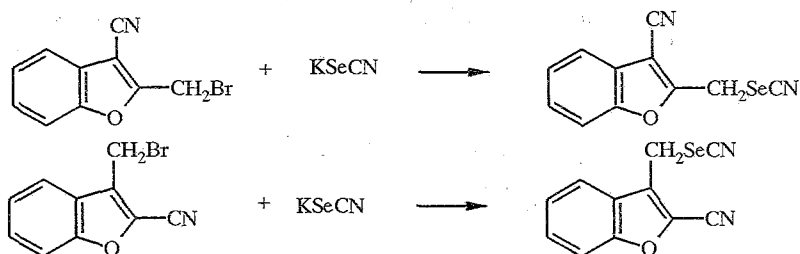
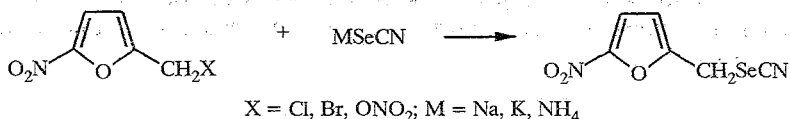


1.2. Синтез соединений II. типа

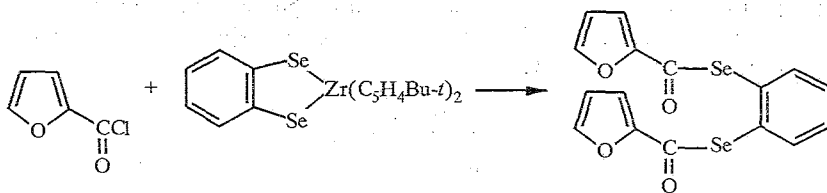
Удобным методом синтеза фурфурилселенидов является селенирование фурфурилового спирта и его производных N-фенилселенофталимидом. Этим методом фенилфурфурилселениды получены с выходом более 70% [16].



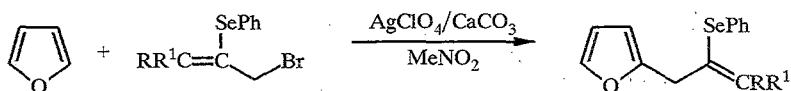
Атом галогена в галогенметильных производных 5-нитрофурана [34] и цианобензофуранов [35] можно заместить на цианоселенидную группу действием цианоселенидов щелочных металлов. В аналогичную реакцию вступает и 5-нитро-2-фурфурилнитрат [34].



1,2-Ди(2-фурил)селенобензол с выходом 68% синтезирован из циркониевого комплекса, содержащего в качестве лиганда 1,2-диселенобензол, и 2-фурилхлорида в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре [36].

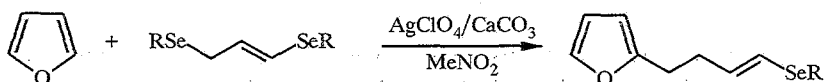


При действии перхлората серебра и слабого основания (CaCO_3) в нитрометане при охлаждении до -15°C 3-бром-2-фенилселенопроп-1-ены [37], 1,3-ди(метилселено)- и 1,3-ди(фенилселено)пропены [38] легко образуют аллильные катионы, стабилизированные селеногруппой. Полученные катионы реагируют с фураном, давая продукты электрофильного замещения.



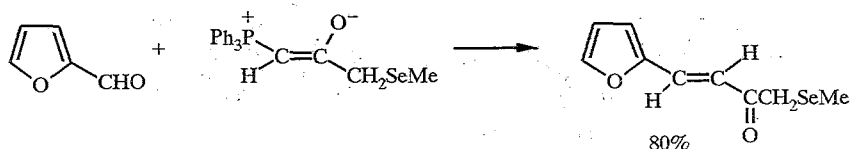
$\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Cl}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Br};$

$\text{R} = \text{R}^1 = \text{Me}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Et}$ (выход 58...65%)

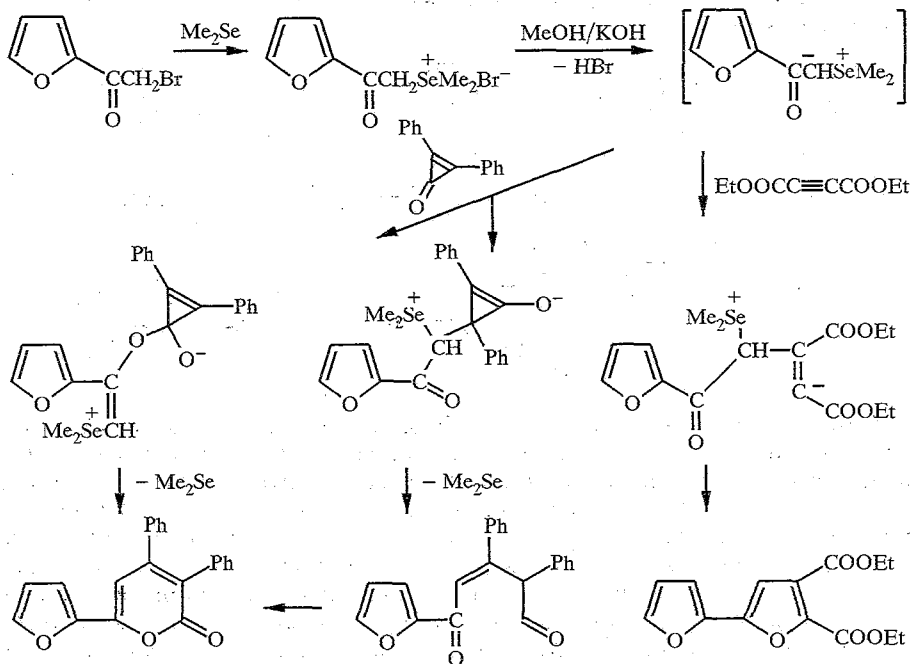


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ (выход 24...50%)

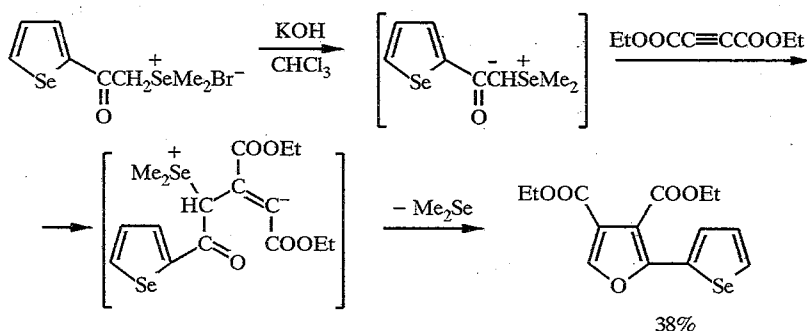
Для синтеза (2-фурил)винил(метилселено)метилкетона использовалась реакция Виттига между фурфуролом и метилселеноацетилметилтрифенилфосфораном при комнатной температуре в присутствии небольшого количества бензойной кислоты. Полученный в результате α,β -непредельный кетон имеет *транс*-конфигурацию [39].



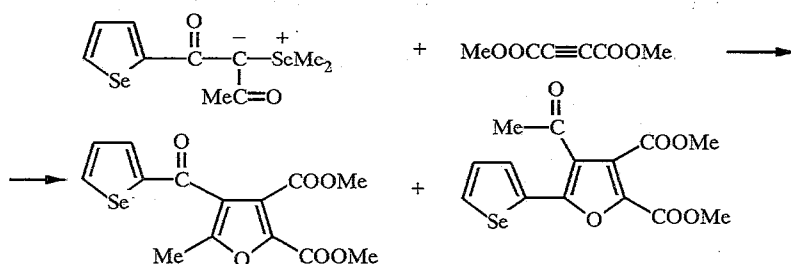
При взаимодействии бромметил(2-фурил)кетона с эквивалентным количеством диметилселенида в нитрометане с высоким выходом образуется селениевая соль — бромид диметил(2-фурилметил)селения [40]. Имид этого соединения используется для получения различных гетероциклов [40—43].



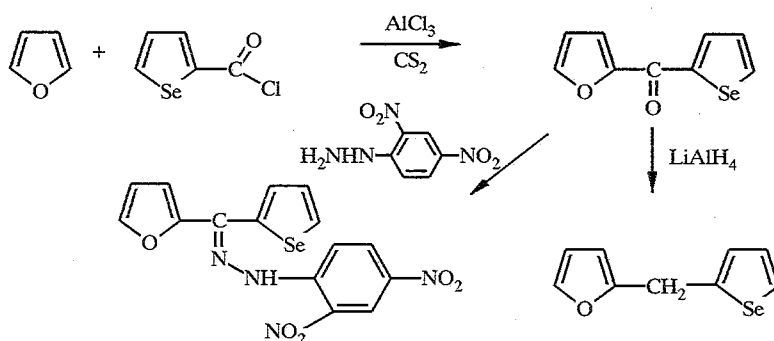
Аналогичная соль селенения, содержащая вместо фурильной группы селенофеновую, вступает в реакцию циклизации с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты [43] с образованием фурилселенофенов.



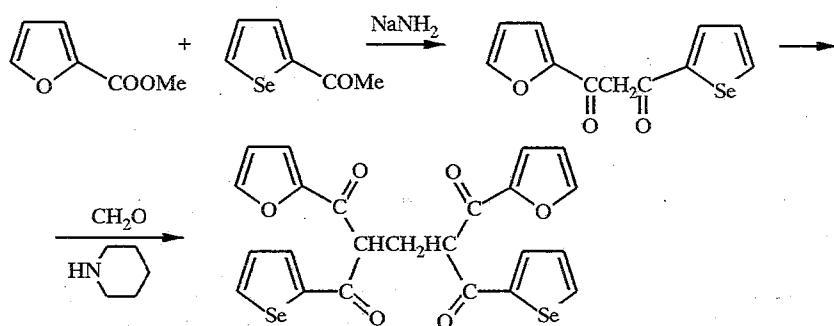
Если в метиленовую группу соли селенения ввести ацетильную группу, то при конденсации с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты циклизация протекает по обеим карбонильным группам и образуется смесь фурилселенофена и фурилселенофена с общим выходом 89% и соотношением 3 : 2 [44].



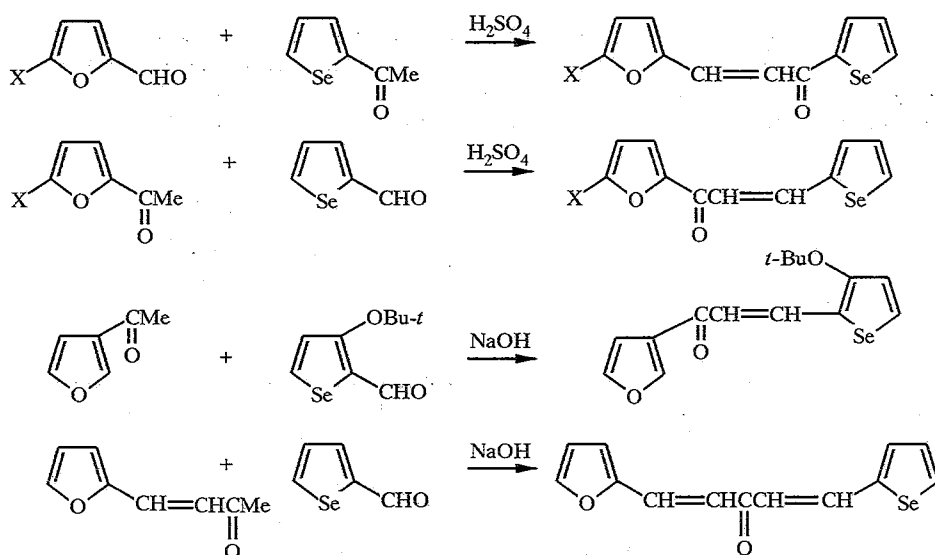
Фурилселенофен можно также получить с выходом 46% ацилированием фурана хлорангидридом 2-селенофенкарбоновой кислоты в сероуглероде под действием безводного хлористого алюминия при охлаждении до 5 °С. Карбонильная группа фурилселенофена вступает в реакцию конденсации с гидразинами, а также восстанавливается алюмогидридом лития до метиленовой [45].



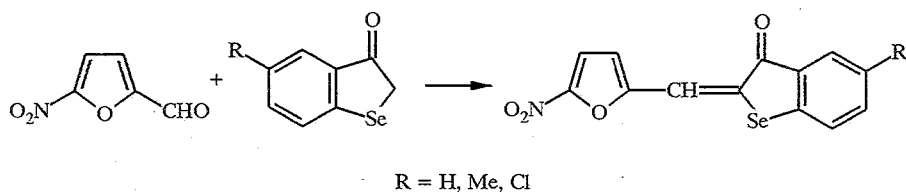
Синтез соединений, в которых фурановый и селенофеновый циклы разделены более длинной углеродной цепочкой, получены конденсацией разнообразных альдегидов и кетонов, содержащих фурановый и селенофеновый заместители. Несимметричный β -дикетон образуется при взаимодействии 2-ацетилселенофена с метиловым эфиром пироксизовой кислоты под действием амида натрия с выходом 70% [46,47]. Он в свою очередь реагирует с формалином в этаноле при использовании в качестве катализатора пиперидина (с морфолином конденсация не протекает). Выход 1,3-ди(2-фурил)-1,3-ди(2-селеноноил)пропана невелик и составляет лишь 22,5% [48].



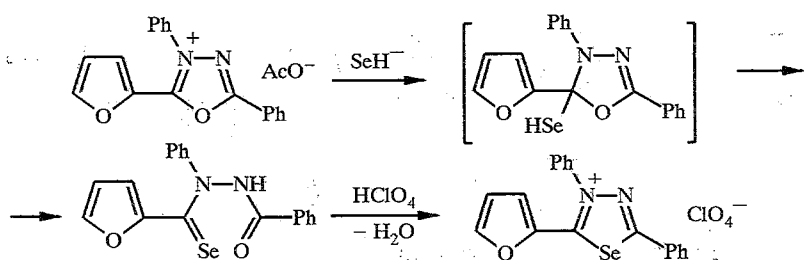
Конденсация 2-ацетилселенофена или 2-формилселенофена с производными фурфуrolа, 3-формилфурана или 2-ацетилфурана происходит в присутствии как кислотных (H_2SO_4) [49], так и щелочных катализаторов (гидроксид натрия) [50, 51].



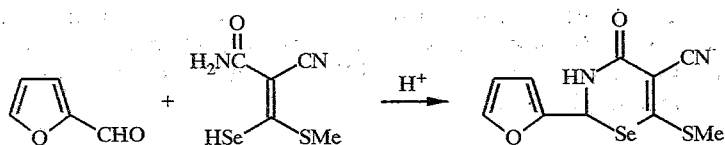
Атомы водорода в положении 2 5-замещенных 2,3-дигидробензоселенофен-3-онов обладают достаточной подвижностью, вследствие чего эти соединения легко взаимодействуют с 5-нитрофурфуролом [52].



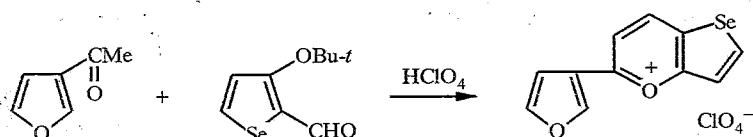
Кроме рассмотренных выше фурилсодержащих производных селенофена синтезированы также фурановые соединения, в состав молекул которых входят разнообразные селеносодержащие гетероциклы [51, 53–55]. Так, соли 1,3,4-оксадиазолия легко могут быть превращены в соли 1,3,4-селенадиазолия в результате воздействия гидроселенидов MSeH на соли оксадиазолия с последующей кислотной циклогидратацией интермедиатов [53, 54].



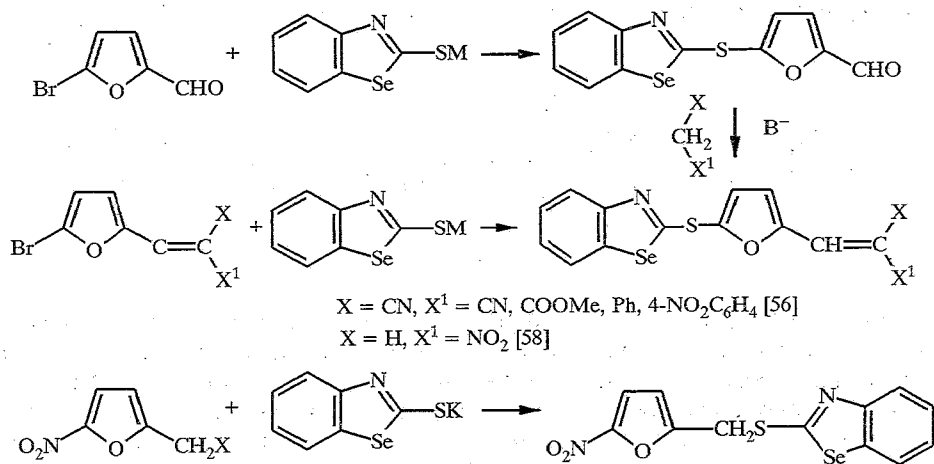
2-Циано-3-гидроселено-3-метилтиоакриламид реагирует с фурфуролом в присутствии кислотного катализатора. Выход продукта циклизации — фурилсодержащего 1,3-селеназин-4-она — составляет 72% [55].



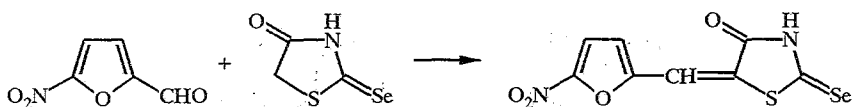
Если конденсация 3-ацетилфурана с 2-формил-3-*tert*-бутоксиселено-феном в щелочной среде протекает с образованием линейного продукта с очень низким выходом (9%), то в присутствии хлорной кислоты эти соединения дают продукт циклоконденсации с 90% выходом [51].



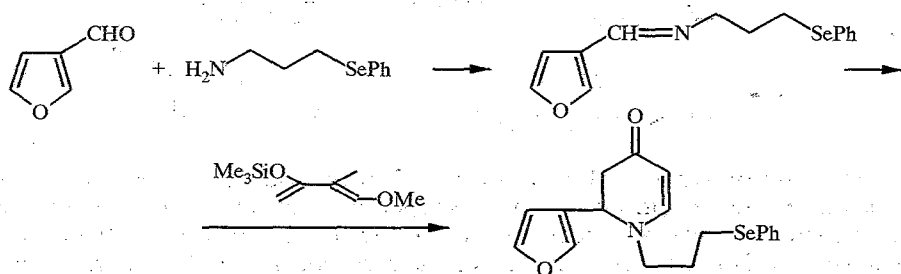
Синтезирован ряд соединений, в которых фурановое кольцо и атом селена связаны карбофункциональной цепочкой. Разработаны, например, методы получения 2-фурил- и 2-фурфурилтиобензоселеназолов [56—58]. Обычно эти соединения образуются при взаимодействии 2-бензоселеназолитиолатов натрия и калия с бромфуранами в этаноле [56] и галогенметилфуранами в среде ароматических углеводов [57] при комнатной температуре. Уменьшить время реакции с 8 до 3 ч и увеличить выход 2-фурфурилтиобензоселеназолов до 80% удалось при замене тиолатов на смесь 2-бензоселеназолитиола и карбоната калия [57].



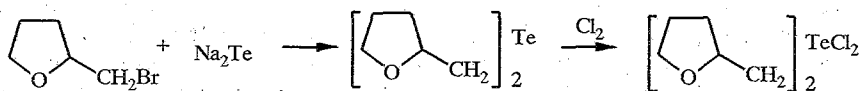
При конденсации 2-селеноксо-1,3-тиазолидин-4-она с 5-нитрофурфуролом в ледяной уксусной кислоте получен 2-селеноксо-5-(5-нитрофурфурилиден)-1,3-тиазолидин-4-он [59].



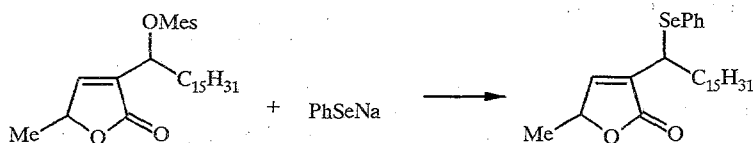
Синтезированное обычным путем из 3-формилфурана и 1-(3-аминопропил)фенилселенида азометиновое основание вступает в реакцию Дильса-Альдера с 1-метокси-2-метил-3-триметилсилоксибутadiеном в качестве диена. С выходом 72% образуется продукт циклизации — производное тетрагидропиридинона с фенилселенопропильной группой у атома азота гетероцикла [60].



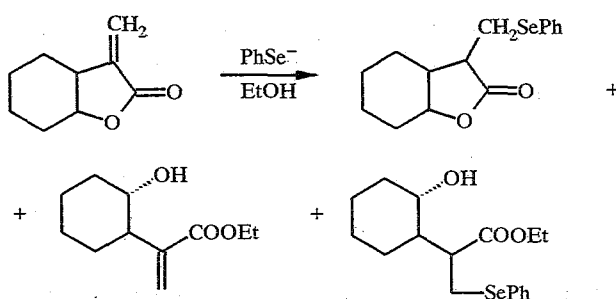
Основной метод синтеза тетрагидрофурановых производных селена и теллура II типа состоит в циклизации алкенов в присутствии воды [24, 61, 62], непредельных спиртов [25, 63—69] и кислот [70, 71] под действием различных селенирующих (N-фенилселенофталимид, N-фенилселеносукцинимид, PhSeCl, PhSeCN, Ph₂Se₂) и теллурирующих агентов (TeO₂, (ArTe=O)₂O). Другие методы, такие, как замещение функциональных групп на элементоорганический заместитель [66, 72] или присоединение по метиленовой группе α-метиленлактонов, используются крайне редко. Так, теллурид натрия, реагируя с тетрагидрофурфурилбромидом, дает ди(тетрагидрофурфурил)теллурид, который в свою очередь можно легко превратить в производное четырехвалентного теллура действием хлора [66].



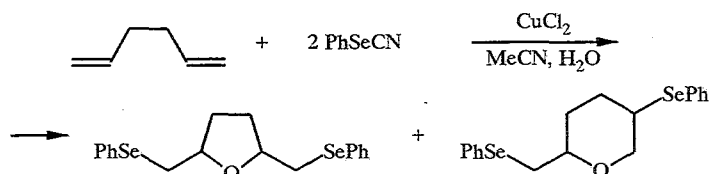
2,4,6-Триметилфеноксигруппа также может быть замещена на фенилселеновую при воздействии фенилселенида натрия в этаноле и охлаждении до -10 °C [72].



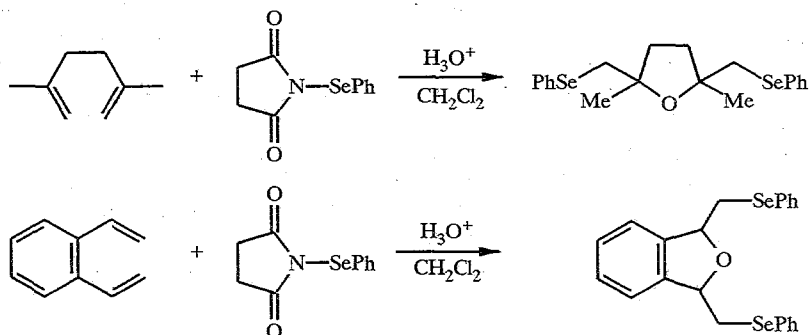
Фенилселенидный анион, полученный обработкой дифенилдиселенида боргидридом натрия в этаноле, присоединяется к метиленовой группе α-метиленлактона. Кроме продукта присоединения (60%) в реакционной смеси обнаружены также продукты раскрытия лактонного цикла, однако их выход мал (6%) [73].



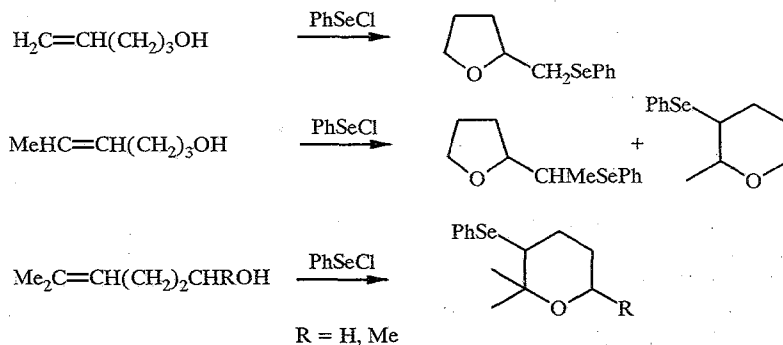
Циклизация гекса-1,5-диена при воздействии фенилселеноцианида в водно-ацетонитрильной среде в присутствии хлорида меди (II) протекает с образованием как тетрагидрофуранового, так и тетрагидропиранового производного в соотношении 9 : 1 с общим выходом 84% [61, 62].



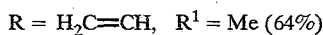
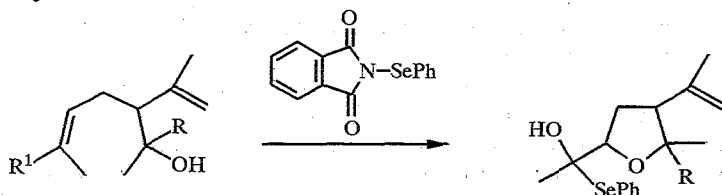
Из 2,5-диметилгекса-1,5-диена и 1,2-дивинилбензола при обработке N-фенилселеносульфидом в хлористом метиле в присутствии 2...3-кратного избытка воды и кислотного катализатора (например, *n*-толуолсульфокислоты) с выходом соответственно 63 и 70% получены лишь тетрагидрофурановые производные [24].



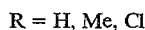
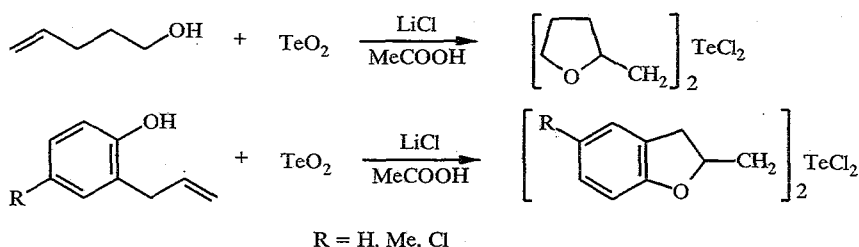
Циклизацию непредельных спиртов удалось осуществить с помощью N-фенилселенофталимида [25] и фенилселенохлорида [63, 68]. 4-Алкен-1-олы в реакции с фенилселенохлоридом дают 5- и (или) 6-членные циклические эфиры, соотношение которых зависит от заместителей у двойной связи и карбинольного атома углерода [63]. Так, пент-4-ен-1-ол образует лишь тетрагидрофурановый цикл, 5-метилгекс-4-ен-1-ол и 6-метилгепт-5-ен-2-ол — тетрагидропирановый, а гекс-4-ен-1-ол — смесь продуктов ряда тетрагидрофурана и тетрагидропирана.



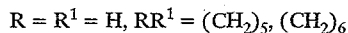
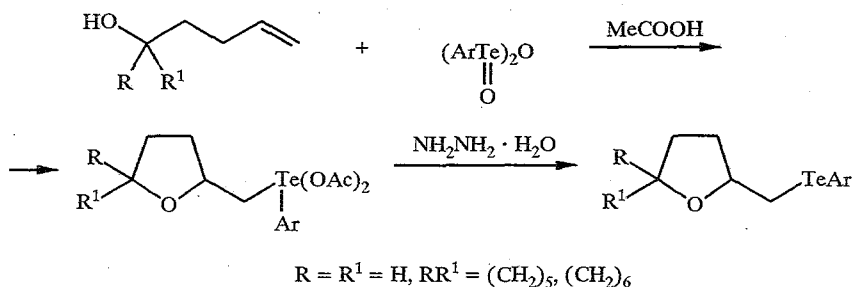
Непредельные спирты, содержащие 1,5-гексадиен-3-ольный фрагмент, под действием N-фенилселенофталимида в присутствии катализатора кислотного характера с выходом 58...70% превращаются в тетрагидрофурановые производные, содержащие в положении 2 цикла фенилселенометильную группу [25].



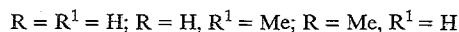
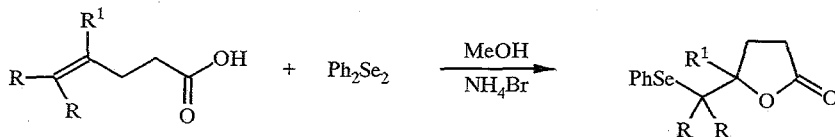
Двуокись теллура в растворе уксусной кислоты, содержащей хлорид лития, циклизует проп-4-ен-1-ол. Выход ди(тетрагидрофурурил)дихлортеллура составляет 58% [66]. В аналогичную реакцию вступают также 2-аллилфенолы [66].



При обработке гидроксиолефинов арилтеллуровым ангидридом $[(\text{ArTeO})_2\text{O}, \text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7]$ в уксусной кислоте при кипении в течение 15 ч образуются производные тетрагидрофурана с функциональной теллуровой группой $[\text{Ar}(\text{AcO})_2\text{Te}]$. Эти соединения гигроскопичны и нестабильны, поэтому были выделены в виде теллуридов с выходом 70...90% после восстановления гидразингидратом в этаноле [64, 65].



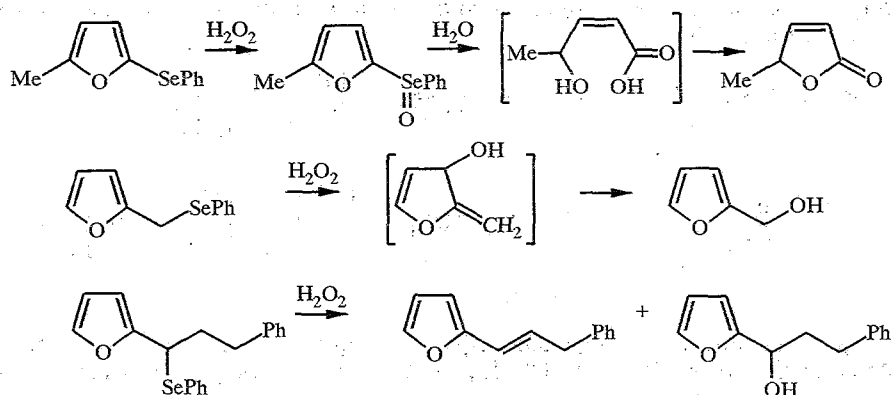
Электролизом непредельных карбоновых кислот и дифенилдиселенида в метанольном растворе бромистого аммония с выходом 60...70% получены γ -лактоны с фенилселенометильными группами в γ -положении. В качестве анода использовался графитовый стержень, а катодом служила медная фольга [70].



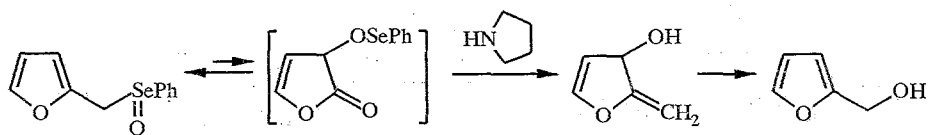
1.3. Химические свойства

Наиболее широко используемая реакция в ряду фурил- и тетрагидрофурилселенидов — это реакция деселенирования. Расщепление связи Se—C обычно проводилось 30% перекисью водорода [16, 30, 32, 33, 72, 73], применялись также *m*-хлорпербензойная кислота [31], периодат натрия [31] и трибутилстаннан [38, 74].

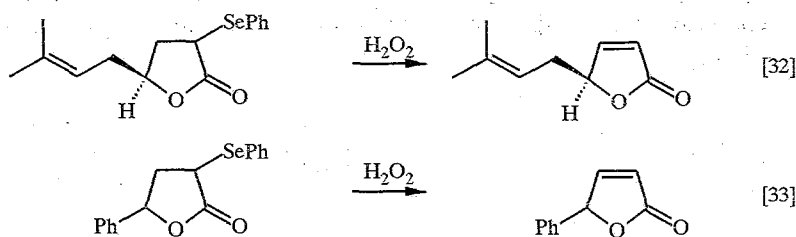
При окислении 2-фенилселено-5-метилфурана перекисью водорода единственным продуктом реакции (74%) был 5-метил-2-фуранон. Наиболее вероятно окисление протекает через селеноксид, который при атаке водой дает нестабильную гидроксикислоту, циклизующуюся в фуранон [16]. Для 2-фенилселенометилфурана в аналогичных условиях возможна [2,3]-сигматропная перегруппировка, приводящая к фурфуроловому спирту. воздействием перекиси водорода на 1-(2-фурил)-1-фенилселено-3-фенилпропан получена смесь продуктов: 1-(2-фурил)-2-бензилэтилена и производного фурфуролового спирта, также образовавшегося в результате [2,3]-сигматропной перегруппировки [16].

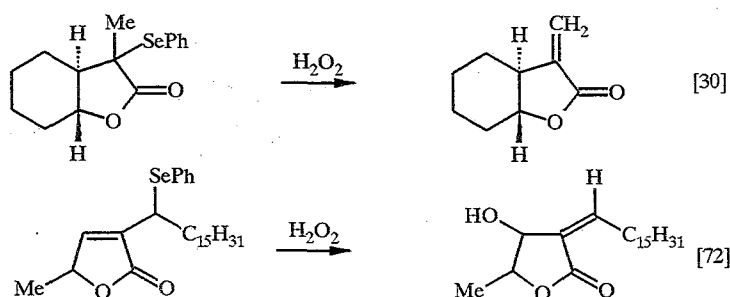


Для доказательства возможности такой перегруппировки в фурфурилфенилселеноксиде проведено исследование его термодинамических свойств методом ЯМР [75]. И хотя селеноксид является единственной структурой, определенной с помощью этого метода, авторы [75] считают, что существует быстрое равновесие с продуктом [2,3]-сигматропной изомеризации, так как при взаимодействии с пирролидином образуется спирт.

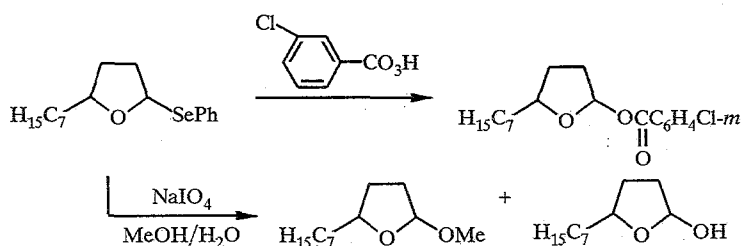


Отщепление фенилселеновой группы очень часто использовалось для синтетического получения различных природных соединений, например феромонов [32], веществ, выделенных из высших растений [72].

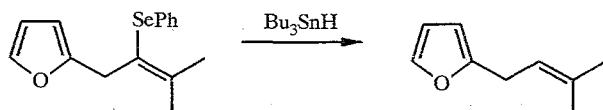




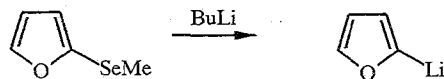
При окислении 2-гексил-5-фенилселенотетрагидрофурана *m*-хлорпербензойной кислотой или периодатом натрия в смеси метанола и воды [31] образования 2-гексил-2,3-дигидрофурана не наблюдалось, в первом случае получен тетрагидрофуриловый эфир *m*-хлорбензойной кислоты, а во втором — смесь метокси- и гидрокситетрагидрофуранов в соотношении 11 : 9 [31].



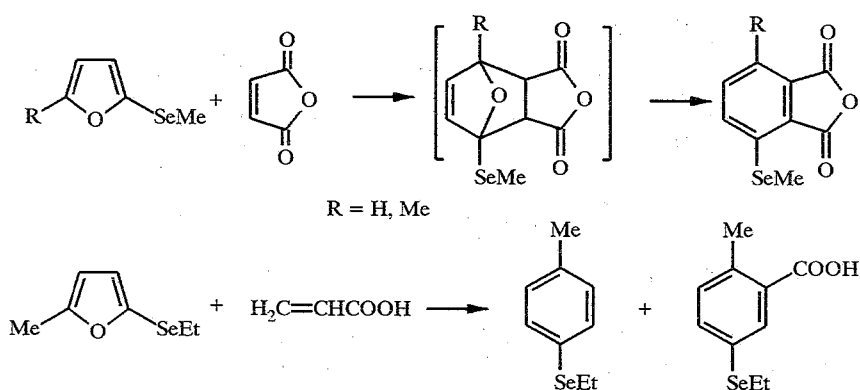
1-(2-Фурил)-2-фенилселено-3-метилбут-2-ен восстанавливается трибутилстаннаном в присутствии азобис(изобутиронитрила) до 1-(2-фурил)-3-метилбут-2-ена, выход которого составляет 70% [38].



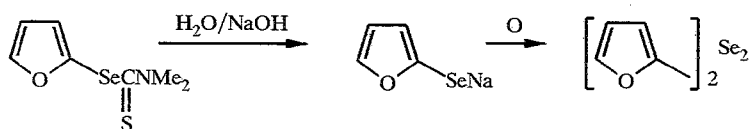
Расщепление связи Se—С_{фурил} наблюдается также в реакции с бутиллитием. Попытки прометаллировать положение 5 кольца фурана 2-метилселенофурана оказались неудачными и единственным продуктом реакции был 2-фуриллитий [9, 76].



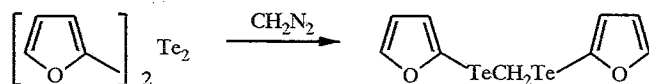
К настоящему времени данных по введению функциональных групп в фурановый цикл фурилселенидов путем электрофильного замещения в литературе нет. Трансформация фуранового кольца осуществлена методом диенового синтеза. При взаимодействии 2-метилселенофурана и 5-метил-2-метилселенофурана с малеиновым ангидридом с выходом 42 и 46% соответственно получены производные фталевого ангидрида [9, 76]. Значительно менее реакционноспособным по отношению к акриловой кислоте оказался 5-метил-2-метилселенофуран. Кроме того, реакция протекала неселективно, с образованием смеси двух продуктов (общий выход ~20%) [77].



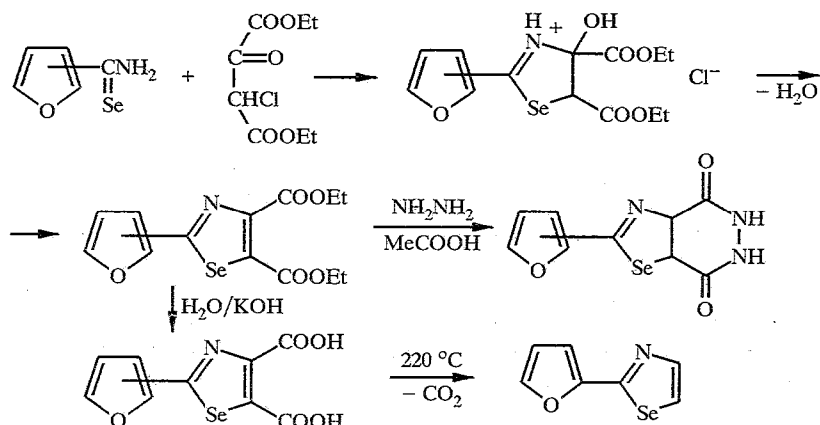
Химические превращения заместителей у элементов в фурилселенидах и фурилтеллуридах также мало изучены. 2-Фурилселенотиокарбамат гидролизуется в щелочной среде с образованием 2-фурилселенида натрия, который при окислении превращается в ди(2-фурил)диселенид с выходом 70% [10].



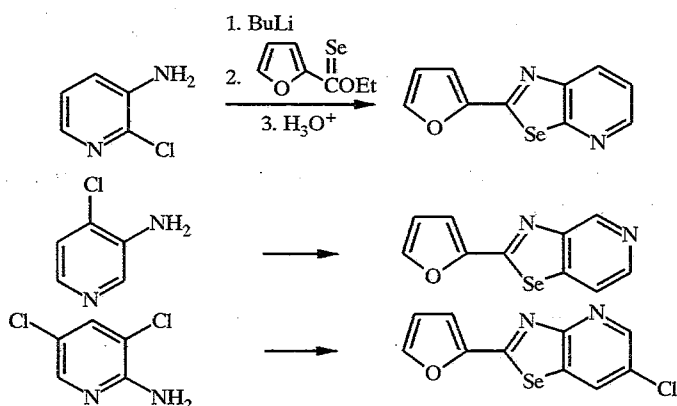
Карбен, полученный из диазометана, способен внедряться по связи Te—Te ди(2-фурил)дителлурида при 0 °C [78].



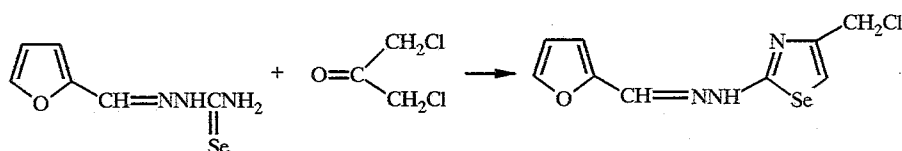
Ряд фурановых производных, содержащих селеноксогруппу, использовался для получения полигетероциклических соединений [79—84]. Так, амиды 2- и 3-фуранкарбоселеновых кислот вступают в конденсацию с диэтиловым эфиром оксо(хлор)янтарной кислоты в ацетоне с образованием 2-фурилселеназолов [79—81].



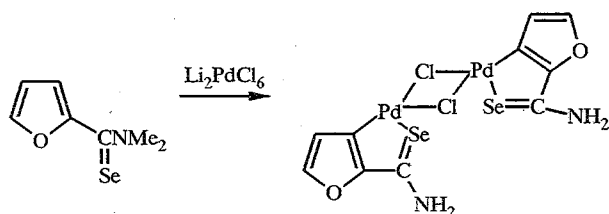
Этиловый эфир 2-фуранкарбоселеновой кислоты дает продукты циклизации с литиевыми производными 2-хлор-3-аминопиридина, 3-амино-4-хлорпиридина и 2-амино-3,5-дихлорпиридина, которые были получены при обработке указанных пиридинов бутиллитием в тетрагидрофуране [82]. Выход 2-(2-фурил)селеназолопиридинов составил 51...58%.



Фурфурилселеносемикарбазон вступает в реакцию с симметричным дихлорацетоном. В этом случае, как и в рассмотренных ранее, происходит циклоконденсация с образованием производного селеназола [83].



При взаимодействии амидов 2- и 3-фуранкарбоселеновых кислот с Li_2PdCl_4 в метаноле при комнатной температуре образуются хелаты, в которых атом палладия координирован с селеноксогруппой и атомом углерода фуранового кольца в положении 3 для 2-замещенного амида и в положении 2 для 3-изомера [84].

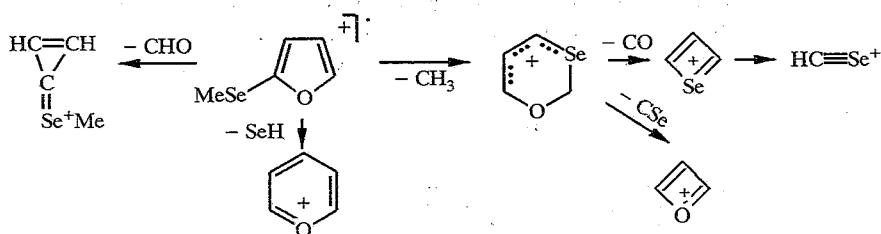


1.4. Физико-химические свойства

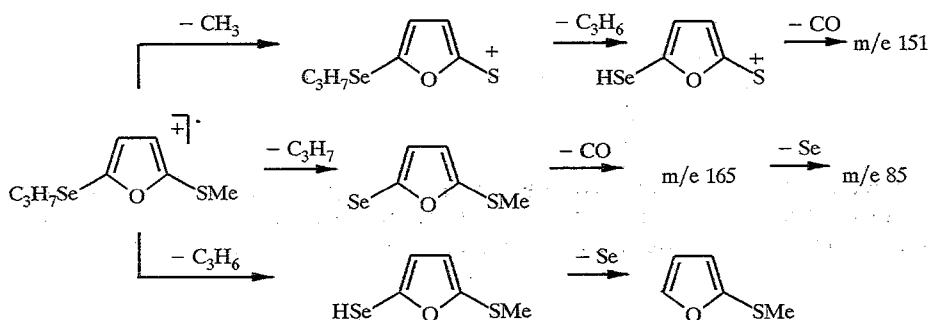
Физико-химические исследования по изучению особенностей строения фурфилселенидов немногочисленны. Проведен анализ масс-спектрометрического распада 2-метилселенофурана [85], 2-фурфурилселенофена [86], УФ спектров и дипольных моментов 2-фенилселенофено[2,3-*b*]фурана [87] и 2-[(2-фурил)винил]селенофена [88].

В масс-спектре 2-метилселенофурана наблюдается первоначальный отрыв метильной группы, а далее происходит конкурирующее отщепление CO и CSe, причем потеря CO несколько преобладает. Наиболее

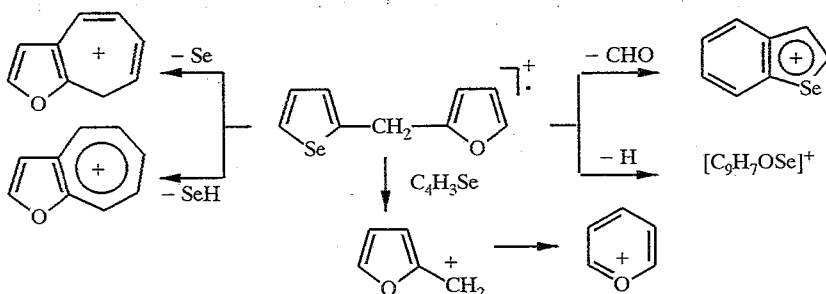
характеристичный для данного соединения ион образуется при элиминировании SeH от молекулярного иона [85].



Распад 2-метилтио-5-пропилселенофурана при электронном ударе происходит по следующей схеме [85]:



Для 2-фурфурилселенофена основной процесс протекает с образованием иона M-29. Можно предположить, что сначала происходит разрыв связи C—O, отщепление формильного фрагмента и образование иона бензоселенофена, который является источником ионов с меньшими массами. Кроме того, наблюдается отщепление селенофенового кольца и образование в результате этого пирилевого иона, а также отщепление Se и SeH.



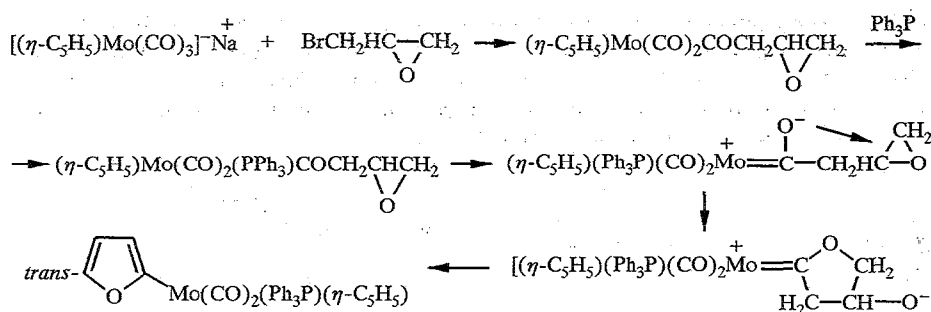
В УФ спектре 2-фенилселенофено[2,3-*b*]фурана полоса $\pi-\pi^*$ -перехода отличается крутым и высоким подъемом, что характерно для плоских систем, поэтому, по мнению авторов [87], фенильный заместитель либо копланарен с бициклом, либо осциллирует в небольшом угловом интервале. В ИК спектрах частота поглощения валентного колебания карбонильной группы ν_{CO} для двух халконов одинакова ($\nu_{CO} = 1657 \text{ см}^{-1}$), а экспериментально определенные значения дипольных моментов составляют соответственно 3,44D и 3,23D [88].



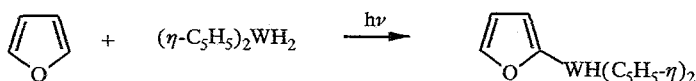
2. ПРОИЗВОДНЫЕ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

2.1. Синтез

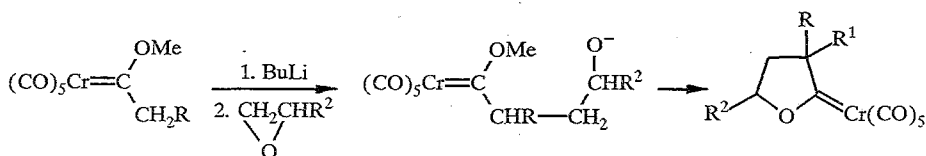
Соединения со связью $C_{\text{фурил}}-Cr$ не известны; осуществлен синтез одного соединения со связью $C_{\text{фурил}}-Mo$ и одного со связью $C_{\text{фурил}}-W$. Первое соединение, в котором атом молибдена связан с фурановым кольцом, получено оригинальным способом при взаимодействии (η -циклопентадиенил)трикарбонилмолибдата натрия с бромметилоксираном в присутствии избытка трифенилфосфина, который играет главную роль в образовании фуранового кольца [89]. Если реакцию проводить без трифенилфосфина, то образуется комплекс $(\eta-C_5H_5)Mo(CO)_2CO-O-CH_2CH=CH_2$, в котором атом молибдена π -связан с двойной связью аллильной группы. При наличии избытка трифенилфосфина фурановый комплекс молибдена получен с выходом 20% по следующей схеме [89]:



При облучении циклопентадиенильного комплекса вольфрама $(\eta-C_5H_5)_2WH_2$ в фуране наблюдается внедрение вольфрамовой группировки $W(C_5H_5-\eta)_2$ по связи $C-H$ с образованием фуранового производного вольфрама [90].



Для синтеза 2-оксациклопентилиденовых комплексов хрома [91,92] проведена циклизация литиевых производных (алкилметоксиарбен)пентакарбонилхрома с эпоксидами. Первоначально анион литиевого производного комплекса атакует молекулу оксирана, а далее происходит отщепление метоксидного аниона и циклизация [92].

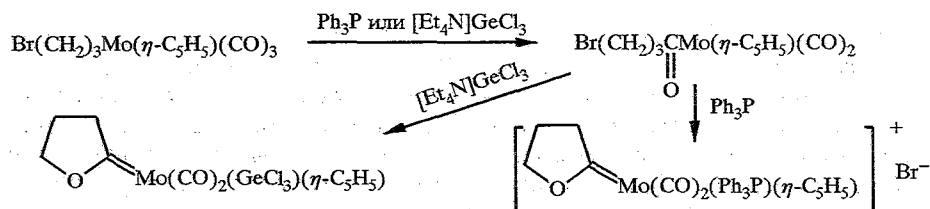


$R = R^1 = R^2 = H$ (50%); $R = R^1 = H, R^2 = Me$ (38%); $R = Me, R^1 = R^2 = H$ (18%)

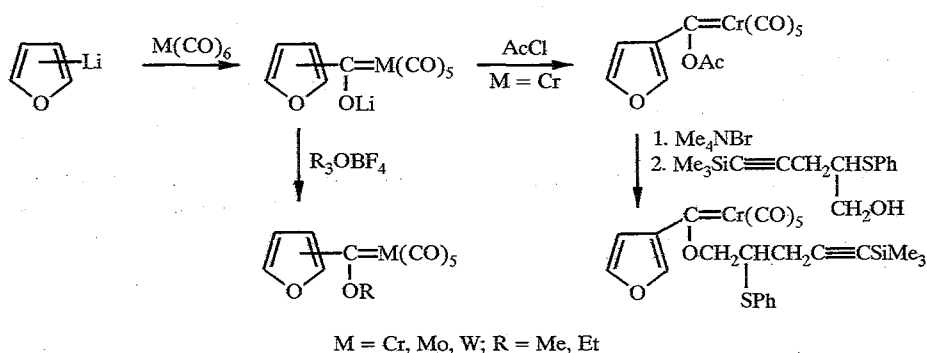
При взаимодействии аниона (этилметоксиарбен)пентакарбонилхрома с окисью этилена кроме обычного продукта с $R = Me, R^1 = R^2 = H$ образуется комплекс $R = Me, R^1 = CH_2CH_2OH$ и $R^2 = H$ (42%).

Аналогичные соединения молибдена получены в результате воздействия трифенилфосфина [93] и германийсодержащей соли $[Et_4N][GeCl_3]$ [94] на циклопентадиенил(трикарбонил) (3-бромпропил) молибден. В обоих случаях

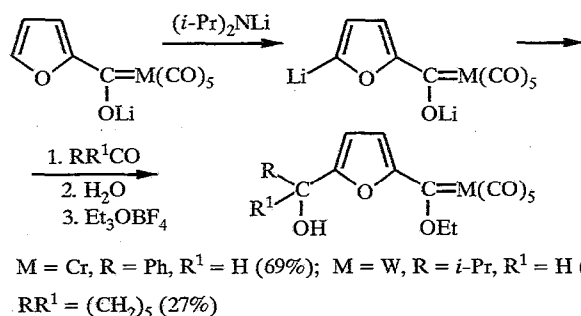
сначала образуется ацильное производное, атом кислорода которого внутримолекулярно атакует атом углерода в γ -положении с отщеплением аниона брома.



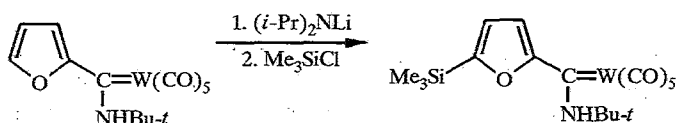
Для синтеза (пентакарбонил)фурилкарбеновых комплексов хрома [95, 96], молибдена [97, 98], вольфрама [96, 98] используется литиевый метод, который заключается во взаимодействии 2- [96—98] и 3-фуриллития [95, 97] с гексакарбонильными комплексами $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Вначале наблюдается присоединение фуриллития к одной из карбонильных групп с образованием анионного комплекса, который с помощью триалкоксиксонийтетрафторбората [96—98] может быть легко превращен в соответствующие алкоксипроизводные и в ацетоксипроизводные при обработке хлорангидридом уксусной кислоты [95].



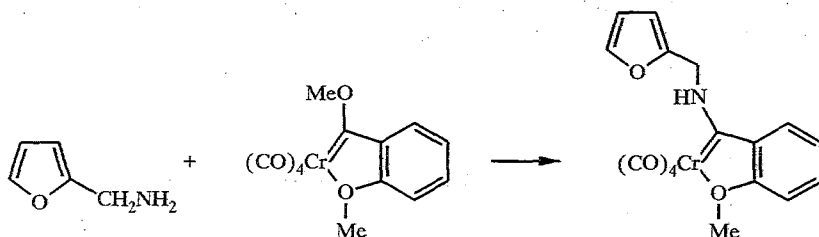
Кроме того, анионные комплексы хрома и вольфрама стабильны при воздействии сильных оснований, поэтому их удалось прометаллировать по положению 5 фуранового кольца диизопропиламидом лития [96], а при дальнейшей обработке альдегидами или кетонами, водой и триэтоксиксонийтетрафторборатом получены 5-замещенные фурановые производные.



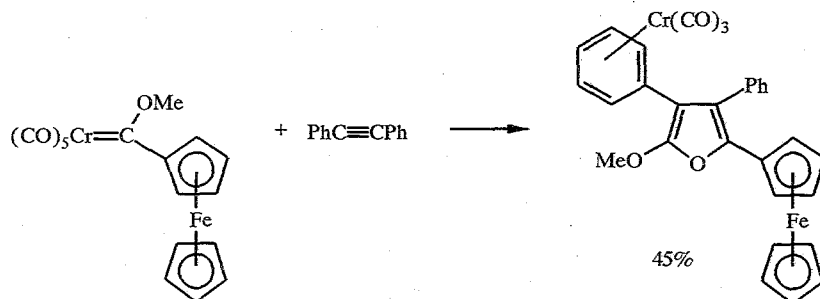
Из аминокарбенового комплекса вольфрама при взаимодействии с диизопропиламидом лития в присутствии триметилхлорсилана получен продукт силилирования фуранового кольца по положению 5 с выходом 22% [96].



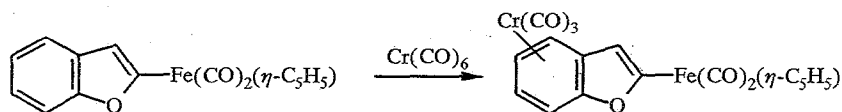
Аммонолиз (2-метоксифенил)метоксикарбенового комплекса хрома фурфуриламином при низкой температуре протекает с замещением метоксигруппы. В продукте реакции атом хрома и фурановое кольцо разделены карбофункциональной цепочкой. По данным рентгеноструктурного анализа, в фурфуриламинокарбеновом комплексе атом кислорода гетероцикла не координирован с атомом хрома ($r \text{ Cr} \dots \text{O} = 3,917 \text{ \AA}$) [99].



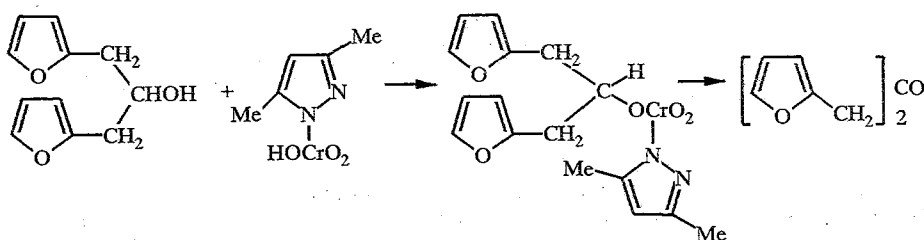
Кроме фурилкарбеновых комплексов хрома, молибдена и вольфрама получен ряд хромтрикарбонильных комплексов [100—103] арилфуранов и бензофуранов. Пентакарбонил [ферроценил(метокси)карбен]хром реагирует с дифенилацетиленом в дибутиловом эфире при четырехчасовом нагревании (80°C) с отщеплением окиси углерода и образованием фуранового цикла [100].



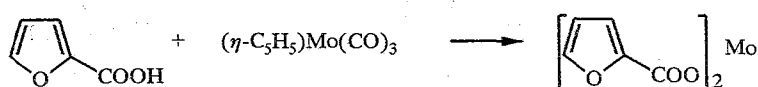
При взаимодействии гексакарбонилхрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с бензофурановым производным циклопентадиенилдикарбонилжелеза с высоким выходом получен комплекс, в котором гетероцикл соединен σ -связью с атомом железа, а атом хрома π -координирован с бензольным кольцом бензофурана [102].



Соединения фурана, в которых атом хрома или молибдена связан с атомом кислорода [104—106], изучены очень мало. Так, хромовое производное дифурфурилкарбинола, полученное при обработке данного спирта 3,5-диметилпиразоловым комплексом хрома, является промежуточным продуктом при получении дифурфурилкетона [106].



Синтезированы также хромовые и молибденовые соли пирослизевой кислоты [104, 105]. При взаимодействии (циклопентадиенил)трикарбонил-молибдена с пирослизевой кислотой в кипящем толуоле заместить селективно карбонильные группы не удалось, так как наблюдалось отщепление и циклопентадиенильной группы с образованием ди(фуранкарбоксилата) молибдена.



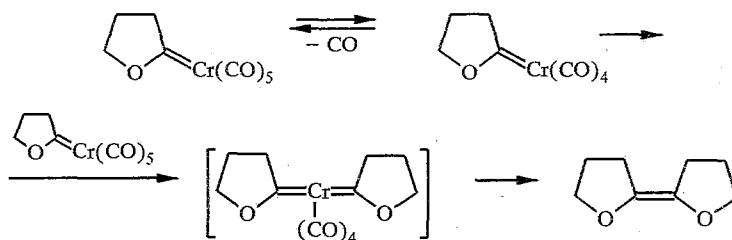
Хромовая соль 5-*трет*-бутилпирослизевой кислоты использовалась в качестве катализатора раскрытия эпиксидного цикла ацилоксисиланами [107—109].

В хелатных комплексах хрома [110, 111], молибдена [112—113] и вольфрама [113] различные фурилсодержащие соединения, такие, как 1-(2-фурил)-3-фенил-пропан-1,3-дион [110], тио- и семикарбазоны фурфуrolа [111], 2-(2-фурил)бензотиазол [112] и фуральдазин [113], выступают в качестве лигандов. Обычно их получают при взаимодействии указанных производных фурана с солями металлов.

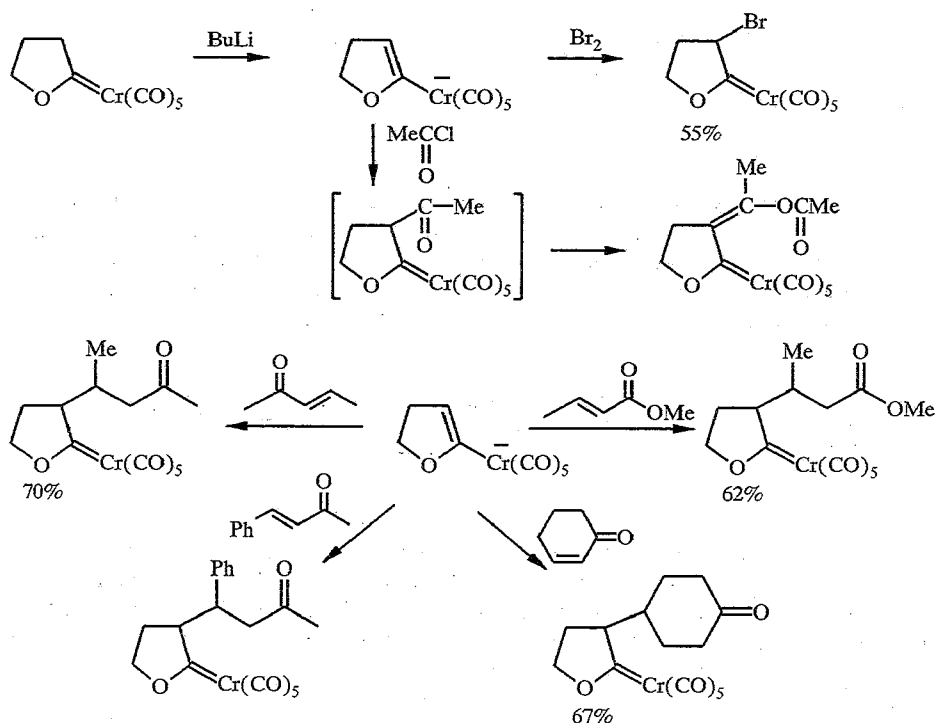
2.2. Химические свойства

В ряду фурановых производных элементов подгруппы хрома исследованы химические превращения двух типов соединений: (2-оксациклопентилиден)пентакарбонилхрома [114, 115] и фурилкарбеновых комплексов хрома [101, 116—119] и вольфрама [120, 121].

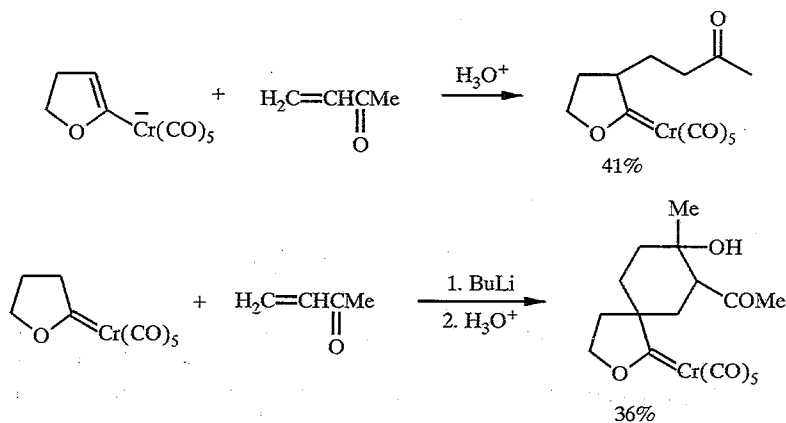
Термолиз в декалине при 139 °С (2-оксациклопентилиден)пентакарбонилхрома приводит к образованию димера (а не циклобутанона), свидетельствующему о том, что реакция протекает по бимолекулярному механизму, а не через свободный карбен [114]. Разложение комплекса в присутствии пиридина приводит к количественному выходу дигидрофурана [114].



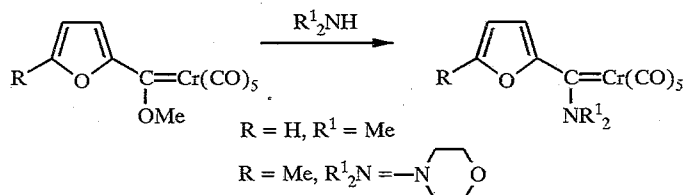
(2-Оксациклопентилиден)пентакарбонилхром при обработке эквимольным количеством бутиллития при -78°C образует анион, который вступает в реакцию с бромом, ацетилхлоридом, α,β -непредельными карбонильными соединениями. При бромировании получен с 55% выходом бромкарбеновый комплекс хрома; ацилирование приводит к смеси *Z*- и *E*-изомеров енолацетатов в соотношении 1 : 1, а в реакциях с 2-циклогексеноном, *транс*-1-фенилбутен-3-оном, метиловым эфиром кротоновой кислоты получены диастереомерные смеси моноалкилированных аддуктов [115].



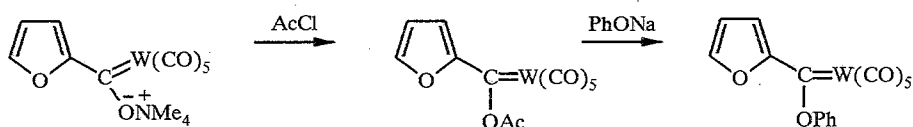
Анион (2-оксациклопентилиден)пентакарбонилхрома в реакции с метилвинилкетонам дает лишь моноалкилированный комплекс с 41% выходом. Если же реакцию проводить в присутствии каталитического количества бутиллития с избытком метилвинилкетона, то сначала образуется продукт диалкилирования, а затем происходит его внутримолекулярная альдольная конденсация [115].



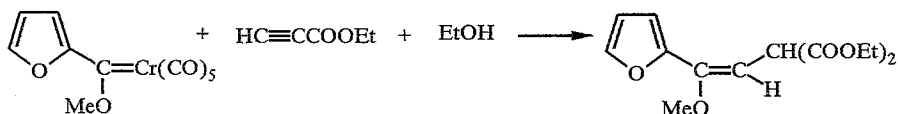
В ряду фурилкарбеновых комплексов хрома и вольфрама, содержащих у карбенового углерода наряду с фурильным заместителем функциональную группу, изучены два типа превращений: замещение функциональной группы [116, 120, 121] и конденсация с различными ацетиленовыми соединениями [101, 116—119]. Метоксигруппа в пентакарбонил[(2-фурил)метоксикарбен]хроме может быть замещена на аминогруппу при воздействии избытка диметиламина или морфолина и сильном охлаждении, выход аминокарбеновых комплексов достигает 85% [116].



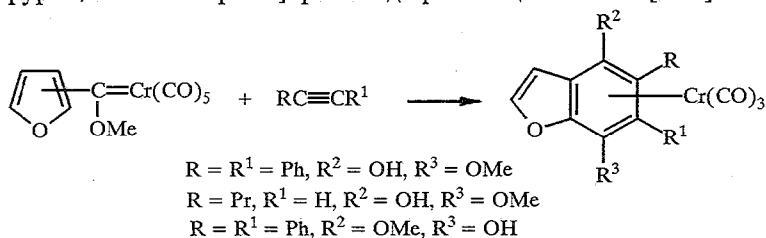
Тетраметиламмониевая соль фурилкарбенового комплекса вольфрама ацилируется хлорангидридом уксусной кислоты с образованием пентакарбонил[(2-фурил)ацетоксикарбен]вольфрама [120], который в свою очередь при обработке фенолятом натрия в эфире дает пентакарбонил[(2-фурил)феноксикарбен]вольфрам [121]. Обе реакции проводились при охлаждении до $-5...-20^\circ\text{C}$.



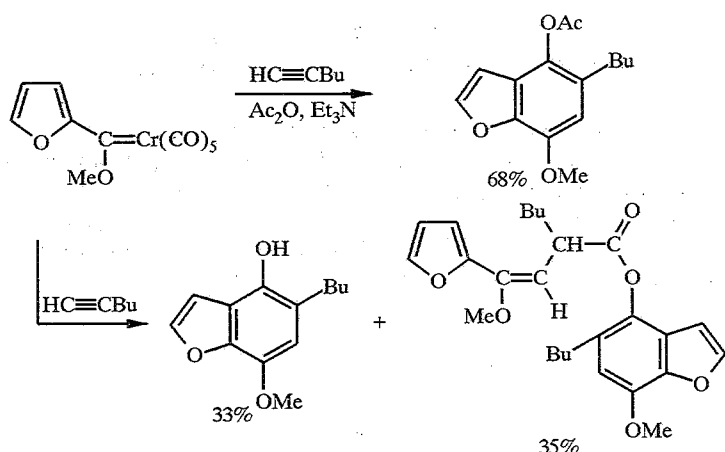
(2-Фурил)метоксикарбеновый комплекс хрома реагирует с этилпропиолатом в присутствии этанола при нагревании в тетрагидрофуране с образованием фурилвинильного производного диэтилового эфира малоновой кислоты в виде смеси двух изомеров (1 : 1,2) с общим выходом 80% [118].



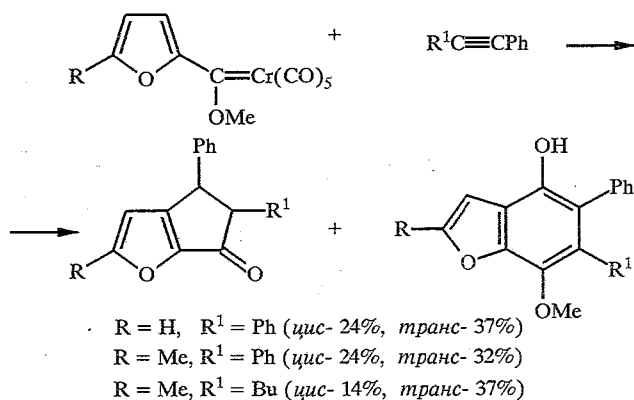
При взаимодействии 2-фурилкарбенового комплекса хрома и его 3-изомера с дифенилацетиленом и 1-пентином происходит циклизация в бензофурановые производные, в которых бензольное кольцо координировано с хромтрикарбонильным фрагментом. Реакция протекает стереоселективно, выход продуктов циклизации из 2-фенилкарбенового комплекса невелик (19...23%), его увеличение до 62% наблюдается в реакции пентакарбонил[(3-фурил)метоксикарбен]хроме с дифенилацетиленом [101].



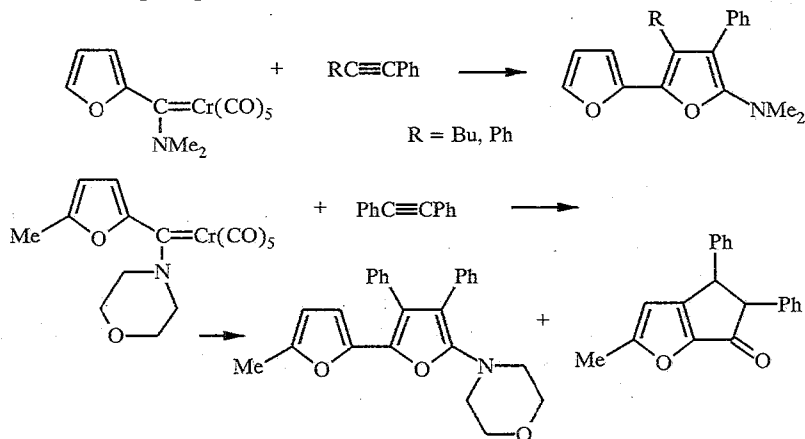
Конденсация 1-гексина с пентакарбонил[(2-фурил)метоксикарбен]хромом в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина в тетрагидрофуране также протекает селективно с образованием 4-ацетил-5-бутил-7-метоксибензофурана с выходом 68%. При проведении данной реакции без уксусного ангидрида образуется смесь двух продуктов [117].



Различным образом протекает циклизация метокси- и аминокарбеновых комплексов хрома с дизамещенными ацетиленами в среде диметилформамида при нагревании до 120 °С. В случае метоксикарбенов основными продуктами являются соединения (в которых фурановое кольцо конденсировано с цикlopentanоновым), полученные в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Кроме того, в небольшом количестве (8...9%) образуются бензофураны [116].

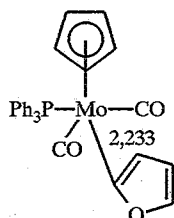


(2-Фурил)диметиламинкарбеновый комплекс хрома с дифенилацетиленом и фенилбутилацетиленом дает дифурановые продукты с небольшим выходом (21...44%). При замене диметиламиногруппы на морфолиновую и введении метильной группы в положение 5 фуранового кольца реакция с дифенилацетиленом не протекает столь однозначно — кроме бифурана с выходом 27% получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров (соотношение 1 : 1) цикlopentanона [116].

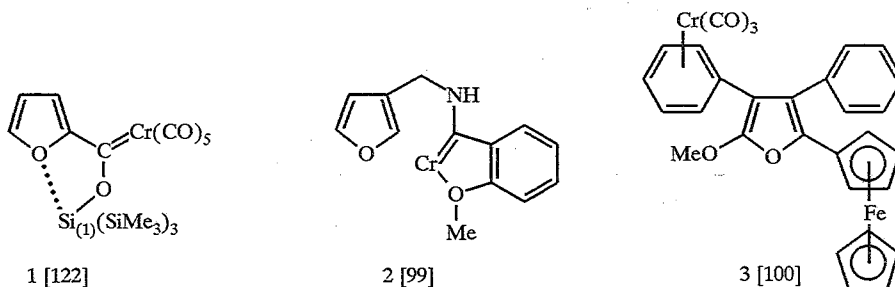


2.3. Молекулярная структура фурановых комплексов хрома и вольфрама

Методом рентгеноструктурного анализа изучено пространственное строение некоторых комплексов хрома [99, 100, 122] и молибдена [89]. В дикарбонил(циклопентадиенил) (трифенилфосфин) (2-фурил)молибдене атом металла непосредственно связан с фурановым кольцом и длина С_{фурил}—Мо связи составляет 2,233 Å. Длины связей С(2)—С(3), С(3)—С(4) и С(4)—С(5) в фуране составляют соответственно 1,331, 1,141 и 1,331 Å [89].



Исследована структура хромовых комплексов разного типа.



В первом комплексе, строение которого рассматривалось в обзоре [4], атом хрома не взаимодействует с кислородом фуранового кольца из-за того, что последний координирует с атомом кремния ($r_{O...Si(1)} = 2,92$ Å) [122]. В производном фурфуриламина (2) расстояние $O_{\text{фуран}}...Cr$ 3,917 Å, что также не может свидетельствовать о координации [99].

Плоскость фуранового кольца [3-(2-метокси-4-фенил-5-ферроценилфурил)бензол]трикарбонилхрома (3) образует двугранный угол $17,7^\circ$ с бензольным кольцом, координированным с хромом, и $80,2^\circ$ — с некоординированным [100].

*
* *

Рассмотренные данные показывают, что фуран и тетрагидрофурилселениды являются удобными моделями для изучения влияния гетероцикла на расщепление С—Se связи, а также могут быть использованы для синтеза различных природных соединений.

Производные хрома, молибдена и вольфрама изучены значительно меньше, но полученные результаты указывают на целесообразность дальнейшего исследования влияния координации с фурановым циклом на реакционную способность этих комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 435.
2. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 474.
3. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 867.
4. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1587.
5. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 579.
6. Allen D. W., Taylor B. F. // J. Chem. Soc. Dalton. — 1982. — N 1. — P. 51.
7. Allen D. W., Nowell I. W., Taylor B. F. // J. Chem. Soc. Dalton. — 1985. — N 12. — P. 2505.
8. Босяков Ю. Г., Логунов А. П., Ревенко Г. П., Атежанова Г. О. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 338.
9. Литвинов В. П., Сукиасян А. Н., Гольдфарб Я. Л. // ХГС. — 1972. — № 6. — С. 723.
10. Jen K.-Y., Cava M. P. // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 1449.
11. Andrae S., Seeboth H. // Z. Chem. — 1979. — Bd 19. — S. 143.
12. Pat. 137359 DDR / Andrae S., Seeboth H. // C. A. — 1980. — Vol. 92. — 110829.
13. А. с. 235045 СССР / Гольдфарб Я. Л., Литвинов В. П. // Б. И. — 1969. — № 5. — С. 17.
14. Гольдфарб Я. Л., Литвинов В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — № 11. — С. 2088.
15. Niwa E., Aoki H., Tanaka H., Munakata K., Namiki M. // Chem. Ber. — 1966. — Bd 99. — S. 3215.
16. Pennanen S. I. // Synth. Commun. — 1986. — Vol. 16. — P. 877.
17. Engman L., Cava M. P. // Organometallics. — 1982. — Vol. 1. — P. 470.
18. Cagniant P., Kirsch G. // C. r. C. — 1977. — T. 285. — P. 327.
19. Kada R., Knoppová V., Kováč J., Čepes P. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1984. — Vol. 49. — P. 984.
20. Квитко И. Я., Соколова Н. Б., Эфрос Л. С. // ХГС. — 1973. — № 5. — С. 715.
21. Квитко И. Я., Соколова Н. Б., Фрадкина С. П., Ельцов А. В. // ЖОрХ. — 1976. — Т. 12. — С. 1574.
22. Cagniant P., Perin P., Kirsch G. // C. r. C. — 1974. — T. 278. — P. 1011.
23. Lerouge P., Paulmier C. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 1987.
24. Nicolau K. C., Claremon D. A., Barnette W. E., Seitz S. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101. — P. 3704.
25. Magnol E., Gore J., Malacria M. // Bull. soc. chim. Fr. — 1987. — N 3. — P. 455.
26. Rouessac A., Rouessac F. // Tetrahedron. — 1984. — Vol. 37. — P. 4165.
27. Kang H. S., Hwang T. S., Kim W. J., Lim J. K. // Tetrah. Lett. — 1991. — Vol. 32. — P. 4015.
28. Landais Y., Planchenault D., Weber V. // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 2987.
29. Michelich E. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 2995.
30. Petragiani N., Ferraz H. M. C. // Synthesis. — 1978. — N 6. — P. 476.
31. Brunetière A. P., Lallemand J. Y. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 2179.
32. Vigneron J. P., Meric R., Larcheveque M., Debal A., Kuhesch P., Zagatti P., Gallois M. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 5051.
33. Bhat K. S., Rao A. S. // Indian J. Chem. B. — 1983. — Vol. 22. — P. 360.
34. Pat. 169352 Czech. / Alzbeta K., Konečný V., Fandlova M., Kováč J. // C. A. — 1978. — Vol. 88. — 152599.
35. Christiaens L., Renson M. // Tetrahedron. — 1972. — Vol. 28. — P. 5405.
36. Meunier P., Gautheron B., Mazouz A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1986. — N 5. — P. 424.
37. Renard M., Hevesi L. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 3911.
38. Halazy S., Hevesi L. // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42. — P. 5242.
39. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Човникова Н. Г., Емельянова Н. Н. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 340.
40. Магдесиева Н. Н., Колоскова Н. М., Нги Л. Н. // ХГС. — 1977. — № 11. — С. 1475.
41. А. с. 717053 СССР / Магдесиева Н. Н., Колоскова Н. М., Синдицкий В. П. // Б. И. — 1980. — № 7. — С. 121.
42. А. с. 872526 СССР / Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Гордиев М. Ф., Кирпичников М. А. // Б. И. — 1981. — № 38. — С. 131.
43. Магдесиева Н. Н., Нги Л. Н., Колоскова Н. М. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 609.
44. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Даниленко В. А. // ХГС. — 1973. — № 11. — С. 1447.
45. Константинов П. А., Колоскова Н. М., Киреева Ф. Д., Малахаев Е. М. // ЖОХ. — 1972. — Т. 42. — С. 1780.
46. Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 1449.
47. Юрьев Ю. К., Магдесиева Н. Н., Титов В. В. // Методы получения химических реактивов и препаратов. — 1962. — № 6. — С. 9.
48. Юрьев Ю. К., Магдесиева Н. Н., Титов В. В. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33. — С. 1156.
49. Цукерман С. В., Орлов В. Д., Извеков В. П., Лаврушин В. Ф., Юрьев Ю. К. // ХГС. — 1966. — № 1. — С. 34.
50. Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Васильковский В. Е. // ЖОХ. — 1957. — Т. 27. — С. 3155.
51. Henrio G., Morel J., Pastour P. // Bull. soc. chim. Fr. — 1976. — N 1—2. — P. 265.
52. Kirsch G., Cagniant P. // C. r. C. — 1972. — T. 275. — P. 1029.

53. Швайка О. П., Липницкий В. Ф. // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 2608.
54. А. с. 963988 СССР / Швайка О. П., Липницкий В. Ф. // Б. И. — 1982. — № 37. — С. 79.
55. Yokoyama M., Kumata K., Hatanaka H., Shiraishi T. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1986. — Vol. 59. — P. 2909.
56. Kada R., Knoppová V., Kováč J. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1977. — Vol. 42. — P. 3333.
57. Kada R., Leško J., Kováč J. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1974. — Vol. 39. — P. 949.
58. Kada R., Kováč J. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1978. — Vol. 43. — P. 2037.
59. А. с. 1384587 СССР / Эльфакс В. В., Цуркан А. А. // Б. И. — 1988. — № 12. — С. 79.
60. Clive D. L. J., Bergstra R. J. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 4976.
61. Uemura S., Toshimitsu A., Aoi T., Okano M. // Tetrah. Lett. — 1980. — Vol. 21. — P. 1533.
62. Uemura S., Toshimitsu A., Aoi T., Okano M. // Chem. Lett. — 1979. — N 11. — P. 1359.
63. Bugarčić Z., Konstantinović S., Mihailović M. L. // J. Serb. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 52. — P. 725; C. A. — 1989. — Vol. 110. — 94925.
64. Hu N. X., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 28. — P. 1281.
65. Hu N. X., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 4391.
66. Bergman J., Engman L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 5196.
67. Doherty A. M., Ley S. V., Lygo B., Williams D. J. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1984. — N 6. — P. 1371.
68. Lysenko Z., Ricciardi F., Semple J. E., Wang P. C., Joullie M. M. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 30. — P. 2679.
69. Clive D. L. J., Chittattu G., Wong C. K. // Can. J. Chem. — 1977. — Vol. 55. — P. 3894.
70. Konstantinović S., Vukičević R., Mihailović M. L. // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 28. — P. 6511.
71. Clive D. L. J., Chittattu G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1977. — N 14. — P. 484.
72. Tanaka K., Terauchi M., Kaji A. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1982. — Vol. 55. — P. 3935.
73. Grieco P. A., Miyashita M. // Tetrah. Lett. — 1974. — Vol. 21. — P. 1869.
74. Clive D. L. J., Chittattu G., Wong C. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1978. — N 2. — P. 41.
75. Reich H. J., Yelm K. E., Wollowitz S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 2503.
76. Лутвинов В. П., Сукиасян А. Н., Гольдфарб Я. Л. // ХГС. — 1972. — № 4. — С. 466.
77. Гольдфарб Я. Л., Маракаткина М. А., Данишевский Я. Л. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 2395.
78. Libardo Torres C. // J. Organomet. Chem. — 1990. — Vol. 381, N 1. — P. 69.
79. Chauvin P., Morel J., Pastour P. // C. r. C. — 1973. — Т. 276. — P. 1453.
80. Chauvin P., Morel J., Pastour P., Martinez J. // Bull. soc. chim. Fr. — 1974. — N 9—10. — P. 2079.
81. Chauvin P., Morel J., Pastour P., Martinez J. // Bull. soc. chim. Fr. — 1974. — N 9—10. — P. 2099.
82. Couture A., Grandclaude P., Huguerre E. // Synthesis. — 1987. — N 4. — P. 363.
83. Цуркан А. А. // Фарм. журн. (Киев). — 1975. — Т. 30. — С. 82.
84. Nonoyama M., Nonoyama K. // Polyhedron. — 1989. — Vol. 8. — P. 2517.
85. Chizhov O. S., Zolotarev B. M., Sukiassian A. N., Litvinov V. P., Gol'dfarb Ya. L. // OMS. — 1970. — Vol. 3. — P. 1379.
86. Колоскова Н. М., Константинов П. А., Коган Л. О., Волков М. Н. // Изв. высш. уч. завед. Химия и хим. технология. — 1974. — Т. 17. — С. 1165.
87. Фрадкина С. П., Соколова Н. Б., Квитко И. Я., Гребенкина В. М., Ельцов А. В. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 1623.
88. Цукерман С. В., Орлов В. Д., Никитченко В. М., Розум Ю. С., Лаврушин В. Ф., Юрьев Ю. К. // Теор. и эксп. хим. — 1966. — Т. 2. — С. 399.
89. Pannell K. H., Cea-Olivares R., Toscano R. A., Kapoor R. N. // Organometallics. — 1987. — Vol. 6. — P. 1821.
90. Guerchais J., Samat A., Salapala J., Gugliemetti R. // Nouv. J. Chim. — 1978. — Т. 2. — P. 13.
91. Casey C. P., Anderson R. L., Neumann S. M., Scheck D. M. // Inorg. Chem. — 1979. — Vol. 19. — P. 178.
92. Casey C. P., Anderson R. L. // J. Organomet. Chem. — 1974. — Vol. 73. — P. C28.
93. Cotton F. A., Lukehart C. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 2672.
94. Dean W. K., Graham W. A. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 120. — P. 73.
95. Peterson G. A., Kunng F.-A., McCallum J. S., Wulff W. D. // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 28. — P. 1381.
96. Aoki S., Fujimura T., Nakamura E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114. — P. 2985.
97. Dötz K. H., Larbig H. // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 433, N 1. — P. 115.
98. Dehai L., Dakeng Y., Daoyu L. // Youji Huaxue. — 1985. — N 4. — P. 297; C. A. — 1986. — Vol. 105. — 24400.

99. Döltz K. H., Popall M., Müller G. // J. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 334. — P. 57.
100. Döltz K. H., Dietz R., Neugebauer D. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 1486.
101. Döltz K. H., Dietz R. // Chem. Ber. — 1978. — Bd 111. — S. 2517.
102. Колобова Н. Е., Гончаренко Л. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — № 4. — С. 900.
103. El Borai M. // Transition Met. Chem. — 1982. — Vol. 7. — P. 213; C. A. — 1982. — Vol. 97. — 198336.
104. Пасынский А. А., Еременко И. Л., Идрисов Т. Ч., Калинин В. Т. // Коорд. хим. — 1977. — Т. 3. — С. 1205.
105. Калинин В. Т., Пасынский А. А., Ларин Г. М., Новоторцев В. М., Кузьмичева О. Н., Иванова Е. Б. // ДАН. — 1973. — Т. 213. — С. 844.
106. Corey E. J., Flett G. W. J. // Tetrah. Lett. — 1973. — N 45. — P. 4499.
107. Xie Q., Wang S., Wang J. // Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao. — 1982. — Vol. 3. — P. 482; C. A. — 1983. — Vol. 98. — 126196.
108. Wang J., Xie Q., Yang X. // Huaxue Xuebao. — 1983. — Vol. 41. — P. 274; C. A. — 1983. — Vol. 99. — 5682.
109. Xie Q., Yang X., Wang S., Wang J. // Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao. — 1983. — Vol. 4. — P. 463; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 51674.
110. Sasaki T., Kanematsu K., Kinoshita G. // J. Chem. Soc. C. — 1969. — N 6. — P. 951.
111. Garg A., Tandon J. P. // Transition Met. Chem. — 1987. — Vol. 12. — P. 212; C. A. — 1988. — Vol. 108. — 178917.
112. Kanoongo N., Singh R. V., Tandon J. P., Goyal R. B. // J. Inorg. Biochem. — 1990. — Vol. 38. — P. 57.
113. Корниенко Г. К., Марьин В. И., Шебалдова А. Д. // Хим. фарм. журн. — 1983. — Т. 17. — С. 318.
114. Casey C. P., Anderson R. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1975. — N 21. — P. 895.
115. Casey C. P., Brunsvold W. R., Scheck D. M. // Inorg. Chem. — 1977. — Vol. 16. — P. 3059.
116. Yamashita A., Toy A., Watt W., Muchmore C. R. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 3403.
117. Yamashita A., Timko J. M., Watt W. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 2513.
118. Yamashita A., Scahill T. A. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 3765.
119. Pat. 4623737 US / Yamashita A. // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 84386.
120. Fischer E. O., Selmayr T., Kreissl F. R. // Chem. Ber. — 1977. — Bd 110. — S. 2947.
121. Fischer E. O., Selmayr T., Kreissl F. R. // Monatsh. Chem. — 1977. — Bd 108. — S. 759.
122. Schubert U., Wiener M., Köhler F. H. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 708.