

Э. Лукевиц, О. А. Пудова

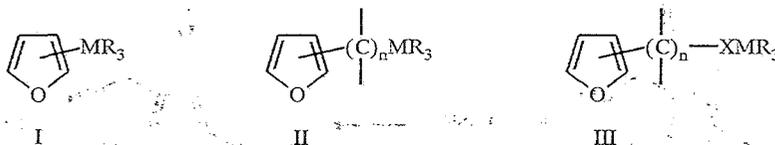
ФУРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований по методам синтеза, химическим и физико-химическим свойствам, биологической активности фурановых производных кремния, германия, олова, свинца, титана и циркония.

1. ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

Фурановые производные элементов IV Б группы являются достаточно широко изученным классом соединений, среди которых можно выделить несколько основных типов: соединения, в которых элементоорганический заместитель связан непосредственно с фурановым кольцом (I), отделен от цикла углеродной цепочкой (II), а также соединения, в которых элемент IV Б группы отделен от гетероцикла другим гетероатомом или карбофункциональной группой (III).

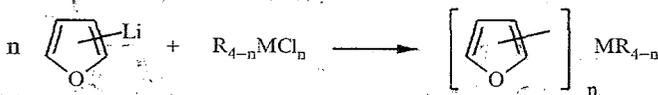


В зависимости от типа соединений существенно различаются их физико-химические свойства и методы получения.

1.1. Синтез соединений I типа

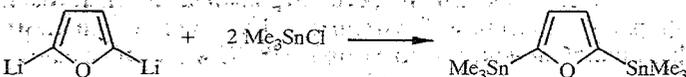
1.1.1. Литиевый метод

Общим методом синтеза фурановых производных кремния, германия, олова и свинца I типа является реакция 2- и 3-фуриллития, а также их производных с галогенсиланами [1—25], галогенгерманами [3, 6—8, 15, 26—28], галогенстаннанами [3, 6—8, 14, 15, 29, 30], галогенпльомбанами [3, 6—8].

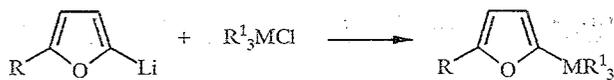


M = Si, Ge, Sn, Pb; R = Alk, Ar; n = 1...4

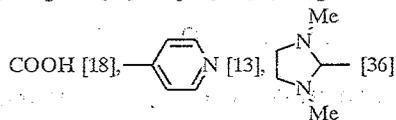
Реакцию обычно проводят добавлением хлорпроизводных элементов IV Б группы к раствору литийфурана в эфире, гексане, тетрагидрофуране при температуре 0...25 °С. Из 2,5-дилитийфурана получено соответствующее дистанцильное производное [31].



С помощью литиевого синтеза можно получить соединения, содержащие самые разнообразные группы в гетероцикле [5, 7, 11—23, 27, 32—36].

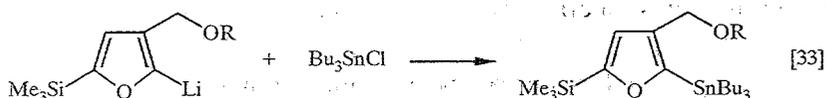
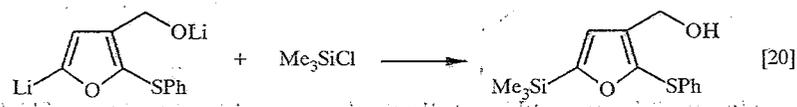
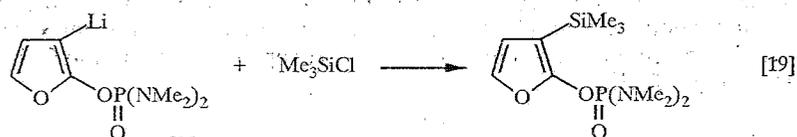
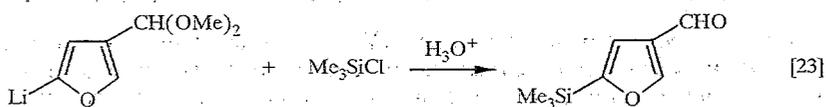
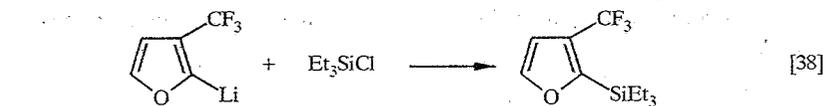


M = Si; R = Me [4], CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup> [11], Me<sub>3</sub>Si [4, 7], (RO)<sub>2</sub>CH [12, 34, 35], CH=NOH [14],

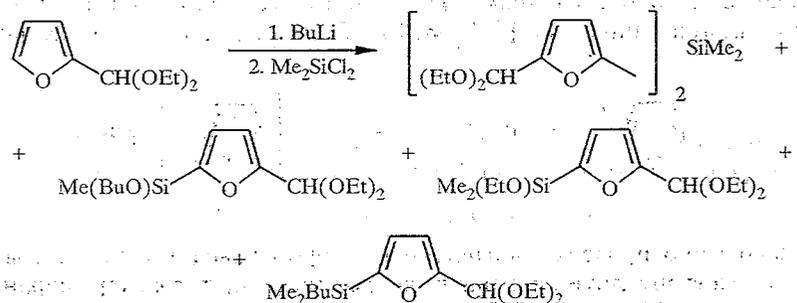


M = Ge; R = Me<sub>3</sub>Si, Me<sub>3</sub>Ge [7], (EtO)<sub>2</sub>CH [27]

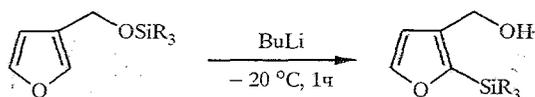
M = Sn; R = Me [37], PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [37], Me<sub>3</sub>Si, Me<sub>3</sub>Ge [7], (RO)<sub>2</sub>CH [37]



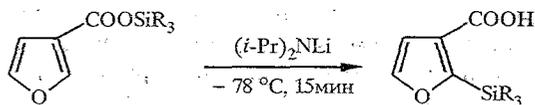
Если силилирование литиевого производного диэтилацетата фурфурола [34, 35] триалкилхлорсиланами протекает без осложнений при -25...-30 °С в эфире и гексане, то проведение реакции в аналогичных условиях с диметилдихлорсиланом приводит к образованию целого ряда продуктов силилирования [34].



Силилирование фуранового кольца 3-(триалкилсилоксиметил)фуранов при -20 °С в смеси гексаметилфосфортриамида и диметоксэтана или тетрагидрофурана действием бутиллития [25, 39] и триалкилсилиловых эфиров 3-фуранкарбоновой кислоты при -78 °С в смеси гексаметилфосфортриамида и тетрагидрофурана действием диизопропиламида лития [40] происходит внутримолекулярно по механизму 1,4-О-С-силильной миграции.



$\text{R}_3\text{Si} = t\text{-BuMe}_2\text{Si} (87\%), (i\text{-Pr})_3\text{Si} (86\%), t\text{-BuPh}_2\text{Si} (87\%), i\text{-PrMe}_2\text{Si} (24\%)$



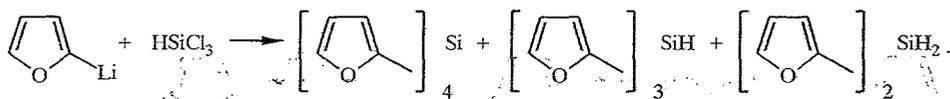
$\text{R}_3\text{Si} = t\text{-BuMe}_2\text{Si} (72\%), (i\text{-Pr})_3\text{Si} (56\%), \text{Bu}_3\text{Si} (51\%), \text{Et}_3\text{Si} (57\%), t\text{-BuPh}_2\text{Si} (43\%)$

В случае 3-[диметил(изопропил)силоксиметил]фурана кроме моносилольного продукта выделен 2,5-бис[диметил(изопропил)силлил]-3-гидроксиметилфуран, а из 3-(триметилсилоксиметил)фурана получен лишь 3-гидроксиметилфуран [25].

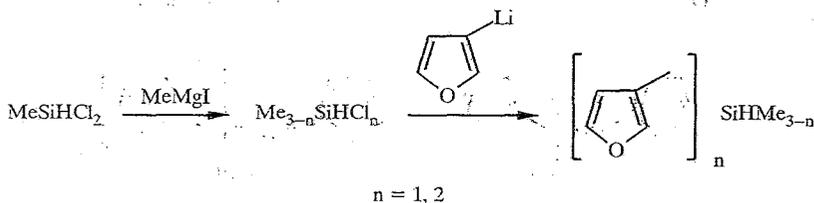
Целый ряд кремнефункциональных фурилсиланов также синтезирован с использованием литиевого метода. Таким способом получены фурилгидросиланы [4, 5, 8, 41, 42]. Из-за высокой реакционной способности Si—H связи фурилгидросиланов и возможного замещения водорода, на органический радикал при действии литийорганических реагентов реакцию обычно проводят при охлаждении и добавлении фуриллитиевых производных к силану.



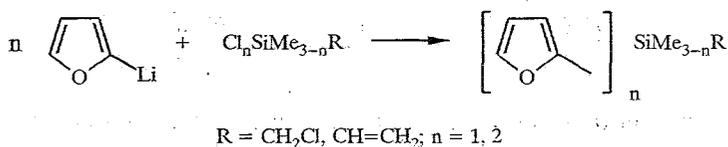
Однако в этих условиях лишь диметилхлор- и метилдихлорсилан образуют соответствующие фурилгидросиланы с высоким выходом [5], а в трихлорсилане даже при  $-30^\circ\text{C}$  происходит дальнейшее замещение водорода связи Si—H [5, 43] и образование тетра(2-фурил)силана, три(2-фурил)силана и ди(2-фурил)силана в соотношении 1:9:1 [43].



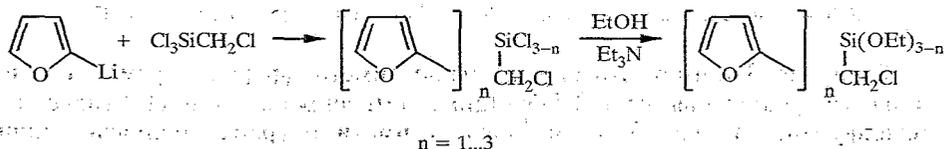
Образование ди(2-фурил)силана обусловлено восстановлением промежуточного ди(2-фурил)хлорсилана гидридом лития, образующимся в условиях реакции. Представители 3-фурилгидросиланов [8] получены последовательным добавлением к метилдихлорсилану метилмагнийиодида и 3-фуриллития. В этих условиях образование метилтри(3-фурил)силана не происходит [8].



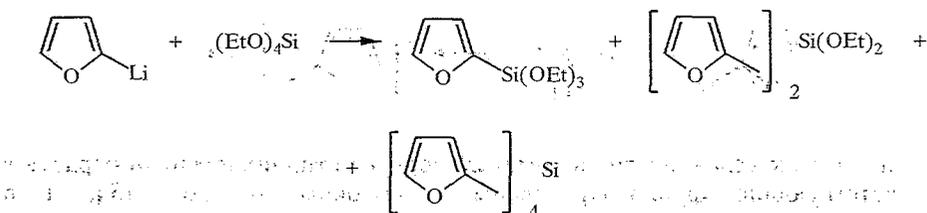
Фурилхлорметил- [43—45] и фурилвинилсиланы [45, 46] образуются с высоким выходом из 2-фуриллития и соответствующих хлорсиланов.



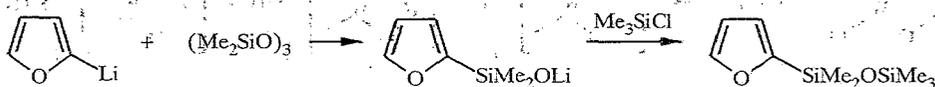
При соотношении 2-фуриллития и хлорметилтрихлорсилана 2 : 1,17 наблюдается образование смеси (2-фурил)хлорметилхлорсиланов [43], которые подвергались алкоголизу этанолом в присутствии триэтиламина.



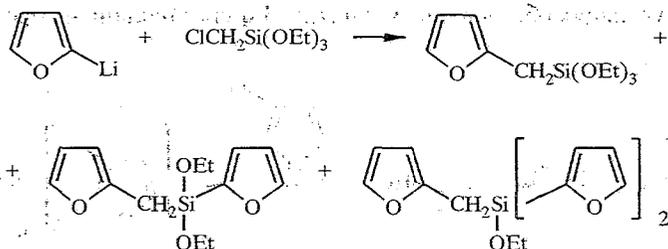
Основным продуктом реакции 2-фуриллития с тетраэтоксисиланом при -30 °С в тетрагидрофуране является 2-фурилтриэтоксисилан (9,8%): В небольшом количестве среди продуктов реакции обнаружены ди(2-фурил)диэтоксисилан и тетра(2-фурил)силан. Синтезировать три(2-фурил)этоксисилан этим способом не удалось. Не выделен он и при соотношении фуриллития и тетраэтоксисилана 2 : 1 и 3 : 1, в этих условиях лишь повышается выход 2-фурилтриэтокси- и тетра(2-фурил)силанов [47].



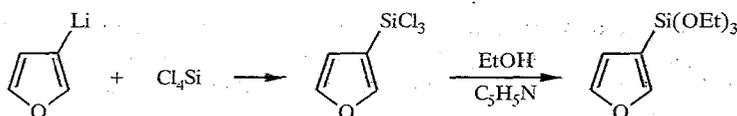
Пентаметил(2-фурил)дисилоксан получен с выходом 82% путем раскрытия кольца дикл�отрисилоксана 2-фуриллитием и последующей обработкой промежуточного силанолята лития триметилхлорсиланом [48].



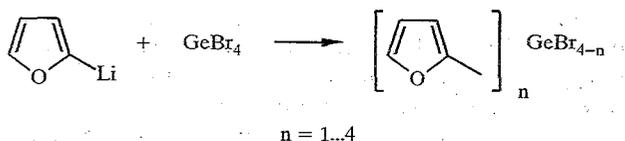
Реакция 2-фуриллития с хлорметилтриэтоксисиланом протекает как по C—Cl, так и по Si—O связи [47].



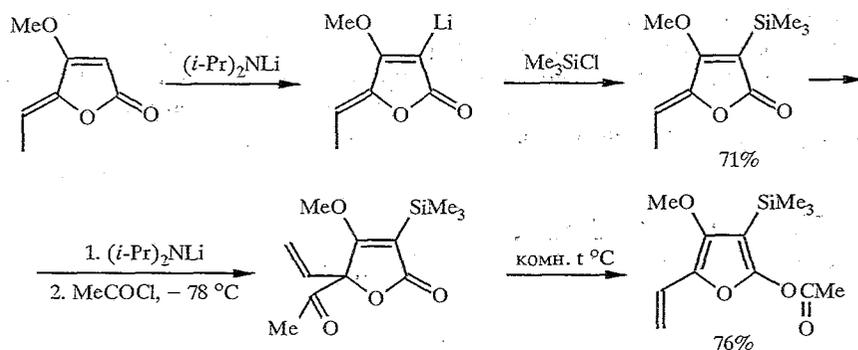
3-Фурилтриэтоксисилан с выходом 25% получен из 3-фуриллития и тетрахлорсилана с последующим алкоголизом этанолом в присутствии пиридина [47].



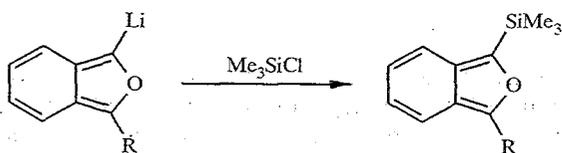
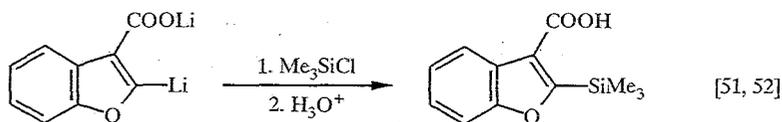
Из-за нестабильности фурилхлорсиланы не выделены, а использовались в синтезе лишь в качестве промежуточных продуктов [43, 47]. В то же время фурилбромгерманы [28] более стабильны и выделены в чистом виде. Так, при взаимодействии эфирного раствора тетрабромгермана с 2-фуриллитием в соотношении 5 : 1 при  $-35^\circ\text{C}$  образуется смесь 2-фурилтрибромгермана, ди(2-фурил)дибромгермана, три(2-фурил)бромгермана и тетра(2-фурил)германа. Использование эквимольного соотношения исходных веществ также приводит к указанной смеси продуктов, однако доля трибром- и дибромпродуктов резко уменьшается [28].



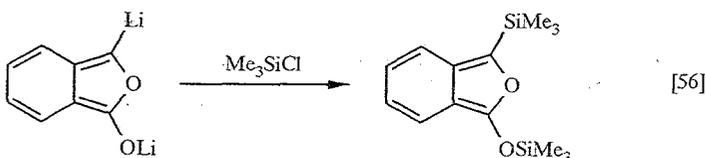
Для синтеза силилфуранов кроме литиевых производных фурана использовались литиевые соединения бутенолидов [49, 50], полученные при металлизации диизопропиламидом лития при низких температурах.



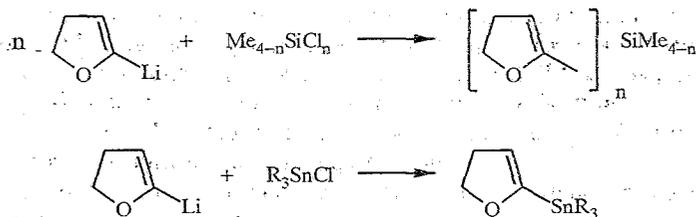
Литийорганический метод синтеза весьма удобен для получения кремнийорганических производных бензофурана [51, 52], изобензофурана [53—56], нафто[1,2-с]фурана [57], 2,3-дигидрофурана [58—61], а также оловоорганических производных 2,3-дигидрофурана [61, 62].



R = Me [55],  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$  [53]

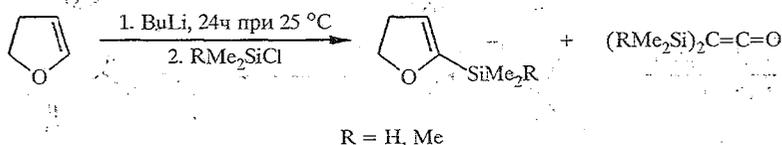


5-(2,3-Дигидрофурил)силаны и станныны получены с выходом 65...80% при обработке 5-(2,3-дигидрофурил)литием метилхлорсиланов [58] и станнынов [61] в тетрагидрофуране при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ .

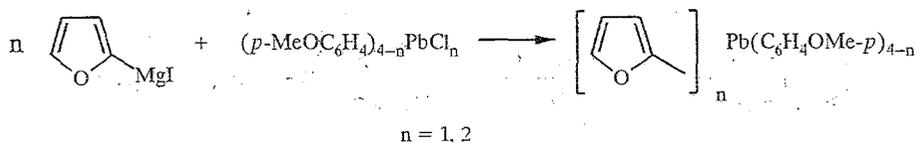


По аналогичной реакции в среде тетрагидрофурана [58] или в смеси эфир—гексан [59, 63, 64] синтезированы и гидросиланы, содержащие 5-(2,3-дигидрофурильную) группу у атома кремния. Однако в этих условиях происходит замещение не только атомов хлора, но и водорода Si—H связи. Так, при синтезе диметил[5-(2,3-дигидрофурил)]силана, полученного с выходом 50%, выделено также 6% диметилбис[5-(2,3-дигидрофурил)]силана, выход гидросилана с двумя дигидрофурильными группами составляет 22% при 18% выходе метилтрис[5-(2,3-дигидрофурил)]силана. Проведение реакции с трихлорсиланом даже при  $-70^{\circ}\text{C}$  позволило получить трис[5-(2,3-дигидрофурил)]силан с невысоким выходом (13%), а основным продуктом был тетра[5-(2,3-дигидрофурил)]силан (45%) [63].

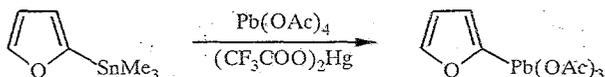
Если литиевое производное перед добавлением хлорсилана выдержать 24 ч при  $25^{\circ}\text{C}$ , то из-за деструкции 5-(2,3-дигидрофурил)лития кроме дигидрофурилсиланов образуются дисилилкетены [60].



Для введения 2-фурильной группы использовался также 2-фурилмагнииййодид [65], а 2-фурилртуутьхлорид в реакцию с хлорсиланами [66] и хлорстаннынами [67] не вступал.

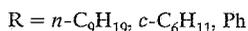
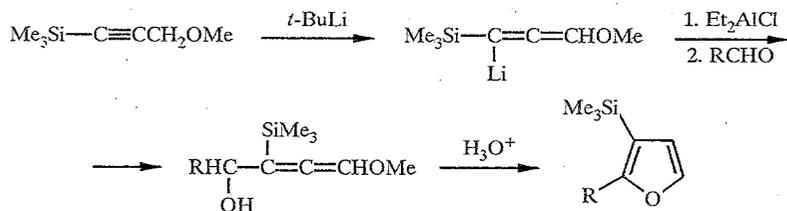


Триметил- и трибутил(2-фурил)станныны легко реагируют с тетраацетатом свинца (соотношение 1 : 1) в присутствии каталитического количества трифторацетата ртути (II) в дейтерохлороформе с образованием триацетил(2-фурил)плумбана [499].

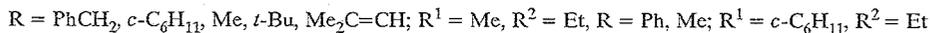
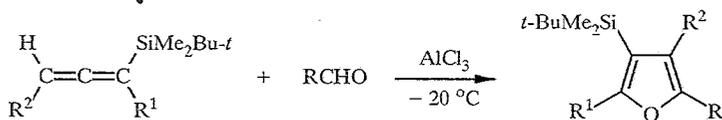




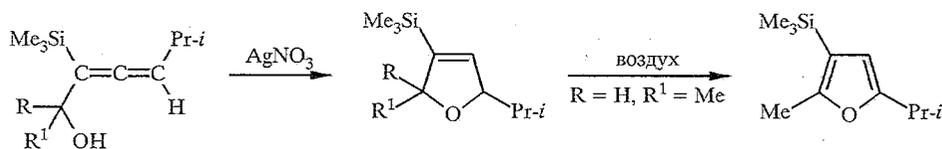
Повысить выход 3-триметилсилилфуранов удалось при замене атома лития в 1-триметилсилил-1-литий-3-метоксиаллене на диэтилалюминиевую группу действием диэтилхлорида алюминия на литиевое производное при  $-78^{\circ}\text{C}$  [76]. Без алюминиевого реагента выход 2-циклогексил-3-триметилсилилфурана составляет 30%, а в присутствии диэтилалюминийхлорида выход увеличивается более чем в два раза (67%).



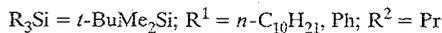
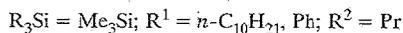
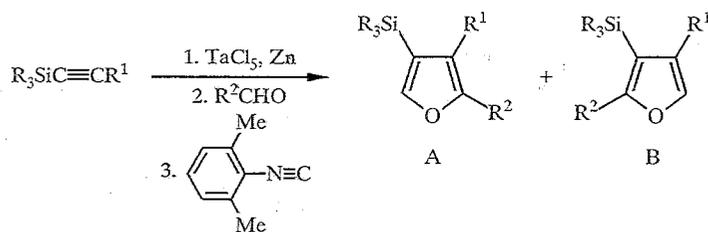
Фурановый цикл образуется также в реакции силилалленов с ацильными ионами, которые генерируются при взаимодействии хлорангидридов кислот с хлоридом алюминия в хлористом метиле. Различные тетразамещенные фураны получены с высоким выходом по этому методу [77].



$\alpha$ -Силилалленовые спирты под действием нитрата серебра в инертной атмосфере циклизуются в 3-триметилсилил-2,5-дигидрофураны с выходом 42...72%. Соединения с  $\text{R} = \text{H}$  на воздухе подвергаются автоокислению в соответствующие 3-триметилсилилфураны [78].

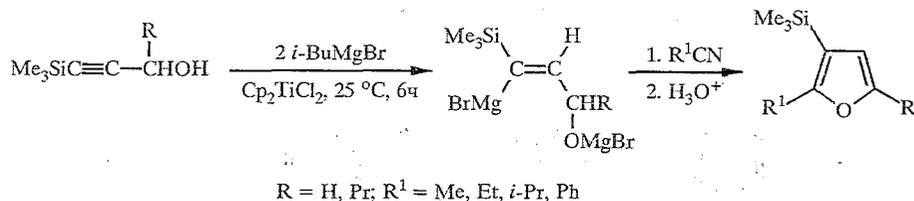


2,3,4-Тризамещенные фураны получены при обработке альдегидами силилалкинового комплекса низковалентного тантала, синтезированного из силилалкина, пятихлористого тантала и цинка в смеси диметоксизтана и бензола при  $25^{\circ}\text{C}$ , с последующим присоединением изоцианида [79, 80].

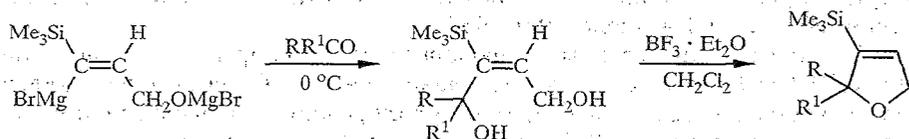


Реакция с триалкилсилилацетиленами протекает с высокой региоселективностью и образуется в основном изомер А (94...98%) [79].

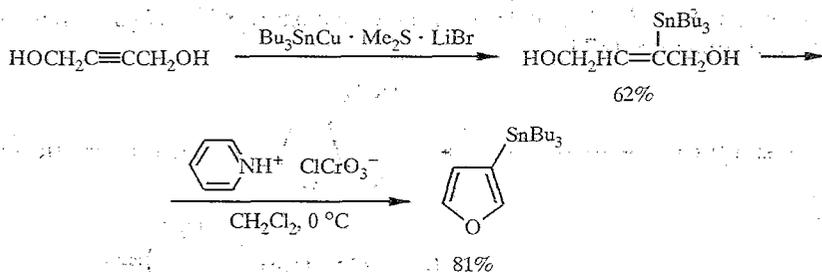
Гидромагнезирование 3-триметилсилилпроп-2-ин-1-ола изобутилмагнийбромидом в присутствии каталитического количества дициклопентадиендихлортитана с последующей обработкой промежуточного (Z)-винильного реактива Гриньяра нитрилами дает 3-триметилсилилфураны с выходом до 88% [81, 82].



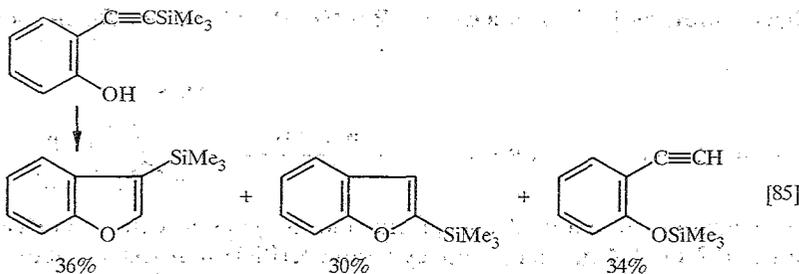
Если в аналогичной реакции вместо нитрилов использовать кетоны [83], то в качестве промежуточных продуктов с высоким выходом образуются (E)-бут-2-ен-1,4-диолы, которые под действием эфира трифтористого бора быстро дегидратируются в 3-триметилсилил-2,5-дигидрофураны.

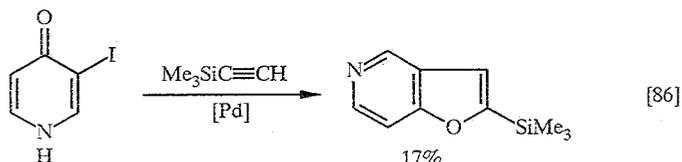
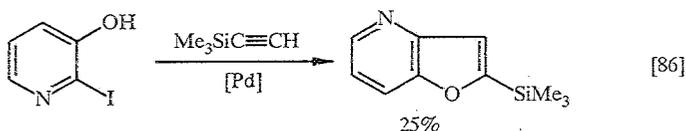
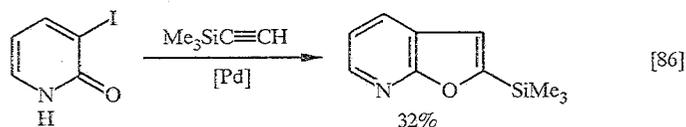


3-Трибутилстаннилфуран получен при присоединении станилкупратного реагента (Bu<sub>3</sub>SnCu · Me<sub>2</sub>S · LiBr) к тройной связи бут-2-ин-1,4-диола в тетрагидрофуране и последующем окислении 2-трибутилстаннилбут-2-ен-1,4-диола хлорхроматом пиридиния в хлористом метиле при 0 °C [84].



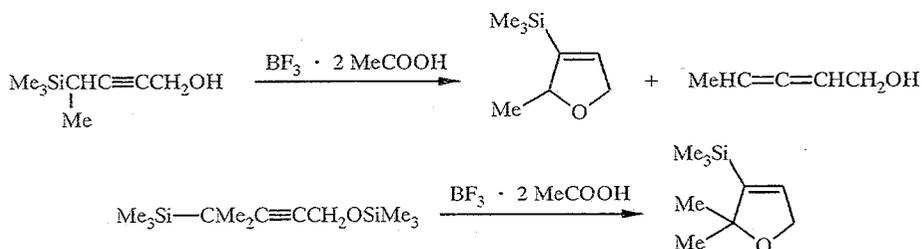
Смесь изомерных 2- и 3-триметилсилилбензофуранов [85] можно получить вакуумным флеш-фотолизом *o*-триметилсилилэтинилфенола при 750 °C. С невысоким выходом фуропиридины образуются из 3-йод-2-пиридоина, 2-йод-3-гидроксипиридина и 3-йод-4-пиридоина при нагревании в запаянной ампуле с триметилэтинилсиланом в среде триэтиламина под действием палладиевого катализатора (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> и CuI [86].



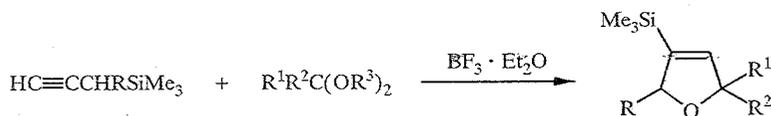


Образование 3-триметилсиллил-2,5-дигидрофуранов при циклизации силлилалленов [78] и производных 2-триметилсиллилбут-2-ен-1,4-диолов [83] уже рассматривалось выше. Удобными методами синтеза 3-силлил-2,5-дигидрофуранов стали циклизация силлильных производных пропаргилового спирта в присутствии кислот Льюиса [87, 88], а также дегидратация силлил-гермилбут-2-ен-1,4-диолов [89—93].

Силлильные производные пропаргилового спирта в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  в хлористом метиле при  $-5^\circ\text{C}$  дают смесь аллена, образующегося в результате протодесилилирования, и продукта циклизации — 3-триметилсиллил-2,5-дигидрофурана. Соотношение этих продуктов зависит от соотношения пропаргилового соединения и комплекса трехфтористого бора с уксусной кислотой. Выход аллена понижается с 27% до  $< 5\%$ , а 3-силлил-2,5-дигидрофурана повышается с 67% до 78% при изменении соотношения  $\text{Me}_3\text{SiCHMeC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  и  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  от 1 : 1 до 1 : 2. Из 4-метил-4-триметилсиллил-1-триметилсилоксипент-2-ина под действием  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 : 1) с выходом 82% образуется лишь циклический продукт [87].

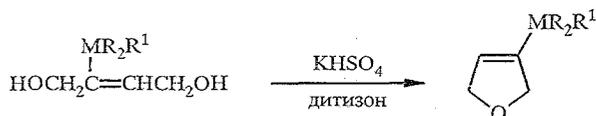


Под действием эфирата трехфтористого бора пропаргилтриметилсиланы  $\text{HC}\equiv\text{CCHRSiMe}_3$  вступают в реакцию с различными ацетальями  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OR}^3)_2$ , в результате чего наряду с эфирами, содержащими алленовую группировку, образуются 3-триметилсиллил-2,5-дигидрофураны [88]. Выход последних удается повысить при использовании соотношения силан— $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ —ацеталь 1 : 2 : 1, и в случае  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = i\text{-Bu}$  он достигает 80%.

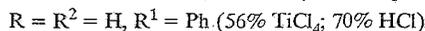
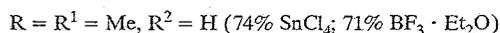
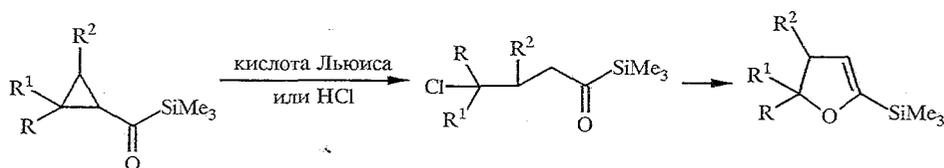


Дегидратация силлбут-2-ен-1,4-диолов, полученных при гидросилилировании бут-2-ин-1,4-диолов, в присутствии  $\text{KHSO}_4$  и дитизона протекает с выходом 68...80%. В противоположность этому выход 3-триметилгермил-

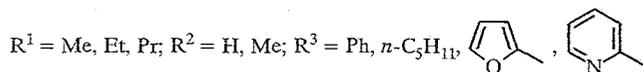
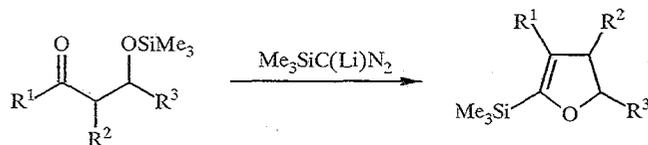
2,5-дигидрофурана из-за расщепления связи C—Ge не превышает 10%, поэтому для увеличения выхода до 50% был использован более мягкий дегидратирующий агент — смесь трифенилфосфина с диэтилазодикарбоксилатом [90].



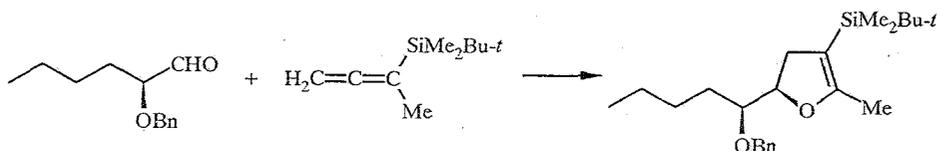
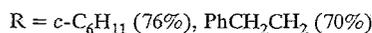
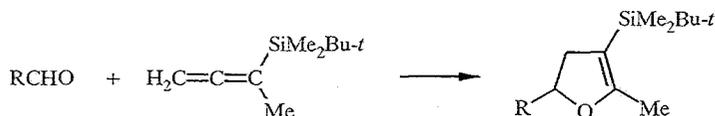
При раскрытии кольца циклопропилтриметилсилилкетонов кислотами Льюиса ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) в мягких условиях при  $-70^\circ\text{C}$  в зависимости от заместителей  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  образуются либо линейные продукты — 3-хлорпропилтриметилсилилкетоны, либо циклические 2-триметилсилил-4,5-дигидрофураны. Для циклопропилтриметилсилилкетонов с  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  и  $\text{R} = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$  циклизации с расширением цикла не происходит [94, 95].

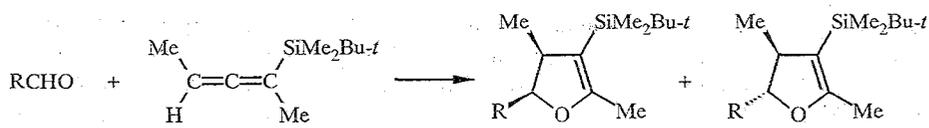


$\beta$ -Триметилсилилоксикетоны реагируют с литиевым производным триметилсилилдиазометана с образованием 2-триметилсилил-4,5-дигидрофуранов (выход 23...90%) [96].



Силилаллены в хлористом метиле при  $-78^\circ\text{C}$  под действием  $\text{TiCl}_4$  циклизуются с альдегидами в 3-силил-4,5-дигидрофураны. Во многих случаях взаимодействие протекает стереоселективно, например, из хирального  $\alpha$ -бензилоксигексаналя и 1-метил-1-диметил(*tert*-бутил)силилаллена получен лишь один стереоизомер. 1,3-Диметил-1-диметил(*tert*-бутил)силилаллен с ахиральными альдегидами реагирует с образованием преимущественно *цис*-замещенных дигидрофуранов [97].



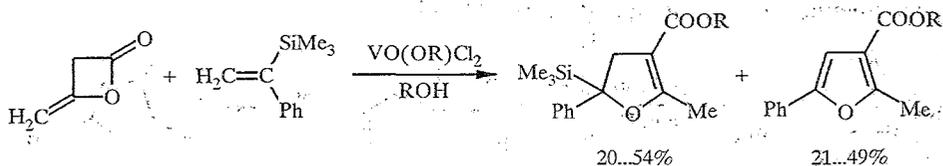


R = Me (78%, *цис* : *транс* = 1,4 : 1)

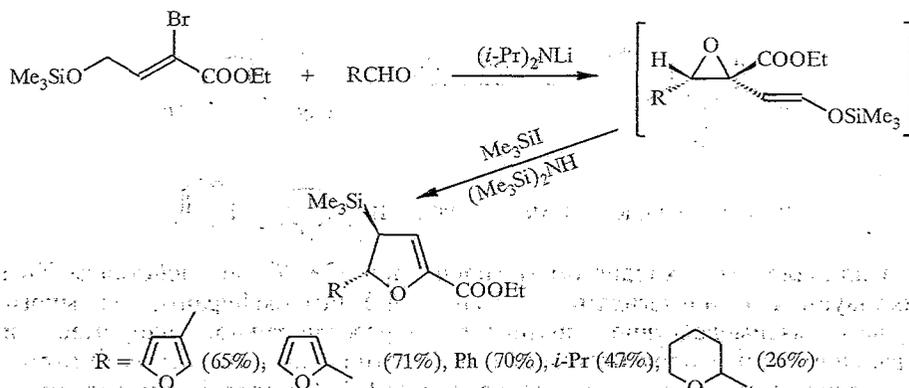
R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (97%, *цис* : *транс* = 7 : 1)

R = *t*-Bu (92%, *цис*)

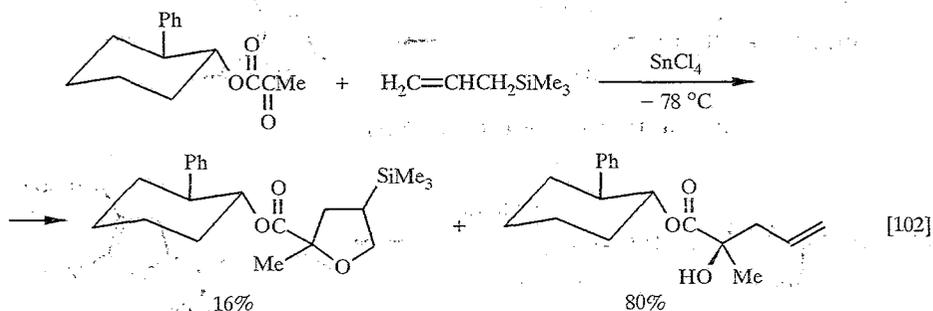
Дикетен вступает под действием ванадиевых комплексов VO(OR)Cl<sub>2</sub> в реакцию циклизации с α-силлилстиролом при -75 °С. В результате наряду с 2-триметилсилил-2-фенил-5-метил-3-алкоксикарбонил-2,3-дигидрофуранами получены продукты их ароматизации [98]. Выход фурановых соединений увеличивается при нагревании реакционной смеси, а также в присутствии кислорода.

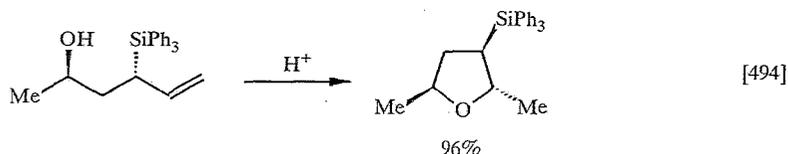
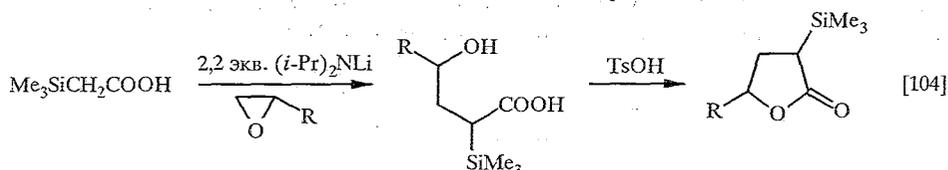
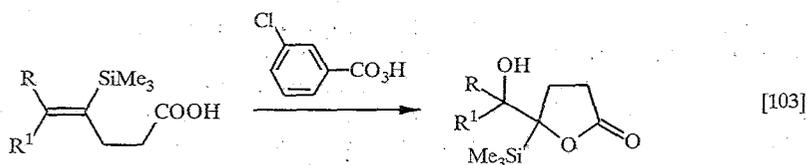


Для синтеза 3-триметилсилил-2,3-дигидрофуранов использовалась перегруппировка силиловых эфиров енолов, содержащих у двойной С=С связи оксирановое кольцо, которое в свою очередь образуется в реакции литиевого производного этилового эфира 2-бром-4-силоксикротоновой кислоты с альдегидами. Перегруппировка протекает при -78 °С под действием Me<sub>3</sub>SiLi и (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH [99].



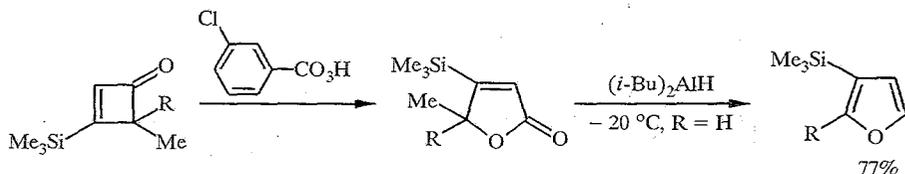
Методом циклизации были получены также соединения силитетрагидрофуранового ряда [100—104, 494].





### 1.1.3. Другие методы синтеза

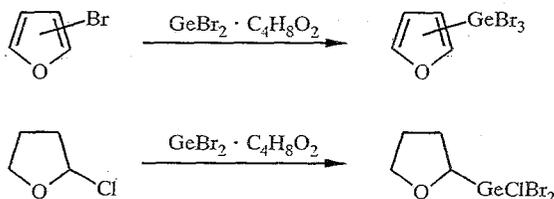
Удобным способом получения 3-силилзамещенных фуранов является реакция силилбутенолида, синтезированного из силилциклобутенона и *m*-хлорбензойной кислоты, с гидридом диизобутилалюминия в тетрагидрофуране при  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  [105].



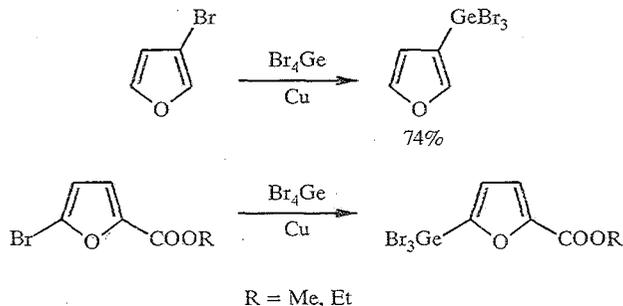
Силилирование фурана триметилсилильным катионом  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ , полученным  $\gamma$ -радиолизом смесей  $\text{CH}_4/\text{Me}_4\text{Si}$  в газовой фазе, в присутствии триэтиламина протекает селективно по 2-положению фуранового цикла, однако выход 2-триметилсилилфурана по этому методу очень мал и не превышает 3% [106].



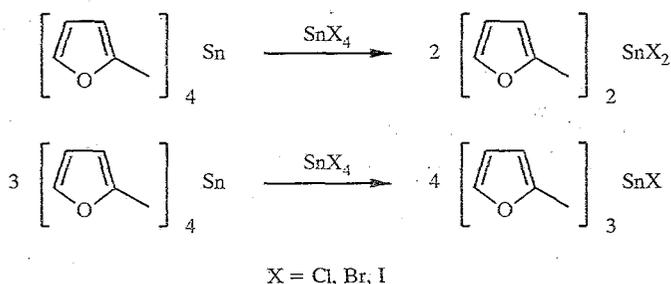
Как уже отмечалось выше [28], фурилбромгерманы можно получить с помощью литиевого синтеза, однако реакция не протекает селективно, а образуется смесь моно-, ди-, трифурилбромгерманов, а также тетрафурилгермана. Селективно получить 2- и 3-фурилтрибромгерманы [107, 108] и 2-тетрагидрофурилхлордибромгерман [107] удастся при внедрении дибромид германия, генерируемого из диоксана дибромид германия, по связям  $\text{C}-\text{Br}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$  галогенпроизводных фурана. Из 2-хлортетрагидрофурана образование продукта внедрения происходит уже при кипячении смеси реагентов в бензоле. В случае бромфуранов реакция проводилась в запаянной ампуле при  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .



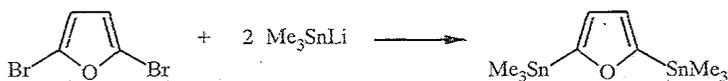
3-Фурилтрибромгерман [109] и 2-фурилтрибромгерманы со сложноэфирной группировкой в гетероцикле [110] можно синтезировать из соответствующих бромфуранов и тетрабромгермана в присутствии медного порошка. В случае 3-бромфурана реакция проводилась при 200 °С в запаянной ампуле, а эфиры 5-бром-2-фурановых кислот реагируют при кипячении смеси. 2-Бромфуран, 2-бром-5-нитрофуран и 5-бром-2-фуран-карбоновая кислота в эту реакцию не вступают [110].



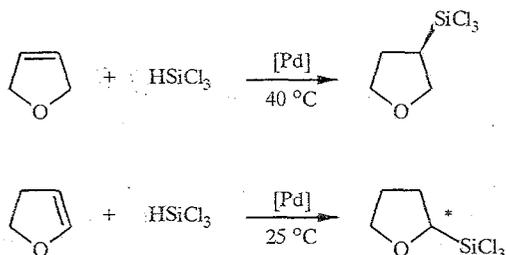
Фурилгалогенстаннаны [111, 112] очень легко можно получить диспропорционированием тетрафурилстаннанов и тетрагалогенстаннанов. В зависимости от их соотношения образуются дифурил- и трифурилпроизводные.



Синтезировать 2,5-бис(триметилстаннил)фуран из 2-триметилстаннилфурана с помощью литиевого синтеза не удалось из-за расщепления связи Sn—Сфуран под действием бутиллития, однако это соединение образуется быстро и с высоким выходом (50...60%) при взаимодействии 2,5-дибромфурана с триметилстанниллитием [7]:

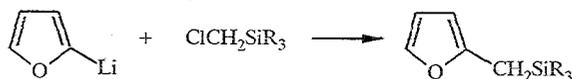


Проигдросилилировать 2,3- и 2,5-дигидрофураны алкилгидросиланами в присутствии различных катализаторов (элементов VIII группы) не удалось, однако трихлорсилан с высоким выходом присоединяется к двойной С=C связи дигидрофуранов. В присутствии палладиевого катализатора  $[\text{PdCl}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  и (*R*)-2-метокси-2'-дифенилфосфино-1,1'-бинафтила реакция протекает с высокой региоселективностью (оптическая чистота 95%) [113].

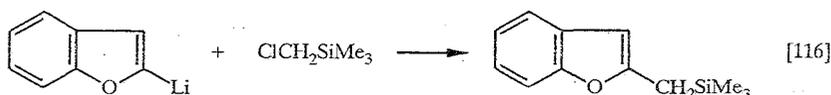
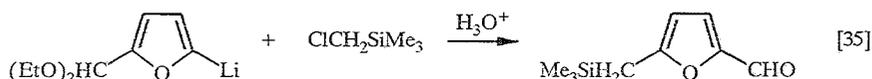


## 1.2. Синтез соединений II типа

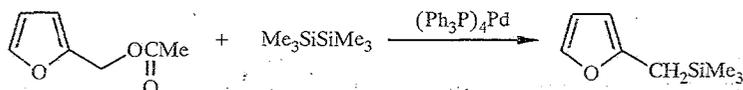
Фурановые производные элементов IV Б группы II типа, в которых фурановое кольцо отделено от атома металла углеродной цепочкой, как и соединения первого типа, можно получить с помощью литиевого синтеза [2—4, 35, 47, 114—117]. Так, фурфурилсиланы [2—4, 35, 47] и 2-триметилсилилметилбензофуран [116] получены при взаимодействии литиевых производных и хлорметилсиланов.



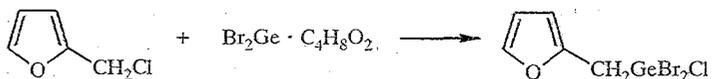
R = Me [116], Et [4], EtO [47]



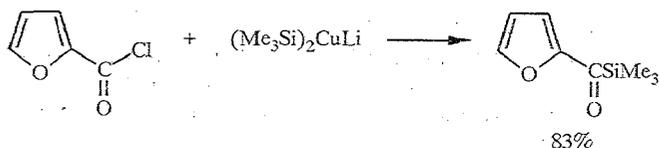
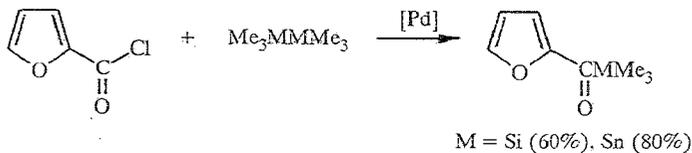
Весьма удобным и простым методом синтеза фурфурилтриметилсилана является каталитическая конверсия фурфурилацетата под действием гексаметилдисилана. При 140 °С в присутствии тетраakis(трифенилфосфино)палладия реакция протекает за 2 ч с выходом 37% [118].



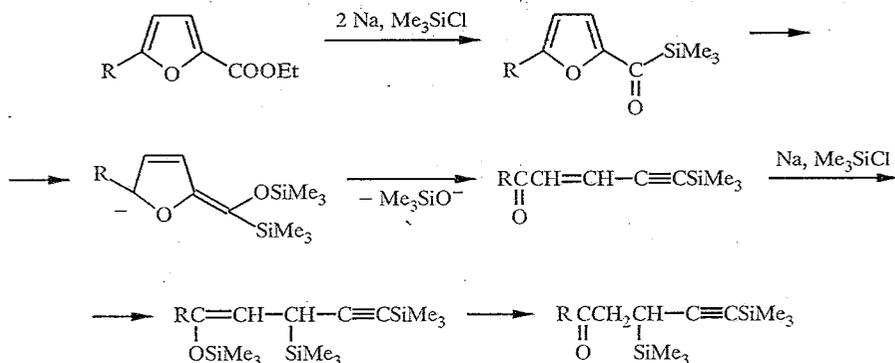
Фурфурилхлордибромгерман с выходом 44% образуется путем внедрения дибромиды германия по связи С—Сl фурфурилхлорида при нагревании реакционной смеси в запаянной ампуле (t = 200 °С) [108].



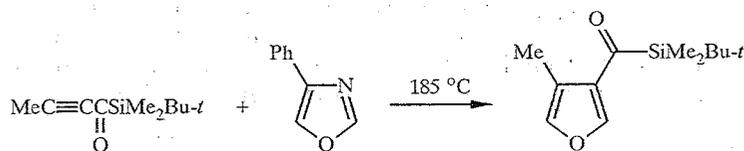
Синтезирован также ряд соединений, в которых в метиленовой группе, отделяющей металл от гетероцикла, находится функциональная группа. Так, в последние годы возрастающее внимание приобретает химия ацилсиланов и станнанов, благодаря тем химическим превращениям, в которые вступают соединения этого класса. Триметил(2-фурурил)силан и -станнан могут быть получены действием на 2-фурурилхлорид гексаметилдисилана [119] и гексаметилдистаннана [120, 121] в присутствии палладиевых катализаторов или (триметилсилил)литийкупрата при низкой температуре [122].



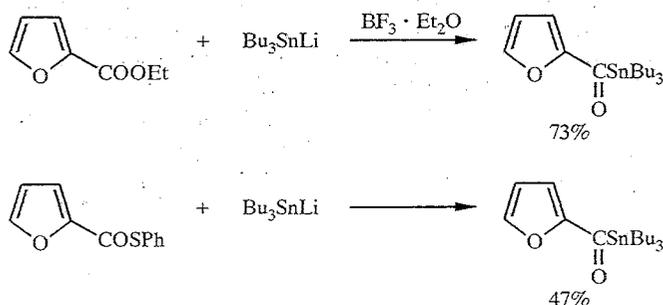
В работе [123] авторы предполагают, что фурилсодержащие ацилсиланы образуются в качестве промежуточных продуктов при восстановительном силилировании этиловых эфиров 2-фуранкарбоновой кислоты и ее 5-замещенных производных смесью триметилхлорсилана и натрия в тетрагидрофуране. Однако реакция не останавливается на этой стадии, а происходит последующее восстановление и раскрытие цикла.



Взаимодействие метилэтинилдиметил(*tert*-бутил)силилкетона с 4-фенилоксазолом протекает по типу ретродиенового синтеза с образованием фурилсилилкетона с 39% выходом [124].



Изучено несколько возможных путей синтеза 2-фурилолстаннанов с использованием триалкилстаниллития [125]. В реакции с 2-фурилолхлоридом образуется большое количество побочных продуктов и значительно снижается выход фурилолстаннанов. Лучшие результаты получены при взаимодействии трибутилстаниллития с этиловым эфиром 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии эфира трехфтористого бора или с фенилтиоэфиром 2-фуранкарбоновой кислоты. Реакции обычно проводятся в тетрагидрофуране при  $-78^\circ\text{C}$ , оптимальное соотношение реагентов при использовании эфира составляет  $\text{R}_3\text{SnLi}$ —эфир— $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 2 : 1 : 2,4$ . Выход трибутил(2-фурилол)станнана в этих условиях достигает 73%. В реакции с тиоэфиром выход продукта меньше (47%), однако не требуется катализатор и используется эквивалентное количество станиллития [125].

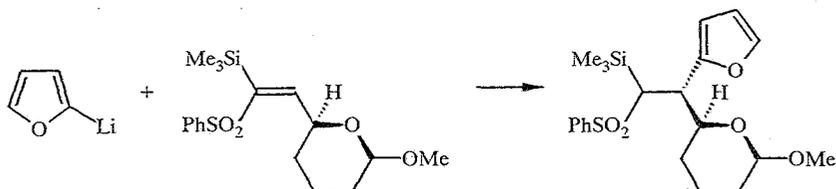


При силилировании амидов 2-фурилакриловой кислоты в системе  $2\text{Me}_3\text{SiCl}$ —магний—гексаметилфосфортриамид происходит С- и О-силилирование, а после гидролиза и восстановления литийалюмогидридом промежуточных амидов получены различные  $\alpha$ -триметилсилил [ $\gamma$ -(2-фурил)пропил] амины [126].

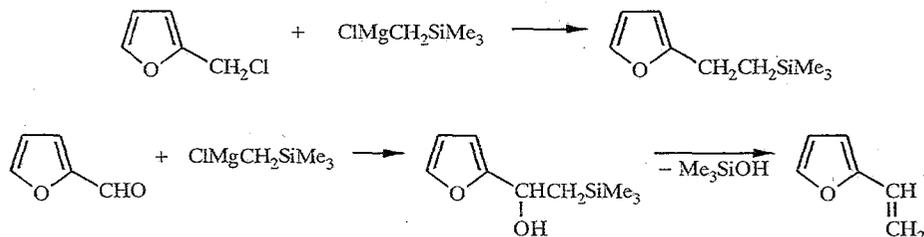


Для синтеза  $\beta$ -(2-фурил)этилсиланов использовались литиевый [117] и магниевый [4] методы, но наиболее удобным является гидросилилирование 2-винилфурана [2, 3, 41, 131, 132].

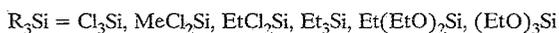
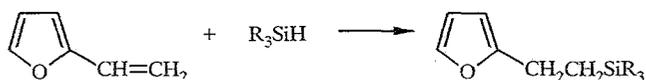
2-Фуриллитий присоединяется стереоселективно по двойной связи дизамещенного винилсилана [117]:



Легко и с высоким выходом триметилсилилметилмагнийхлорид реагирует с хлористым фурфурилом с образованием триметил(2-фурил-этил)силана, при взаимодействии указанного магниевого реагента с фурфурилом первоначально образуется фурфуриловый спирт с силильной группой в  $\beta$ -положении относительно фуранового кольца, который претерпевает  $\beta$ -распад с отщеплением триметилсиланола [4].

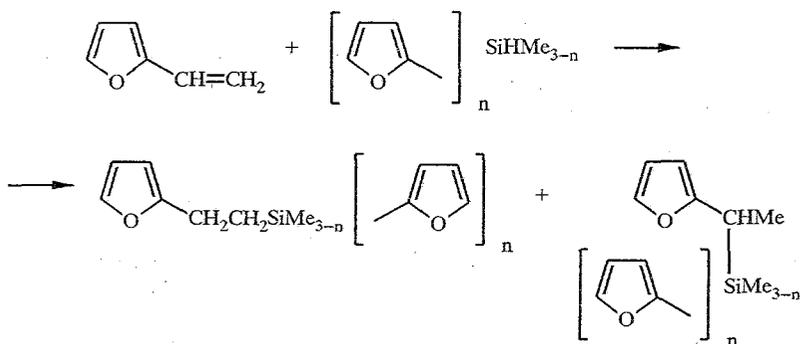


При исследовании реакции гидросилилирования 2-винилфурана установлено, что самые различные алкил-, алкокси- и хлоргидросиланы в присутствии платинохлористоводородной кислоты присоединяются по двойной связи при нагревании в стеклянном автоклаве с образованием преимущественно  $\beta$ -изомера [2, 3, 131].

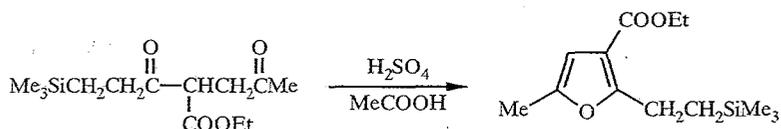


Реакционная способность гидросиланов в этой реакции различна. Так, трихлорсилан присоединяется по двойной связи при нагревании до 80...85°C в автоклаве, и выход продуктов после 18 ч нагревания составляет 60%. Метилдихлор- и этилдихлорсилан реагирует с 2-винилфураном значительно энергичнее и с более высоким выходом (70%). Наименьшую активность проявляет триэтилсилан, при использовании самых разнообразных катализаторов гидросилилирования ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , 1% Pd/C, 1% Pt/C) выход не превышает 28%. Этилдиэтокси- и триэтоксисилан присоединяется к винилфурану легче, чем триэтилсилан [131]. Основным продуктом взаимодействия тетраэтилдисилоксана с 2-винилфураном (соотношение 1 : 2) в присутствии катализатора Спайера является аддукт состава 1 : 2 (48%), и лишь в небольшом количестве (6%) выделен продукт 1 : 1, в котором сохраняется одна Si—H связь [131].

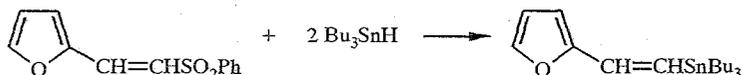
Если во всех предыдущих случаях единственным выделенным продуктом присоединения по двойной связи 2-винилфурана был  $\beta$ -изомер, то в реакции 2-винилфурана с фурилгидросиланами [41, 132] под действием  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в небольшом количестве образуются и  $\alpha$ -изомеры (6...16%), доля которых в реакционной смеси уменьшается с увеличением числа фурильных групп в гидросилане и составляет 16, 10 и 6% для гидросиланов с  $p = 1, 2$  и 3 соответственно.



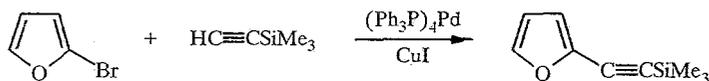
2-Фурилэтилсиланы можно также получить циклизацией кремнийсодержащих 1,4-дикарбонильных соединений в кислой среде, однако этот метод весьма ограничен из-за малой доступности исходных соединений [133].



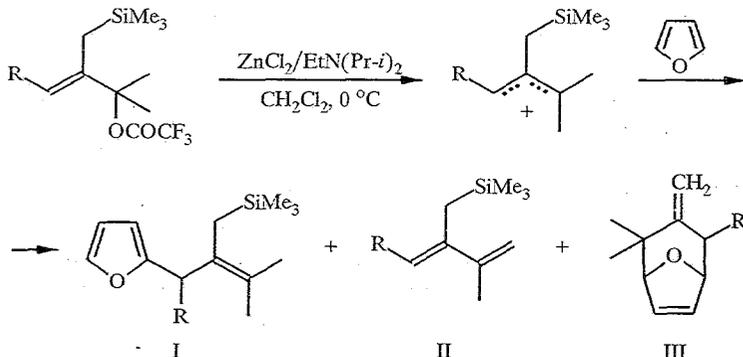
Соединение, в котором фурановое кольцо отделено от атома олова винильной группой, синтезировано из фурилвинилфенилсульфона и трибутилстаннана в кипящем ксилоле с выходом 72% [134].



Реакцией кросс-сочетания триметилсилилацетилена с 2-бромфураном, протекающей быстро и с высоким выходом в пиридине в присутствии каталитических количеств тетраис(трифенилфосфин)палладия и йодида одновалентной меди, получен 2-фурилэтинилтриметилсилан [135], который полимеризуется в условиях катализа производными переходных металлов с образованием полимера с сопряженной полиеновой системой [136].

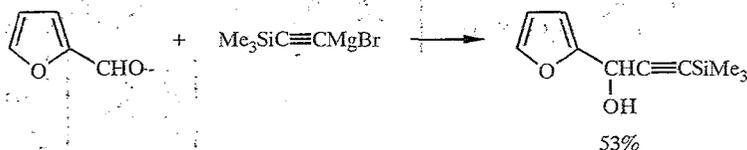


Для синтеза производных фурана, в которых фурановый цикл отделен от элемента тремя углеродными атомами, использовался ряд методов [137—142]. Представляет интерес реакция электрофильного замещения атома водорода во втором положении кольца фурана силилметилаллильным катионом, полученным из силилзамещенных аллилтрифторацетатов [137].

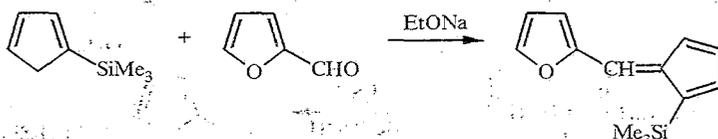


Однако кроме замещения фурана наблюдается стабилизация катиона отщеплением протона, он выступает также в качестве диенофила по отношению к фурану. Соотношение продуктов реакции I, II и III составляет 6 : 1 : 3 при R = H и 2 : 1 : 1 — при R = Me.

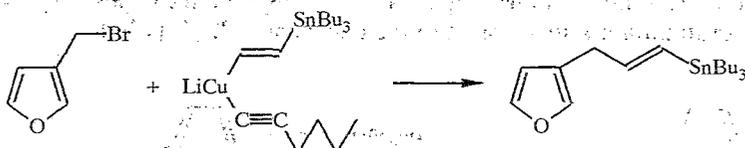
Магнийорганический синтез использовался для получения фурилсодержащих кремнеацетиленовых спиртов [138].



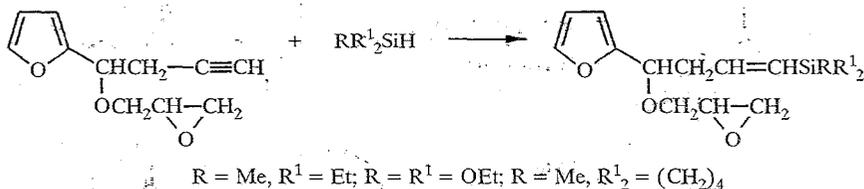
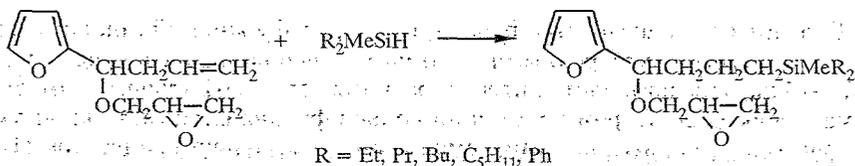
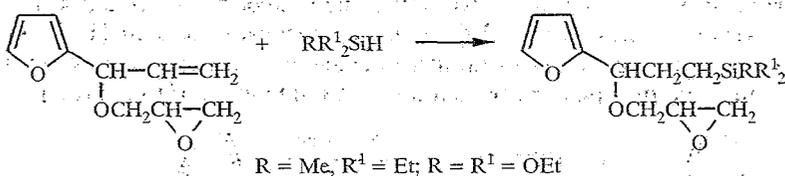
Конденсацией фурфуrolа с триметилциклопентадиенилсиланом в этаноле под действием этилата натрия синтезирован соответствующий кремнийорганический фульвен [139].



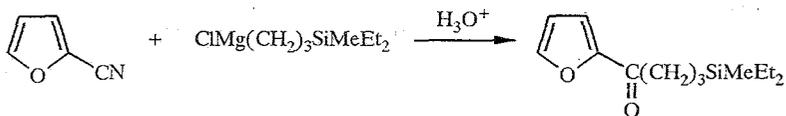
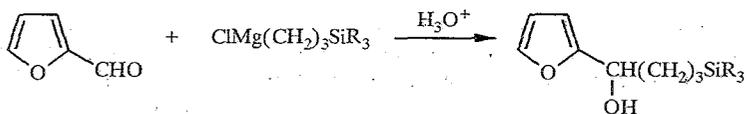
1-Трибутилстаннил-3-(3-фурил)проп-1-ен с выходом 73% получен купратным методом [140, 141] из 3-бромметилфурана.



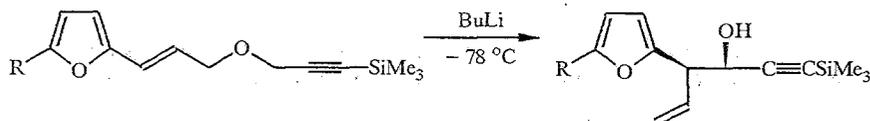
Фурилпропил- [142] и фурилбутилсиланы [143—147] образуются также при гидросилировании ди- и триорганилсиланами фурилсодержащих непредельных соединений в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Выход продуктов присоединения колеблется от 35 до 90%.



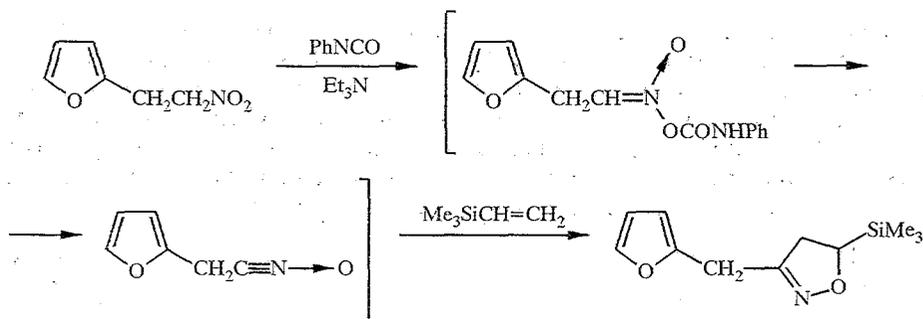
Фурилбутилсиланы, содержащие у α-углеродного атома цепочки гидроксильную группу или карбонильный атом кислорода, удобно получать реакцией силилпропилмагнийхлоридов с фурфуrolом [4] или 2-цианофураном [148].



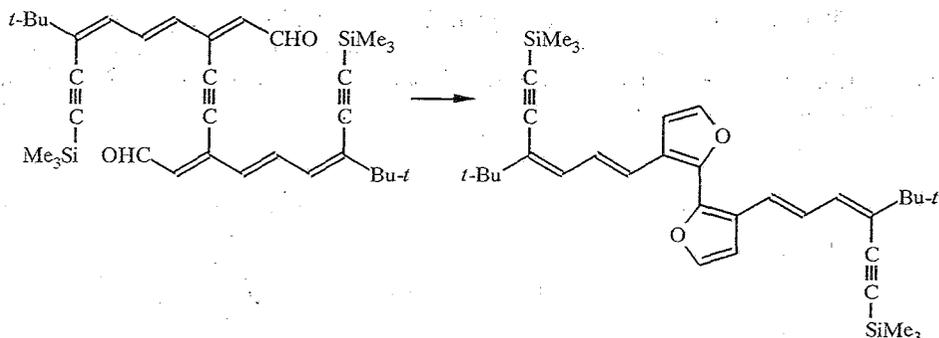
Обработка бутиллитием при  $-78^\circ\text{C}$  пропаргилпропенильного эфира, содержащего в пропаргильной группе триметилсилильный заместитель, а в пропенильной — фурановое кольцо, приводит к [2,3]-сигматропной перегруппировке, протекающей с высокой *эритро*-селективностью (95%) [149].



Триметилвинилсилан вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения к 1,3-диполям, генерируемым *in situ* из 2-(2-нитроэтил)фуранов действием фенилизотиоцианата в присутствии триэтиламина [150].

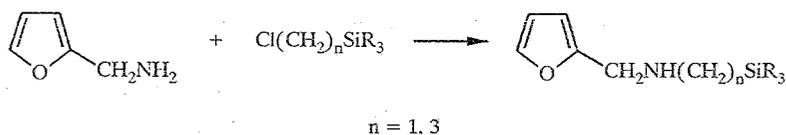


При нагревании в бензоле ациклического диальдегида с системой сопряженных двойных и тройных связей и триметилсилилэтильными группами наблюдается циклизация и образование 2,2'-бифурильного производного с выходом 67% [151].

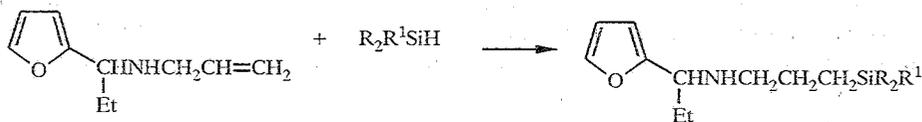


Соединения с силилметильной  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$ , силилметиленовой  $\text{R}_3\text{SiCH=}$  [152—157], станилметильной  $\text{R}_3\text{SnCH}_2$  или станилметиленовой  $\text{R}_3\text{SnCH=}$  группой [158—160] у дигидрофуранового, тетрагидрофуранового или тетрагидрофуранового кольца получены циклизацией. Так, при облучении в бензоле *трет*-бутил(триметилсилилэтинил)кетона и 2,3-диметилбут-2-ена с выходом 68% образуется 3-триметилсилилметильное производное 4,5-дигидрофурана, а также небольшое количество 2,2,3,3-тетраметил-4-(*трет*-бутил)-4-триметилсилилоксетана [152]. 1-Этоксисилил-

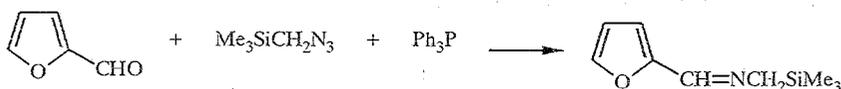




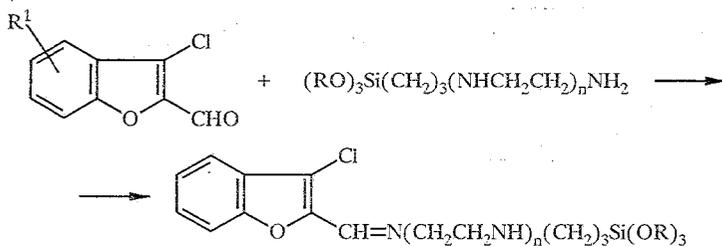
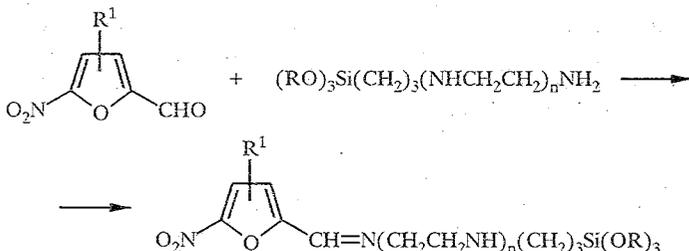
Фурфурил(аллил)амины в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  присоединяют гидросиланы только по двойной связи, взаимодействия по N—H связи не наблюдалось [161].



Реакцией триметилсилилметилиминотрифенилфосфорана, полученного *in situ* из триметилсилилметилазида и трифенилфосфина, с фурфуролом за два часа с выходом 75% синтезирован соответствующий триметилсилилметилимин [162].

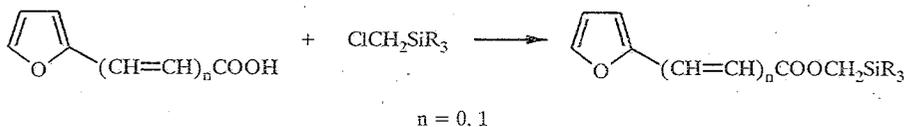


Эффективные антибактериальные и противогрибковые соединения образуются при конденсации силилалкиламинов с производными фурфуrolа [163] или 2-формилбензофурана [164] в среде бензола при нагревании.



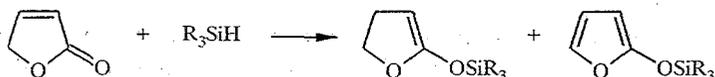
$\text{R} = \text{Alk}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}; n = 0..2$

При кипячении толуольных или ксилольных растворов фуранкарбоновых кислот с хлорметилтриметил-, хлорметилметилдиметокси-, хлорметилметилдиэтокси- и хлорметилтриметоксисиланом в присутствии триэтиламина в течение 12...24 ч получены кремнийорганические эфиры [165].

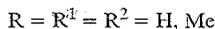
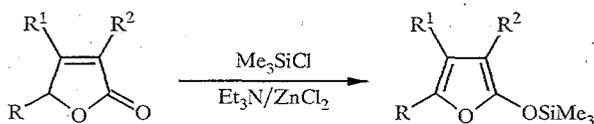


### 1.3. Синтез соединений III типа

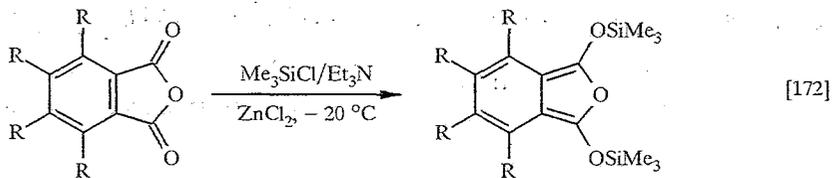
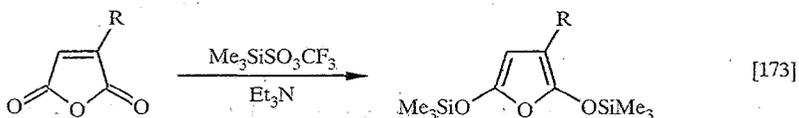
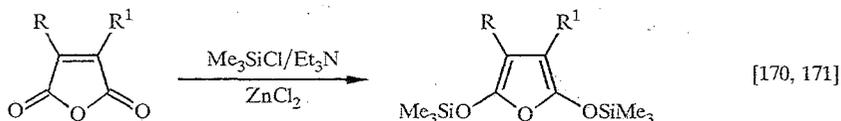
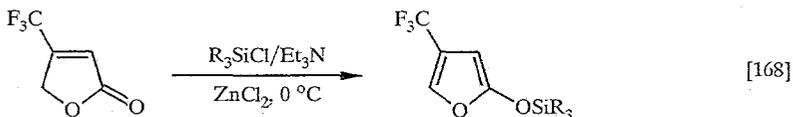
Из производных с элементоорганическим заместителем у гетероатома боковой цепи фуранов (соединения III типа) в качестве промежуточных продуктов органического синтеза широко используются высокореакционно-способные триметилсилоксифураны. Существует несколько методов синтеза этих производных. При гидросилилировании непредельных  $\gamma$ -лактонов алкилгидросиланами в присутствии родиевых катализаторов наряду с продуктом 1,4-присоединения с выходом 10% получены 2-триалкилсилоксифураны. При использовании в качестве катализатора системы  $\text{PdCl}_2\text{—PhSH}$  выход повышается, однако существуют трудности разделения продуктов реакции [167].



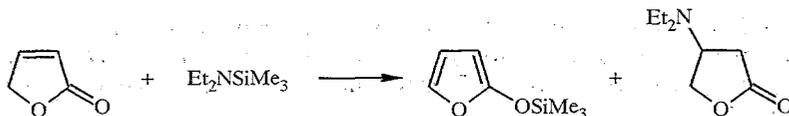
Лучшие результаты получены при обработке  $\gamma$ -лактонов и их метильных производных триметилхлорсиланом в присутствии хлорида цинка и триэтиламина в тетрагидрофуране при  $65^\circ\text{C}$  [167].



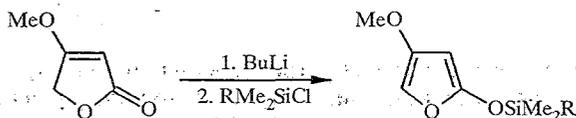
Аналогичный процесс был применен при получении силоксифуранов с функциональными группами в фурановом цикле [168, 169], 2,5-бис(триметилсилокси)фуранов [170, 171] и 1,3-бис(триметилсилокси)изобензофуранов [172]. 2,5-Бис(триметилсилокси)фураны можно синтезировать, применяя другой силилирующий агент — триметилсиллилтрифлат в смеси с триэтиламином [173] в эфире при  $0\text{...}8^\circ\text{C}$ .



С выходом 80% 2-триметилсилоксифуран образуется при взаимодействии бутенолида с *N,N*-диэтиламинотриметилсианом в эфире, в небольшом количестве в этой реакции образуется также  $\gamma$ -( $\beta$ -диэтиламино)бутиролактон [174]. Добавление диэтиламина в реакционную среду уменьшает выход силоксифурана и увеличивает выход лактона.

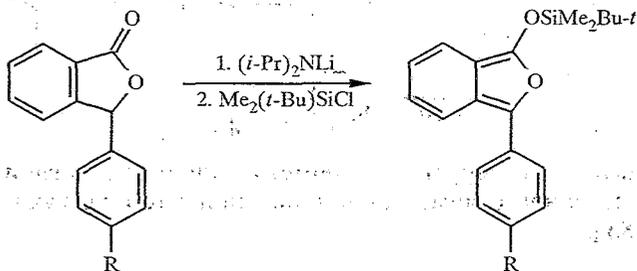


Образование силоксифурана наблюдается также при металлизации непредельного  $\gamma$ -лактона бутиллитием и последующей обработкой триалкилхлорсиланами, выход продукта силилирования зависит от заместителей у кремния. При действии диметил(*трет*-бутил)хлорсилана выход уменьшается до 20% [175].

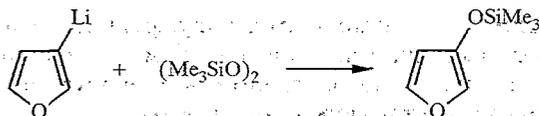


R = Me (94%), *t*-Bu (20%)

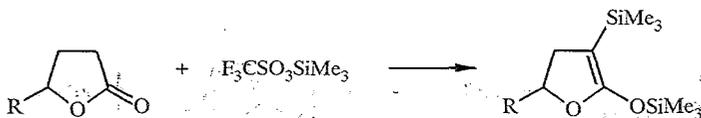
Аналогично металлизированием, но не бутиллитием, а диизопропиламидом лития, и последующим взаимодействием с диметил(*трет*-бутил)хлорсиланом получен ряд силоксипроизводных изобензофурана [176].



3-Триметилсилоксифуран удалось синтезировать с помощью литиевого синтеза путем расщепления бис(триметилсилл)пероксида 3-фуриллитием [177].

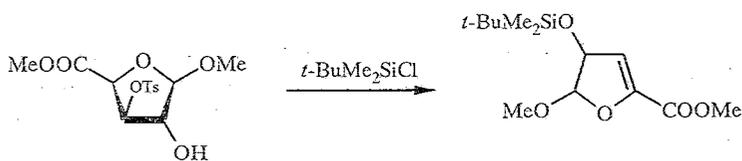


$\gamma$ -Бутиролактон и валеролактон силилируются двукратным количеством триметилсиллтрифлата не только по атому кислорода, но и по  $\alpha$ -углеродному атому кольца с образованием *C,O*-дисиляльного производного [178, 179].

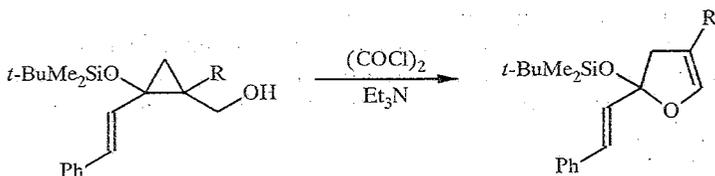


R = H, Me

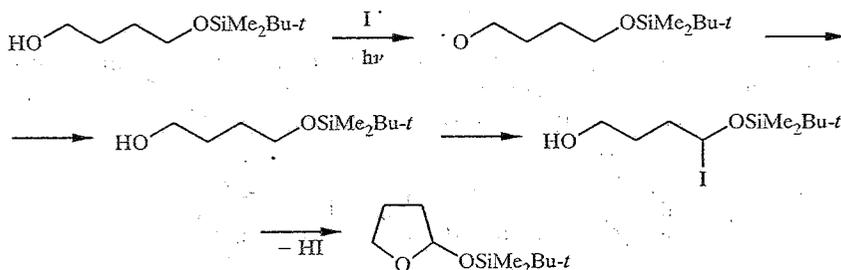
Метилловый эфир 1-*O*-метил-3-*O*-тозил- $\beta$ -*D*-ксикуронофуранозы силилируется по свободной *OH*-группе диметил(*трет*-бутил)хлорсиланом в присутствии имидазола. Последующее отщепление *n*-толуолсульфокислоты под действием 1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ена приводит к 3-силоксизамещенному 2,3-дигидрофурану [180].



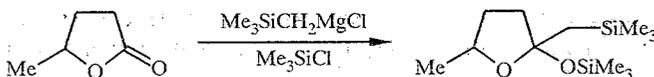
(2-Силоксициклопропил)метанола, содержащие в положении 2 циклопропанового кольца заместитель  $\text{PhHC}=\text{CH}$ , окисляются оксалилхлоридом в присутствии триэтиламина с образованием 2,3-дигидрофуранового производного [181].



Диметил (*tert*-бутил)силокситетрагидрофуран и его производные могут быть получены окислительной циклизацией моносилилированных бутандиолов под действием N-йодсукцинимиды [182].

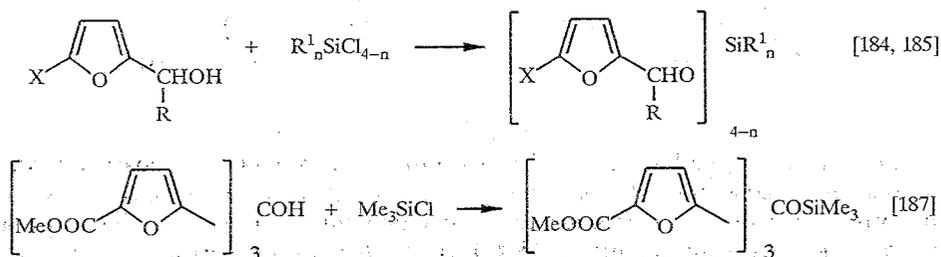


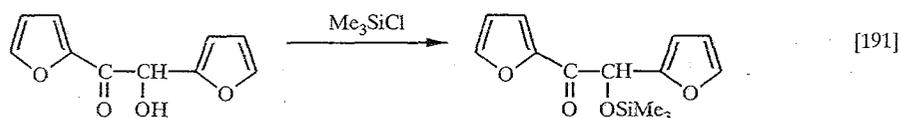
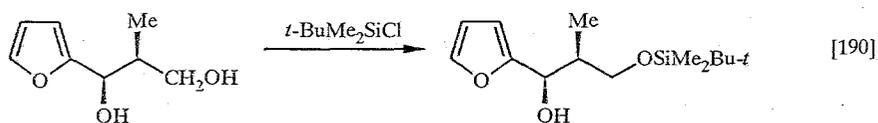
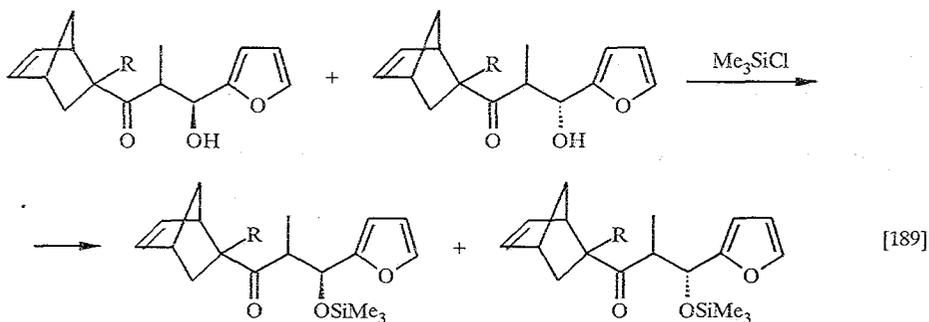
Валеролактон реагирует с триметилсилилметилмагнийхлоридом и триметилхлорсиланом с образованием дисилильного производного тетрагидрофурана [183].



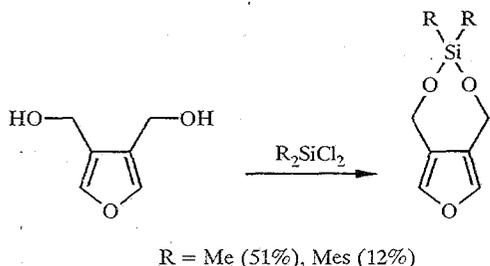
Наиболее общими методами синтеза фурфурилоксиланов являются реакции фурфуриловых спиртов с хлорсиланами в присутствии аминов, с этоксисиланами, а также гидросиланами в присутствии металлического натрия или платинохлористоводородной кислоты.

Фурфуриловый спирт, его 5-замещенные производные, фуридалкилкарбинолы реагируют с органилхлорсиланами в присутствии пиридина, триэтиламина или имидазола при нагревании в эфире, гексане, диметилформамиде или бензоле [184—199].

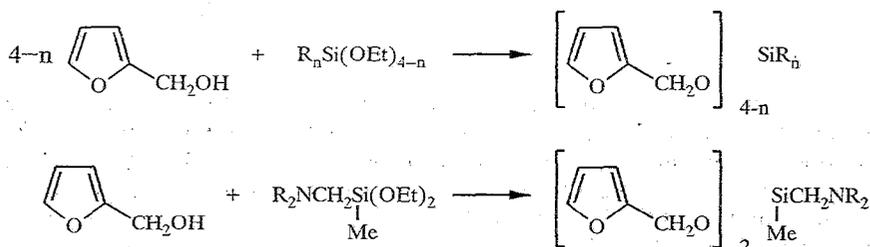




При высоком разбавлении бензольного раствора диметил- и димезитилдихлорсиланы с 3,4-бис(гидроксиметил)фураном образуют конденсированный бициклический продукт [200]:



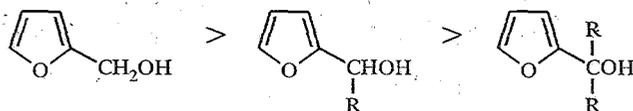
Простым и удобным способом получения фурфурилоксисиланов является алкохолиз алкоксисиланов спиртами фуранового ряда [184, 201—207]. Ход реакции легко контролируется количеством отогнанного спирта, однако в ряде случаев переэтерификация протекает медленно и осложняется примесями частично замещенных продуктов, а длительное нагревание приводит к увеличению выхода полимерных продуктов.



Для силилирования спиртов фуранового ряда часто используется дегидроконденсация с гидросиланами в присутствии щелочных металлов [184, 208, 209] или платинохлористоводородной кислоты [5, 185, 208, 210], а аналогичный процесс с триэтилгерманом был осуществлен под действием меди [211]. Скорость реакции дегидроконденсации определяется различными факторами: строением сифта и гидросилана, растворителем. По отношению к триэтилсилану реакционная способность фурфуралкилкарбинолов в толуоле при 25 °С уменьшается в следующем ряду:



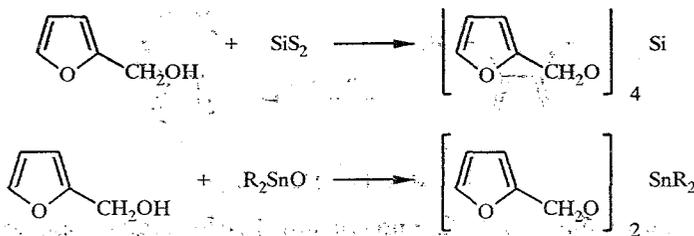
На скорость процесса влияют также и стерические факторы. Так, с разветвлением углеводородного радикала спирта наблюдается уменьшение скорости реакции.



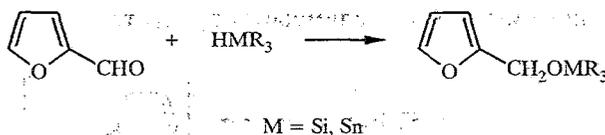
Взаимодействие фурфурилового спирта с триэтилсианом в среде толуола протекает существенно быстрее, чем в диоксане, особенно сильно скорость реакции уменьшается в пиридине и диметилформамиде, что, вероятно, связано с образованием комплексов за счет водородных связей [210].

При взаимодействии гидросиланов с фурфилсодержащими непредельными спиртами в присутствии катализатора Спайера наблюдается конкуренция реакций дегидроконденсации и гидросилилирования, поэтому направление процесса определяется структурными особенностями реагирующих спиртов. Так, 3-(2-фурил)аллиловый спирт вступает лишь в реакцию дегидроконденсации, тогда как с 4-(2-фурил)бут-1-ен-4-олом триэтилсиан взаимодействует по OH и CH=CH<sub>2</sub> группам [208].

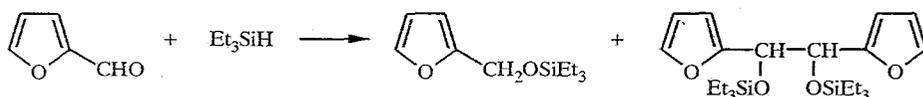
Из фурфурилового спирта фурфурилоксипроизводные кремния и олова можно синтезировать в реакциях с дисульфидом кремния [212] или диорганилоловоксидами [213].



Фурфурилоксисиланы и -станнаны можно получить также при присоединении гидросиланов [214—221] или гидростаннанов [222—224] к карбонильной группе альдегидов или кетонов.

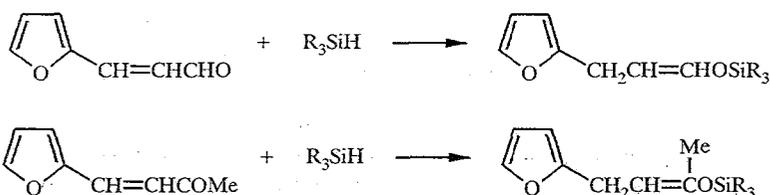


В этой реакции используются различные катализаторы: платинохлористоводородная кислота [214], хлористый никель [216], коллоидный никель [217], различные родиевые металлокомплексные катализаторы [218], смесь дибутидиацетилацетонатастаннана и дибутилди(циклогексокси)станнана в соотношении 1 : 2 [224], а также фториды цезия и рубидия в присутствии 18-краун-6 [215, 221]. Выход продуктов гидросилилирования фурфура гидросиланами R<sub>3</sub>SiH в присутствии платинохлористоводородной кислоты невысок и даже после 78 ч нагревания при 120 °С более 50% исходных реагентов не вступают в реакцию. Еще труднее протекает реакция с 2-ацетилфураном, в этом случае обнаружены лишь следы продукта [214]. При использовании в качестве катализатора хлорида никеля или хлорида никеля с диэтилсульфидом образуется смесь моно- и биссилильных продуктов в соотношении 34% : 29% и 23% : 57% соответственно [216]. Аналогичные результаты получены в работе [217].

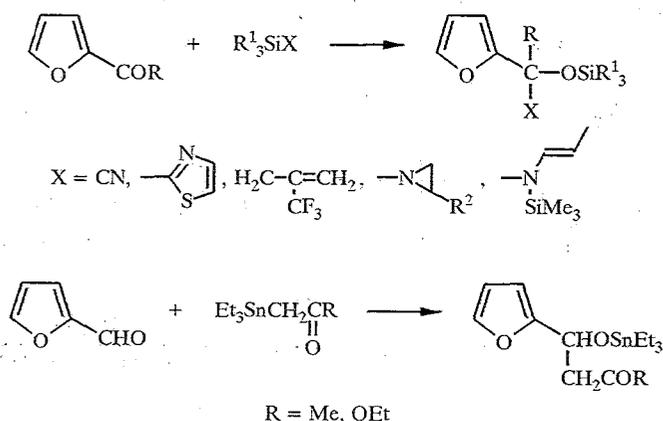


Существенно повысить выход и избежать побочных процессов удалось при проведении гидросилилирования в мягких условиях при комнатной температуре в среде хлористого метилена в присутствии каталитических количеств фторида цезия и агента межфазного переноса—краун-эфира 18-краун-6 [215]. Выход продуктов гидросилилирования фурфура и 2-ацетилфурана диметилфенилсианом в этих условиях составляет 67 и 61% соответственно.

С неопределенными фурановыми альдегидами и кетонами триалкилсиланы под действием катализатора Спайера реагируют значительно легче фурфура [214], и к 3-(2-фурил)акролеину и фурфурилиденацетону они присоединяются в положение 1,4.

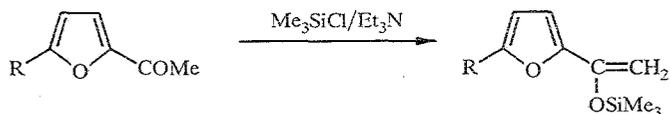


К карбонильной группе фурановых альдегидов и кетонов кроме гидросиланов присоединяются также триметилцианосилан [225—229], триметилсиллилтиазол [230], 2-(трифторметил)аллилтриметилсилан [231], N,N-бис(триметилсиллил)виниламины [232], триэтилазиридиносиланы [233], триэтилстаннилацетон [234] и этиловый эфир триэтилстаннилуксусной кислоты [235]. Все указанные реакции протекают при комнатной температуре в большинстве случаев с высоким выходом и, как правило, в присутствии катализаторов. Триметилцианосиланы присоединяются по карбонильной группе под действием  $\text{ZnI}_2$ , триэтилазиридиносиланы в присутствии нескольких капель водного раствора щелочи, а реакции с триметилсиллилтиазолом, 2-(трифторметил)аллилтриметилсиланом, N,N-бис(триметилсиллил)виниламином и этиловым эфиром триэтилстаннилуксусной кислоты требуют наличия тетраалкиламмонийфторидов ( $\text{Me}_4\text{NF}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NF}$ ).

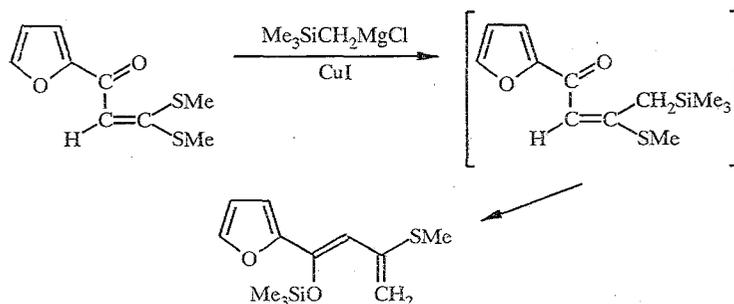


В этих реакциях образуются различные фурфурилоксисиланы и -станнаны с функциональными заместителями в  $\alpha$ -положении боковой цепи.

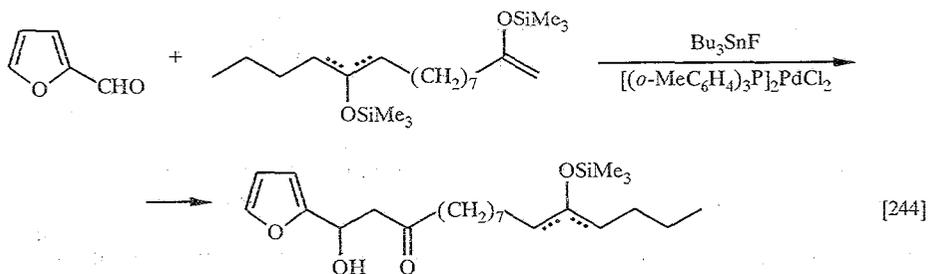
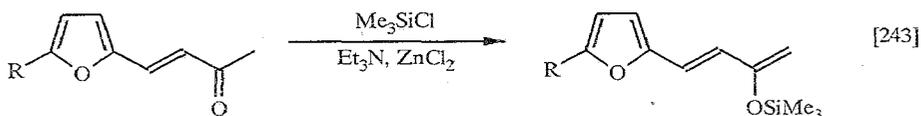
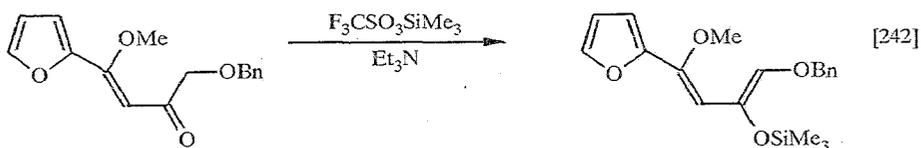
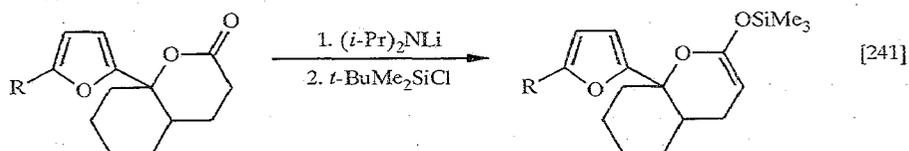
Фурилкетоны являются исходными в синтезе триметилсилиловых эфиров енолов, они легко и с высоким выходом реагируют с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина в среде диметилформаида [236—239].



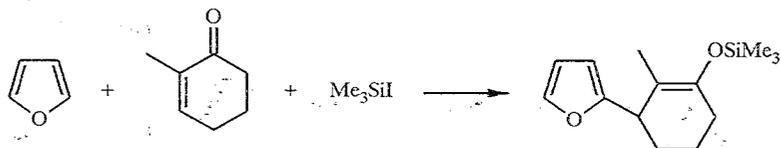
В реакции (2-фурил) (1,1-диметилтиовинил)кетона с триметилсилилметилмагнийхлоридом в присутствии CuI селективно и с высоким выходом получен 1-(2-фурил) (1-триметилсилокси)-3-метилтио-1,3-бутадиен [240].



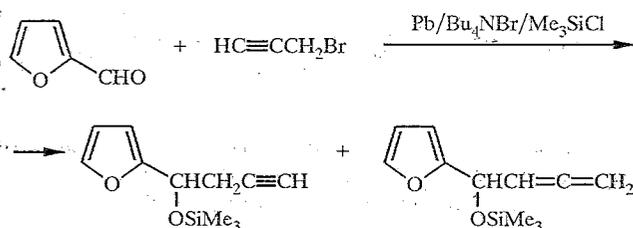
Силиловые эфиры енолов с удаленной от фуранового кольца силиоксигруппой получены из карбонильных производных различными методами: действием диизопропиламида лития и хлорсиланов при  $-78^\circ\text{C}$  в смеси гексаметилфосфортриамида и тетрагидрофурана [241], обработкой фурилсодержащего непредельного кетона триметилсилилтрифлатом в присутствии триэтиламина [242] или триметилхлорсиланом под действием хлорида цинка и триэтиламина [243], каталитической конденсацией фурфуrolа ( $\text{Bu}_3\text{SnF}$  и  $[(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ ) с силиловыми эфирами енолов [244].



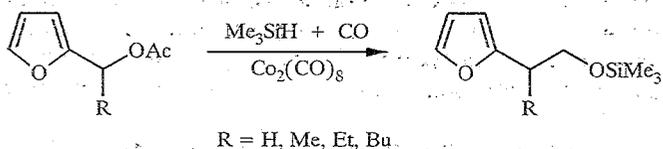
Еще один метод синтеза силиловых эфиров енолов основан на присоединении фурана к енонам под действием триметилйодсилана в среде хлористого метилена при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  [245].



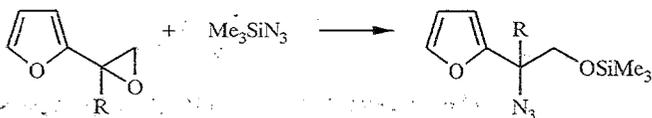
Фурфуrol реагирует с пропаргилбромидом в системе свинец/ $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ /диметилформамид при комнатной температуре. После обработки реакционной смеси  $\text{NaHCO}_3$  в этилацетате образуется с выходом 83% смесь силиловых эфиров пропаргильного и алленового производных в соотношении 9 : 1 [246]. Роль тетрабутиламмонийбромида существенна, однако неясна, возможно, он способствует генерированию промежуточного свинецорганического соединения.



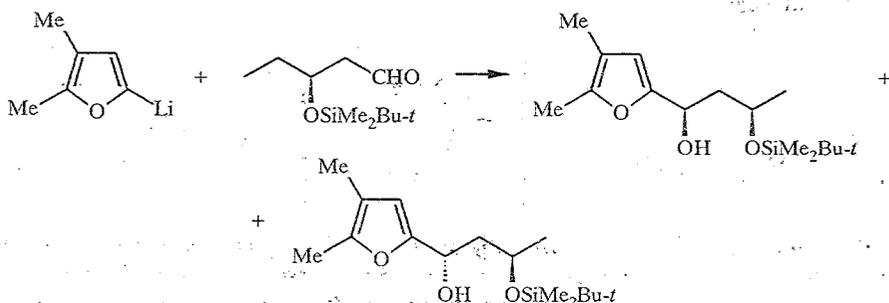
Фурфурилацетаты реагируют с триметилсиланом и окисью углерода в мягких условиях ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 атм,  $\text{CO}$ ) в присутствии октакарбонилдикообальта с образованием силиловых эфиров 2-фурилэтиловых спиртов с выходом 75...90% [247].

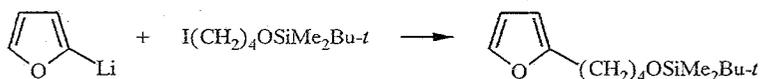
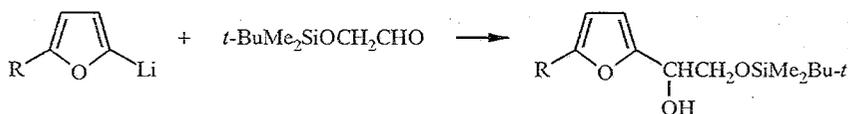


Триметилазидосилан раскрывает трехчленный цикл (2-фурил)оксиранов в отсутствие катализаторов, и в результате реакции образуется лишь один изомер [248].

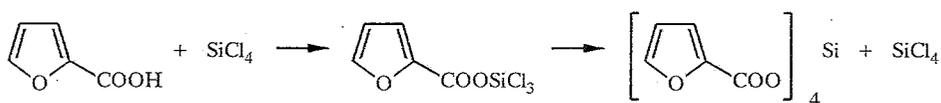


Весьма ограниченное применение для синтеза силиловых эфиров фурилалканолов имеет литиевый метод [249—251].

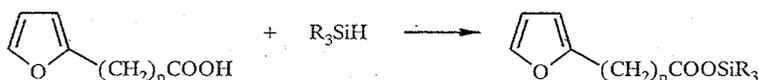




Фууроилкисиланы образуются при взаимодействии пирозлиевой кислоты с четыреххлористым кремнием [252, 253]. При избытке кислоты можно получить тетра(2-фууроилокси)силан, который без предварительного выделения используется в качестве фууроилирующего агента [254]. Образуется он также при хранении 2-фууроилкисилана в результате реакции диспропорционирования [253].



Фуранкарбоновые кислоты в присутствии катализатора Слайера вступают в реакцию с триалкилсиланами с выделением водорода и образованием триалкил(2-фууроилокси)силанов [214].

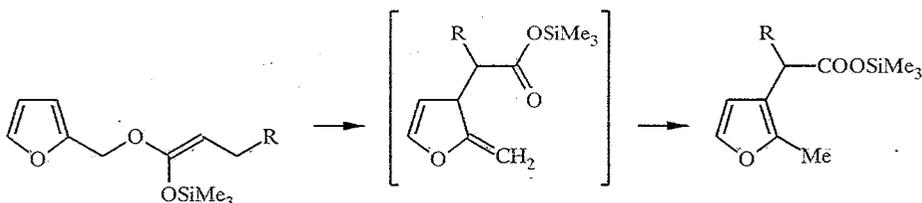


В аналогичных условиях 2-фуурилакриловая кислота дает силиловые эфиры насыщенной кислоты [214]. Их образование происходит либо за счет дегидроконденсации с одновременным гидрированием двойной С=С связи выделяющимся водородом, либо вследствие присоединения триалкилсиланов в положение 1,4.

Очень удобным методом получения триметил(2-фууроилокси)силана является реакция метилового эфира 2-фуранкарбоновой кислоты с триметилдосиланом, протекающая количественно за 7 ч в среде дитерохлороформа при небольшом нагревании [255].

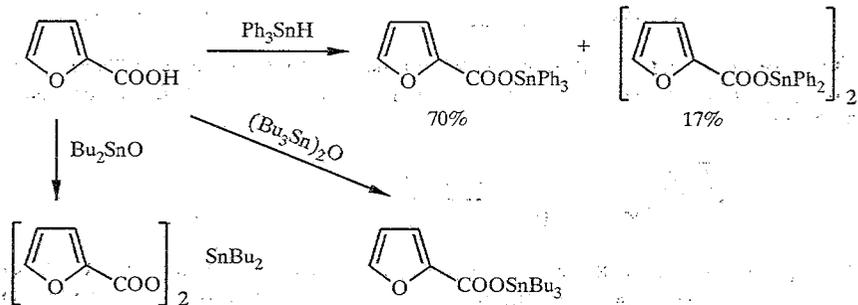


Триметилсилиловые эфиры 2-метил-3-метилкарбоксивурана синтезируются из силиленольных эфиров фурурилового спирта путем [3,3]сигма-тропной перегруппировки. Превращение осуществляется в мягких условиях за 5...22 ч. в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре или кипячении [256].

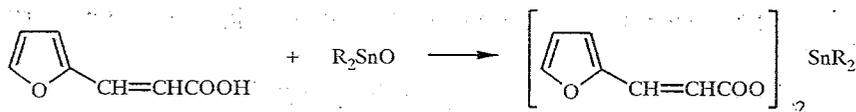


Фууроилкисиланы синтезируются из 2-фурилкарбоновой кислоты [257—262] и ее 5-замещенного нитропроизводного [263] действием различных оловоорганических агентов: трифенилстаннана [257], окиси

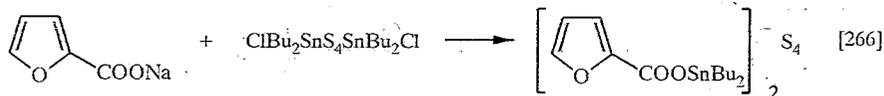
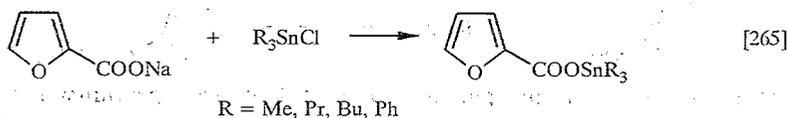
диалкилолова [258, 259, 261], гексаалкилдистанноксана [259, 260, 262] или триалкилстаннанола [263].



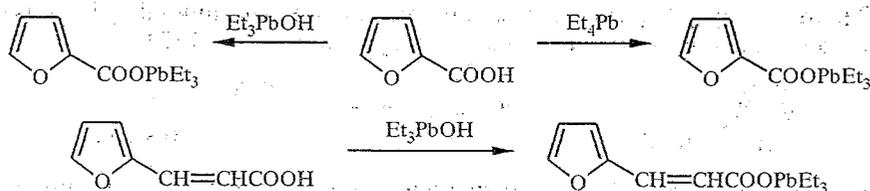
Оловоорганические производные 2-фурилакриловой кислоты получены действием на неё диметил- и дибутиловооксида [264].



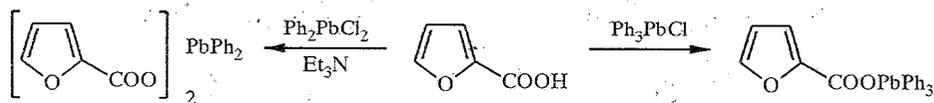
Еще одним методом синтеза фурилоксистаннанов является реакция натриевой соли 2-фуранкарбоновой кислоты с различными хлорстаннанами [265, 266], выход продуктов высок и составляет 75...90%.



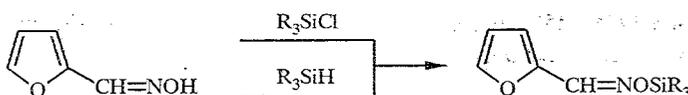
Фууроаты и фурилакрилаты свинца с выходом более 50% получены при действии на кислоты различными производными свинца [267].



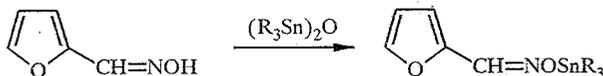
Дифурилдифенил- и фурилтрифенилпльомбаны образуются при взаимодействии 2-фуранкарбоновой кислоты с дифенилдихлорпльомбаном и трифенилхлорпльомбаном. В первом случае в качестве акцептора хлористого водорода использовался триэтиламин [268].



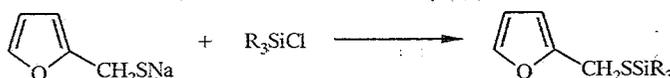
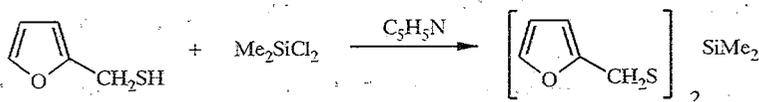
Силилированные оксими фурурола синтезированы действием триалкилхлорсиланов в присутствии триэтиламина или триалкилсиланов в присутствии платинохлористоводородной кислоты [148] на оксим. Выход целевого продукта во втором случае ниже, что обусловлено побочными процессами восстановления, протекающими с расщеплением связи N—O.



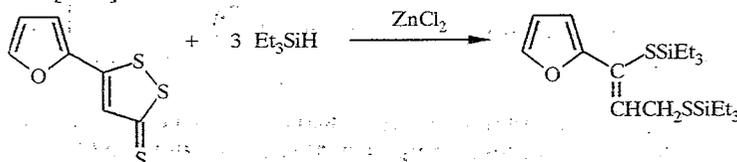
Оловоорганические производные оксимов фурфуrolа получены с почти количественным выходом при использовании гексаалкилдистанноксанов [269, 270].



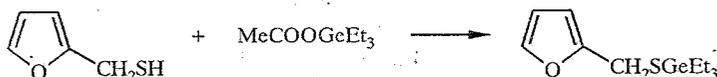
Фурфурилмеркаптан не реагирует с триэтилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты, однако он медленно взаимодействует с диметилдихлорсиланом в присутствии пиридина — акцептора хлористого водорода — с образованием диметилди(2-фурфурилтио)силана с небольшим (16%) выходом. Несколько увеличить выход фурфурилтиосиланов (30...35%) удалось в реакции алкилхлорсиланов с фурфурилмеркаптидом натрия [148].



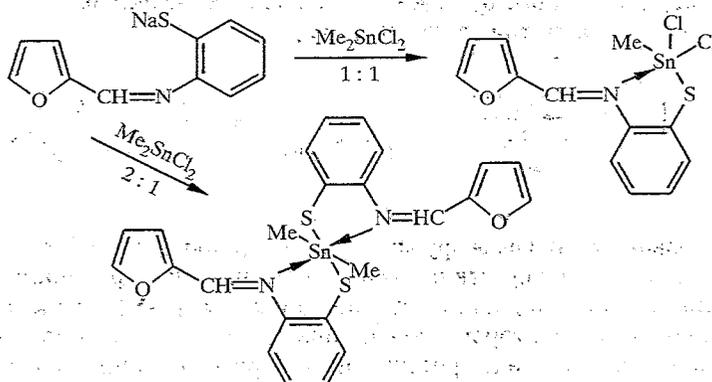
При взаимодействии триэтилсилана с фурфурилсодержащим 1,2-дителиол-3-тионом в присутствии хлорида цинка происходит расщепление серосодержащего цикла [271].



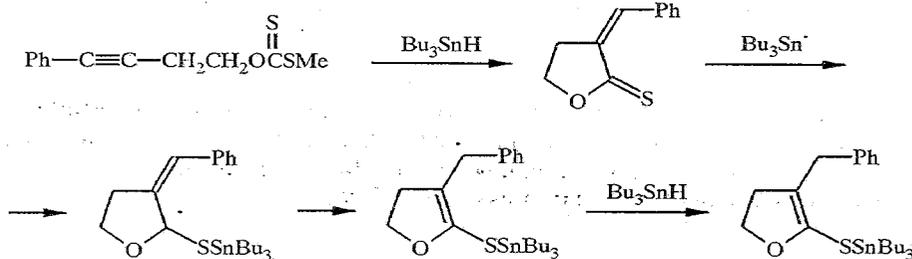
Триэтил(2-фурфурилтио)герман получен при нагревании фурфурилмеркаптана с триэтилгермилльным эфиром уксусной кислоты [272].



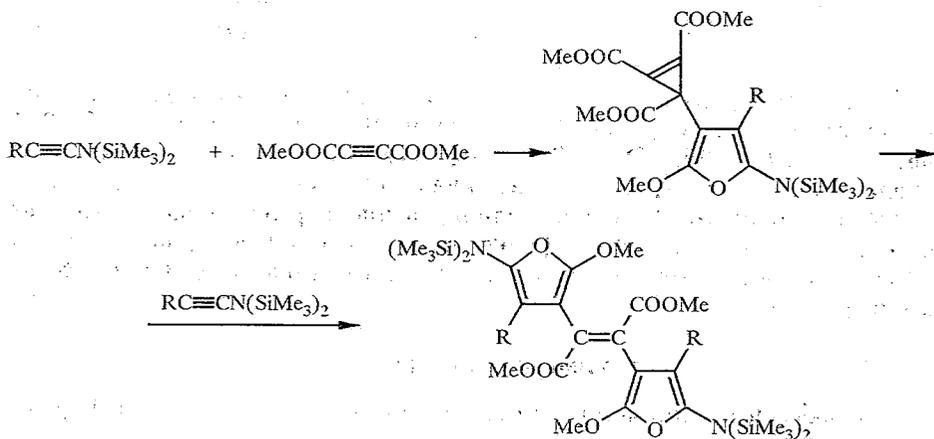
Натриевая соль фурфурилзамещенного бензотиазолина реагирует с диметилдихлорстаннаном, и в зависимости от соотношения реагентов образуются соединения с пяти- (1 : 1) и шестикоординированными (2 : 1) атомами олова [273].



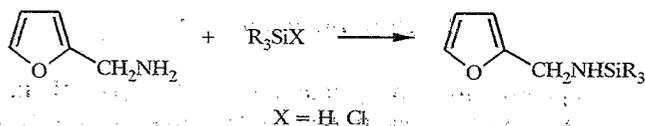
Для синтеза соединения ряда 2,3-дигидрофурана с фрагментом Sn—S использовался метод восстановительной циклизации ацетиленового производного S-метилдитиокарбоната трибутилстаннана в присутствии азобис-изобутиронитрила [274], протекающей по следующей схеме:



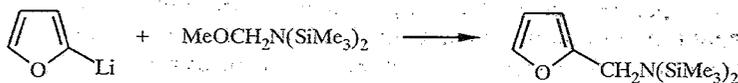
Соединения, в которых бис(триметилсилил)аминогруппа связана с фурановым кольцом, получены циклизацией N,N-бис(триметилсилил)инаминов с метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в соотношении 1 : 2 при  $-78^{\circ}\text{C}$  в среде ТГФ с выходом около 70%. Образующиеся в ходе реакции фурилциклопропены, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа, реагируют еще с одним эквивалентом N,N-бис(триметилсилил)инамина, превращаясь в бисфурильные производные диметилфумарата [275].



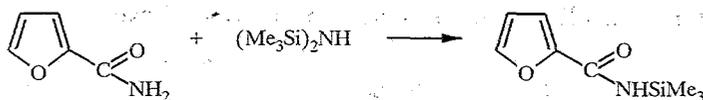
Общим методом синтеза фуффурилаиносиланов является реакция хлорсиланов с фуффуриламином, протекающая с выходом 60% [148]. Провести дегидроконденсацию триэтилсилана с фуффуриламином под действием катализатора Спайера не удалось, однако она осуществлена в присутствии 2-фуффуриламида калия [148].



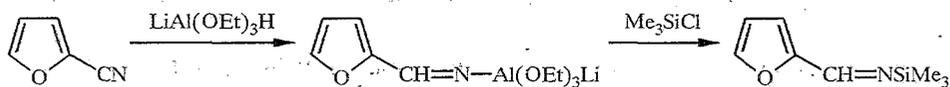
N,N-Бис(триметилсилил)фуффуриламин с выходом 81% получен литиевым методом из 2-фуриллития и N,N-бис(триметилсилил)метоксиметиламина в присутствии безводного бромида магния в эфире при комнатной температуре [276].



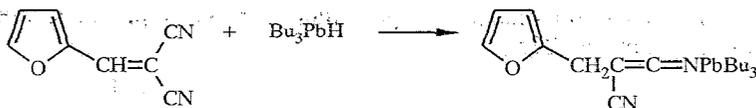
Очень легко амид 2-фуранкарбоновой кислоты силилируется гексаметилдисилазаном [148].



N-(Фурфуриден) триметилсиламин в качестве промежуточного продукта образуется при действии на 2-цианофуран триэтоксисилилгидрида лития, а затем триметилхлорсилана. Далее он использовался для синтеза азетидиновых производных [277—279].



Гидроиллюмбирование фурфуриденмалондинитрила трибутилплюмбаниом протекает в положении 1,4 [280].



Силильные производные фурана III типа нашли широкое применение в органическом синтезе [166—169, 174—179, 188—190, 197, 199, 242—244, 248, 256, 277—279, 281—291]. Это связано с легкостью введения триалкилсилильных групп в молекулы спиртов, кислот, аминов и последующего их отщепления. Силилирование в ряде случаев позволяет региоселективно и стереоспецифично проводить химические превращения. Более подробно химические свойства этого типа соединений будут рассмотрены далее.

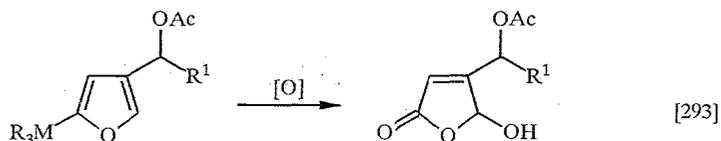
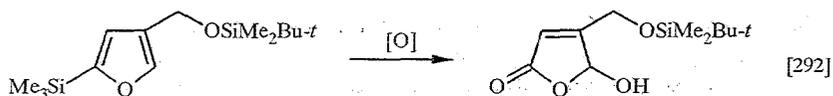
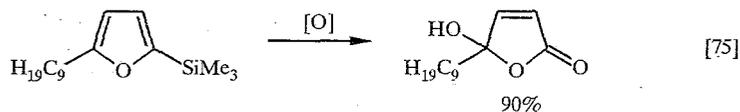
## 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Разнообразные химические превращения, в которые вступают фурановые производные элементов IV Б группы, можно подразделить на несколько типов: реакции, протекающие с отщеплением металлоорганической группы, превращения, затрагивающие фурановое кольцо и функциональные группы в нем, а также химические трансформации функциональных заместителей у атома металла.

### 2.1. Деметаллирование

Соединения первого типа, содержащие связь  $C_{\text{фурил}}-M$ , при обработке реагентами окислительного, электрофильного и нуклеофильного характера деметаллируются. В ряде случаев этот процесс является побочным, например, при металлизации фуранового кольца фурилсиланов, -германов и -станнанов бутиллитием или при проведении химических превращений по функциональным группам у металла или гетероцикла. Однако деметаллирование было также весьма успешно использовано для синтеза новых типов соединений, региоселективного проведения реакций. Так, окисление фурилсиланов и -станнанов позволяет региоселективно вводить кислород в фурановый цикл и с высоким выходом получать бутенолиды [32, 75, 76, 292—304]. В качестве окислителя использовались синглетный кислород,

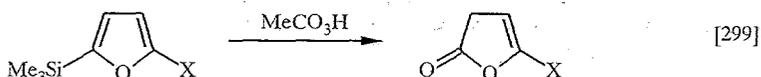
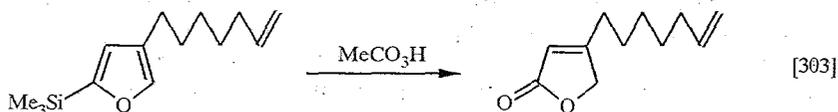
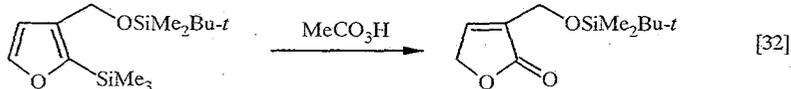
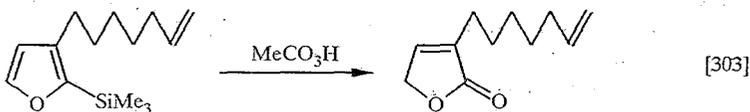
полученный при действии каталитических количеств бенгальского розового на молекулярный кислород при  $-78^{\circ}\text{C}$  или облучении [75, 292—298], *m*-хлорпербензойная кислота [76], перуксусная кислота [32, 299, 303] и ее натриевая соль [300], диметилдиоксидан [301].



$\text{R}_3\text{M} = \text{Me}_3\text{Si}, t\text{-BuMe}_2\text{Si}, \text{Bu}_3\text{Sn}$

Выход гидроксibuтенолидов при окислении силлфуранов синглетным кислородом высок и обычно превышает 90%.

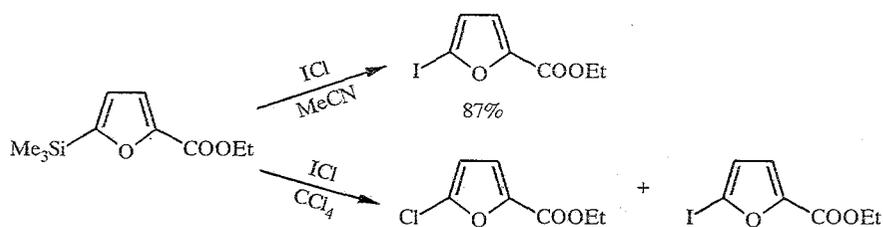
2-Триметилсиллфураны [32, 299, 303] окисляются перуксусной кислотой в соответствующие бутенолиды в среде хлористого метилена. Выход продуктов реакции в большинстве случаев колеблется в интервале 60...80%, однако некоторые соединения, например бутиловый эфир 5-триметилсилл-2-фуранкарбоновой кислоты, окислить в данных условиях не удалось.



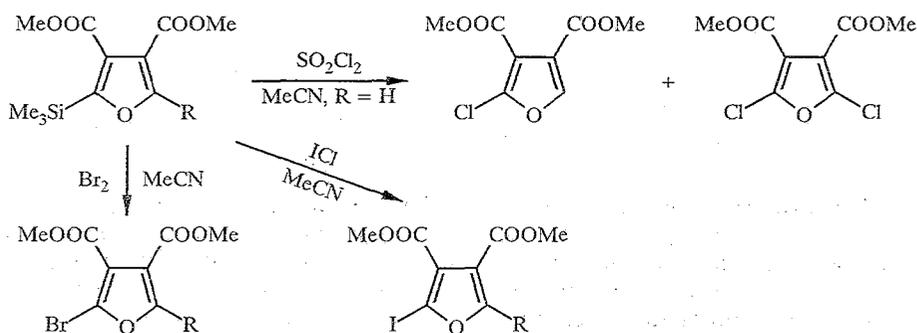
$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_{13}$  (84%),  $t\text{-PrCH}_2\text{CH}_2$  (78%),  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9$  (65%),  $(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$  (73%),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{OH})$  (< 30%),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{OSiMe}_2\text{Bu-}t)$  (64%),  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{OAc})$  (следы)

При фотоокислении 5-[3-(2-фурил)пропил](2-триметилсилл)фурана в хлороформе образующийся эндопероксид перегруппировывается в *цис-γ*-кетто- $\alpha,\beta$ -ненасыщенный силлэтер, который циклизуется частично при фотолизе, а при выдерживании реакционной смеси в течение 20 ч при  $20^{\circ}\text{C}$  с  $\text{ZnI}_2$  циклоаддукт образуется с 58% выходом как единственный диастереоизомер [305].

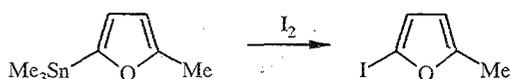




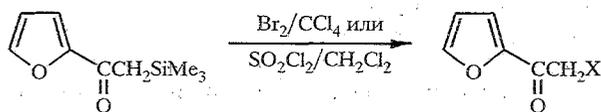
Из 2-триметилсилил-3,4-бис(метоксикарбонил)фурана в среде ацетонитрила действием  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{ICl}$  также получены продукты десилилирования, однако в реакции с хлористым сульфурилом кроме обычного продукта замещения силильной группы получен 2,5-дихлор-3,4-бис(метоксикарбонил)фуран. Введение в положение 5 кольца 2-триметилсилил-3,4-бис(метоксикарбонил)фурана метильной группы увеличивает время реакции, а выход хлор-, бром- и йодпродуктов составляет 73, 68 и 74% [309].



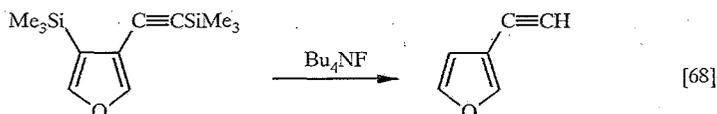
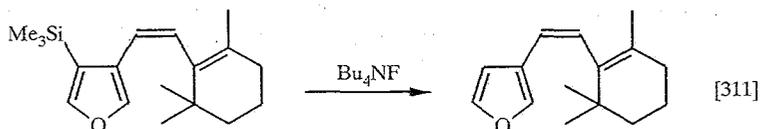
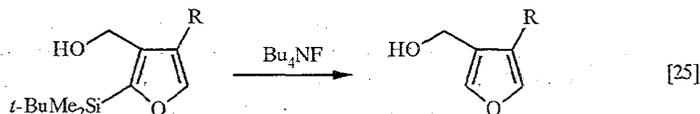
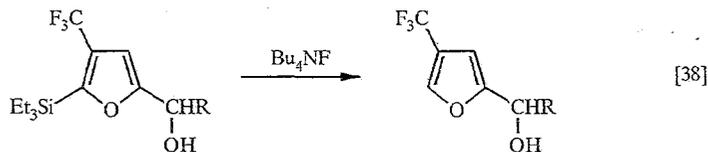
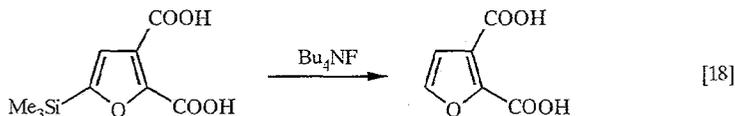
В 2-метил-5-триметилстаннилфуране связь  $\text{Sn}-\text{C}_{\text{фурил}}$  очень легко разрывается при действии йода [31].



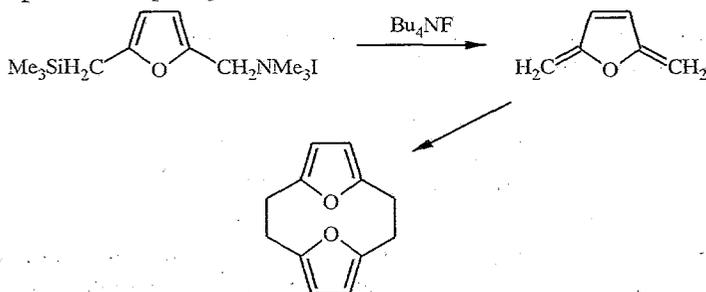
Из (2-фурил)триметилсилилметилкетона [310] при действии брома в четыреххлористом углероде или сульфурилхлорида в хлористом метиле получены соответствующие галогенметилкетоны.



Очень часто для элиминирования силильной группы используется реакция фурилсиланов с соединениями, являющимися источником фторид-ионов [18, 25, 38, 68, 76, 311], так как именно анион фтора — наиболее подходящий для силильной группы нуклеофил. В качестве фторсодержащего соединения чаще всего применяется тетрабутиламмоний-фторид.

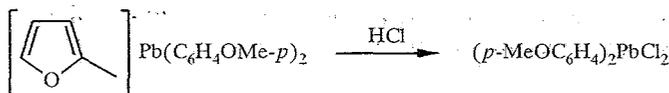
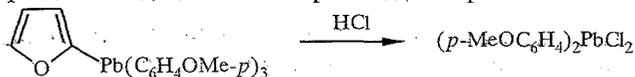


Йодметилат 2-диметиламинометил-5-триметилсилилметилфурана, в котором силильная группа отделена от фуранового кольца метиленовой группой, при нагревании в ацетонитриле с тетрабутиламмонийфторидом одновременно десилилируется и деаминируется, образуя в результате последующей циклодимеризации с невысоким выходом фуранофан. Выход последнего удается повысить до 73% при проведении реакции в запаянной ампуле при 110 °С [312].



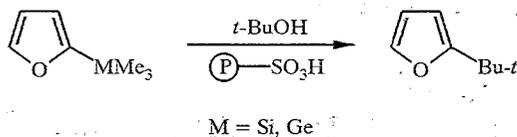
Изучено кислотное отщепление триметилсилильной группы в метаноле [313, 314] и установлено, что протодесилилирование хлорной кислотой 2-триметилсилилфурана протекает мгновенно, 3-триметилсилилфуран менее реакционноспособен [313]. С расщеплением связи Si—C фурилсиланов хлористым водородом в ледяной уксусной кислоте, по-видимому, конкурирует процесс раскрытия фуранового цикла [9].

Разрыв связи в три(*n*-метоксифенил) (2-фурил) плюмбана и ди(*n*-метоксифенил)ди(2-фурил) плюмбана [65] хлористым водородом останавливается на стадии образования ди(*n*-метоксифенил)дихлорплюмбана.

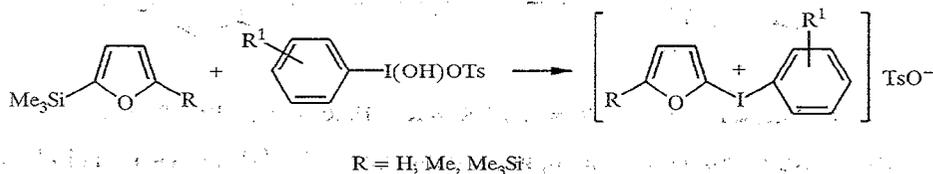


Изучено электрофильное замещение триметилсилильной [315—318] и триметилгермилльной группы [315] 2-триметилсиллилфурана, 2-триметилсиллилбензофурана и 2-триметилгермилфурана.

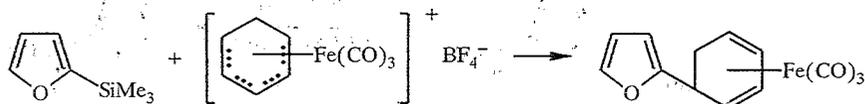
При алкилировании 2-триметилсиллил- и 2-триметилгермилфуранов *tert*-бутанолом в присутствии ионообменной смолы Amberlist 15 электрофильному замещению подвергались не водород кольца, а силильная и гермилльная группы [315], причем силильная группа замещалась легче, чем гермилльная.



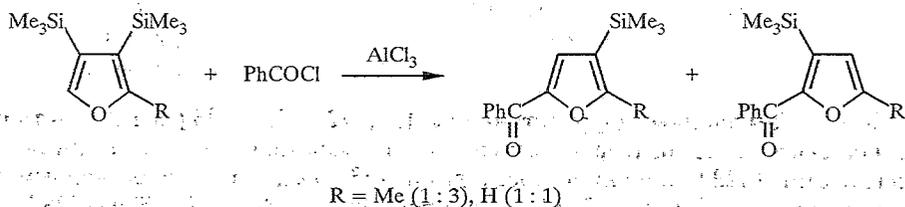
[Гидрокси(тозилокси)йодо]бензолы реагируют с 2-триметилсиллилфураном в соотношении 1 : 1 в среде ацетонитрил — метанол при кипячении с образованием соответствующих тозилатов арил(2-фурил)йодония с низким выходом (9...20%). Более высокие выходы (61...74%) продуктов получены из 2,5-бис(триметилсиллил)фурана, для которого в этих условиях наблюдается замещение одной силильной группы [316].



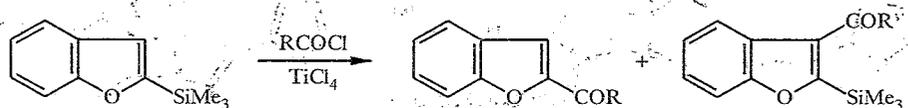
Электрофильная атака катионом железосодержащего комплекса  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_7)]^+\text{BF}_4^-$  2-триметилсиллилфурана в среде нитрометана также приводит к *ipso*-замещению силильной группы [317].



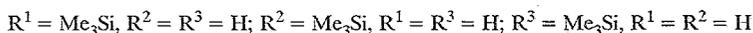
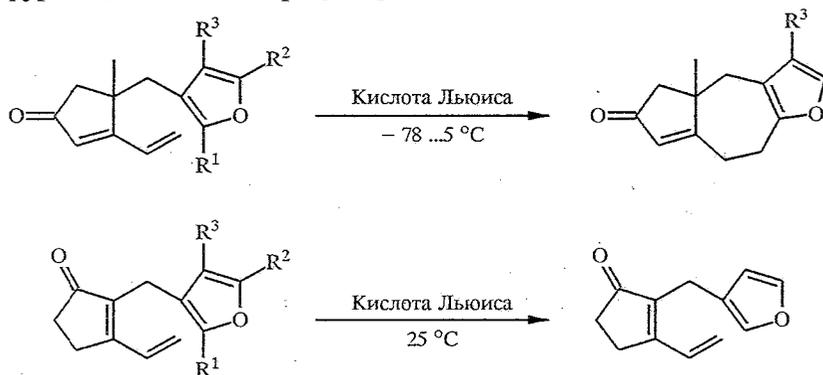
Процесс ацилирования 3,4-бис(триметилсиллил)- и 2-метил-3,4-бис(триметилсиллил)фуранов бензоилхлоридом с  $\text{AlCl}_3$  протекает с одновременным десилилированием и образованием смеси двух изомеров (выход 56 и 40% соответственно). Образование продуктов *ipso*-замещения силильных групп не наблюдалось [69].



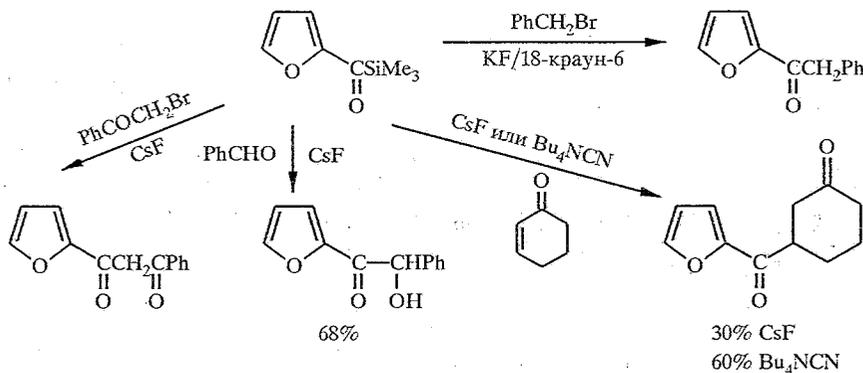
2-Триметилсиллилбензофуран очень быстро реагирует с хлорангидридами кислот в присутствии четыреххлористого титана при  $-78^\circ\text{C}$  с образованием соответствующих 2-ацилбензофуранов. Кроме замещения силильной группы в незначительной степени (до 5%) протекает ацилирование положения 3 бензофурана [318].



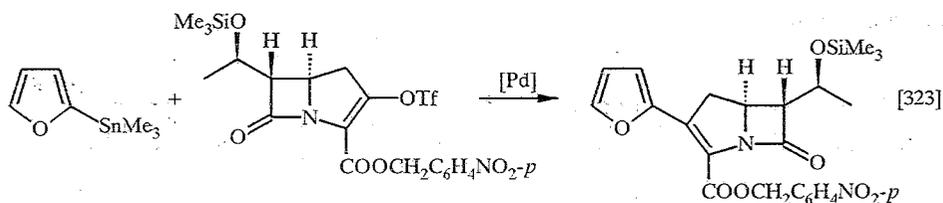
Внутримолекулярное циклоалкилирование сопряженных диенонов, содержащих триметилсилилфурильные заместители, под действием кислот Льюиса ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) и охлаждения до  $-78^\circ\text{C}$  оказалось весьма удобным методом синтеза конденсированных трициклических соединений с выходом 85...96%. Следует отметить, что отщепление  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы наблюдалось для 2- и 5-силилфуранов, в случае же 3-силилпроизводного в данных условиях связь  $\text{Si}-\text{C}$  оказалась устойчивой. При комнатной температуре происходит лишь быстрое десилилирование не только 2- и 5-силилзамещенных фуранов, но и 3-изомера [319].

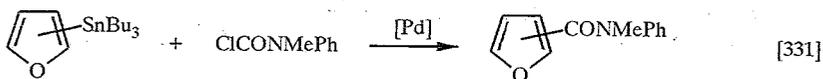
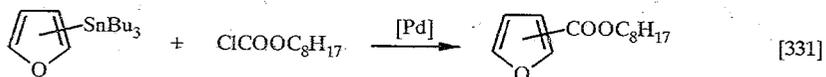
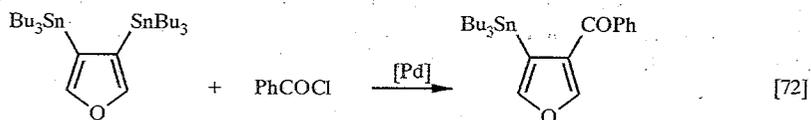
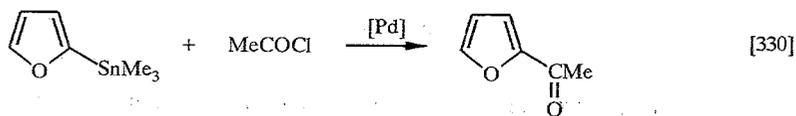
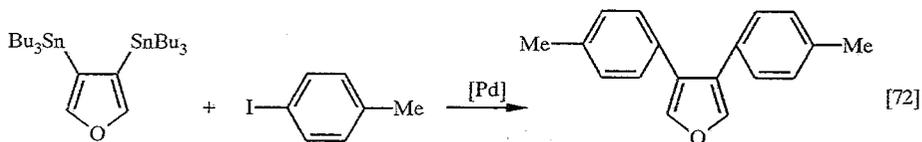
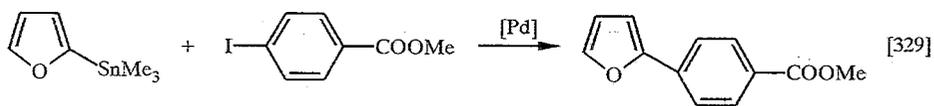
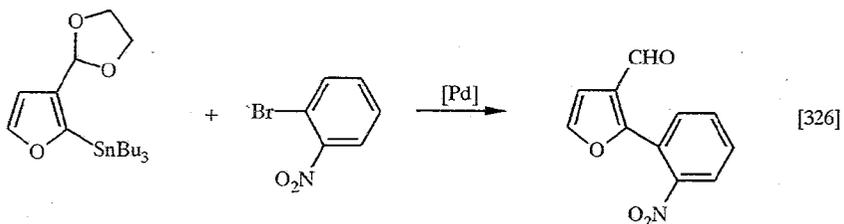
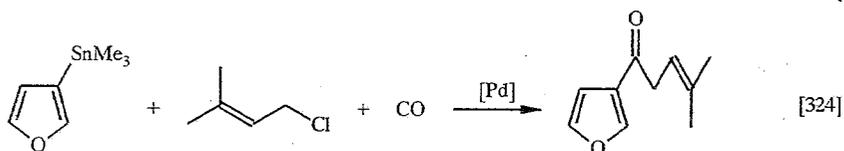
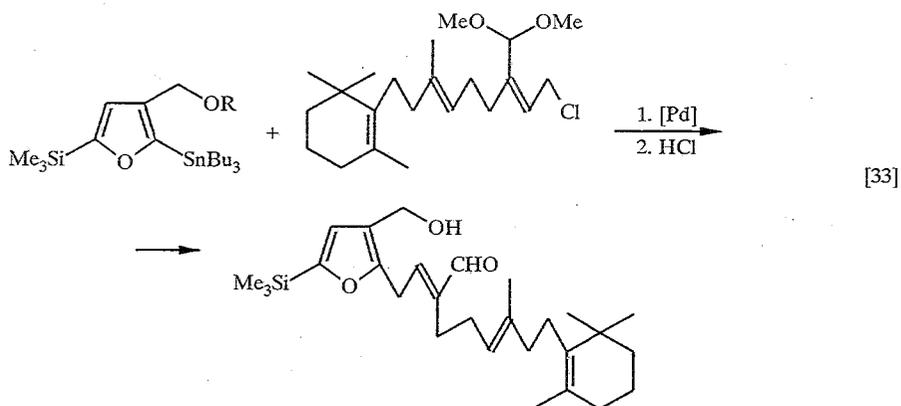


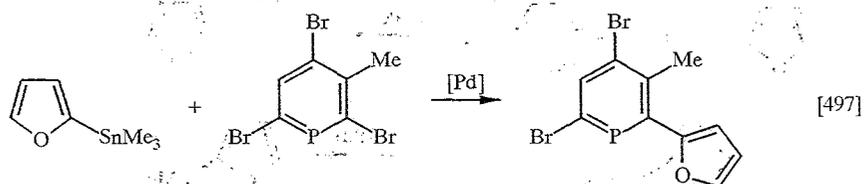
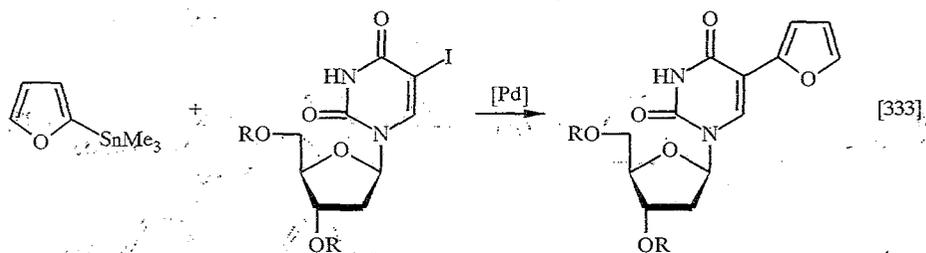
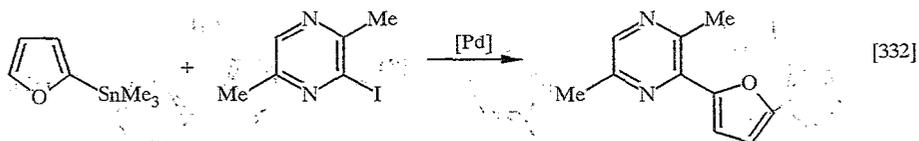
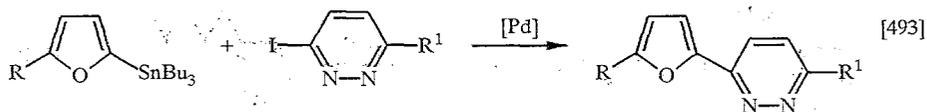
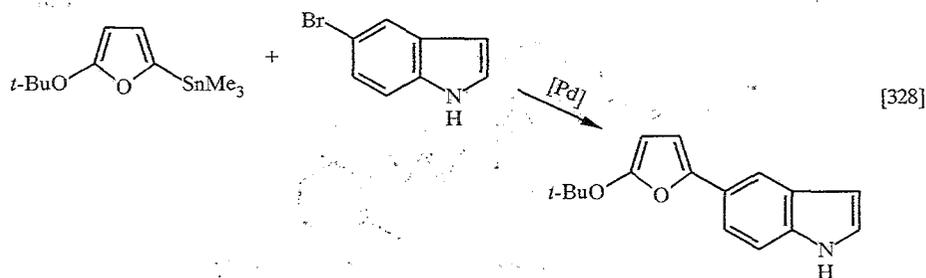
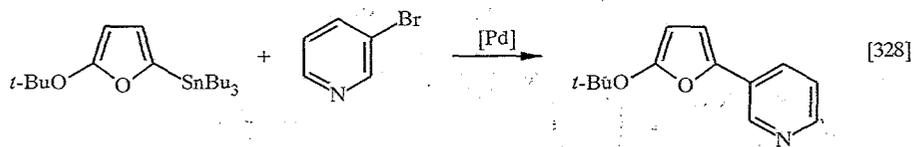
Фурилтриметилсилан в присутствии  $\text{CsF}$ ,  $\text{KF}/18$ -краун-6 [119] и  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  [320] реагирует с различными электрофилами с расщеплением  $\text{Si}-\text{C}$  связи, т. е. в этих процессах фурилсилан можно рассматривать как нуклеофильный ацилирующий агент.



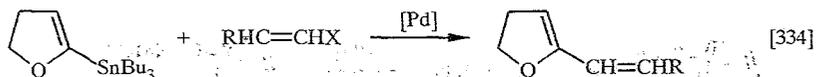
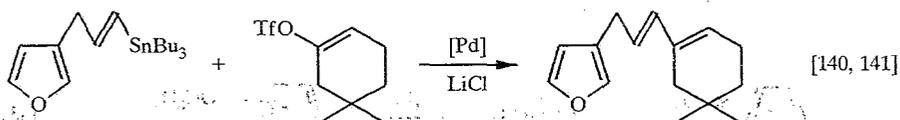
2- и 3-Замещенные фурилстаннаны [33, 72, 321—333] в присутствии палладиевых катализаторов вступают в реакцию кросс-сочетания с трифлатами [323], алкенилгалогенидами [33, 72], аллилгалогенидами и оксидом углерода [324, 325], арилбромидами [30, 72, 326—328] и арилйодидами [72, 329], хлорангидридами кислот [72, 330], октилхлорформиадом [331], карбамоилхлоридами [331], бром- и йодпроизводными азотсодержащих гетероциклов [328, 332, 333, 493], бромфосфоринами [497].



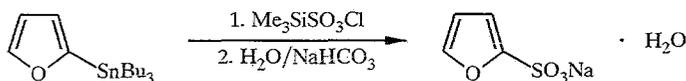




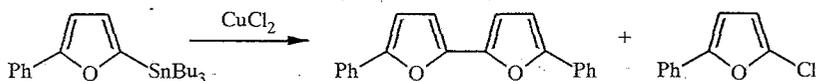
Метод отличается высоким выходом, региоселективностью и стереоспецифичностью. Он применим для дигидрофурил- [334] и бензофурилстаннано- [335], а также соединений, в которых фурановый цикл и атом олова разделены алкенильной цепочкой [140, 141].



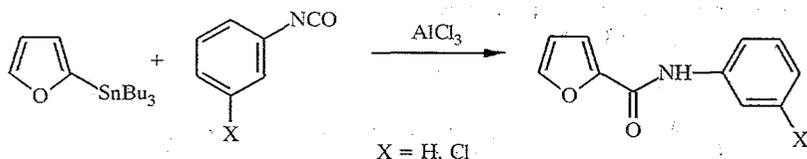
Действием триметилсилилхлорсульфоната на 2-трибутилстаннилфуран удалось селективно заместить трибутилстаннильную группу. Взаимодействие осуществлено в мягких условиях при комнатной температуре, без катализатора, и всего за 1 ч с выходом 95% получен 2-фурилсульфонат натрия [495].



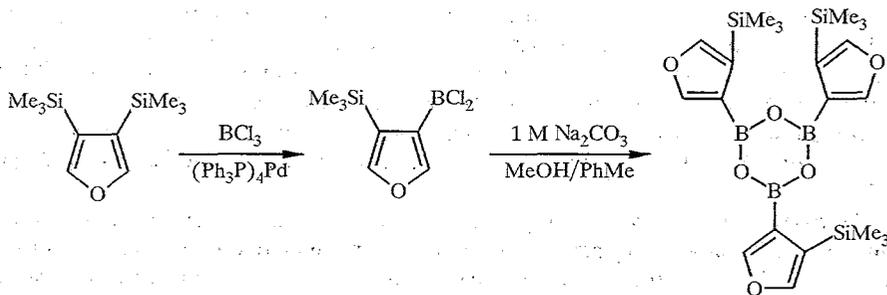
В реакции 5-фенил-2-трибутилстаннилфурана с эквимольным количеством  $\text{CuCl}_2$  при температуре  $67^\circ\text{C}$  образуется смесь двух продуктов: 5,5'-дифенил-2,2'-бифуран (21%) и 5-фенил-2-хлорфуран (73%), причем в отличие от реакции окислительного сочетания аналогичных литийфуранов преимущественно образуется продукт замещения станнильной группы на хлор [496].



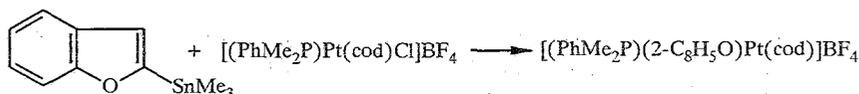
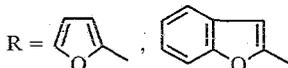
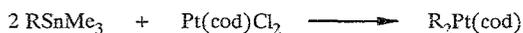
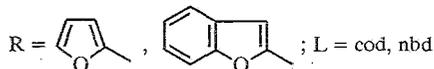
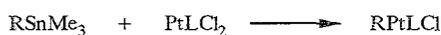
2-Трибутилстаннилфуран в мягких условиях ( $20^\circ\text{C}$ ) реагирует с арилизоцианатами в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Этот метод удобен для синтеза ариламидов фуранкарбоновой кислоты [336].



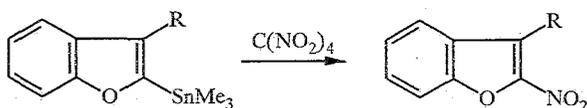
В отличие от станнилфуранов, силилфураны оказались совершенно неактивными в реакциях кросс-сочетания с арил- и алкенилгалогенидами в присутствии палладиевых катализаторов. Оказалось, что заместить силильную группу 3,4-бис(триметилсилил)фурана удалось лишь действием сильной кислоты Льюиса — трихлорида бора и палладиевого катализатора  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$  [70].



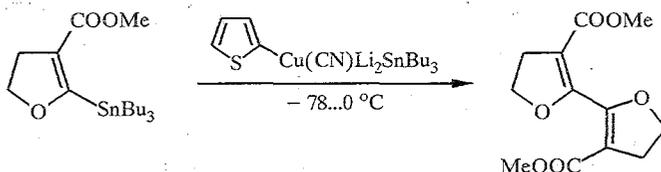
Платиновые комплексы  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{nbd})\text{Cl}_2]$  [337] и  $[(\text{PhMe}_2\text{P})\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}]\text{BF}_4$  [338] в дихлорметане и 1,1,2,2-тетрахлорэтано реагируют с 2-триметилстаннилфураном [338] и 2-триметилстаннилбензофураном [337, 338] с замещением одного или двух атомов хлора на гетероароматическую группу. Под действием платиновых комплексов связь Sn—Сфурил расщепляется легко и выход продуктов реакции составляет 70...90%. Напротив, 2-триметилгермилбензофуран в соотношении с комплексом  $[\text{Pt}(\text{nbd})\text{Cl}_2]$  4 : 1 за 40 ч при  $30^\circ\text{C}$  в хлористом метиле образует лишь моноарильный комплекс с выходом 10% [337].



Отщепление триметилстаннильной группы наблюдается также при действии тетранитрометана на производные 2-триметилстаннилбензофурана в среде диметилсульфоксида. Эта реакция позволяет провести нитрование региоселективно в положение 2 бензофурана [339].

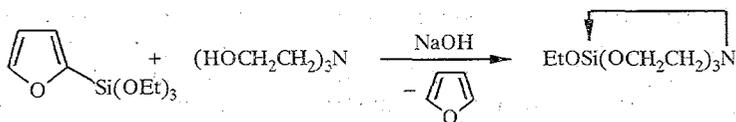


При действии на трибутил[2-(3-карбоксиметил-4,5-дигидрофурил)]-станнан тиенилсодержащего купрата с низким выходом (15%) образуется димерный продукт [340].



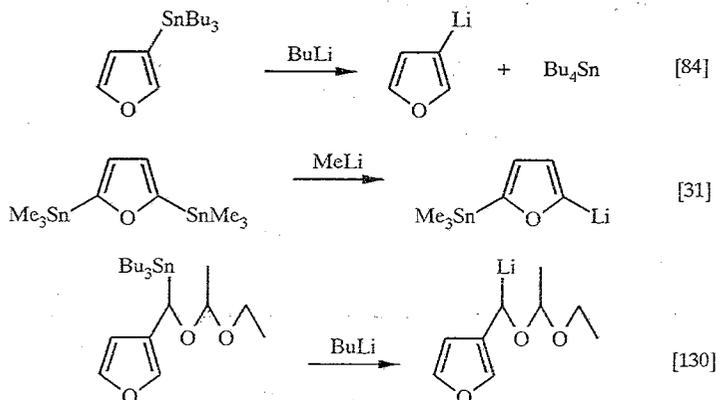
Известны также реакции отщепления сидильной группы под действием водно-спиртового раствора KOH [341], аминов в присутствии каталитических количеств щелочных металлов [24, 44, 342]. Измерены константы скорости реакции деметаллирования фурилсиланов и -станнанов, бензофурилсиланов, -германов и -станнанов метилатом натрия в метаноле при 50 °C [343] и установлено, что наиболее легко отщепляется станнильная группа. В ряду 2-замещенных бензофуранов триметилгермилевая группа в 1300 раз менее реакционноспособна, чем триметилсилильная. Скорость десилилирования зависит также от алкильного заместителя у атома кремния. Так, соединения ArSiMe<sub>3</sub> деметаллируются в 130...190 раз быстрее, чем ArSiEt<sub>3</sub> [343].

Попытки получить 2-фурилсилатран из 2-фурилтриэтоксисилана и триэтанолamina в присутствии основных катализаторов (NaOH, металлический натрий) не принесли желаемых результатов, так как в этих условиях наблюдается отщепление фурильной группы и образование этоксисилатрана [344].

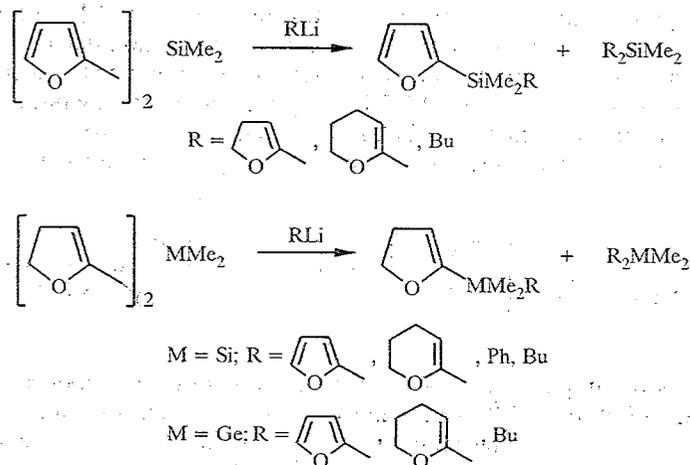


Действием метанольного раствора метилата натрия [116] или этанольного раствора NaOH [151] проведено десилилирование фурановых производных, содержащих кремний в боковой цепи.

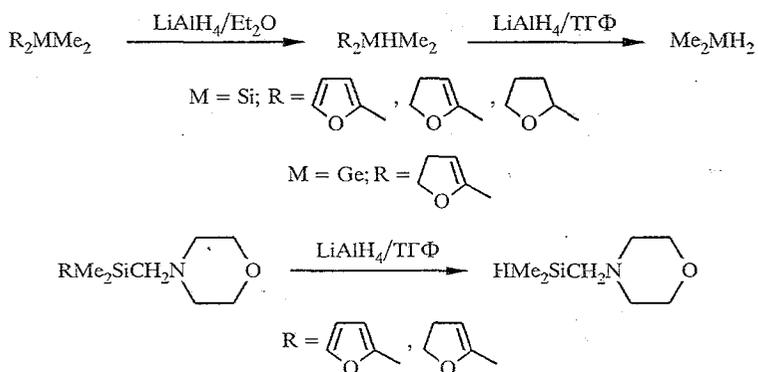
Бутиллитий может реагировать с фурановыми производными элементов IV Б группы по двум направлениям: металлизирование кольца фурана или расщепление связи М—С<sub>фурил</sub> [7, 31, 43, 84]. Так, для триметил(2-фурил)силана, наряду с металлизированием бутиллитием кольца (выход 35%) протекает и десилилирование (выход 50%) [7]. Триметил(2-фурил)станнан реагирует с бутиллитием в интервале температур -70...0 °С с расщеплением связи Sn—С<sub>фурил</sub> [7]. В ряде работ это свойство использовалось для получения литиевых производных фурана [31, 84], в том числе таких соединений, которые содержат атом лития в боковой цепи [130].



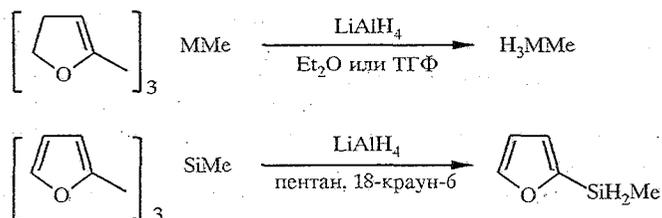
Расщепление связей Si—C и Ge—C наблюдалось при взаимодействии диметилди(2-фурил)-, диметилди[2-(4,5-дигидрофурил)]силанов и диметилди[2-(4,5-дигидрофурил)]германа с литийорганическими реагентами. Обычно реакции проводились с эквимолярным количеством реагентов в смеси ТГФ и гексана (8 : 1) при -30 °С (30 мин), а затем температура доводилась до комнатной. Среди используемых литийорганических реагентов наиболее активным оказался бутиллитий, он реагирует с указанными выше фурановыми соединениями более селективно с образованием лишь монозамещенных продуктов и высокой степенью конверсии (67...89%). При взаимодействии с литиевыми производными гетероциклов конверсия меньше (35...60%) и количество продуктов исчерпывающего замещения гетероциклов в исходных фурилсиланах и -германах на гетероцикл литиевого реагента мало (3...12%). Фениллитий оказался неактивным, он реагирует только с наиболее реакционноспособным диметилди[2-(4,5-дигидрофурил)]силаном [345].



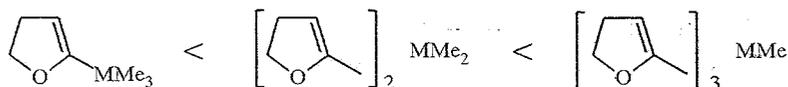
Для разрыва связей Si—C и Ge—C фурильных и дигидрофурильных производных кремния и германия использовался алюмогидрид лития [346—348]. Гидрид-ион замещает гетероциклическую группу в диметилди(2-фурил)-, диметил(2-фурил)морфолинометил-, диметилди[2-(4,5-дигидрофурил)]-, диметил[2-(4,5-дигидрофурил)]морфолинометил, диметил(2-тетрагидрофурил)силанах и диметил[2-(4,5-дигидрофурил)]германе. Для соединений с двумя гетероциклическими заместителями у элемента реакция в диэтиловом эфире протекает селективно с замещением одного гетероцикла, а в более полярном тетрагидрофуране образуются исключительно диметилсилан и диметилгерман [346].



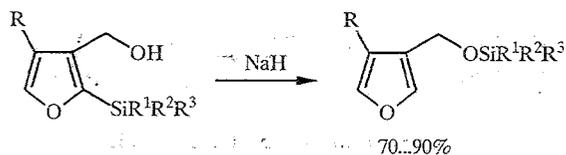
Метилтрис[2-(4,5-дигидрофурил)]силан и -герман теряют дигидрофурильную группу легче, чем бисдигидрофурильные аналоги и, как правило, в эфире и тетрагидрофуране наблюдается исчерпывающее замещение. Метил(2-фурил)силан можно получить в мягких условиях межфазного катализа в бензоле, пентане или гексане:



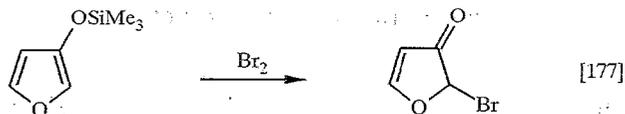
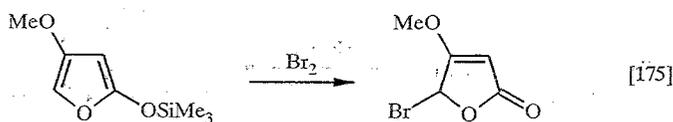
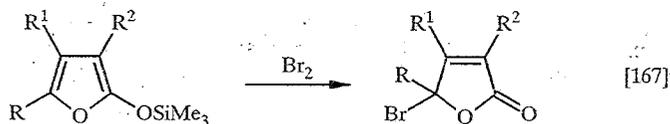
Триметил(2-фурил)-, триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]-, триметил(2-тетрагидрофурил)силаны и триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]герман, содержащие три алкильных заместителя у атома металла, стабильны к действию алюмогидрида лития и замещения гетероцикла не наблюдается даже при длительном кипячении в ТГФ [347]. Результаты исследований реакции гетерилсиланов и -германов с LiAlH<sub>4</sub> показали, что их реакционная способность зависит от количества гетероциклов, увеличиваясь в ряду:



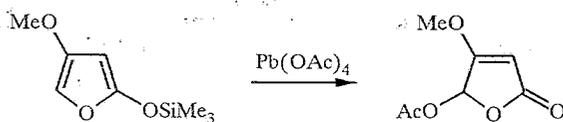
При действии гидрида натрия на 2-триалкилсилил-3-гидроксиметилфураны в среде ТГФ и ДМФ наблюдается 1,4 C—O силильная миграция, которая заключается в расщеплении связи Si—C и одновременном силилировании гидроксиметильной группы [349].



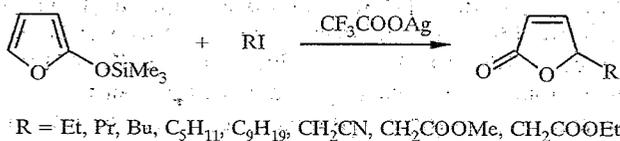
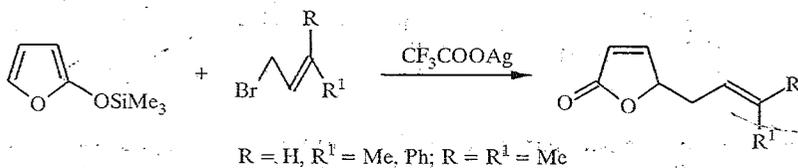
Из соединений III типа в органическом синтезе наиболее широко используются силикофураны, десилилирование которых различными агентами позволяет получать самые разнообразные производные фурана [350—375]. Соединения этого типа весьма активны в реакциях с бромом [167, 175, 177], реакции протекают с высоким выходом и региоспецифичностью.



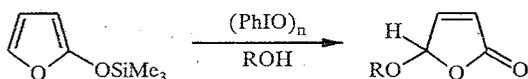
Тетраацетат свинца взаимодействует с 2-триметилсилиокси-4-метоксифураном с образованием бутенолида с выходом 85%, содержащим в положении 5 ацетоксигруппу [175].



Под действием трифторацетата серебра 2-триметилсилиофуран реагирует с бром- и йодалкенами [350—352]. Выход продуктов достигает 95%, причем алкилирование идет региоселективно.

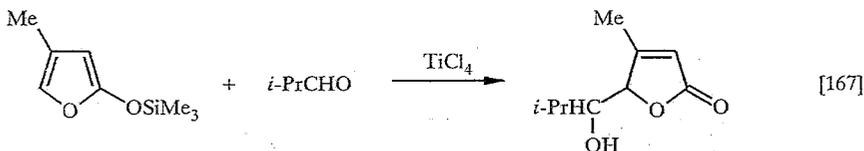


Окислением 2-триметилсилиофурана йодозобензолом в присутствии нуклеофилов под действием эфирата трехфтористого бора в среде хлористого метилена при комнатной температуре получены 5-замещенные 2(5H)-фураны [353].

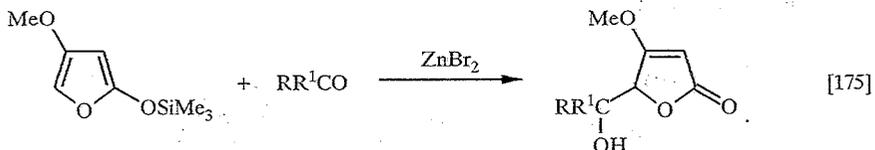
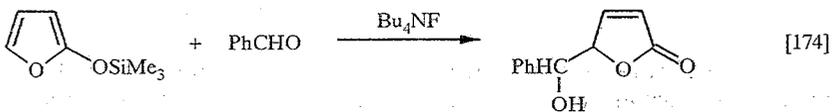


R = Ac, MeSO<sub>2</sub>, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>, Et

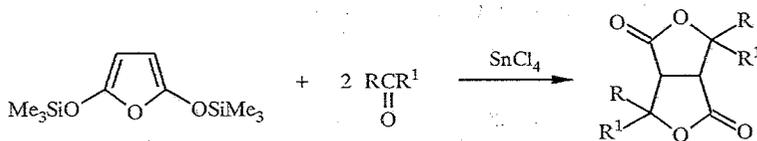
Чаще всего в органическом синтезе используются реакции силоксифуранов с карбонилсодержащими соединениями, протекающие в присутствии следующих катализаторов: TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, Bu<sub>4</sub>NF [167, 168, 171, 174, 175, 178, 354—362, 498].



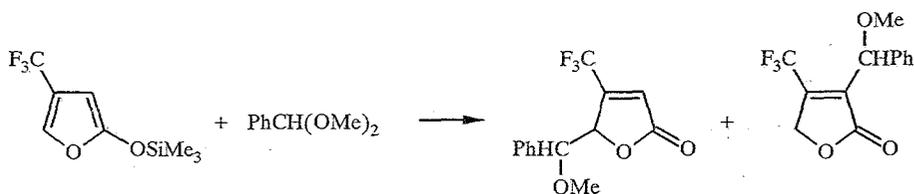
R = PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>



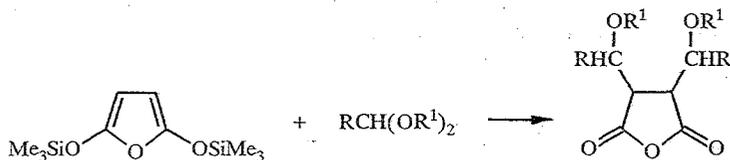
2,5-Бис(триметилсилиокси)фуран в аналогичных процессах образует дилактоны [171, 358] с выходом 66...72%.



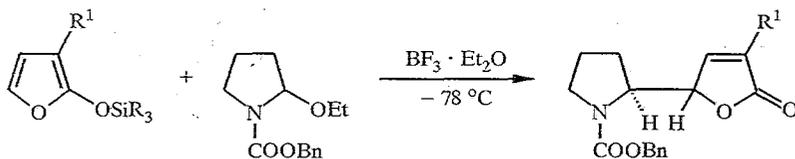
При низких температурах (-78...-60°C) в хлористом метиле 4-замещенные 2-силоксифураны, а также 2,5-бис(триметилсилиокси)фуран взаимодействуют с ацетальми [168, 173], ортоэфирами [175], N,O-ацетальми [363], нитронами [364] под действием следующих катализаторов: ZnBr<sub>2</sub> [175], TiCl<sub>4</sub> [168], BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O [168, 363] и F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> [173, 364]. Бензальдегиддиметилацеталь реагирует с 4-трифторметил-2-триметилсилиоксифураном в среде хлористого метилена в присутствии TiCl<sub>4</sub> при -78 °C. В этих условиях за 15 мин селективно с выходом 26% образуется 4-трифторметил-5-фенил(метокси)метил-2(5H)-фуран. При увеличении времени реакции, температуры, замене катализатора (BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O) выход увеличивается до 36...62%, однако теряется селективность и кроме 5-замещенного продукта образуется его 3-изомер, соотношение которых зависит от условий процесса и изменяется от 4 : 1 до 1 : 2 [168].



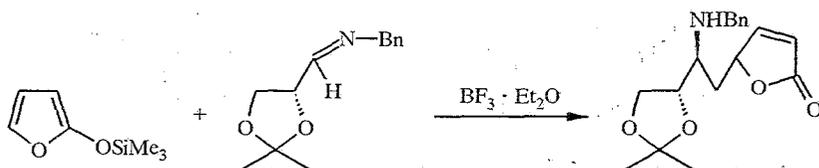
Продуктами реакции 2,5-бис(триметилсилокси)фурана с ацетальдами и ортоэфирами являются бисзамещенные производные янтарного ангидрида [173].



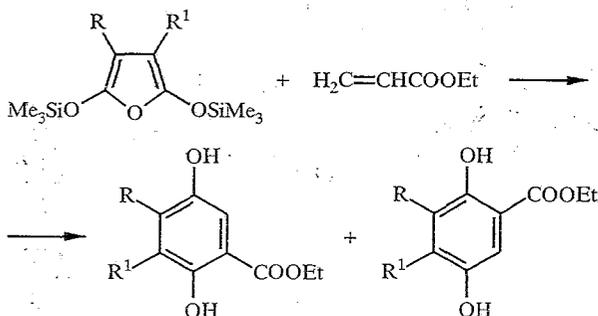
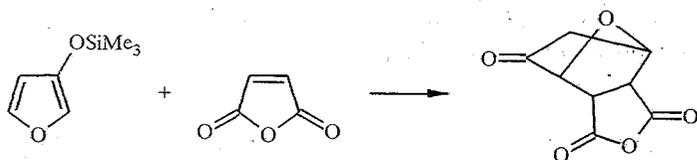
Присоединение 2-триметилсилоксифурана и 2-(*трет*-бутилдиметилсилокси)-3-метилфурана к циклическому *N*-ацилиминиевому иону, полученному при обработке 1-бензилоксикарбонил-2-этоксипирролидина  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , приводит к смеси *трео*/*эритро* изомеров в соотношении 8,5 : 1 и 6 : 1 соответственно [365].

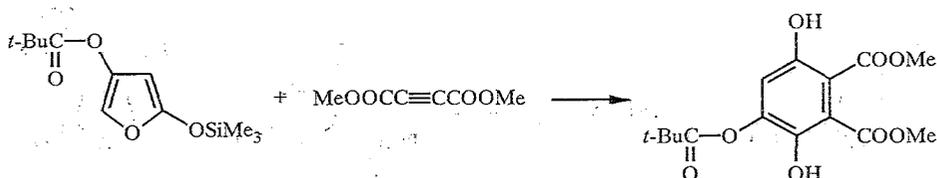


При взаимодействии производных бензилимина с триметилсилоксифураном в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  образуются 5-замещенные 2(5H)-фураноны как 1 : 1 смесь двух эпимеров у C(4) [366, 367].

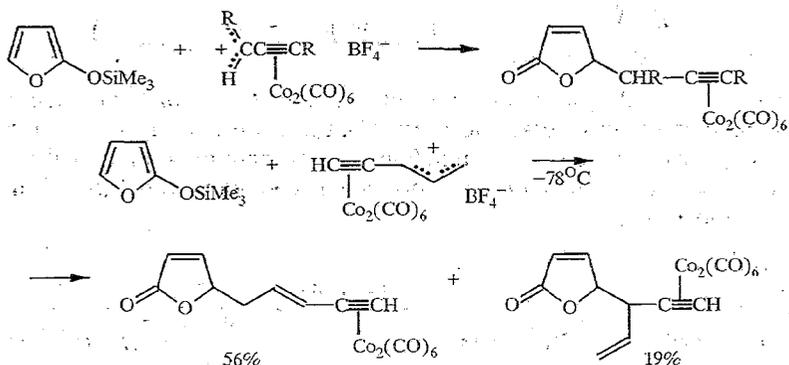


Силоксифураны вступают в реакцию Дильса—Альдера с малеиновым ангидридом [167, 177], этилакрилатом [170], диметилэфиром ацетилендикарбоновой кислоты [368].

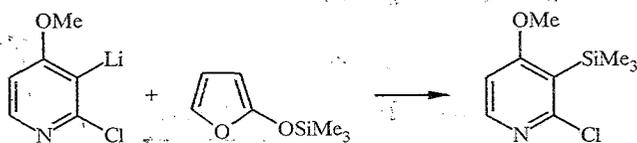




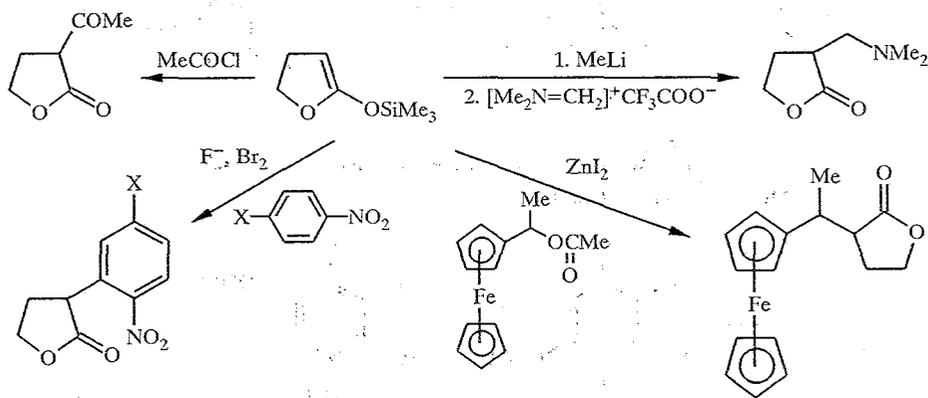
Исследовано алкилирование силоксифуранов ацетиленовыми комплексами кобальта [369]. Реакция силоксифурана с пропинильными катионными комплексами при 45 °С в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  полностью протекает за 10 мин. Катионный комплекс с делокализованным на аллильной системе положительным зарядом образует смесь двух изомеров.



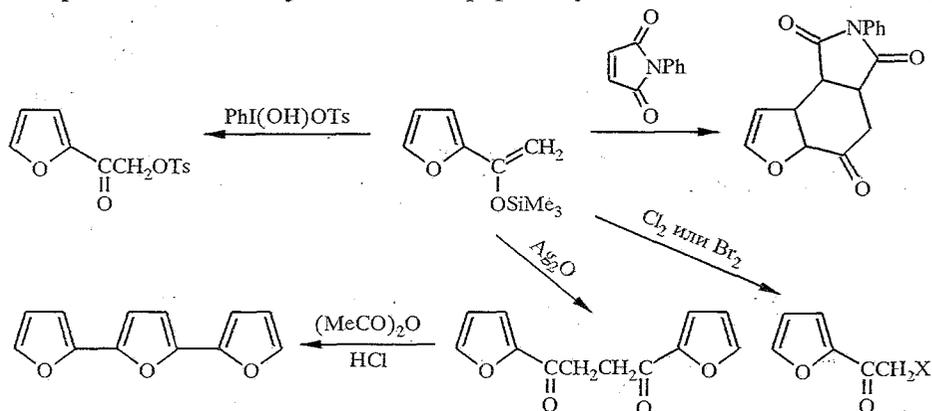
Триметилсилоксифуран может быть использован также в качестве силилирующего агента в реакции с литиевым производным пиридина [370].



2-Триметилсилокси-4,5-дигидрофураны обладают свойствами, характерными для силоксифуранов, они взаимодействуют с тетраацетатом и тетрабензоатом свинца [376], альдегидами и кетонами [377—380], диацеталами [381]. Исследованы также их превращения под действием хлорангидрида уксусной кислоты [382], метиллития и трифторацетата диметилметиленаммония [383], ароматических нитросоединений [384, 385], 1-ацетокси-1-ферроценилэтана [386].

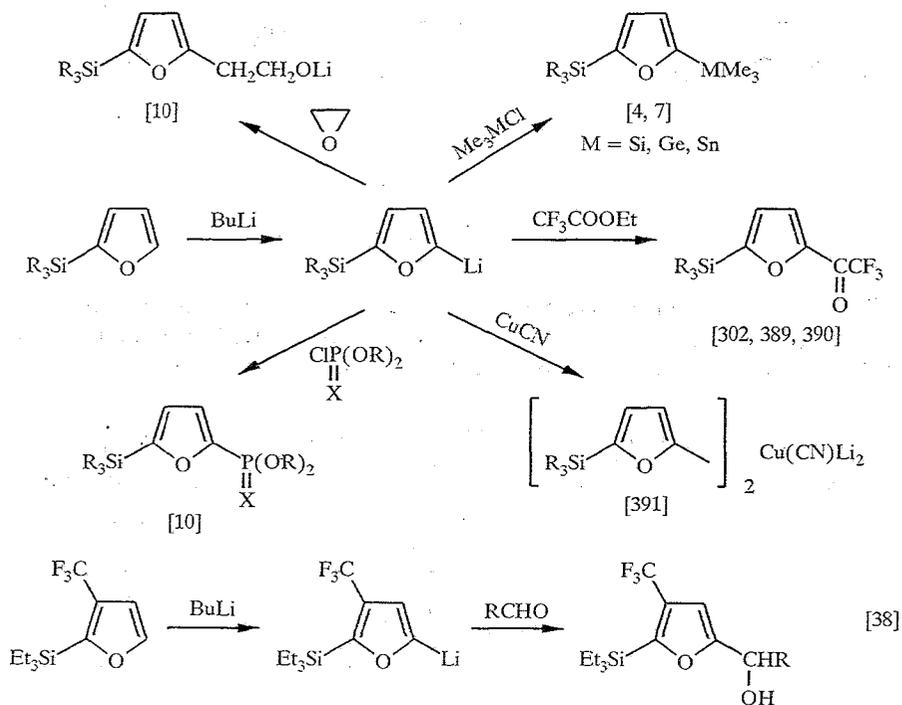


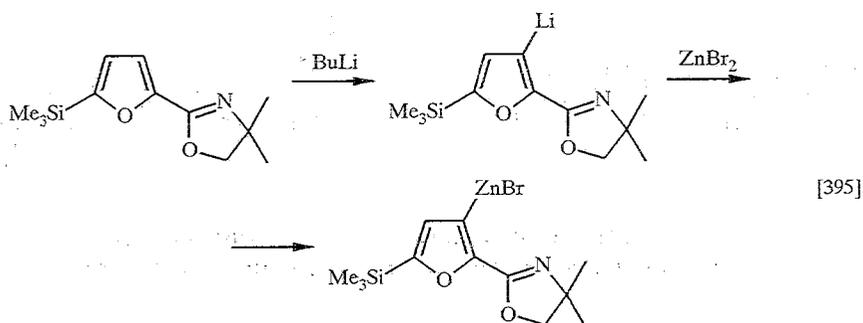
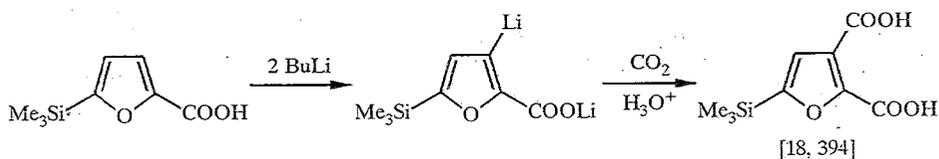
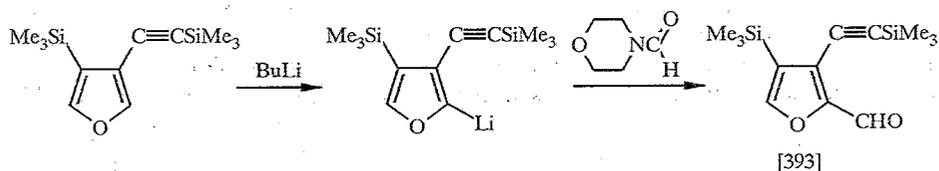
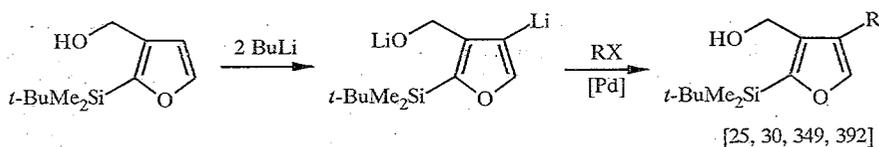
Кроме силоксифуранов в органическом синтезе используются также триметилсилиловые эфиры фурилсодержащих енолов [236—239, 387, 388]. Исследованы некоторые превращения 2-(1-триметилсилоксивинил)фурана. Так, при обработке окисью серебра он дает 1,2-бис(2-фурил)этан, который в свою очередь при действии уксусного ангидрида и хлористого водорода циклизуется с образованием терфурила с общим выходом 65% [326]. Взаимодействие с [гидрокси(тозилокси)йодо]бензолом при комнатной температуре служит для получения тозилоксикетонов [238]. По отношению к N-фенилмалеинимиду силоловый эфир выступает в качестве диена [387].



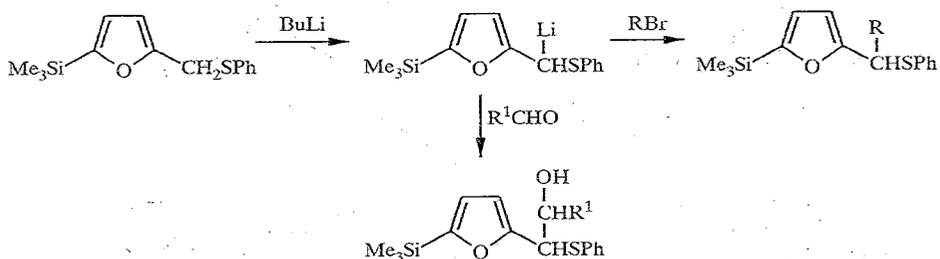
## 2.2. Реакции с участием фуранового кольца и функциональных групп органических заместителей

В результате реакции триалкилфурилсиланов и их производных с бутиллитием происходит металлизирование фуранового гетероцикла [1—4, 7, 10, 18, 25, 30, 38, 302, 349, 389—392]. Этот процесс широко используется для введения различных функциональных групп в фурановое кольцо силилфуранов.

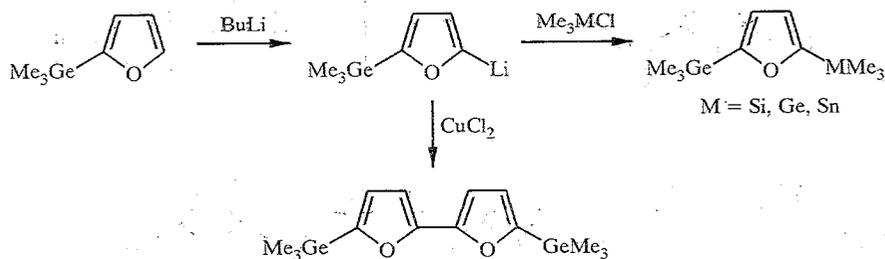




Однако, как уже отмечалось в разделе 2.1, наряду с литированием происходит процесс десилилирования при действии бутиллития [7, 43], иногда протекает металлизирование не фурана, а метиленовой группы функциональных заместителей [396].

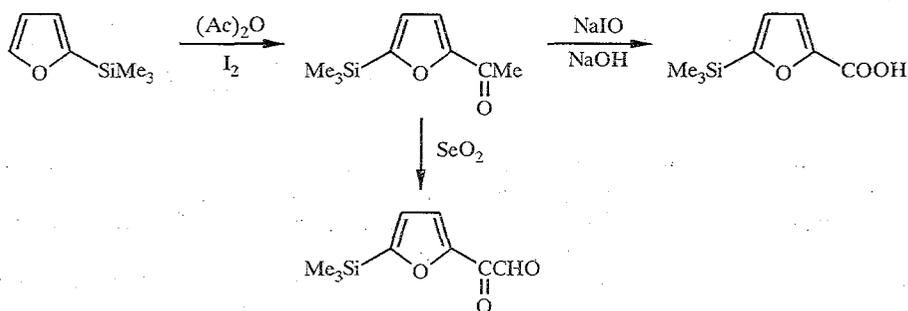


Триметил(2-фурил)герман также подвергается металлизированию бутиллитием [7, 315] с образованием триметил(5-литий-2-фурил)германа, который служит исходным в синтезе 2,5-дизамещенных фуранов.

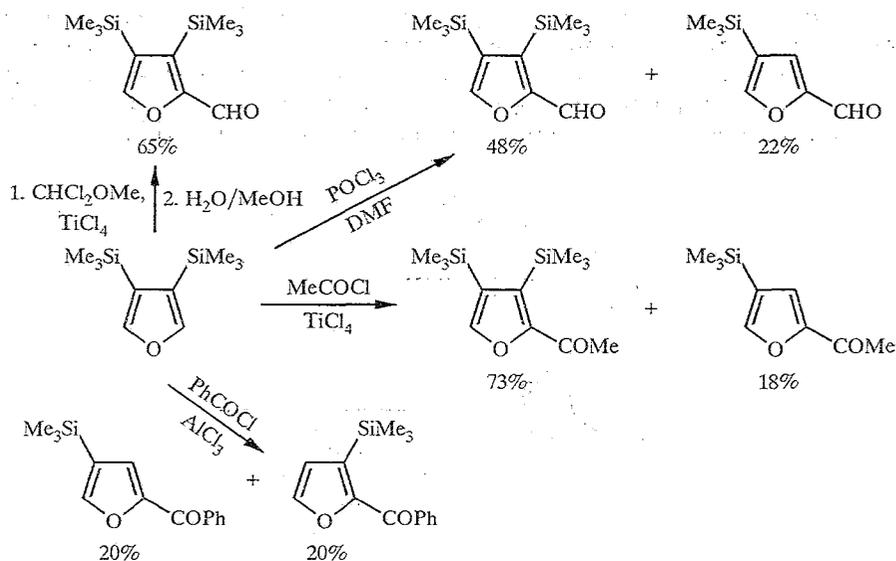


Для станилфуранов расщепление связи Sn—C<sub>фурил</sub> под действием бутил- и метиллития является основным процессом [7, 31, 84].

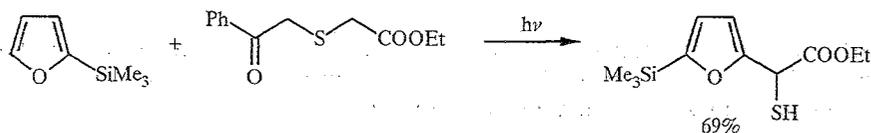
Триметил(2-фурил)силан с невысоким выходом (25%) ацилируется уксусным ангидридом в присутствии йода [307], а полученные кетоны легко окисляются гипойодитом натрия NaIO или диоксидом селена [307, 397].



В работе [70] исследованы возможности ацилирования 3,4-бис(триметилсилил)фурана. В реакции Фриделя—Крафтса с дихлорметилметиловым эфиром под действием TiCl<sub>4</sub> после гидролиза получен 2-формил-3,4-бис(триметилсилил)фуран. Кроме продуктов замещения в положение 2 кольца фурана при формилировании по методу Вильсмайера и ацилировании хлорангидридом уксусной кислоты (TiCl<sub>4</sub>) образуются также продукты десилилирования положения 3. При взаимодействии бис(триметилсилил)фурана с хлорангидридом бензойной кислоты в присутствии AlCl<sub>3</sub> происходит одновременное ацилирование положения 2 и десилилирование одной из триметилсилильных групп.

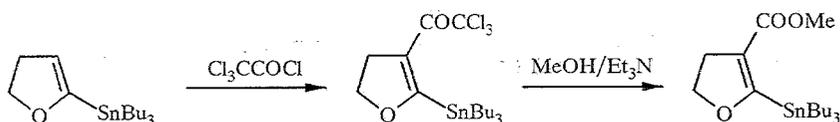


Функционализацию положения 5 кольца триметил(2-фурил)силана можно осуществить путем фотолиза с фенацилсульфидами [398].

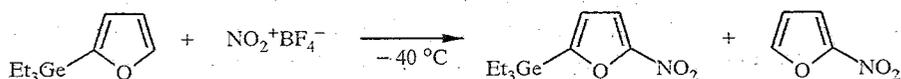


Ацилирование триэтил(2-фурил)германа ангидридом трифторуксусной кислоты не сопровождается расщеплением связи Ge—C, а единственный образующийся продукт — триэтил(5-трифторацетил-2-фурил)герман (64%) получен в результате электрофильного замещения [315].

При взаимодействии трибутил[2-(4,5-дигидрофурил)]станнана с трихлорацетилхлоридом в присутствии основания Хюнига получен 3-трихлор-ацетил-2-трибутилстаннил-4,5-дигидрофуран с 65% выходом, который в реакции с метанольным раствором триэтиламина превращается в карбоксиметильное производное [399].

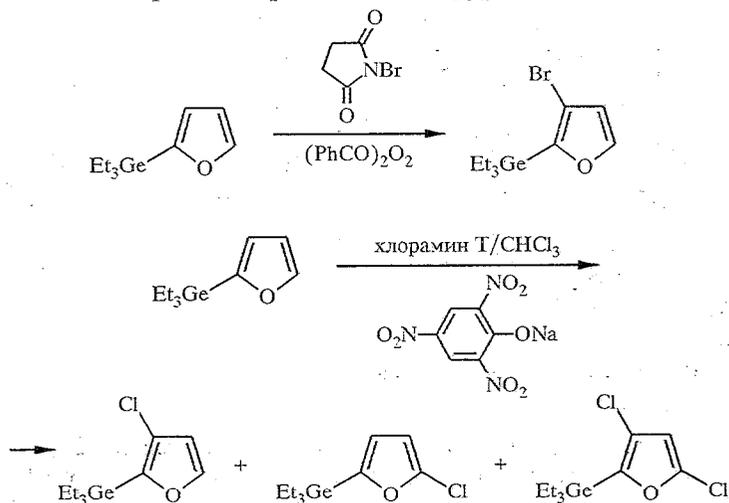


Обычный метод нитрования с помощью ацетилнитрата для фурилсиланов и -германов неприменим из-за сильного осмоления реакционной смеси. В присутствии нейтрального нитрующего агента тетрафторбората нитрония также наблюдается осмоление, однако с невысоким выходом (10%) из триэтил(2-фурил)германа получено соответствующее 5-нитрозамещенное производное [315].

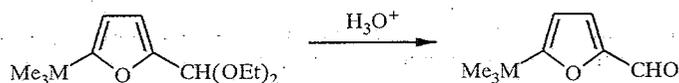


Триметил(2-фурил)силан в аналогичных условиях образует около 4% продукта нитрования. 5-Нитрофуран в небольшом количестве образовался в результате десилилирования и дегермирования [315].

Если бромирование триэтил(2-фурил)германа диоксантибромидом происходит исключительно как *ipso*-замещение, то в радикальных условиях при действии *N*-бромсукцинимиды в присутствии перекиси бензоила с выходом 43% получен триэтил(3-бром-2-фурил)герман [315]. Хлорирование фурилгермана осуществлено хлорамином Т в двухфазной системе хлороформ—вода в присутствии катализатора — пикрата натрия. Основным продуктом реакции является триэтил(3-хлор-2-фурил)герман (35%), образуются также 5-замещенный изомер и дихлорзамещенный фурилгерман [315].

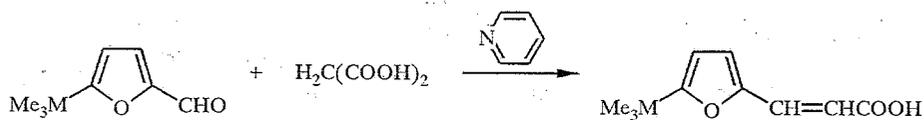


Широко исследованы различные химические превращения альдегидной группы 5-триметилсилан- [400—402] и 5-триметилгермилфурфуrolа [27, 221], полученных гидролизом соответствующих ацеталей.



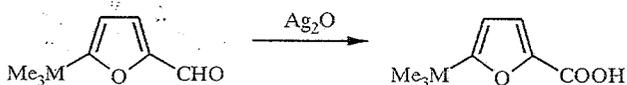
M = Si, Ge

При конденсации эквимольных количеств малоновой кислоты с силил- или гермилфурфурами в присутствии пиридина с выходом 63 и 73% образуются 5-замещенные фурилакриловые кислоты.

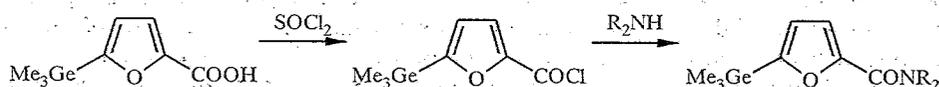


M = Si, Ge

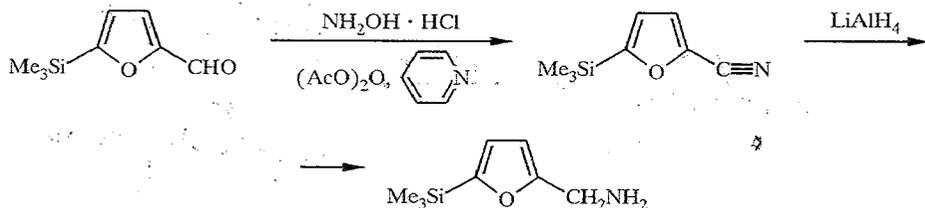
В результате окисления альдегидной группы свежесажденной окисью серебра или перманганатом калия в щелочной среде синтезированы силил- и гермилфуранкарбоновые кислоты [27, 401]. В свою очередь 5-триметилгермилфуранкарбоновая кислота была превращена действием хлористого тионила в 5-триметилгермилфуруилхлорид с 86% выходом. Обработкой последнего водным раствором аммиака или избытком диэтиламина синтезированы соответствующие амиды [110].



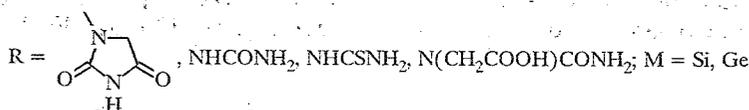
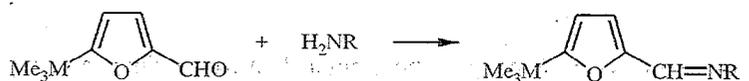
M = Si, Ge



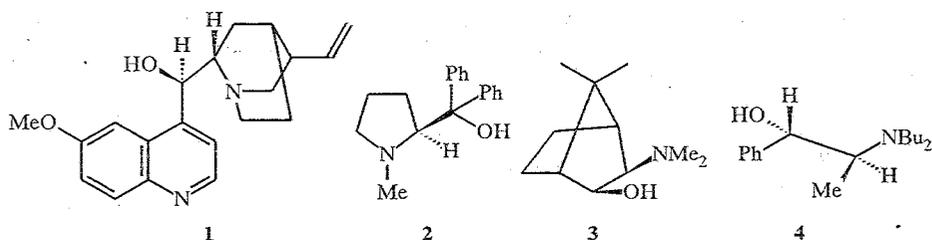
При нагревании 5-триметилсилилфурфура с солянокислым гидроксиламином в присутствии пиридина и уксусного ангидрида с выходом 85% образуется 5-триметилсилил-2-цианфуран, который легко восстанавливается алюмогидридом лития в эфире до 5-триметилсилил-2-фурфуриламины [401].



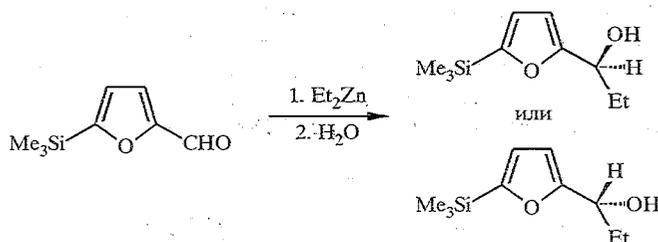
Изучена конденсация силильного и гермилного производных фурфура с аминоксидантоином, тиосемикарбазидом и семикарбазидоуксусной кислотой, протекающая в спиртовой или водно-спиртовой среде при нагревании. В этих условиях не наблюдается отщепления триметилсилильной или гермилной групп и с выходом 60...90% образуются азометиновые производные [27, 400].



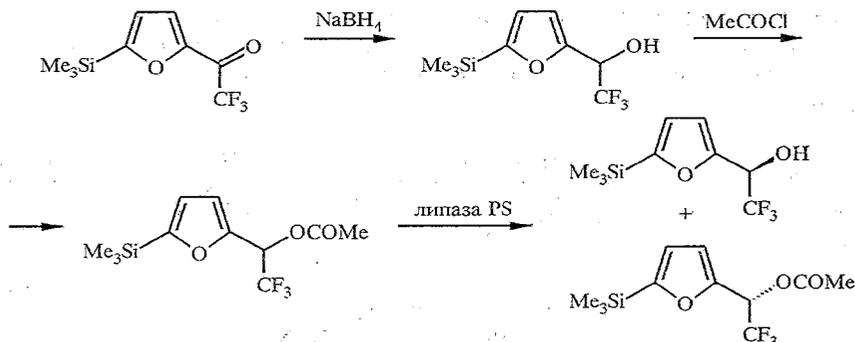
Исследован энантиоселективный синтез 5-триметилсилилфурфуриловых спиртов путем асимметричного присоединения диэтилцинка к 5-триметилсилилфурфуру в присутствии хиральных аминов 1—4 [402].



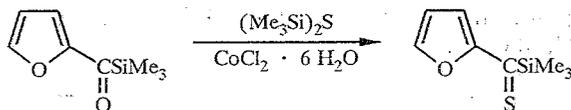
Оптическая чистота 5-силилзамещенных фурфуриловых спиртов зависит от строения амина и составляет 51, 94, 90 и 85% для соединений 1—4 соответственно.



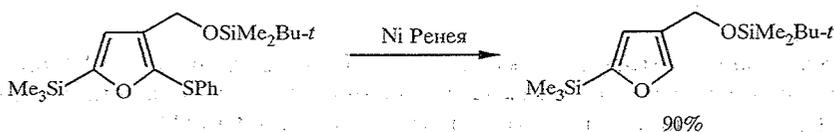
При восстановлении 2-(5-триметилсилилфурил)трифторметилкетона боргидридом натрия получена рацемическая смесь фурфуриловых спиртов с общим выходом 80%. Для энзиматических превращений проведена обычная этерификация этой смеси хлорангидридом уксусной кислоты, а синтезированные эфиры разделены с помощью липазы PS на хиральные спирт и эфир с (*S*) и (*R*) конфигурациями соответственно [302, 389, 390].

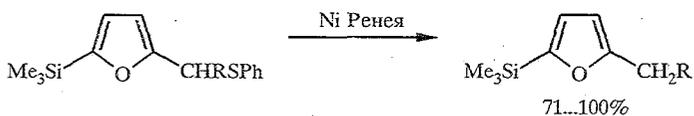


Триметил(2-фуроил)силан в мягких условиях с высоким выходом действием бис(триметилсилил)сульфида в присутствии катализатора —  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  можно превратить в соответствующее тиокарбонильное соединение. Реакция протекает экзотермично [403].

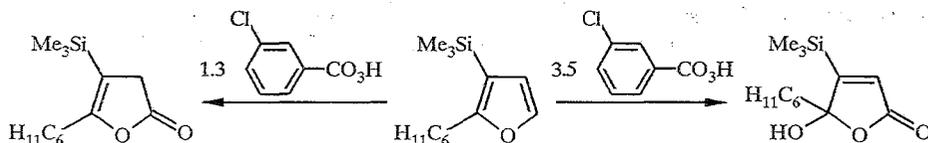


Для обессеривания некоторых фенилсульфидных производных фурилсиланов использовалась реакция с никелем Ренея. Выход продуктов высок, а в некоторых случаях приближается к количественному [20, 32, 396].

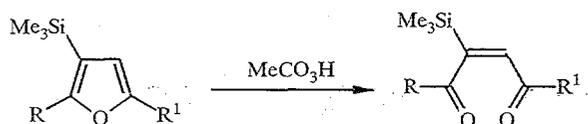




Под действием ряда реагентов (водород, окислители, дихлоркарбен, литийкупраты), а также в условиях облучения и вакуумного флеш-пиролиза наблюдались химические трансформации фуранового цикла, в том числе его раскрытие. Обработка 2-циклогексил-3-триметилсилилфурана *m*-хлорпербензойной кислотой в хлористом метиле в зависимости от соотношения исходных реагентов протекает по двум направлениям [76].

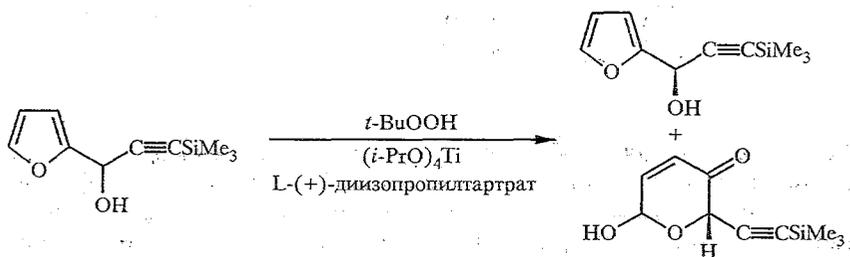


Если в качестве окислителя использовать перуксусную кислоту, то можно провести успешную конверсию 2,5-диалкил-3-триметилсилилфуранов в хлористом метиле при 0 °С в *цис*-1,2-диацетилэтилены с высоким выходом (70...90%). Таким образом, данная реакция не останавливается на образовании бутенолидов, а происходит полное раскрытие гетероцикла [404].



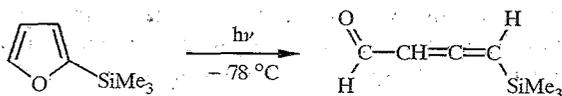
R = Me, Pr; R<sup>1</sup> = Et, Pr, Ph

Для получения оптически активного кремнийсодержащего фурилкарбинола использовалось кинетическое разделение, основанное на различной скорости эпексидирования *R* и *S*-изомеров *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии хирального диизопропилтарtratoного катализатора [405].

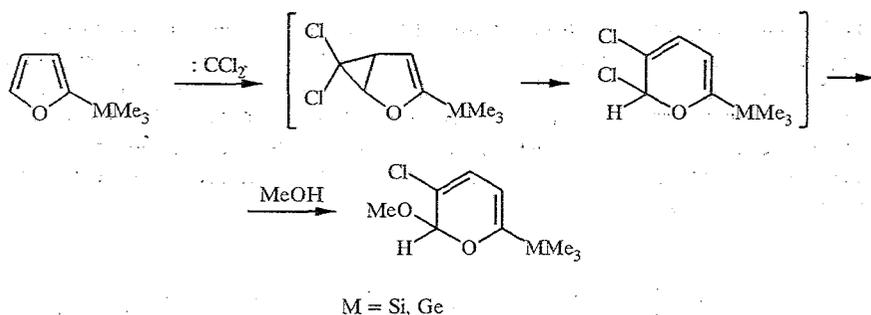


*S*-Энантиомер в этих условиях преимущественно окисляется в 2Н-пиран-3(6Н)-он, а *R* реагирует медленнее, поэтому был выделен с выходом 38% (оптическая чистота — 88%).

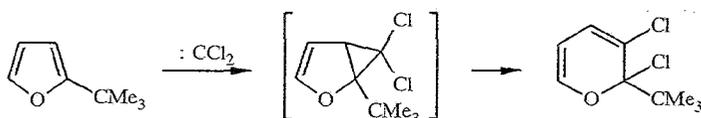
Расщепление фуранового цикла наблюдалось при облучении 2-триметилсилилфурана, 2,5- и 2,4-бистриметилсилилфуранов в пентане при -78 °С или 0 °С. Наряду с исходными реакционные смеси содержат различные силилацетиленовые продукты [406]:



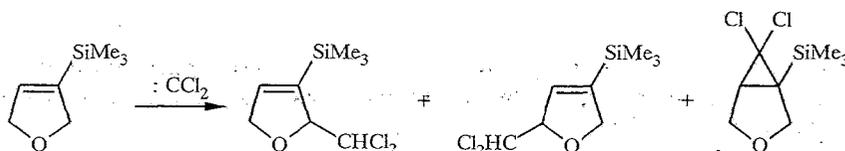




Таким образом, в данной реакции дихлоркарбен присоединяется по связи C(4)=C(5) фуранового кольца с последующей изомеризацией бициклических аддуктов в 2Н-пираны и замещением атома хлора во втором положении на метоксигруппу. К углеродному аналогу триметил(2-фурил)силана и -германа — 2-*tert*-бутилфурану — дихлоркарбен присоединяется по C(2)=C(3) связи фуранового кольца [315].

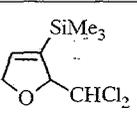
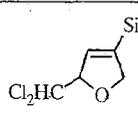
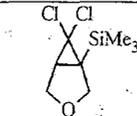


При взаимодействии 3-триметилсилил-2,5-дигидрофурана с дихлоркарбеном образуются оба возможных изомера продукта внедрения :CCl<sub>2</sub> по C—H связям кольца положений 5 и 2 и продукт присоединения карбена по связи C=C с общим выходом 60...80%. Соотношение продуктов внедрения и присоединения определяется методом генерирования :CCl<sub>2</sub> [408] (табл. 1).



Т а б л и ц а 1

Взаимодействие 3-триметилсилил-2,5-дигидрофурана с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа

Метод генерирования :CCl <sub>2</sub> *	Температура, °С	Время реакции, ч	Выход продуктов по данным ГЖХ		
					
А	25	1	23	17	44
Б	25	5	20	23	32
В	40...45	8	21	31	32
Г	63	55	16	26	16

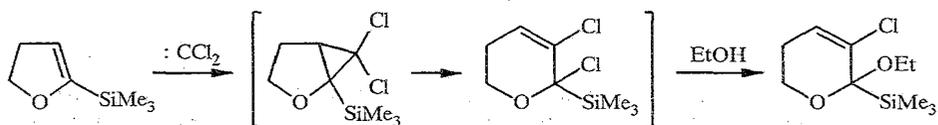
\* А — действие 50% водного раствора NaOH на CHCl<sub>3</sub> в присутствии PhCH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub> Cl<sup>-</sup>.

Б — действие твердого порошкообразного NaOH на CHCl<sub>3</sub> в присутствии (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>MeCl.

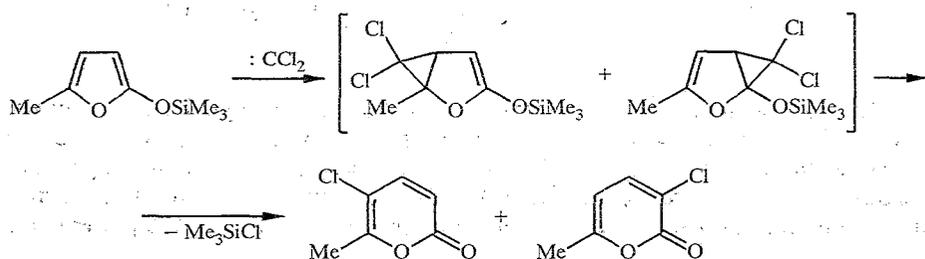
В — условия метода Б, без катализатора, но при ультразвуковом облучении.

Г — термическое разложение трихлорацетата натрия в присутствии PhCH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub> Cl<sup>-</sup>.

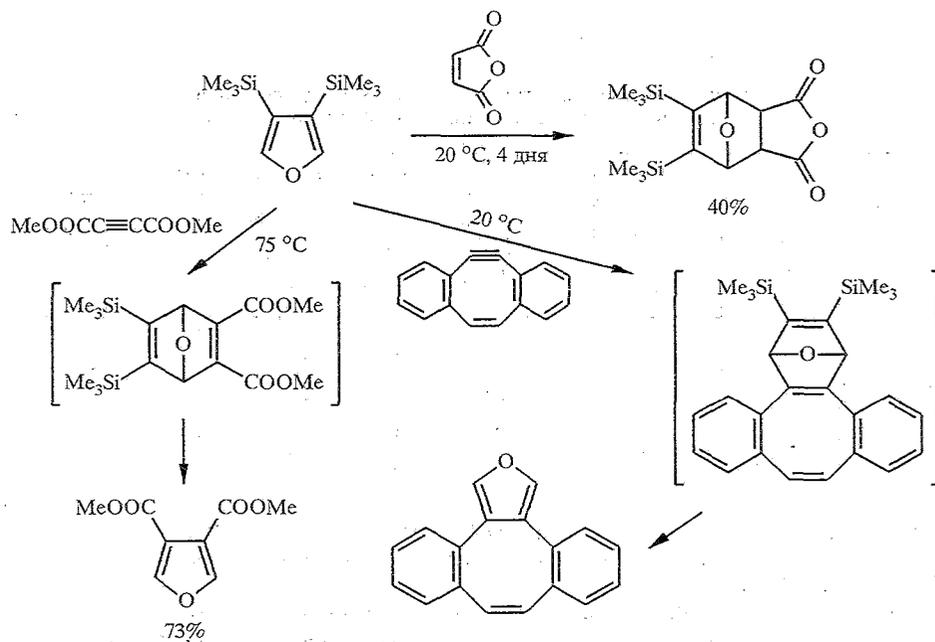
Наблюдаются существенные различия реакции 2-триметилсилил-4,5-дигидрофурана с дихлоркарбеном. При использовании коммерческого хлороформа, содержащего 1% этанола, в качестве основного продукта образуется 2-триметилсилил-2-этокси-3-хлор-5,6-дигидро-2Н-пиран [408]. Это свидетельствует о том, что реакция протекает через бициклический продукт присоединения дихлоркарбена, который далее изомеризуется с расширением цикла.

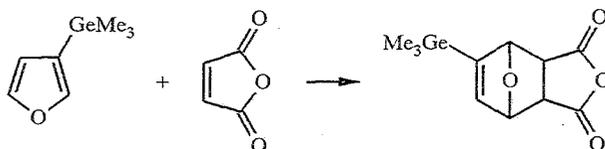
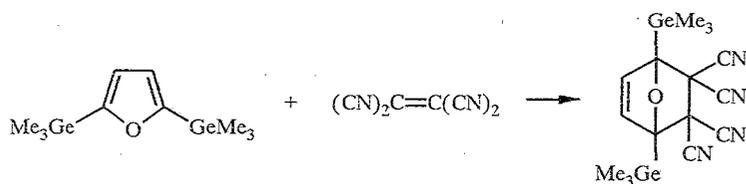


Изучена реакция присоединения дихлоркарбена к 2-метил-5-триметилсилилофурану. Первоначально образуются продукты присоединения по связям  $C(2)=C(3)$  и  $C(4)=C(5)$ , которые при нагревании отщепляют триметилхлорсилан с одновременной трансформацией бициклической системы [167].

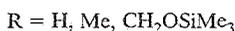
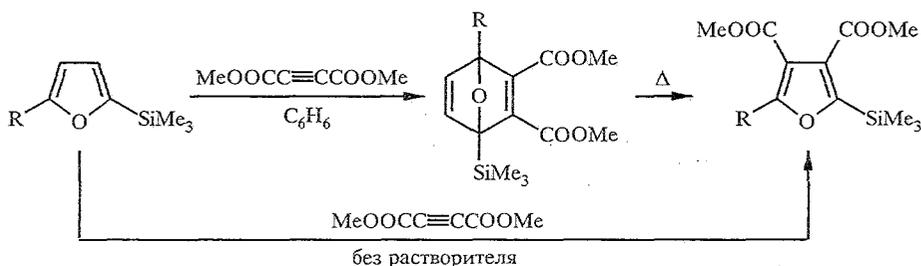


3,4-Бис(триметилсилил)фуран [302, 389], 2,5-бис(триметилгермил)фуран [7] и 3-триметилгермилфуран [409] в мягких условиях вступают в реакцию Дильса—Альдера.

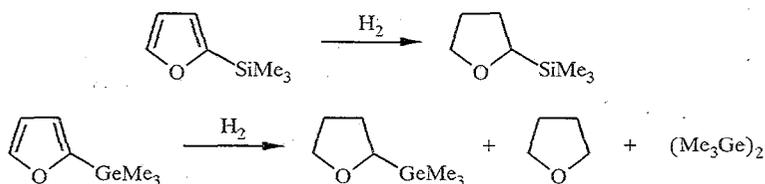




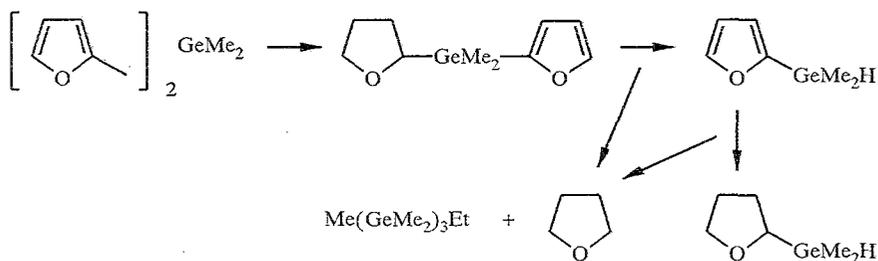
5-Замещенные триметил(2-фурил)силаны также выступают в качестве диенов по отношению к диметилловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. В среде бензола или ксилола их взаимодействие приводит к бициклическому аддукту, который при нагревании до 200 °С разлагается на ацетилен и 2-триметилсилил-3,4-бис(метоксикарбонил)фураны [310]. Если данную реакцию проводить при нагревании без растворителя, то зафиксировать бициклический аддукт не удастся из-за его быстрого распада [410].



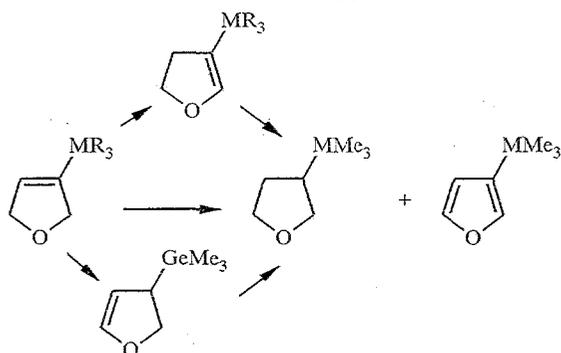
Исследовано каталитическое гидрирование триметил(2-фурил)силана и ряда фурилгерманов в жидкой фазе над никелем Ренея, платиновой и палладиевой чернью и в газовой фазе над Pd/C. Однако Pt и Pd чернь в жидкой фазе и Pd/C в газовой фазе оказались непригодными для фурилсиланов и -германов из-за низкой активности двух первых катализаторов и отщепления MMe<sub>3</sub> группы при парофазном гидрировании над Pd/C. При проведении реакции на никеле Ренея удалось прогидрировать фурановое кольцо, однако в случае триметил(2-фурил)германа, степень превращения которого за 10 ч составляет 73%, наблюдается также разрыв Ge—C связи и образование тетрагидрофурана (22%) и гексаметилдигермана (10%) [411].



Триэтил(2-фурил)герман гидрируется медленно, но селективно с образованием триэтил(2-тетрагидрофурил)германа. Превращение диметилди(2-фурил)германа в условиях гидрирования на Ni Ренея приводит к гидрированию одного из двух фурановых колец с образованием 10% диметил(2-тетрагидрофурил)(2-фурил)германа. В реакционной среде обнаружены также диметил(2-фурил)герман, диметил(2-тетрагидрофурил)герман и тетрагидрофуран [412].

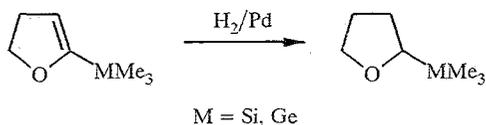


Каталитическое гидрирование 3-силлил- и 3-гермилзамещенных 2,5-дигидрофуранов осуществлено в этаноле при комнатной температуре в присутствии металлического палладия на носителе (Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В мягких условиях соединения этого типа с высоким выходом превращены в соответствующие тетрагидрофурильные производные. Параллельно с образованием тетрагидрофурилсиланов и -германов наблюдалось дегидрирование 3-замещенных 2,5-дигидрофуранов в соответствующие фураны, а также изомеризация исходных соединений в 3-(4,5-дигидрофурил)производные и 2,3-дигидрофурилгерман. Изомерные продукты в условиях гидрирования превращаются в тетрагидрофурильные производные [90].

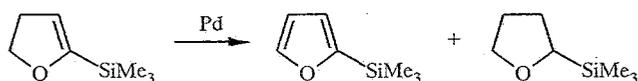


Скорость гидрирования в зависимости от строения MR<sub>3</sub> уменьшается в следующем ряду: GeMe<sub>3</sub> > PhSiMe<sub>2</sub> > SiMe<sub>3</sub> > SiEt<sub>3</sub>.

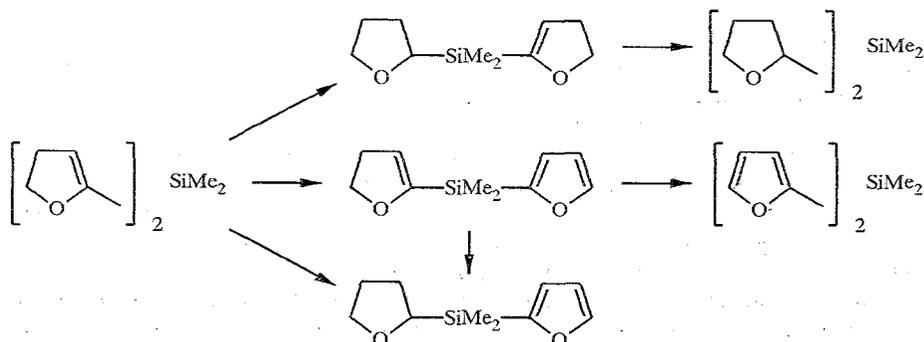
Триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]силан и -герман на 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этаноле и гексане селективно и в мягких условиях (25 °С, 1 атм Н<sub>2</sub>) превращаются в тетрагидрофурильные соединения, причем герман в среде гексана гидрируется значительно медленнее, чем силан [413, 414].



Превращения триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]силана на палладиевом катализаторе в отсутствие водорода носят более сложный характер, и образуется смесь триметил(2-тетрагидрофурил)- и триметил(2-фурил)силанов в соотношении 17 : 83.

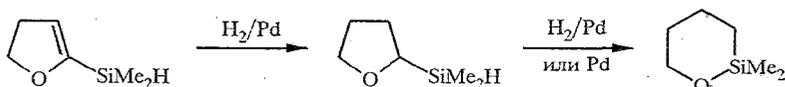


При гидрировании диметилбис[2-(4,5-дигидрофурил)]силана в гексане на 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен ряд продуктов: диметил[2-(4,5-дигидрофурил)](2-тетрагидрофурил)силан, диметил(2-фурил)(2-тетрагидрофурил)силан, диметил(2-фурил)[2-(4,5-дигидрофурил)]силан и диметилди(2-фурил)силан:

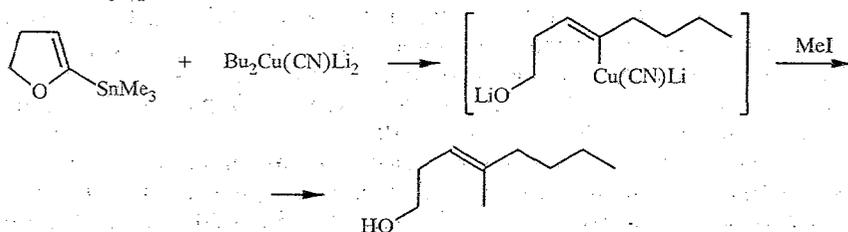


При увеличении количества катализатора диметилбис[2-(4,5-дигидрофурил)]силан может быть превращен в диметилбис(2-тетрагидрофурил)силан.

Диметил[2-(4,5-дигидрофурил)]силан быстро и количественно в мягких условиях (20 °С, 1 атм Н<sub>2</sub>, 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) гидрируется в соответствующее тетрагидрофурильное производное, которое после полной конверсии исходного соединения перегруппировывается в 2,2-диметил-1-окса-2-сила-циклогексан [59].



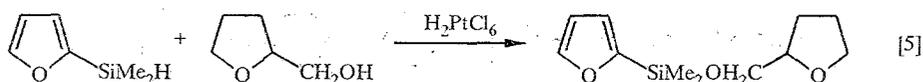
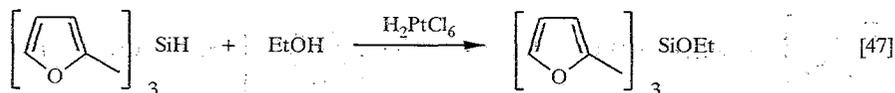
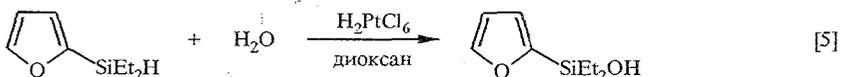
При обработке триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]станнана литийцианокупратом Bu<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub> наблюдается раскрытие гетероцикла [62]. Эта реакция может быть использована для стереоселективного синтеза ацилцианокупратов.



### 2.3. Реакции функциональных заместителей у элемента IV Б группы

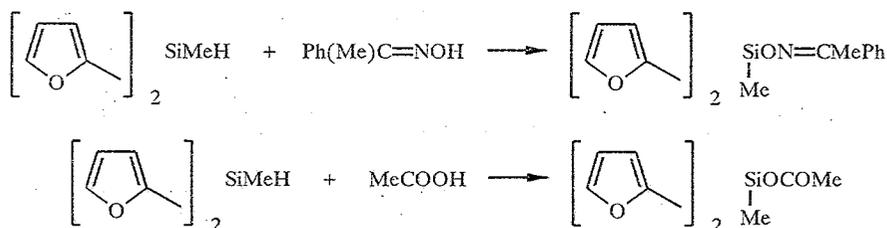
Функциональные группы у атома металла в фурановых производных элементов IV Б. группы могут подвергаться различным химическим превращениям.

Наиболее широко изучены свойства фурилгидросиланов. Эти соединения легко вступают в реакцию дегидроконденсации с различными гидроксилсодержащими соединениями в присутствии платинохлористоводородной кислоты или органических оснований. Чаще всего эти реакции протекают легко и с высоким выходом.



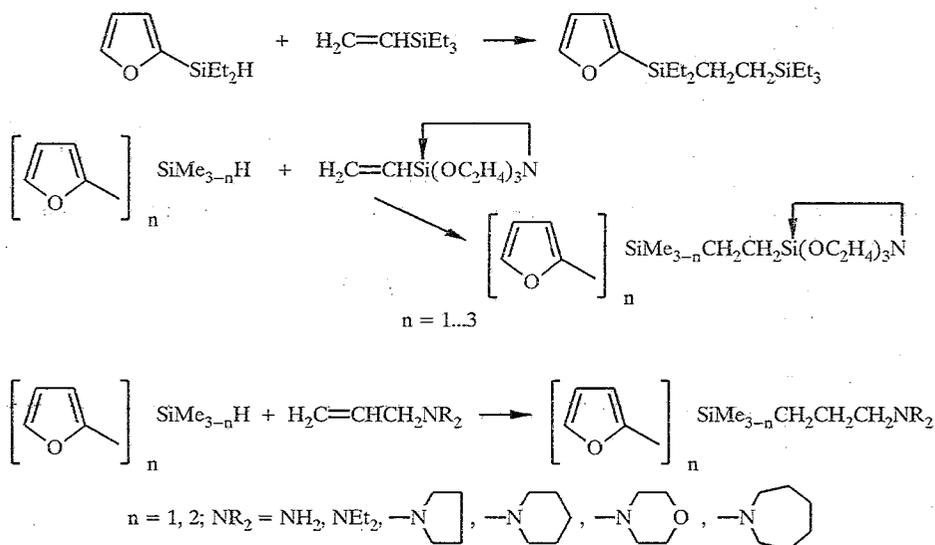
Исследовано влияние строения алканола, основности катализатора и природы растворителя на скорость дегидроконденсации метилди(2-фурил)силана со спиртами и установлено, что скорость реакции возрастает с увеличением электроноакцепторной способности заместителей в молекуле спирта. Под действием пиридина и N,N-диэтиланилина дегидроконденсация этанола с метилди(2-фурил)силаном не протекала. Очень медленное выделение водорода наблюдалось в присутствии N-аллилморфолина. При дальнейшем увеличении основности амина скорость реакции возрастала, причем под действием пиперидина была наиболее высокой [415]. Взаимодействие метилди(2-фурил)- и метилди(3-фурил)силанов с аминокислотами осуществляется автокаталитически [416]. На примере реакции с 2-диэтиламиноэтанолом показано, что дегидроконденсация ускоряется с повышением диэлектрической проницаемости и дипольного момента растворителя; наибольшая скорость реакции наблюдалась в среде диметилформамида [416].

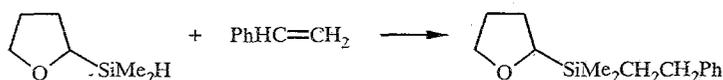
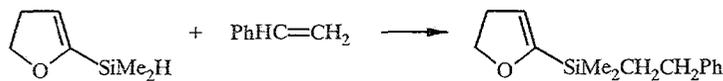
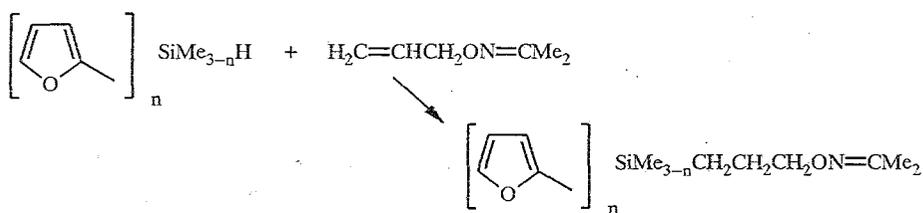
Метилди(2-фурил)силан в присутствии пиперидина взаимодействует также с оксимом апетофенона [417] и уксусной кислотой [418].



Исследование кинетики дегидроконденсации метилди(2-фурил)гидросиланов с аминокислотами показало [419], что в ряду  $R_n\text{SiMe}_{3-n}\text{H}$  реакционная способность возрастает с увеличением числа фурильных групп R в молекуле. Для алкилди(2-фурил)силанов активность уменьшается с увеличением алкильного заместителя:  $\text{Me} > \text{Et} > \text{Bu}$ , а метилди(2-фурил)силан реагирует быстрее, чем метилди(3-фурил)силан [419].

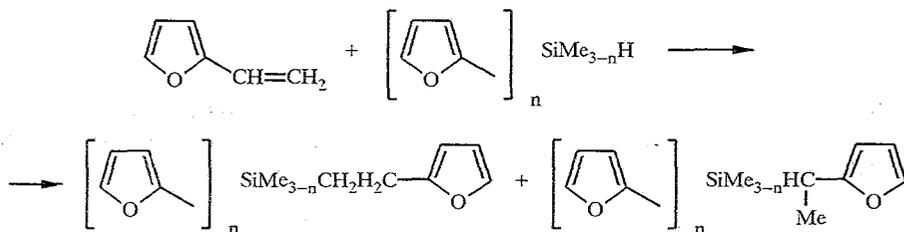
Фурилгидросиланы проявляют высокую активность в реакциях гидросилилирования непредельных соединений в присутствии платинохлористоводородной кислоты [5, 34, 41, 44, 59, 132, 420, 421]. Реакции с винилсиланами [5, 132, 421], стиролом [59], аллиламинами [34, 41, 44, 132, 420], аллиловым эфиром ацетоксиа [41] протекают с образованием лишь  $\beta$ -продуктов с выходом 60...80%.



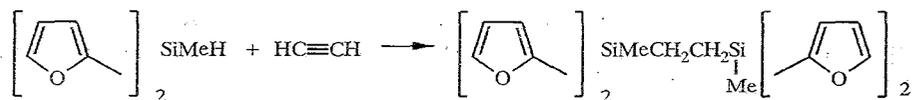


2-Винилфуран гидросилилируется фурилгидросиланами за несколько минут с выходом 80...85%, однако в данном случае образуется смесь двух изомеров — продуктов  $\alpha$ - и  $\beta$ -присоединения силильной группы [41, 132].

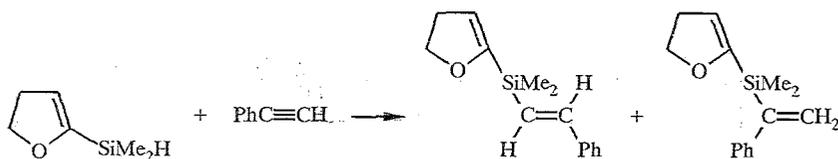
Содержание  $\beta$ -изомера возрастает с увеличением количества фурильных групп в гидросилане и составляет 84, 90 и 94% для  $n = 1, 2$  и 3 соответственно.



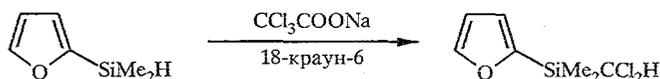
Очень активен в реакции гидросилилирования ацетилен. Так, взаимодействие между ним и метилди(2-фурил)силаном в присутствии катализатора Спайера начинается при комнатной температуре и протекает экзотермически [41, 132]. Основным продуктом является производное биссилилэтана.



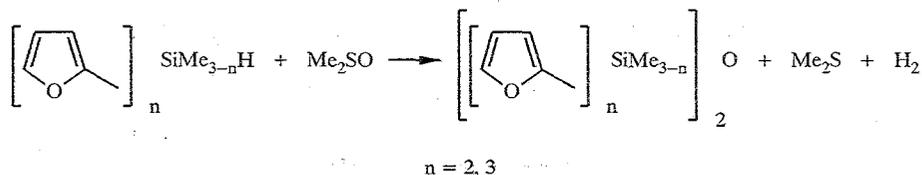
Присоединение диметил[2-(4,5-дигидрофурил)]- и диметил(2-тетрагидрофурил)силана к тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  фенилacetилена в присутствии платинохлористоводородной кислоты происходит с образованием двух изомеров —  $\beta$ -транс и  $\alpha$ -, выход которых для дигидрофурилсилана составляет 77 и 9%, а для тетрагидрофурилсилана — 62 и 25% [59].



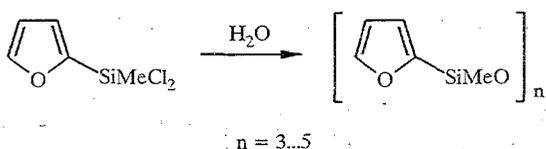
Дихлоркарбен, генерируемый из трихлорацетата натрия в условиях межфазного катализа, внедряется по связи  $\text{Si}-\text{H}$  диметил(2-фурил)силана с образованием диметил(дихлорметил)(2-фурил)силана (выход 42%) [422].



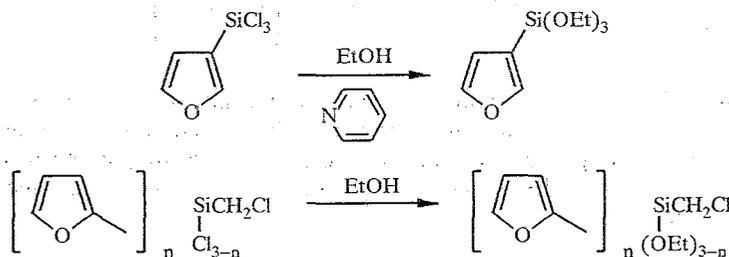
Обнаружена высокая реакционная способность фурилгидросиланов в реакции с диметилсульфоксидом в присутствии катализатора Слайера. Реакция может быть использована для синтеза силоксанов в условиях, требующих отсутствия влаги [423].



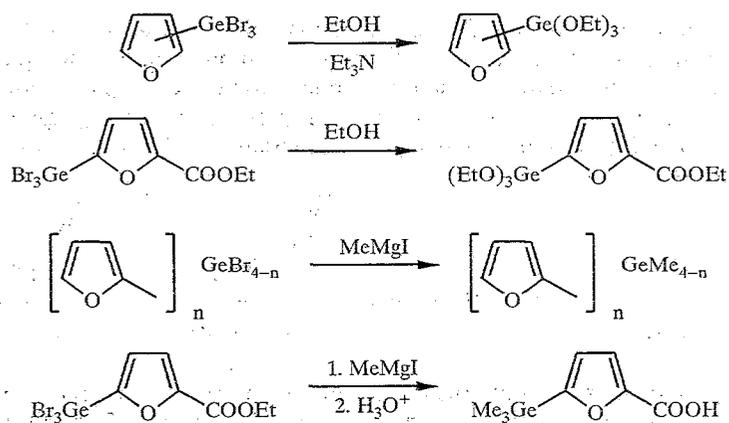
Метил(2-фурил)дихлорсилан под действием водного раствора карбоната калия гидролизуетсся с образованием циклотри-, -тетра- и -пентасилоксанов [424].



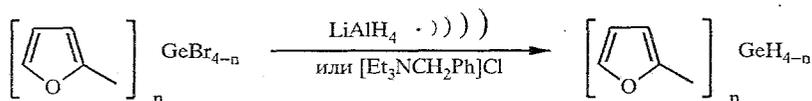
Фурилхлорсиланы, полученные литиевым синтезом из 2- и 3-фуриллития и хлорсиланов, без выделения подвергались алкохолизу этанолом для синтеза фурилэтоксисилоксанов [43, 47].



В аналогичную реакцию вступают также фурилбромгерманы [108, 110], а при действии на них метилмагнийиодида происходит замещение брома на метильную группу [28, 110].

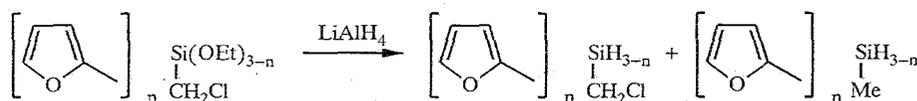
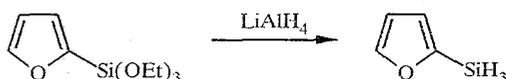


2-Фурилбромгерманы восстанавливаются до соответствующих гидрогерманов литийалюминийгидридом в неполярных растворителях (бензол, толуол, гексан) при ультразвуковом облучении [28] или под действием катализаторов межфазного переноса [425].



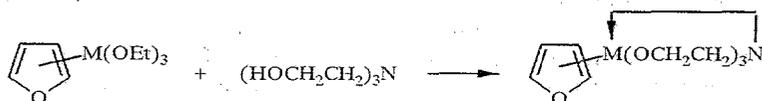
Восстановление проводится при комнатной температуре или небольшом нагревании, выход высок и в ряде случаев близок к количественному.

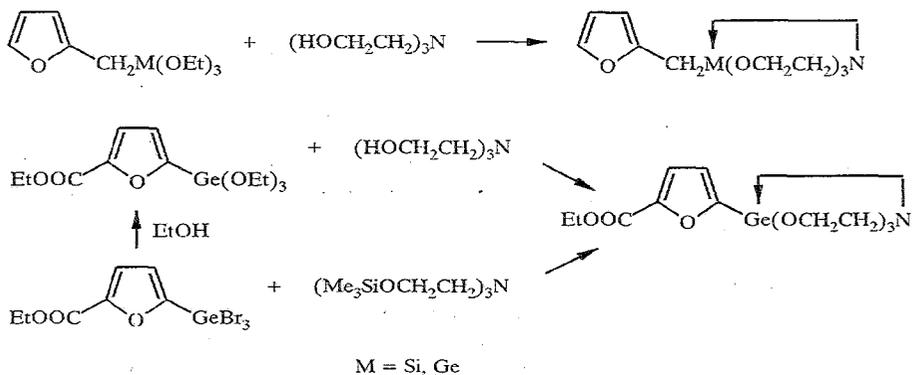
Для синтеза 2-фурилсилана и фурилсиланов, содержащих у атома кремния хлорметильную группу и атом водорода, использовалось восстановление этоксисиланов литийалюминийгидридом. Во избежание расщепления Si—C связи литийалюминийгидрид добавляли к охлажденному до  $-25^\circ\text{C}$  эфирному раствору силана в инертной атмосфере. Однако даже в этих условиях выход 2-фурилсилана невелик (35%), а в случае хлорметильных производных происходит восстановление и хлорметильной группы [43].



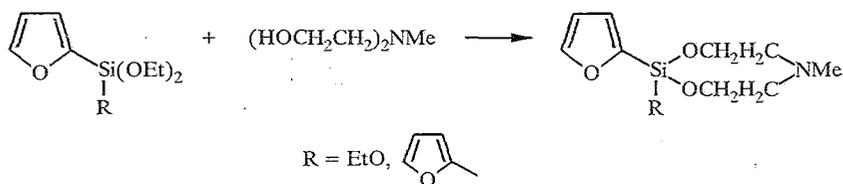
Количественно восстановлены диметил[2-(4,5-дигидрофурил)]метоксисилан и диметил(2-тетрагидрофурил)метоксисилан литийалюминийгидридом в дейтероциклогексане за 2...3 ч при  $25^\circ\text{C}$  под действием ультразвукового облучения [426].

Изучена реакция переэтерификации фурилэтоксисиланов и -германов триэтанололамином [108, 110, 344, 427]; этим методом получены самые разнообразные силатраны и герматраны. Условия проведения реакции определяются строением гетероциклического заместителя у атома кремния. 2-Фурилтриэтоксисилан реагирует с триэтанололамином без катализатора с образованием 2-фурилсилатрана с выходом 76%. Применение платинохлористоводородной кислоты в качестве катализатора позволило увеличить выход 2-фурилсилатрана на 12%. В присутствии гидроксидов щелочных металлов — обычных катализаторов процесса переэтерификации — взаимодействие 2-фурил- и 5-метил-2-фурилтриэтоксисиланов протекает с расщеплением связи Si—C и образованием этоксисилатрана. Силатраны, в которых атом кремния отделен от гетероцикла одной или двумя метиленовыми группами, а также введен в положение 3 фуранового кольца, получены лишь при проведении переэтерификации в присутствии основных катализаторов [344]. Переэтерификация фурилтриэтоксигерманов триэтанололамином не требует катализатора и протекает с выходом 54...64% [108, 110]. 5-Этоксикарбонил-2-фурилгерматран получен как в реакции соответствующего триэтоксигермана с триэтанололамином [108], так и при взаимодействии 5-этоксикарбонил-2-фурилтрибромгермана с силилированным триэтанололамином [428].

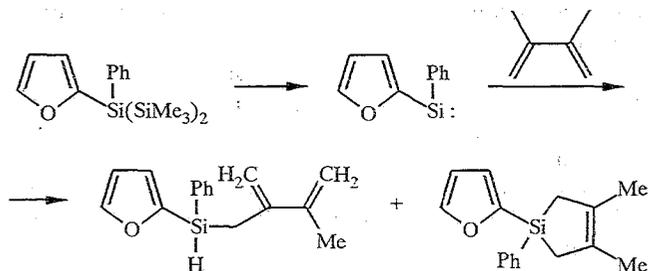




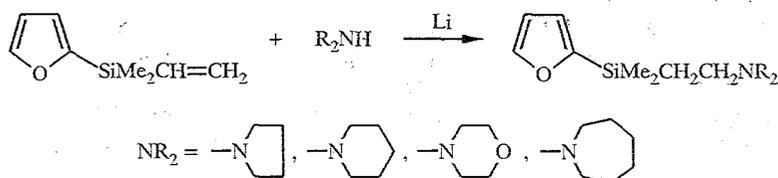
2-Фурилтриэтоксисилан и ди(2-фурил)диэтоксисилан реагируют с N-метилдиэтаноломином с образованием циклических аминоалкоксисиланов. Выход продукта с этоксильным заместителем у атома кремния ниже (38%) по сравнению с фурильным (72%), так как в первом случае в значительном количестве образуются полимерные продукты [344].



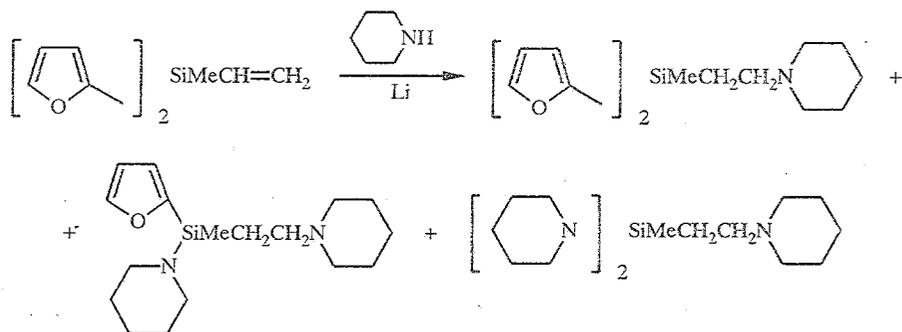
При фотолизе 2-(2-фурил)-2-фенилгексаметилтрисилана образуется 2-фурилфенилсилан, который в реакции с 2,3-диметилбутadiеном образует как циклический аддукт, так и продукт внедрения в C—H связь метильной группы [429, 430].



Диметил(2-фурил)винилсилан [44] в среде тетрагидрофурана при нагревании до 70 °C в течение 5 ч вступает в реакцию с вторичными гетероциклическими аминами в присутствии каталитических количеств металлического лития с образованием β-замещенных аминоэтилсиланов.

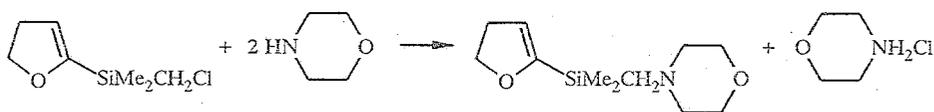
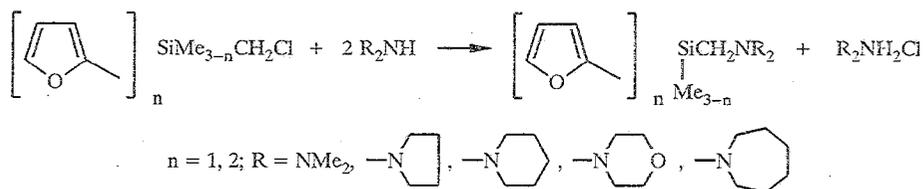


Обычно выход аминоэтилсиланов составляет 25%, максимальный выход (65%) отмечен при присоединении пиперидина. Более сложно протекает реакция аминов с метилди(2-фурил)винилсиланом. Кроме присоединения амина по двойной связи наблюдается отщепление одного или двух фурановых циклов.



Метилди(2-фурил)- и диметил(2-фурил)винилсилан полимеризуются под действием этиллития при комнатной температуре в течение двух часов на 60 и 20% соответственно (по данным ИК спектров, полимеризация протекает по винильной группе [46]).

Фуриламинометилсиланы получены с выходом 50...80% при алкилировании вторичных аминов фурилхлорметилсиланами в среде гексана [44] или без растворителя [348]. Реакция требует небольшого нагревания (70 °С).



### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В связи с меньшей электроотрицательностью элементов IV Б группы по сравнению с атомом углерода триметилсилильная, -гермилльная и -станнильная группы являются электронодонорами. Однако своеобразие этих групп заключается в том, что в соединениях типа  $\text{Me}_3\text{SiX}$ , где X — атом с неподеленной электронной парой или  $\pi$ -система, действуют электронные эффекты, не соответствующие простому индукционному влиянию.

Так как  $\pi$ -электронная система фурана весьма чувствительна к действию заместителей, то фурилсиланы, -германы и -станнаны являются удобными объектами для изучения электронных эффектов элементоорганических групп различными физико-химическими методами.

#### 3.1. Спектроскопия ЯМР

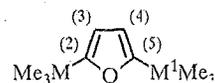
Общий характер спектров ЯМР фурановых производных определяется донорно-акцепторным влиянием заместителей, поэтому метод ЯМР был широко использован для исследования электронных эффектов элементоорганических групп по отношению к  $\pi$ -электронной системе гетероцикла в соединениях  $\text{R}_n\text{MMe}_{4-n}$  ( $\text{R} = 2\text{-фурил}, 3\text{-фурил}, 2\text{-(4,5-дигидрофурил)}$ ;  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $n = 1...4$ ) [7, 8, 58, 431—439]. Несмотря на меньшую электроотрицательность элементов IV Б группы по сравнению с углеродом, в непосредственной связи с кольцом они ведут себя как акцепторы электронов [8, 433, 434] (таблица 2), так как химические сдвиги протонов

Химические сдвиги  $\delta$   $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$   
 спектров ЯМР фурановых производных  $\text{R}_n\text{MMe}_{4-n}$

R	M	n	$\delta$ M, м. д.	$\delta$ $^{17}\text{O}$ , м. д.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м. д.					$\delta$ $^1\text{H}$ , м. д.				
					C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Me	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	Me
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2-Фурил	C	1	32,9	237,5	164,2	102,1	109,9	140,7	29,3	—	5,82	6,12	7,22	1,25
2-Фурил	Si	1	-11,5	252,7	160,2	120,0	109,7	146,7	-1,3	—	6,52	6,27	7,56	0,26
2-Фурил	Si	2	-24,7	253,2	157,1	121,8	109,9	147,4	-3,0	—	6,64	6,29	7,59	0,51
2-Фурил	Si	3	-39,2	252,7	154,3	123,8	110,2	148,2	-4,6	—	6,77	6,30	7,61	0,80
2-Фурил	Si	4	-56,0	253,2	151,4	125,5	110,4	149,1	—	—	6,89	6,36	7,67	—
2-Фурил	Ge	1	-22,1	252,3	160,4	117,8	109,5	146,1	-1,9	—	6,56	6,41	7,52	0,38
2-Фурил	Ge	2	-56,1		157,5	119,6	110,1	146,8	-2,9	—	6,54	6,28	7,55	0,64
2-Фурил	Ge	3	-79,5		154,4	121,2	110,2	147,4	-4,2	—	6,66	6,29	7,57	0,91
2-Фурил	Ge	4	-115,0		151,3	122,6	110,4	148,3	—	—	6,77	6,37	7,62	—
2-Фурил	Sn	1	-54,2	259,3	160,2	121,2	109,5	147,1	-9,2	—	6,47	6,29	7,60	0,32
2-Фурил	Sn	2	-115,8		157,9	122,5	109,9	147,8	-9,4	—	6,60	6,33	7,63	0,57
2-Фурил	Sn	3	-184,7		155,5	123,5	109,9	148,2	-9,7	—	6,71	6,35	7,65	0,84
2-Фурил	Sn	4	-260,1		153,1	124,7	110,2	149,0	—	—	6,83	6,42	7,72	—
2-Фурил	Pb	1			164,2	120,2	109,5	146,6	-1,4	—	6,34	6,25	7,52	1,00
Фурифурил	Si	1	1,2		154,5	104,0	110,7	140,2	-1,3	—	5,72	6,13	7,13	0,07
2-Фурилэтил	Si	1	1,4		158,3	104,4	110,3	140,7	-1,5	—	5,89	6,19	7,31	0,10
3-Фурил	Si	1	-9,7		147,7	119,1	113,6	143,5	-0,3	7,38	—	6,41	7,52	0,24
3-Фурил	Si	2	-19,6		148,7	117,4	113,8	143,8	-1,1	7,39	—	6,41	7,52	0,44
3-Фурил	Si	3	-29,6		149,7	116,0	114,1	144,0	-1,6	7,42	—	6,45	7,54	0,64
3-Фурил	Si	4			150,5	114,3	114,3	144,3	—	7,44	—	6,49	7,57	—
3-Фурил	Ge	1			146,2	119,6	113,5	143,5	-0,9	7,31	—	6,38	7,52	0,36
3-Фурил	Ge	2			147,0	117,7	113,7	143,7	-1,5	7,35	—	6,41	7,54	0,57
3-Фурил	Ge	3			147,7	116,1	113,9	144,0	-1,9	7,39	—	6,44	7,57	0,78

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3-Фурил	Ge	4			148,4	114,5	113,9	144,3	—	7,42	—	6,47	7,59	—
3-Фурил	Sn	1	-40,4		147,7	115,3	115,0	143,3	-9,1	7,34	—	6,46	7,63	0,28
3-Фурил	Sn	2	-80,1		148,3	114,0	115,2	143,6	-9,3	7,34	—	6,43	7,61	0,47
3-Фурил	Sn	3	-118,9		148,8	112,6	115,1	143,8	-9,2	7,39	—	6,46	7,62	0,65
3-Фурил	Sn	4	-157,4		149,3	111,4	115,1	144,2	—	7,44	—	6,50	7,65	—
3-Фурил	Pb	1	-76,7		147,9	120,5	116,1	143,2	-1,93	7,25	—	6,44	7,58	0,98
2-(4,5-Дигидро-фурил)	Si	1	-11,0	88,4	162,7	110,8	31,1	70,6	-1,8	—	5,20	2,59	4,28	0,16
2-(4,5-Дигидро-фурил)	Si	2	-23,2		159,6	113,3	31,2	70,9	-3,9	—	5,35	2,61	4,32	0,30
2-(4,5-Дигидро-фурил)	Si	3	-37,1		156,4	115,6	31,3	71,1	-6,0	—	5,53	2,65	4,35	0,45
2-(4,5-Дигидро-фурил)	Si	4	-51,9		153,8	118,0	31,3	71,3	—	—	5,71	2,66	4,38	—

Таблица 3

Химические сдвиги  $\delta$   $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  в спектрах ЯМР 2,5-дизамещенных фуранов [7, 434]

M	M <sup>1</sup>	$\delta$ M, м. д.	$\delta$ M <sup>1</sup> , м. д.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м. д.						$\delta$ $^1\text{H}$ , м. д.					
				C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Me <sub>3</sub> M	Me <sub>3</sub> M <sup>1</sup>	H(3)	H(4)	Me <sub>3</sub> M	Me <sub>3</sub> M <sup>1</sup>		
Si	Si	-11,4		164,4	119,8					-1,3		6,48	6,48	0,27	
Si	Ge	-11,7		164,6	119,9	117,9	165,0			-1,3	-1,5	6,37	6,48	0,27	0,42
Si	Sn	-11,5	-55,2	165,0	119,6	120,5	164,5			-1,3	-9,4	6,53	6,62	0,27	0,34
Ge	Ge			164,2	117,9					-1,5		6,38	6,38	0,42	
Ge	Sn		-55,3	165,2	117,5	120,7	163,6			-1,9	-9,7	6,45	6,45	0,24	0,42
Sn	Sn											6,43	6,43	0,34	

Химические сдвиги  $\delta$   $^1\text{H}_{\text{Si}}$ ,  $\delta$   $^{17}\text{O}$ ,  $\delta$   $^{29}\text{Si}$  и КССВ (Si—H) фурилгидросилоанов (R = 2-фурил, R<sup>1</sup> = 3-фурил)

Соединение	$\delta$ $^1\text{H}_{\text{Si}}$ м. д.	$\delta$ $^{29}\text{Si}$ м. д.	$^1J_{\text{Si—H}}$ Гц	$\delta$ $^{17}\text{O}$ м. д.
RSiHMe <sub>2</sub>	4,41	-28,49	195,0	253,0
R <sub>2</sub> SiHMe	4,94	-42,23	208,9	253,2
R <sub>2</sub> SiHEt	4,86	-37,25	206,0	253,6
R <sub>2</sub> SiHBu	4,88	-39,39	205,7	254,2
R <sup>1</sup> <sub>2</sub> SiHMe	4,84	-36,80	198,6	250,2
R <sub>3</sub> SiH	5,45	-57,60	224,0	252,7

гетероцикла в спектрах 2- и 3-замещенных элементоорганических фурановых соединений смещены в слабое поле относительно углеродных аналогов. В спектре ПМР триметил[2-(4,5-дигидрофурил)]силана  $\delta\text{H}(3)$  также имеет место слабополюный сдвиг в 0,23 м. д. относительно 2,3-дигидрофурана, тогда как метильная группа в 2-метил-4,5-дигидрофуране смещает сигнал H(3) в сильное поле на 0,39 м. д. [58]. С увеличением числа гетероциклических заместителей у элемента наблюдается смещение сигналов протонов кольца и метильных групп в слабое поле во всех типах представленных в табл. 2 соединений.

Как и в случае ПМР, по своему влиянию на химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  кольца *трет*-бутильная группа качественно отличается от элементоорганической. В ряду 2- и 3-замещенных фурана элементоорганические заместители смещают все сигналы  $\delta^{13}\text{C}$  гетероцикла в слабое поле относительно незамещенного фурана, тогда как 2-*трет*-бутильная группа экранирует ядра C(3) и C(5), а 3-*трет*-бутильная — C(2), C(4) и C(5) [8, 434].

Увеличение числа фурильных групп приводит к росту экранирования атома углерода, с которым связан элементоорганический заместитель, и дезэкранированию остальных атомов углерода.

Замена метильной группы в тетраметилсилане, -германе, -станнате и -плюмбане на 2-фурильную, 3-фурильную или 2-(4,5-дигидрофурильную) приводит к смещению сигналов кремния, германия, олова и свинца в сильное поле, что свидетельствует об акцепторном влиянии этих элементов на  $\pi$ -электронную систему фурана. С увеличением числа гетероциклических групп наблюдается линейное увеличение экранирования атомов кремния, германия и олова, при этом электронное взаимодействие между элементом IV Б группы и  $\pi$ -электронами кольца уменьшается в ряду 2-фурил > 2-(4,5-дигидрофурил) > 3-фурил [8, 58, 434, 438].

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  заместителей MMe<sub>3</sub> [7, 434] (табл. 3) в спектрах 2,5-дизамещенных фуранов незначительно отличаются от соответствующих сдвигов монозамещенных, а химические сдвиги ядер C(2) и C(5) смещены в сторону более слабых полей.

Исследовано влияние строения фурилгидросилоанов на величину химического сдвига протона Si—H связи, константу спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{Si—H}}$  и химический сдвиг ядер кислорода и кремния (табл. 4). Как и в ряду фурилалкилсиланов, увеличение количества фурильных групп вызывает смещение резонансных сигналов  $\delta^{29}\text{Si}$  к сильным полям, а сигналы  $\delta\text{H}(\text{Si})$  смещаются в слабое поле [419].

По данным ЯМР, кремнийсодержащие заместители у гетероцикла в фурилалкокси- и фуриламиноалкоксисиланах также действуют как электроноакцепторы по отношению к  $\pi$ -электронной системе фурана [344] (табл. 5). Этот эффект уменьшается в следующем ряду: Si(OEt)<sub>3</sub> >

Химические сдвиги  $\delta$   $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  фурилэтоксисиланов и фуриламинопалкоксисиланов ( $\text{R} = 2\text{-фурил}$ ) [344]

Соединение	$\delta$ $^{29}\text{Si}$ , м. д.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м. д.				$\delta$ $^1\text{H}$ , м. д.		
		C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	H(3)	H(4)	H(5)
$\text{RC}(\text{OEt})_3$	—	158,8	117,9	112,0	146,4	7,19	6,52	7,59
$\text{RSi}(\text{OEt})_3$	-67,2	151,9	123,4	109,6	147,5	7,02	6,42	7,69
$\text{R}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	-50,6	153,0	124,0	109,8	147,9	6,94	6,44	7,72
$\text{R}_3\text{SiOEt}$	-43,9	153,5	125,3	110,4	148,8	7,00	6,47	7,77
$\text{RCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$	-53,0	151,5	105,4	110,7	140,4	—	—	—
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$	—	158,1	104,2	110,3	140,8	6,00	6,27	7,30
$\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	-89,3	163,0	117,9	109,1	144,6	6,64	6,30	7,56
$\text{RCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	-73,4	157,4	103,8	110,4	139,3	5,92	6,24	7,24
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	-68,0	161,5	103,6	110,6	140,6	5,96	6,25	7,27
$\text{R}(\text{EtO})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}$	-80,5	158,1	119,3	109,3	145,4	6,65	6,30	7,55
$\text{R}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}$	-69,4	159,2	120,1	109,8	146,1	—	—	—
$\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$	-66,4	151,6	124,1	110,0	148,0	6,89	6,38	7,66

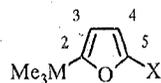
$\text{EtOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe} > \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  из-за возрастания конкурирующего взаимодействия кремния с функциональными группами. При увеличении  $n$  в ряду  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$  ( $\text{R} = 2\text{-фурил}$ ) сигналы протонов H(4), H(5), а также ядер углерода C(2), C(3), C(4) и C(5) смещаются к слабым полям, а зависимость химических сдвигов кремния  $\delta^{29}\text{Si}$  от  $n$  имеет параболический характер с минимумом при  $n = 3$ . Введение одного фурильного заместителя в тетраэтоксисилан вызывает смещение  $\delta^{29}\text{Si}$  в слабое поле на 14,4 м. д., что свидетельствует о меньшем вкладе  $\pi$ -электронной системы фурана в экранирование кремния по сравнению с этоксигруппой [344].

$\pi$ -Акцепторное действие по отношению к фурановому гетероциклу оказывают, по данным ПМР-спектроскопии, бромгермилльные группы в ряду фурилбромгерманов (2-фурил) $_n\text{GeBr}_{4-n}$  ( $n = 1...3$ ) [28].

При исследовании КССВ  $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}\alpha)$  в фурильных производных кремния обнаружено, что в (2-фурил)винилсиланах они существенно отличаются для  $\alpha$ -углерода фурильного кольца и винильной группы (78,0 и 69,0 Гц соответственно в диметил(2-фурил)винилсилане и 85,3 и 73,4 Гц в метилди(2-фурил)винилсилане) [440], несмотря на формально одинаковое состояние гибридизации этих атомов углерода. Такая разница в величинах КССВ не может быть обусловлена отличиями в индукционных эффектах, так как положительный заряд на атоме кремния должен одинаково влиять на величины этих констант. Получена зависимость КССВ от суммы индукционных констант заместителей  $\sigma^*$  у атома кремния (использованы КССВ и других фурилсиланов):

$$^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}\alpha) = 69,0 + 6,5\Sigma\sigma^*$$

Электроноакцепторные группы (карбоксильная, альдегидная, оксимная, циано) в положении 5 триметил(2-фурил)силана и -германа дезэкранируют протоны H(3) и H(4) и ядра углерода C(3) и C(4) (табл. 6) [401, 441, 442]. Для 5-триметилсиллил-2-карбофункциональных производных фурана наблюдается

Химические сдвиги  $\delta$   $^1\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  5-замещенных 2-триметилсилил- и -гермилфуранов [401]

X	M	$\delta$ $^{29}\text{Si}$ , м. д.	$\delta$ $^{17}\text{O}$ , м. д.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м. д.					$\delta$ $^1\text{H}$ , м. д.		
				C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	MMe <sub>3</sub>	H(3)	H(4)	MMe <sub>3</sub>
H	Si	-11,5	252,7	160,2	120,0	109,7	146,7	-1,3	6,52	6,27	0,26
Me	Si	-11,7		158,9	120,9	106,3	156,9	-0,7	6,73	6,13	0,26
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Si	-11,8	252,7	163,4	121,9	106,1	158,7	-0,6	6,67	6,22	0,25
CH(OEt) <sub>2</sub>	Si	-11,1		160,3	121,2	108,7	157,6	-0,9	6,70	6,40	0,27
CHO	Si	-8,7	249,0	168,7	123,2	123,2	157,2	-1,2	7,06	7,55	0,34
COOH	Si	-9,7	241,5	166,2	122,7	118,4	150,3	-0,9	6,92	7,22	0,32
CN	Si	-8,4	258,3	169,7	122,2	123,7	129,6	-1,3	7,05	7,61	0,31
NO <sub>2</sub>	Si	-7,5		167,4	122,0	111,7	156,7	-1,8	6,85	7,36	0,41
CH=NOH (Z)	Si	-10,5		162,2	123,1	117,3	150,4	-0,9	7,23	6,96	0,31
CH=NOH (E)	Si			161,1	122,6	112,1	153,2	-1,0	6,84	6,71	0,30
CH=NNHC(O)NH <sub>2</sub>	Si	-10,7		162,3	123,0	111,5	153,3	-0,8	6,84	6,85	0,30
CH=NNHC(S)NH <sub>2</sub>	Si	-10,4		163,4	123,2	113,0	154,8	-0,7	6,85	6,97	0,26
CH=CHCHO	Si	-10,1		164,3	123,4	116,2	155,5	-0,9	6,98	7,13	0,34
H	Ge		252,3	160,4	117,8	109,5	146,1	-1,9	6,66	6,48	0,42
Me	Ge			159,4	119,2	106,2	156,3	-1,5	6,43	5,97	0,39
CH(OEt) <sub>2</sub>	Ge			165,9	115,6	120,6	151,7	-1,5	6,49	6,41	0,41
CHO	Ge			171,1	120,8	121,8	157,5	-1,5	6,71	7,25	0,49
COOH	Ge			161,4	108,4	118,8	156,6	-1,5	6,67	7,34	0,49
CN	Ge			170,4	119,4	122,1	126,2	-1,7	6,61	7,08	0,46
CH=NOH (Z)	Ge			163,4	121,3	117,4	150,2	-1,2	7,28	6,63	0,50
CH=NOH (E)	Ge			162,5	120,8	112,1	152,6	-1,1	6,57	6,57	0,44

Химические сдвиги  $\delta^{17}\text{O}$  карбонильной группы  
5-R-замещенных фуффуролов в  $\text{CD}_3\text{CN}$ 

R	$\delta^{17}\text{O}$ (C=O), м. д.	R	$\delta^{17}\text{O}$ (C=O), м. д.
t-Bu	523,2	Me <sub>3</sub> Ge	533,0
Me	521,7	Me <sub>3</sub> Si	537,1
H	537,8	NO <sub>2</sub>	574,8

аддитивность вкладов триметилсилильной и функциональной групп в изменение экранирования ядер углерода кольца фурана, что соответствует аддитивности вкладов заместителей в изменение зарядов на атомах кольца фурана в 5-триметилсилилфуффуроле и 5-триметилсилил-2-цианофуране, рассчитанных методом МО ЛКАО ППДП/2 [401].

Исследованы химические сдвиги  $\delta^{17}\text{O}$  карбонильной группы 5-замещенных фуффурола. В этом ряду наибольшую величину сдвига  $\delta^{17}\text{O}(\text{CO})$  имеет 5-нитрофуффурол, так как нитрогруппа поляризует  $\pi$ -электронную систему фурана и тем самым ослабляет сопряжение CO-группы. Метильная и трет-бутильная группы проявляют обратный эффект. Можно было бы ожидать, что элементоорганические заместители SiMe<sub>3</sub> и GeMe<sub>3</sub> будут экранировать кислород карбонила больше метильного. Однако наблюдаемые сдвиги относительно фуффурола составляют только -0,7 и -4,8 м. д. для силил- и гермилпроизводных (-16 м. д. для 5-метилфуффурола). Это может быть связано с  $\pi$ -акцепторным действием атомов Si и Ge (табл. 7).

### 3.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Для изучения электронных взаимодействий  $\pi$ -системы фурана с атомом кремния [443—447] и олова [444] сняты фотоэлектронные спектры монофурил- и дифурилгидросиланов [443], триметил(2-фурил)силана [443—445] и -станнана [444], триметилфуффурилсилана [444], 2,5-бис(триметилсилил)фурана и проведены квантово-химические расчеты методом CNDO/2 [443] и CNDO/S [445] с учетом и без учета d-орбиталей. Экспериментальные данные представлены в табл. 8.

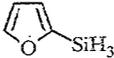
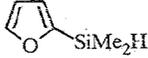
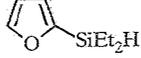
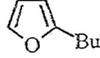
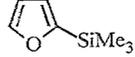
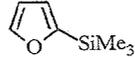
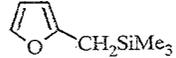
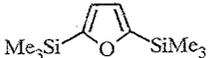
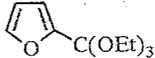
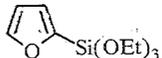
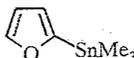
Анализ корреляционных зависимостей между экспериментальными потенциалами ионизации и энергиями орбиталей  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , рассчитанными в sp- и spd-базисах, показал, что лучшее соответствие получено в spd-базисе [443]. Однако по данным работы [445], потенциалы ионизации, рассчитанные с учетом и без учета d-орбиталей, отличаются незначительно.

В 2-фурилсилане и триметил(2-фурил)силане наблюдается большая стабилизация  $\pi_1$  и  $\pi_2$  молекулярных орбиталей по сравнению с углеродными аналогами, что свидетельствует об акцепторном влиянии силильной группы по отношению к системе фурана. Сравнительный анализ первых двух потенциалов ионизации 2-фурилсиланов  $\text{RSiH}_n\text{Me}_{3-n}$  показывает наибольшую стабилизацию молекулярных орбиталей 2-фурилсилана. Замена атомов водорода метильными группами приводит к уменьшению потенциалов ионизации, а следовательно, к дестабилизации молекулярных орбиталей [443].

### 3.3. УФ спектроскопия комплексов с переносом заряда

Исследованы электронные спектры комплексов с переносом заряда (КПЗ) элементоорганических производных фурана с тетрацианоэтиленом (ТЦЭ), являющихся комплексами  $\pi, \pi$ -типа [448—452].

Потенциалы ионизации (эВ) фурилсиланов

Соединение	ПИ <sub>1</sub>	ПИ <sub>2</sub>	Литература
	8,37	10,14	[443]
	8,92	10,40	[443]
	8,62	10,22	[443]
	8,53	10,14	[443]
	8,62	10,13	[443]
	8,38	10,08	[443]
	8,44	9,94	[445]
	8,48	10,01	[444]
	8,53	10,07	[443]
	8,15	10,00	[444]
	8,16	9,67	[445]
 2	8,79	10,31	[443]
 2	8,71	10,20	[443]
 2	8,84	10,07	[443]
 2	8,60	10,18	[443]
 2	8,75	10,33	[443]
	9,23	10,07	[443]
	8,66	10,20	[443]
	8,33	9,96	[444]

Длинноволновая полоса в спектрах КПЗ обнаруживает наибольшую чувствительность к влиянию заместителей.

Введение электроноакцепторных заместителей в фурановый цикл приводит к понижению энергии высшей занятой молекулярной орбитали и увеличению разности энергии этой орбитали и нижней вакантной орбитали ТЦЭ. Экспериментально это проявляется в повышении частоты переноса заряда ( $\nu_{пз}$ ).

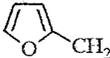
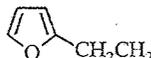
При переходе от 2-*трет*-бутилфурана и 3-*трет*-бутилфурана к соответствующим триметилфурилсиланам и -германам (табл. 9) значения  $\nu_{пз}$  в спектрах КПЗ повышаются, что свидетельствует об акцепторном действии элементоорганических заместителей. В целом наблюдается систематическое увеличение частоты при введении в молекулу очередной фурильной группы. Удаление триметилсилильного заместителя от фуранового кольца на одну или две метиленовые группировки сопровождается понижением  $\nu_{пз}$  и потерей акцепторной способности триметилсилильной группы.

Проведено сравнение эффектов заместителей ряда фурилсиланов и -германов в основном и возбужденном состоянии [451]. Для изучения  $\pi$ -электронодонорной способности фуранового кольца в основном состоянии использована ИК спектроскопия водородной связи  $\pi \dots \text{H}-\text{O}$  типа с фенолом, а параметром, характеризующим влияние заместителя, служил сдвиг частоты  $\Delta\nu$  валентного колебания  $\nu_{\text{O-H}}$  фенола при образовании комплекса. Установлено, что для фурана и его производных между  $\nu_{пз}$  и  $\Delta\nu$  выполняется линейная зависимость.

Линейная зависимость существует и между частотой переноса заряда комплексов фурановых производных с ТЦЭ и  $\sigma_{\text{p}}^+$  константой для заместителей в ряду бензолов [452]. Однако не для всех соединений эта зависимость выполняется, например, для 2-триметилсилил-5-триметилгермилфурана ( $\nu_{пз} = 17700 \text{ см}^{-1}$ ) и 2-диметилсилил-5-триметилгермилфурана ( $\nu_{пз} = 18200 \text{ см}^{-1}$ ) характерны аномально низкие значения  $\nu_{пз}$  и отсутствие корреляции.

Таблица 9

Значения частот переноса заряда в спектрах КПЗ производных фурана  $\text{R}_n\text{MMe}_{4-n}$  с ТЦЭ (R = 2-фурил [448], 3-фурил [450])

R	n	$\nu_{пз}, \text{см}^{-1}$				
		M = C	M = Si	M = Ge	M = Sn	M = Pb
2-Фурил	1	19150	20400	20000	—	—
2-Фурил	2	—	20900	20700	19750	—
2-Фурил	3	—	22000	21600	19700	—
2-Фурил	4	—	22750	22200	21750	—
	1	—	18200	—	—	—
	1	—	19400	—	—	—
3-Фурил	1	20400	21200	20800	20400	20000
3-Фурил	2	—	21400	21100	20800	—
3-Фурил	3	—	21800	21300	21000	—
3-Фурил	4	—	22100	21400	21200	—

### 3.4. Колебательные спектры

Изучены ИК спектры поглощения, а также спектры комбинационного рассеяния 2-фурилсиланов, -германов и -станнанов [453—456], фурилгидросиланов [453, 454], фурфурилоксисиланов [453], силиловых эфиров 2-фуранкарбоновой кислоты [453] и N-силиламидов 2-фуранкарбоновой кислоты [453]. Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний молекул триметил(2-фурил)силана, -германа и -станнана и на его основе дана интерпретация спектров поглощения и комбинационного рассеяния (КР) соединений  $R_nMMe_{4-n}$  ( $R = 2$ -фурил) [456].

В коротковолновой области ИК спектров зарегистрированы три очень слабые полосы (3148, 3115 и  $3082\text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к валентным колебаниям связей C—H кольца. Их интенсивность растет с увеличением числа фурильных групп в молекуле. В спектрах КР соответствующие линии являются достаточно интенсивными. Значения частот валентных колебаний C—H кольца для 2-фурилсиланов, -германов и -станнанов в пределах погрешности эксперимента совпадают [456]. Полосы с частотами 2962 и  $2902\text{ см}^{-1}$  в спектре триметил(2-фурил)силана относятся к валентным колебаниям связей C—H метильных групп. По мере уменьшения числа метильных групп их интенсивность падает. В триметил(2-фурил)германе и -станнана эти частоты соответственно на  $10...20\text{ см}^{-1}$  и  $7...25\text{ см}^{-1}$  выше, чем в силане.

Деформационные колебания метильных групп, связанные с изменением углов HCH, имеют частоту  $1410\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре, в области  $1252...1260\text{ см}^{-1}$  ИК спектра триметил(2-фурил)силана регистрируются две сильно перекрывающиеся полосы, принадлежащие также к деформационным колебаниям групп Me. Аналогичные колебания в 2-фурилгерманах находятся в областях  $1410...1420$  и  $1240...1250\text{ см}^{-1}$ .

Полосы с частотами 1555, 1462, 1362, 1204, 1150, 1109, 1074, 1008, 902 и  $887\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре триметил(2-фурил)силана относятся к плоскостным колебаниям фурильного фрагмента. Из аналогичных полос, проявляющихся в области  $880...1560\text{ см}^{-1}$  ИК спектра триметил(2-фурил)германа, лишь полоса сложного колебания, при котором изменяются практически все длины связей кольца (пульсационное колебание), с частотой  $1093\text{ см}^{-1}$  весьма сильно ( $\Delta\nu = 16\text{ см}^{-1}$ ) смещается в длинноволновую область по сравнению с силаном, для остальных полос смещение в том же направлении не превышает  $7\text{ см}^{-1}$ . Для плоскостных колебаний фуранового цикла триметил(2-фурил)станнана наблюдается такая же тенденция [456].

Маятниковые колебания метильных групп проявляются в области  $880...800\text{ см}^{-1}$  в виде сильных и широких полос, где они перекрываются с полосами внеплоскостных колебаний кольца. В спектрах КР маятниковые колебания либо неактивны, либо проявляются в виде очень слабых деполаризованных линий.

Валентные колебания связей M—C<sub>фурил</sub> в ИК спектрах триметил(2-фурил)силана и -германа имеют частоту соответственно 416 и  $320\text{ см}^{-1}$ . Широкая полярзованная линия с частотой  $267\text{ см}^{-1}$  в спектре КР триметил(2-фурил)станнана также отнесена к валентному колебанию связи  $Sp-C_{\text{фурил}}$  [456].

Благодаря высокой характеристичности валентных колебаний Si—H связи важным источником информации о характере электронных взаимодействий в молекулах гидросиланов могут быть частоты и интенсивности полос поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{Si—H}}$  в ИК спектрах [453, 454] (табл. 10). Частоты колебаний Si—H связи фурилгидросиланов, вычисленные на основании индукционных констант Тафта, существенно отличаются от экспериментальных значений, что обусловлено эффектом сопряжения  $\pi$ -электронной системы фурана с атомом кремния, действующим в направлении, противоположном  $-I$ -эффекту

Экспериментальные и вычисленные параметры валентных колебаний Si—H связи в ИК спектрах фурилгидросилоанов (R = 2-фурил)

Соединение	$\nu_{\text{экср.}}$ см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu = \nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{экср.}}$ см <sup>-1</sup>	Соединение	$\nu_{\text{экср.}}$ см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu = \nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{экср.}}$ см <sup>-1</sup>
RSiH <sub>3</sub>	2177	12	R <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	2174	28
RSiHMe <sub>2</sub>	2141	6	R <sub>2</sub> SiHMe	2158	25
RSiHMeEt	2137	7	R <sub>2</sub> SiHEt	2152	27
RSiHEt <sub>2</sub>	2130	12	R <sub>2</sub> SiHbu	2152	26
RSiHbu <sub>2</sub>	2131	10	R <sub>2</sub> SiH(CH <sub>2</sub> Cl)	2184	22
RSiHMePh	2145	15	R <sub>3</sub> SiH	2173	43

фуранового цикла. Величина  $\Delta\nu = \nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{экср.}}$  при увеличении количества фурановых заместителей у кремния возрастает и составляет 12, 28 и 43 см<sup>-1</sup> для 2-фурил-, ди(2-фурил)- и три(2-фурил)силанов соответственно.

Для изучения  $\pi$ -электронодонорной способности фурановых производных элементов IV Б группы использована ИК спектроскопия водородной связи комплексов  $\pi\cdots\text{H}-\text{O}$  типа, где электроноакцептором является фенол [451, 457]. Параметром, который характеризует  $\pi$ -донорные свойства, т. е. отражает влияние заместителей в фурановом кольце, служит сдвиг частоты ( $\Delta\nu$ ) валентного колебания  $\nu_{\text{OH}}$  фенола при образовании H-комплекса. Если сравнить сдвиги частоты  $\Delta\nu$  2-силил- ( $\Delta\nu = 48$  см<sup>-1</sup>), а также 2-триметилсиллилфурана ( $\Delta\nu = 67$  см<sup>-1</sup>) со сдвигами их углеродных аналогов (соответственно 66 и 72 см<sup>-1</sup>), то можно отметить большую  $\pi$ -донорную способность фуранового кольца в алкилфуранах.

### 3.5. Мессбауэровская спектроскопия

Ряд 2-фурил- и 3-фурилстаннаноов изучены с помощью мессбауэровской спектроскопии [111, 112, 260, 458] (табл. 11).

Наблюдается значительное уменьшение изомерных сдвигов фурилстаннаноов по сравнению с фенилстаннаноами (например, для тетрафенилстаннана  $\delta = 1,26$  мм·с<sup>-1</sup>), что может быть связано либо с увеличением индукционного эффекта гетероцикла, уменьшающего s-электронную плотность на атоме олова, либо с взаимодействием атома олова с фурановой  $\pi$ -системой. Изомерный сдвиг трибутилстаннил(2-фууроата) равен 1,48 мм·с<sup>-1</sup> [260].

### 3.6. Хроматографические исследования

При хроматографическом изучении 2-фурилсиланов, -германов и -станнаноов установлено, что индексы удерживания ( $I$ ) резко возрастают с увеличением числа фурановых колец в молекуле, а возрастание массы атома M в соединениях R<sub>n</sub>MMe<sub>4-n</sub> (R = 2-фурил) в меньшей степени влияет на значение  $I$ . Разность удерживания на полярной и неполярной неподвижных фазах ( $\Delta I$ ) также сильно зависит от количества гетероциклов и мало — от характера элемента [6]. По-видимому, последовательная замена метильных групп на фурильные приводит к возрастанию роли индукционных и ориентационных сил в суммарном эффекте хроматографического удерживания.

При исследовании фурилсилатранов [459, 460] показано, что их термостойкость и давление пара достаточно высоки, поэтому рассматривае-

Изомерные сдвиги фурилстаннатов в мессбауэровских спектрах

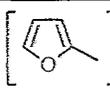
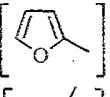
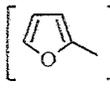
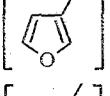
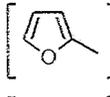
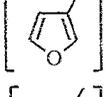
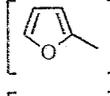
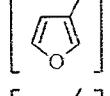
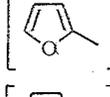
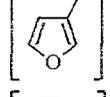
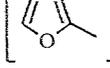
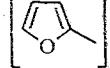
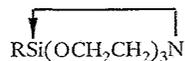
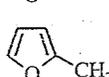
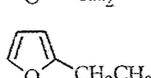
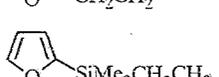
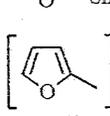
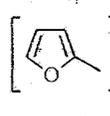
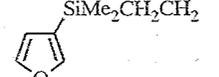
Соединение	$\delta, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Литература	Соединение	$\delta, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Литература
 $\text{SnCl}_2$ 2	1,10	[111,112]	 Sn 4	1,06	[458]
 $\text{SnBr}_2$ 2	1,17	[111,112]	 $\text{SnCl}_2$ 2	1,14	[112]
 $\text{SnI}_2$ 2	1,34	[111]	 $\text{SnBr}_2$ 2	1,23	[112]
 $\text{SnCl}$ 3	1,14	[111,112]	 $\text{SnCl}$ 3	1,12	[112]
 $\text{SnBr}$ 3	1,17	[111,112]	 $\text{SnBr}$ 3	1,18	[112]
 $\text{SnI}$ 3	1,23	[111]	 Sn 4	1,09	[112]

Таблица 12

Параметры удерживания силатранов [460]



R	I		$\Delta I$	$\delta I = I_{\text{эксп}} - I_{\text{расч.}}$	
	Апнезон	OV-225		Апнезон	OV-225
	1996	3317	1324	530	1190
	1980	3029	1139	420	910
	1963	3097	1134	390	870
	2020	2953	933	350	620
	2132	2988	856	660	510
 $\text{SiMeCH}_2\text{CH}_2$ 2	2473	3537	1064	150	350
 $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ 3	2778	4068	1290	60	270
	2032	3002	970	110	420

мые соединения можно хроматографировать на полярных и неполярных неподвижных фазах, нанесенных на силинизированный хромосорб.

Разность индексов удерживания на полярной и неполярной фазах различных фурилсилатранов составляет 600...1300 единиц (табл. 12) и значительно превышает величины таких хроматографических эталонов полярности, как бутанол, нитропропан и пиридин.

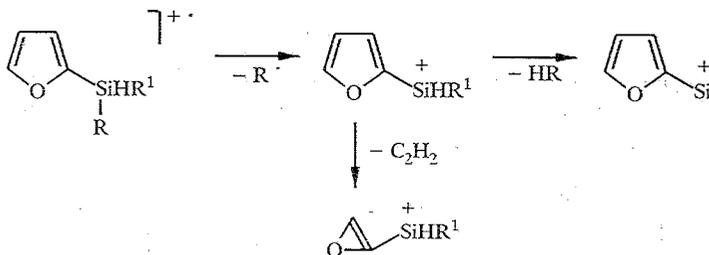
Аддитивный расчет индексов силатранов приводит к значениям, заниженным по сравнению с экспериментальными, а разница между экспериментальными и рассчитанными значениями индексов удерживания определяется наличием силатранового фрагмента с трансаннулярной N → Si связью и зависит от природы заместителя R в молекуле силатрана RSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N. Подтверждением этому служит тот факт, что 2-(2-фурил)-2-этокси-6-метил-1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктан и β-(2-фурил)-этилсилатран, несмотря на большую молекулярную массу, элюируются в 9,6 и 4,4 раза быстрее, чем (2-фурил)силатран.

Величины ΔI и δI уменьшаются с увеличением цепочки атомов между фурановым циклом и кремнием силатранового остова.

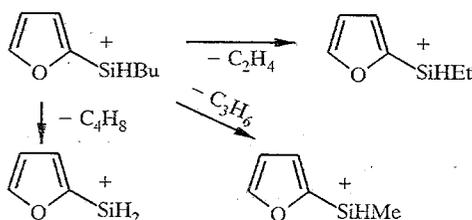
### 3.7. Масс-спектрометрические исследования

Изучен масс-спектрометрический распад под действием электронного удара различных фурановых производных кремния: фурилгидросиланов [43], фурилалкилсиланов [43], 2,5-бис(триметилсилил)фурана [461], фурилэтоксисиланов [462, 463], фурилсилатранов [464], 2-карбофункциональных 5-фурилсиланов [34].

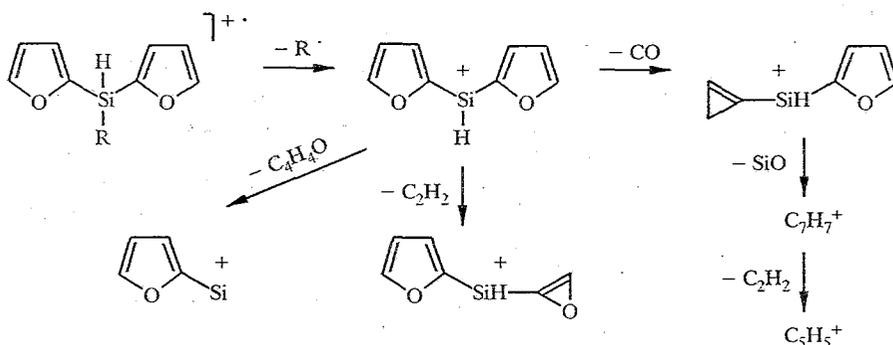
Масс-спектры монофурилгидросиланов характеризуются широким диапазоном устойчивости молекулярного иона — 4...95% от максимального пика. Общим процессом распада этих соединений является гомолитический разрыв связи Si—алкил. При наличии различных алкильных заместителей у кремния преимущественно происходит отрыв более объемного из них. Вследствие возможности делокализации заряда по сопряженной системе фуранового цикла отрыв фурильного радикала является энергетически невыгодным. Ион (M—R)<sup>+</sup> далее элиминирует молекулу ацетилена и параллельно молекулу алкана [43].



Исключением из общей схемы является распад дибутил(2-фурил)силана. В этом случае после первичного отрыва бутильного радикала происходит элиминирование молекулы олефина, но деструкция фуранового кольца и выброс молекулы алкана не наблюдается.



Распад дифурилгидросиланов, аналогично распаду монофурилсиланов, начинается с гомолитического разрыва связи Si—R. Далее протекает параллельное элиминирование молекул фурана, ацетилена, окиси углерода с последующей скелетной перегруппировкой и образованием тропилиевого иона [43].



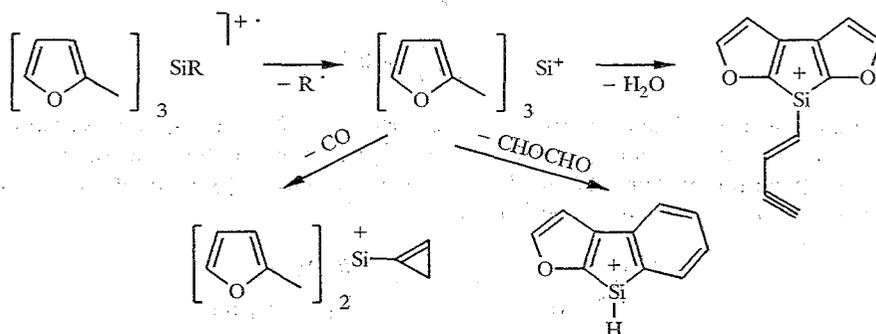
Введение в молекулу второго фурильного заместителя несколько стабилизирует молекулярный ион вследствие делокализации неспаренного электрона по двум фурановым циклам, на что указывает соотношения интенсивностей молекулярного иона и иона (M—R)<sup>+</sup>. При одинаковых алкильных заместителях I<sub>M</sub>/I<sub>M-R</sub> для дифурильных производных выше, чем для монофурилсиланов [43].

Масс-спектрометрический распад три(2-фурил)силанов также включает первичный отрыв заместителя R. При введении третьего фуранового кольца в молекулу появляется действие двух конкурирующих факторов: с одной стороны, делокализация заряда по трем гетероциклам стабилизирует молекулярный ион, с другой — наличие трех объемных заместителей в молекуле способствует отрыву заместителя R, повышая интенсивность сигнала (M—R)<sup>+</sup>.

Значения соотношений интенсивности I<sub>M</sub>/I<sub>(M-R)</sub> для соединений типа (2-фурил)<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub> (n = 1...4) указывает на возрастание стабильности молекулярного иона с увеличением числа фурильных групп. Зависимость соотношения I<sub>M</sub>/I<sub>(M-R)</sub> от n описывается уравнением

$$\lg I_M/I_{(M-R)} = -0,44 + 0,46 n$$

Стерическая затрудненность трифурилсиланов благоприятствует протеканию специфических скелетных перегруппировок — элиминированию из иона (M—R)<sup>+</sup> молекул воды и глиоксаля [43].



Анализ масс-спектров фурилгерманов (2-фурил)<sub>n</sub>GeX<sub>4-n</sub> (X = H, Me, Br) показал, что их фрагментация по своему характеру близка к фрагментации фурилсиланов. Основным направлением распада молекулярных ионов является отрыв заместителя X [28].

При сравнении масс-спектров (2-фурил)гидросиланов и 2-(4,5-дигидрофурил)гидросиланов  $R_nSiHMe_{3-n}$  показано, что стабильность молекулярных ионов фурилсиланов выше, чем дигидрофурилсиланов, что связано с уменьшением возможности делокализации положительного заряда при переходе от фурильных систем к менее сопряженным дигидрофурильным [63]. Основной процесс распада 2-(4,5-дигидрофурил)силанов при электронном ударе связан с разрывом связи Si—C и отрывом метильного и дигидрофурильного радикалов с последующим расщеплением дигидрофуранового цикла и элиминированием нейтральных молекул  $C_2H_4$  и  $CH_2O$ .

Изучены масс-спектрометрические превращения 2-карбофункциональных 5-фурилсиланов [34]. Введение триметилсилильной группы в положение 5 2-замещенных фуранов существенно изменяет ход фрагментации соединений. Многоотносящийся функциональных групп и равновесия разрыв связей, сопровождающийся большим количеством перегруппировок, затрудняет систематизацию полученных результатов. Характерная для несиллильных производных фрагментация с расщеплением фуранового кольца и выбросом CO и циклопропилена мало проявляется в фурилсилильных соединениях, что, очевидно, обусловлено стабилизирующим влиянием силильной группы.

### 3.8. Структурные исследования

С помощью электронографии [465] и рентгеноструктурного анализа [261, 275, 466—472] исследована молекулярная структура некоторых фурановых производных элементов IV Б группы. Структурные параметры молекулы 2-фурилсилана в газовой фазе получены при расчете данных электронографии исходя из предположения, что фурановое кольцо плоское, имеет  $C_{2v}$  симметрию, а группа  $SiH_3$  —  $C_{3v}$ , причем один из водородных атомов  $SiH_3$  группы лежит в плоскости фуранового кольца. Длина связи Si—C равна 1,871 Å, валентный угол SiCC — 127,8°, а SiCO — 121,2°. При переходе от 2-фурилсилана к ди(2-фурил)- и три(2-фурил)силану наблюдается небольшое укорочение Si—C связи до 1,869 и 1,857 Å соответственно. Молекула три(2-фурил)силана имеет форму пропеллера, в котором каждое кольцо с плоскостью HSiC образует угол в 38,6° [465].

По данным низкотемпературного рентгеноструктурного анализа, для ди(2-фурил)- и три(2-фурил)силанов наблюдается слабое внутримолекулярное взаимодействие  $Si...O_{фурил}$  (2,795 Å). В ди(2-фурил)силане обе фурильные группы включены в это взаимодействие, тогда как в три(2-фурил)силане одна из групп не участвует в этом взаимодействии по стерическим причинам. Валентный угол SiCC на 12...16° меньше, чем SiCC для фурильных заместителей, включенных в дополнительную координацию [466].

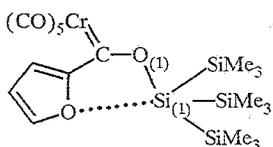
Вероятные конформации фурилсиланов  $R_nSiH_{4-n}$  ( $R = 2$ -фурил) в растворе определены при сравнении экспериментальных и вычисленных значений констант Керра и дипольных моментов [473].

По данным рентгеноструктурного анализа [467], фурановые кольца молекул (2-фурил)- и (3-фурил)силатрана плоские. Межатомные расстояния в (2-фурил)силатране, за исключением несколько увеличенной длины  $C(2)—O$  (1,39 Å) связи, соответствуют таковым в кристаллическом фуране. Для гетероцикла в (3-фурил)силатране характерен больший разброс длин связей, однако они не выходят за пределы значений, известных для замещенных фуранов. Атом кремния в силатранах пятикоординационен и имеет тригонально-бипирамидальное окружение, длина трансаннулярной  $N \rightarrow Si$  связи составляет 2,112 и 2,170 Å в (2-фурил)- и (3-фурил)силатране соответственно. Расстояния Si—C в этих соединениях — 1,894 и 1,859 Å. Анализ электронной структуры (зарядов на атомах, аддитивных заселенно-

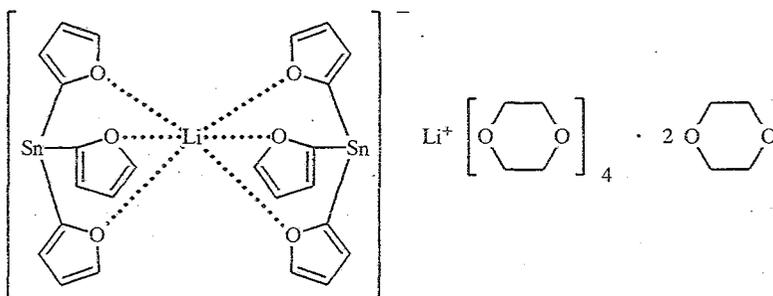
стей атомных орбиталей и кратностей химических связей) 2-фурилсилатрана и 2-фурилтриэтоксисилана проведен методом МО ЛКАО ППДП/2 [474].

В (5-этоксикарбонил-2-фурил)герматране фурановое кольцо также планарно, а координационный полиэдр атома германия, как и у атома кремния в силатранах,—тригональная бипирамида с расстоянием N—Ge 2,165 Å [428].

Структура пентакарбонильного хромового комплекса, в котором трис(триметилсиллил)силильная группа отделена от фуранового цикла C—O фрагментом, определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Центральный атом кремния имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение с O(1) и двумя атомами кремния в экваториальной плоскости, а кислород фурильной группы и третий атом кремния занимают аксиальные положения. Однако следует отметить, что расстояние Si(1)...Oфурил достаточно велико и равно 2,92 Å [468]:



Комплекс три(2-фурил)станниллития с диоксаном имеет ионное строение [470]:



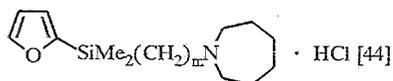
Длина связи Sn—C в анионе равна 2,188 Å, а расстояния Li—Oфуран неравноценны, среднее значение длины Li—O<sub>ак</sub> (2,29 Å) больше, чем Li—O<sub>eq</sub> (2,06 Å).

Триметилплюмбилфуоат RCOOPbMe<sub>3</sub> (R = 2-фурил) в кристаллическом состоянии образует цепочки за счет межмолекулярного взаимодействия атома свинца с кислородом карбонильной группы (r(Pb...O) = 3,17 Å). В связи с этим свинец имеет тригонально-бипирамидальное окружение с метильными группами в экваториальных и атомами кислорода в аксиальных положениях, наблюдается также его взаимодействие с атомом кислорода фуранового цикла и расстояние Pb...Oфуран равно 3,55 Å. Длина связей и углы кольца фурана очень незначительно отличаются от таковых в 2-фуранкарбоновой кислоте [472].

#### 4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Среди фурановых производных кремния и германия найдены соединения, обладающие физиологической активностью. Наиболее всесторонне исследовано психотропное действие фуриламиноалкилсиланов, их гидрохлоридов [44, 420, 475], а также фурилсилатранов [421, 476] и -герматранов [108, 477]. В ряду фуриламиноалкилсиланов проведен анализ влияния на биологический эффект таких факторов, как природа заместителей у атомов кремния и азота и длина углеродной цепочки между ними.

## Физиологическая активность гидрохлоридов пергидроазепиноалкилсиланов

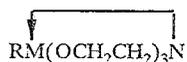


m	LD 50, мг/кг	ED 50, мг/кг		
		«вращающийся стержень»	«труба»	гипотетермия
1	78 (58...105)	9 (6...15)	9 (6...15)	26 (11...35)
2	72 (38...137)	6 (4...8)	6 (4...8)	—
3	70 (64...77)	14 (7...28)	13 (8...19)	23 (14...39)

Все исследованные аминоксиланы с фурильной группой у кремния [44, 420, 475] обладают психотропной активностью депримирующего типа, при этом имеет место определенная зависимость между выраженностью депримирующего эффекта, токсичностью и химическим строением соединений (табл. 13, 14).

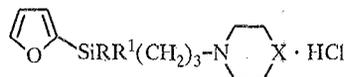
Таблица 15

## Физиологическая активность фурилсилатранов [421, 476] и -герматранов [108]



R	M	LD 50, мг/кг	ED 50, мг/кг			
			«вращающийся стержень»	«труба»	гипотермия	анальгезия
	Si	125 (107...146)	14,5 (8...26)	14,5 (8...26)	14,5 (8...26)	9,3 (8...11)
	Si	14,5 (11...19)	1,5 (1...2)	1,5 (1...2)	1,5 (1...2)	>3
	Si	2100 (1273...3465)	10 (6...18)	10 (6...18)	16 (11...20)	16,5 (9,4...28,9)
	Si	235 (147...376)	14 (11...19)	16 (11...25)	14 (11...19)	75 (50...113)
	Si	700 (569...861)	14 (10...22)	20 (13...32)	25 (16...39)	120 (73...198)
	Si	2450 (1600...3675)	92 (59...143)	92 (59...143)	>500	160 (80...320)
	Ge	2050 (1460...2880)	41 (37...55)	41 (37...55)	45 (26...64)	71 (50...93)
	Ge	1630 (1090...2270)	71 (43...102)	82 (45...125)	51 (29...79)	100
	Ge	2960 (930...6122)	21 (15...29)	22 (14...28)	22 (12...33)	100

## Физиологическая активность гидрохлоридов фуриламинопипропилсиланов



R	R <sup>1</sup>	X	LD <sub>50</sub> , мг/кг	ED <sub>50</sub> , мг/кг		
				«вращающийся стержень»	«труба»	гипотермия
Me	Me	NMe	205 (146...287,6)	47,7 (24,8...76,7)	59 (17,0...127,0)	47,7 (24,8...76,7)
Me	Et	NMe	163 (108,7...226,7)	70,8 (43...101,9)	112 (64,8...163,9)	103 (67,6...138,4)
Me	Bu	NMe	258 (168,5...357,1)	56,4 (39,9...74,3)	60 (31,7...93,0)	51,5 (29,1...78,6)
Me	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	NMe	163 (108,7...226,7)	7 (4,3...11,5)	6 (3,2...9,3)	28,2 (18,3...37,2)
Et	Et	NMe	282 (182,9...378,7)	70,8 (50,1...92,5)	35,5 (24,9...46,1)	65 (43,8...88,6)
Bu		NMe	103 (67,4...138,4)	51,4 (36,2...69,2)	41 (26,8...55,2)	51,5 (36,2...69,2)
Me	Me	O	447 (313...596)	187 (53...383)	137 (50...262)	129 (84...179)
Me	Bu	O	325 (218,8...454,8)	81,5 (57,7...111)	46 (15,3...86,1)	81,5 (56,7...111)
Me	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	410 (221...622)	16,3 (10,7...22,7)	12,9 (8,4...17,8)	19 (9,6...30,8)
Et	Et	O	447 (312,6...695,7)	59 (16,7...120,4)	>158	92 (133...174,6)
Me		O	112 (64,8...163,9)	112 (79...147,1)	129 (84,5...178,6)	129 (84,5...178,6)
Bu		O	355 (202...508)	118 (29...240)	129 (84...179)	103 (67,4...138,4)

С удлинением метиленовой цепочки между кремнием и азотом острая токсичность имеет тенденцию повышаться, хотя разница статистически незначительна. Наиболее высокая активность по тестам «трубы» и «вращающегося стержня» обнаружена у фурильного производного пергидроазепиноалкилсилана с метиленовым мостиком, состоящим из двух  $\text{CH}_2$ -групп (табл. 13).

В ряду 2-фурил- $\gamma$ -(N-метилпиперазино)пропилсиланов замена метильных групп на этильные приводит к некоторому снижению депримирующей активности, за исключением теста «трубы». Показатели острой токсичности у обоих соединений статистически достоверно не отличаются. Замена одной метильной группы на бутильную незначительно снижает как острую токсичность, так и фармакологическую активность, тогда как введение додецильной группы в 10...18 раз увеличивает депримирующую активность вещества (табл. 14). В целом в ряду 2-фурил- $\gamma$ -(морфолино)пропилсиланов отмечаются аналогичные закономерности; наивысший депримирующий эффект показало додецильное производное. Следует также отметить, что производные морфолинопропилсилана менее токсичны, чем соответствующие производные пергидроазепино- и N-метилпиперазинопропилсиланов [44, 420].

Введение второй фурильной группы в молекулу N-метилпиперазинопропилсилана приводит к увеличению острой токсичности, как и в случае метилди(2-фурил)- $\gamma$ -аминопропилсилана по сравнению с диметил(2-фурил)аминопропилсиланом [420]. У соответствующих морфолинопропильных соединений токсичность достоверно не отличается [475].

Результаты экспериментального исследования фурилсилатранов и герматранов на мышках-самках линии BALB/c при внутрибрюшинном введении приведены в табл. 15. Все представленные в таблице соединения, за исключением (2-фурил)силатрана и  $\beta$ -(2-фурил)этилсилатрана, обладают нейротропной активностью депримирующего типа. Среди фурилсилатранов наиболее токсичен 3-фурилсилатран, а летальная доза для 2-изомера в 8,6 раза больше. При удалении 2-фурильного радикала от силатранового остова, а также введении метильной группы в положение 5 фуранового кольца существенно уменьшается токсичность соединений. Аналогичные закономерности наблюдаются и для фурилгерматранов, токсичность которых очень низка.

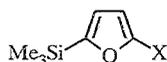
Исследована противоопухолевая активность различных производных 5-триметилсиллил- [400] (табл. 16) и 5-триметилгермилфурфурола [27]. Наиболее выраженное противоопухолевое действие среди рассмотренных в таблице соединений отмечено на карциноме легких Льюиса и меланоме B<sub>16</sub>, рост которых тормозится до 60...62%. Асцитная опухоль Эрлиха и саркома 37 оказались менее чувствительными к данным соединениям [400]. Гермильные производные оказались еще менее активными по отношению к карциноме легких Льюиса (48%) и меланоме B<sub>16</sub> (43%) [27].

Изучена цитотоксичность 5-триметилсиллилфурфурола и некоторых его производных на культуре клеток меланомы B<sub>16</sub> [478]. Наиболее высокое цитотоксическое действие обнаружено у 5-триметилсиллилфурфурола ( $\text{EC}_{50} = 1,8; 3,8$  мкг/мл). При переходе к диацеталю цитотоксичность уменьшается более чем в 3 раза, а замена диацетальной группы на 1,3-диоксолановую уменьшает активность еще в 3 раза. Цитотоксичность 5-триметилсиллилпирозлизовой кислоты (10 мкг/мл) в 3 раза выше, чем у углеродного аналога, и ниже, чем у 5-триметилсиллилфурфурола.

Тиосемикарбазоны 5-силлилзамещенного фурфурола проявляют психотропную активность депримирующего типа [479].

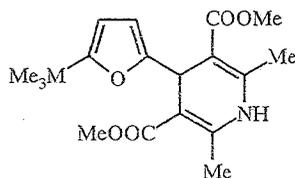
При исследовании кардиоваскулярного действия 2,6-диметил-3,5-бис(метоксикарбонил)-4-(5-триметилсиллил-2-фурил)-1,4-дигидропиридина установлено, что он понижает кровяное давление. При оральном введении крысам в дозе 10 мг/кг он понижает систолическое давление на 21%. Через 24 ч кровяное давление остается пониженным на 17%, тогда как нифедипин после указанного промежутка времени уже неэффективен [480]. Кроме того,

## Противоопухолевый эффект соединения



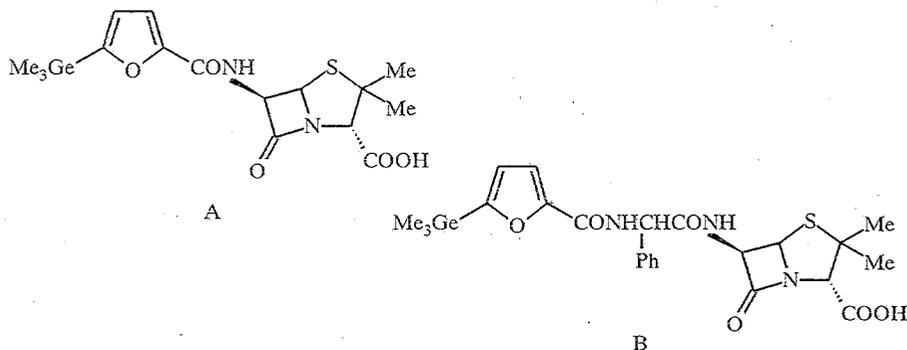
X	Продление жизни, %		Торможение роста опухоли, %		
	асцитная опухоль Эрлиха	саркома 37	карцинома легких Льюиса	меланома В16	аденокарцинома 755
	—	45	23	45	—
CH=NNHC(O)NH <sub>2</sub>	22	28	52	40	18
CH=NNHC(S)NH <sub>2</sub>	0	0	33	40	—
CH=NN(CH <sub>2</sub> COOH)C(O)NH <sub>2</sub>	26	—	62	52	15
	0	26	45	32	—
CH=CHCOOH	—	20	54	60	—

токсичность силилфурфурльного производного ( $LD_{50} > 1000$  мг/кг) в опытах на мышях значительно ниже, чем у нифедипина (185 мг/кг). Замена триметилсилильной группы на триметилгермилльную приводит к уменьшению токсичности в 3 раза [481].



M = Si, Ge

Производные 6-аминопенициллановой кислоты, содержащие 5-триметилгермилфурфурльные заместители, оказывают некоторое бактериостатическое действие на грамположительные бактерии *Staphylococcus aureus* (1,5 и 12,5 мкг/мл соответственно для соединений А и В) и неактивны по отношению к грамотрицательным бактериям *Escherichia coli* (> 200 мкг/мл).



Не обладают бактериостатической и фунгистатической активностью силиламида 5-нитрофурилакриловой кислоты ( $R = 5\text{-нитро-2-фурил}$ ,  $R^1, R^2 = \text{Alk}$ )  $R\text{CH}=\text{CH}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}^1\text{R}^2_2$  [482].

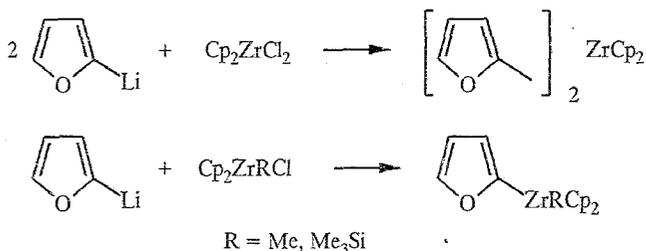
Кремнийорганические производные фурфуриламина типа (2-фурил) $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{SiRR}^1_2$  ( $m = 1, 3$ ) весьма эффективно подавляют многие штаммы патогенных грибов (при прогнозировании активности правильно предсказан наибольший противобактериальный и противогрибковый эффект соединения с  $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = \text{Bu}$  и  $m = 3$  [483]).

Исследована также инсекторепеллентная активность *N*-фурфуриламинометилтриэтоксисилана [484] по отношению к инсектарной культуре блох *X. cheopis*. Коэффициент отпугивающего действия соединения составляет 82, 79 и 89% соответственно при концентрации 5, 20 и 40 г/м<sup>2</sup>. Продолжительность действия как при 20 г/м<sup>2</sup>, так и при 40 г/м<sup>2</sup> одинакова и составляет 4 суток.

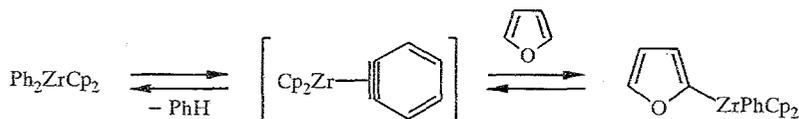
Диметил(2-фурил)( $\gamma$ -аминопропил)силан обладает слабой активностью по отношению к ржавчине пшеницы (снижение пораженности 50%), фитофторе томатов (8%) и мучнистой росе огурцов (6%) [485].

### 5. ПРОИЗВОДНЫЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

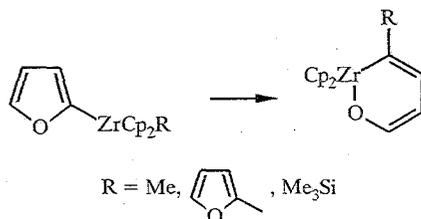
Исследования в области фурановых производных титана и циркония весьма немногочисленны. Первое соединение со связью  $\text{C}_{\text{фурил}}-\text{Zr}$  получено литиевым синтезом с выходом 74% при взаимодействии бис( $\eta$ -циклопентадиенил)дихлорида циркония с 2-фуриллитием. Аналогично получены соединения с одной фурильной группой у атома циркония [487].



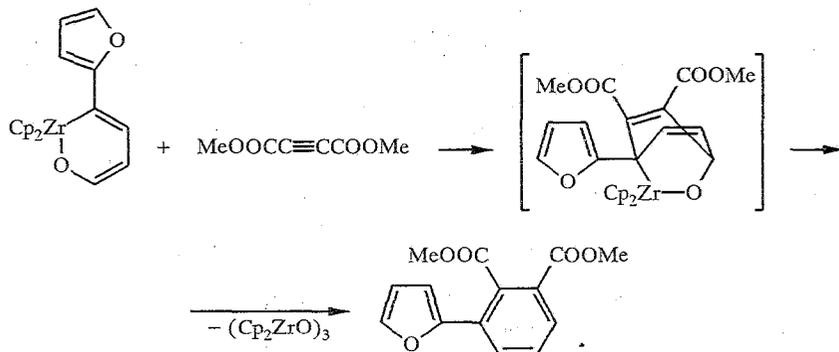
Для получения фенил(2-фурил)цирконоцена использовалась реакция замещения одной из фенильных групп дифенилцирконоцена на 2-фурильную действием 10-кратного избытка фурана при 90 °С [487]. По мнению авторов, реакция протекает через образование промежуточного комплекса циркония с дегидробензолом.



Бис(2-фурил)цирконоцен термически достаточно стабилен и лишь при температуре 185 °С количественно перегруппировывается в цирконооксациклогексадиен. Перегруппировка других 2-фурилцирконоценов  $\text{Cp}_2\text{ZrR}$  (2-фурил) также протекает как внедрение группы  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  в  $\text{C}(2)-\text{O}$  связь фуранового кольца и миграция заместителя  $R$  от циркония к углеродному атому цирконооксациклогексадиеновой системы. Температура, при которой данная реакция происходит, определяется заместителем  $R$  и составляет 200 °С ( $\text{Me}$ ), 185 °С (2-фурил), < 0 °С ( $\text{SiMe}_3$ ) [487, 488].

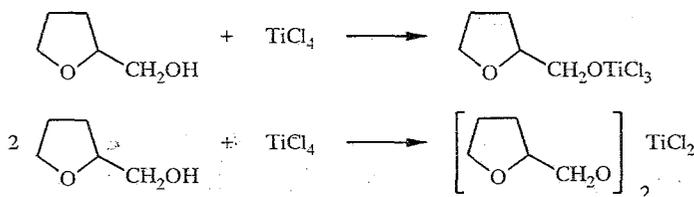


Цирконаоксациклогексадиен с R = 2-фурил в толуоле при 105 °С за 18 ч реагирует с диметоксикарбонилацетиленом с образованием фурилзамещенного фталата [486].

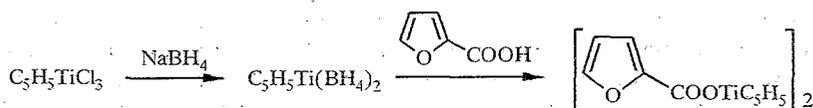


3-(2-Фурил)-2,2-ди(η-циклопентадиенил)-1-окса-2-цирконациклогексадиен охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа. Соединение в кристаллическом состоянии мономерно, а центральный шестичленный гетероцикл непланарен. Фурильная группа повернута так, что кислород ориентирован в направлении атома циркония. Все длины связей и углы в фурановом цикле имеют обычные значения: C(2)—C(3) = 1,360 Å, C(3)—C(4) = 1,408 Å, C(4)—C(5) = 1,330 Å, C(2)—O = 1,379 Å, C(5)—O = 1,352 Å; валентный угол C(2) = 107,7°, C(3) = 107,8°, C(4) = 106,3°, C(5) = 111,0°, O = 107,1° [488].

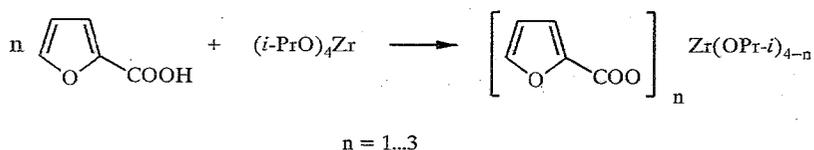
Остальные соединения этого класса являются производными тетрагидрофурурилового спирта [489], 2-фуранкарбоновой кислоты [490, 491] и семикарбазона фурурола [492]. При взаимодействии тетрагидрофурурилового спирта с TiCl<sub>4</sub> в безводном четыреххлористом углероде в атмосфере азота в зависимости от соотношения реагентов с выходом 91 и 88% получены тетрагидрофурурилокситрихлортитан и ди(тетрагидрофурурилокси)дихлортитан [489].



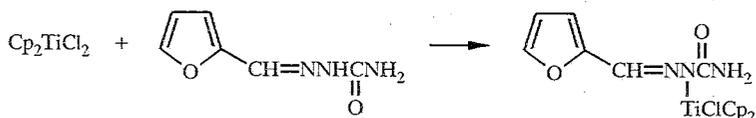
Фурилоксипроизводное трехвалентного титана синтезировано восстановлением циклопентадиенилтрихлортитана боргидридом натрия в тетрагидрофуране с последующей обработкой 2-фуранкарбоновой кислотой при 20 °С в бензоле [490].



Тетраизопропоксицирконий реагирует с 2-фуранкарбоновой кислотой в безводном бензоле, образуя в зависимости от соотношения ряд карбоксилатных производных, в которых группа COO симметрично связана с атомом циркония [491].



Дициклопентадиенилдихлортитан при взаимодействии с семикарбазоном фураурола (соотношение 1 : 1) в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре в присутствии триэтиламина образует продукт замещения одной связи Ti—Cl [492].



#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты литературных данных и собственных исследований, отметим, что в ряду фурановых производных наиболее широко исследованы методы синтеза и химические свойства силилфуранов. Фурилсиланы, -германы и -станнаны оказались весьма удобными моделями для исследования электронных эффектов элементорганических заместителей различными физико-химическими методами. Разнообразие химических превращений, высокая региоселективность и стереоспецифичность реакций силил- и силоксифуранов открывают широкие возможности по их использованию в органическом синтезе. В ряду аминоксилсилилфуранов, фурилсилатранов и -герматранов обнаружены соединения с высокой биологической активностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Пудова О. А // ХГС. — 1995. — № 4. — С. 435.
2. Lukevics E. Ya., Pudova O. A., Erchak N. P. // Advances in Organosilicon Chemistry. — Moscow: MIR Publishers, 1985. — P. 153.
3. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П. // Успехи химии фурана. — Рига: Зинатне, 1978. — С. 198.
4. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 1. — С. 31.
5. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1966. — № 3. — С. 328.
6. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П., Шатц В. Д. // Химия элементорганических соединений. — Л.: Наука, 1976. — С. 56.
7. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Дипан И. В. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 802.
8. Ерчак Н. П., Ашмане А. Р., Попелис Ю. Ю., Лукевиц Э. // ЖОХ. — 1983. — Т. 53. — С. 383.
9. Шопов Д. М., Дянков С. С., Наметкин Н. С. // ДАН. — 1965. — Т. 161. — С. 1106.
10. Thames S. F., Edwards L. H., Jacobs T. N., Grube P. L., Pinkerton F. H. // J. Heterocycl. Chem. — 1972. — Vol. 9. — P. 1259.
11. Анисимов А. В., Мурина Г. Н., Можаяева Л. В., Казеннова Н. Б., Викторова Е. А. // ХГС. — 1984. — № 6. — С. 744.
12. Wang Z.-Q., Zhou W.-S., Chen Y., Wy Y.-H., Zhu Z.-Y. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 3267.
13. Ribéreau P., Nevers G., Quéguiner G., Pastour P. // C. r. C. — 1975. — Т. 280. — P. 293.
14. Ager D. J. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 5441.

15. Denat F., Gaspard-Iloughmane H., Dubac J. // *Synthesis*. — 1992. — N 10. — P. 954.
16. Lee G. C. M., Holmes J. M., Harcourt D. A., Garst M. E. // *J. Org. Chem.* — 1992. — Vol. 57. — P. 3126.
17. Ribéreau P., Quéguiner G. // *Tetrahedron*. — 1983. — Vol. 39. — P. 3593.
18. Carpenter A. J., Chadwick D. J. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 1777.
19. Näsman J. H., Kopola N., Pensar G. // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 1391.
20. Katsumura S., Fujiwara S., Isoe S. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 5827.
21. Yu S., Keay B. A. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1991. — N 10. — P. 2600.
22. Carpenter A. J., Chadwick D. J. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 5335.
23. Garst M. E., Tallman E. A., Bonfiglio J. N., Harcourt D., Ljungwe E. B., Tran A. // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 4533.
24. Thames S. F., McClesky J. E., Kelly P. L. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1968. — Vol. 5. — P. 749.
25. Bures E. J., Keay B. A. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 1247.
26. Gilman H., Leeper R. W. // *J. Org. Chem.* — 1951. — Vol. 16. — P. 466.
27. Лукевиц Э. Я., Игнатович Л. М., Зидермане А. А., Дауварте А. Ж. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1984. — № 4. — С. 483.
28. Лукевиц Э. Я., Игнатович Л. М., Попелис Ю. Ю., Розите С. Х., Мажейка И. Б. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1985. — № 1. — С. 73.
29. Pat. 3641037 US / *Publitz D. E.* // *C. A.* — 1972. — Vol. 76. — 141029.
30. Keay B. A., Bontront J.-L. J. // *Can. J. Chem.* — 1991. — Vol. 69. — P. 1326.
31. Seitz D. E., Lee S.-H., Hanson R. N., Bottard J. C. // *Synth. Commun.* — 1983. — Vol. 13. — P. 121.
32. Goldsmith D., Liotta D., Saindane M., Waykole L., Bowen P. // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 5835.
33. Katsumura S., Fujiwara S., Isoe S. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 1191.
34. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Кастро И., Розите С. Х., Мажейка И. Б., Гаухман А. П., Попелис Ю. Ю. // *ЖОХ.* — 1984. — Т. 54. — С. 1315.
35. Thames S. F., Odom H. C. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1966. — Vol. 3. — P. 490.
36. Carpenter A. J., Chadwick D. J. // *Tetrahedron*. — 1985. — Vol. 41. — P. 3803.
37. Yamamoto M., Izukawa H., Saiki M., Yamada K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1988. — N 8. — P. 560.
38. Kawada K., Kitagawa O., Kobayashi Y. // *Chem. Pharm. Bull.* — 1985. — Vol. 33. — P. 3670.
39. Bures E. J., Keay B. A. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 5965.
40. Beese G., Keay B. A. // *Synlett.* — 1991. — N 1. — P. 33.
41. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1975. — № 2. — С. 250.
42. Pat. 4808687 US / *Burns S. A.* // *C. A.* — 1989. — Vol. 111. — 98376.
43. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Маторыкина В. Ф., Мажейка И. Б. // *ЖОХ.* — 1983. — Т. 53. — С. 1082.
44. Лукевиц Э., Германе С., Ерчак Н. П., Пудова О. А. // *Хим.-фарм. журн.* — 1981. — Т. 15, № 4. — С. 42.
45. Hudrlík P. F., Abdallah Y. M., Kulkarni A. K., Hudrlík A. M. // *J. Org. Chem.* — 1992. — Vol. 57. — P. 6552.
46. Дянков С. С., Шопов Д. М. // *ХГС.* — 1966. — № 2. — С. 169.
47. Лукевиц Э., Пудова О. А., Ерчак Н. П. // *ЖОХ.* — 1980. — Т. 50. — С. 1348.
48. Mori A., Hishida T., Soga Y., Kawakami Y. // *Chem. Lett.* — 1995. — N 2. — P. 107.
49. Clemo N. G., Pattenden G. // *Tetrah. Lett.* — 1982. — Vol. 23. — P. 581.
50. Buck J., Clemo N. G., Pattenden G. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1985. — N 11. — P. 2399.
51. Buttery C. D., Knight D. W., Nott A. P. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1984. — N 12. — P. 2839.
52. Buttery C. D., Knight D. W., Nott A. P. // *Tetrah. Lett.* — 1982. — Vol. 23. — P. 4127.
53. Tobia D., Rickborn B. // *J. Org. Chem.* — 1987. — Vol. 52. — P. 2611.
54. Crump J., Netka J., Rickborn B. // *J. Org. Chem.* — 1985. — Vol. 50. — P. 2746.
55. Tobia D., Rickborn B. // *J. Org. Chem.* — 1986. — Vol. 51. — P. 3849.
56. Bloomer J. L., Lanckin M. E. // *Tetrah. Lett.* — 1992. — Vol. 33. — P. 2769.
57. Pollart D. J., Rickborn B. // *J. Org. Chem.* — 1986. — Vol. 51. — P. 3155.
58. Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Пухлер И., Лукевиц Э. // *ЖОХ.* — 1982. — Т. 52. — С. 1181.
59. Lukevics E., Gevorgyan V., Goldberg Y., Popelis J., Gavars M., Gaukhman A., Shimanska M. // *Heterocycles.* — 1984. — Vol. 22. — P. 987.
60. Groh V. L., Magrum G. R., Barton T. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1987. — Vol. 109. — P. 7568.
61. Kociński P. J., Pritchard M., Wadman S. N., Whitby R. J., Yeates C. L. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1992. — N 24. — P. 3419.
62. Kociński P. J., Wadman S. N., Cooper K. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111. — P. 2363.
63. Лукевиц Э. Я., Геворгян В. Н., Розите С. Х., Гаварс М. П., Мажейка И. Б. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1984. — № 1. — С. 109.
64. Лукевиц Э., Борисова Л. И. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1990. — № 5. — С. 515.
65. Gilman H., Towne E. B. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1939. — Vol. 61. — P. 739.
66. Лукевиц Э., Гиллер С. // *Изв. АН ЛатвССР. Химия.* — 1961. — № 4. — С. 99.

67. Gilman H., Goreau T. N. // J. Org. Chem. — 1952. — Vol. 17. — P. 1470.
68. Liotta D., Saindane M., Ott W. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 2473.
69. Ho M. S., Wong H. N. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 17. — P. 1238.
70. Song Z. Z., Ho M. S., Wong H. N. C. // J. Org. Chem. — 1994. — Vol. 59. — P. 3917.
71. Song Z. Z., Zhou Z. Y., Mak T. C. W., Wong H. N. C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1993. — Vol. 32. — P. 432.
72. Yang Y., Wong H. N. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1992. — N 8. — P. 656.
73. Knochei P., Normani J. F. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 4383.
74. Kang K.-T., U J. S., Hwang S. S., Jyung K. K. // Synth. Commun. — 1994. — Vol. 24. — P. 2915.
75. Pappalardo P., Ehlinger E., Magnus P. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 309.
76. Ishiguro M., Ikeda N., Yamamoto H. // Chem. Lett. — 1982. — N 7. — P. 1029.
77. Danheiser R. L., Stoner E. J., Koyama H., Yamashita D. S., Klade C. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 4407.
78. Nikam S. S., Chu K.-H., Wang K. K. // J. Org. Chem. — 1986. — Vol. 51. — P. 745.
79. Takai K., Tezuka M., Kataoka Y., Utimoto K. // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 5310.
80. Kataoka Y., Tezuka M., Takai K., Utimoto K. // Tetrahedron. — 1992. — Vol. 48. — P. 3495.
81. Sato F., Katsuno H. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 1809.
82. Pat. 59161390 Japan / Kuraray Co., Ltd. // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 113733.
83. Sato F., Kanbara H., Tanaka Y. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 5063.
84. Fleming I., Taddei M. // Synthesis. — 1985. — N 9. — P. 898.
85. Barton T. J., Groh B. L. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 158.
86. Sakamoto T., Kondo Y., Watanabe R., Yamanaka H. // Chem. Pharm. Bull. — 1986. — Vol. 34. — P. 2719.
87. Pornet J., Damour D., Miginiac L. // J. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 319. — P. 333.
88. Pornet J., Miginiac L., Jaworski K., Raudrianoelina B. // Organometallics. — 1985. — Vol. 4. — P. 333.
89. Гвердцители И. М., Черкезишвили К. И., Петров А. Д. // ДАН. — 1961. — Т. 136. — С. 817.
90. Lukevics E., Gevorgyan V. N., Goldberg Y. S., Shimanska M. V. // J. Organomet. Chem. — 1984. — Vol. 263. — P. 283.
91. Гвердцители И. М., Буачидзе М. А. // Сообщ. АН ГрузССР. — 1965. — Т. 37. — С. 59.
92. Гвердцители И. М., Гелашвили Е. С. // Сообщ. АН ГрузССР. — 1968. — Т. 52. — С. 69.
93. Гвердцители И. М., Чантурия М. Д. // ЖОХ. — 1972. — Т. 42. — С. 1773.
94. Nakajima T., Miyaji H., Segi M., Suga S. // Chem. Lett. — 1986. — N 2. — P. 181.
95. Nakajima T., Segi M., Suga S. // Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai. — 1987. — Vol. 51. — P. 243.
96. Miwa K., Aoyama T., Shioiri T. // Synlett. — 1994. — N 6. — P. 461.
97. Danheiser R. L., Kwasiogroch C. A., Tsai Y.-M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 7233.
98. Hirao T., Fujii T., Ohshiro Y. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 407. — P. C1.
99. Hudlicky T., Barbieri G. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 4598.
100. Miyazaki Y., Hotta H., Sato F. // Tetrah. Lett. — 1994. — Vol. 35. — P. 4389.
101. Panek J. S., Garbaccio R. M., Jain N. F. // Tetrah. Lett. — 1994. — Vol. 35. — P. 6453.
102. Whitesell J. K., Nabona K., Deyo D. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 2258.
103. Luo F.-T., Negishi E. // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 5144.
104. Grieco B. A., Wang C.-L. J., Burke S. D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1975. — N 13. — P. 537.
105. Schmit C., Sahraoui-Taleb S., Differding E., Dehasse-DeLombaert C. G., Ghosez L. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 5043.
106. Crestoni M. E., Fornarini S., Speranza M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 6929.
107. Лукевиц Э. Я., Игнатович Л. М., Борисова Л. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 5. — С. 632.
108. Lukevics E., Ignatovich L., Porsiuurova N., Germane S. // Appl. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 2. — P. 115.
109. Ignatovich L., Priede E., Lukevics E. // Latv. ķīm. žurn. — 1992. — N 2. — lpp. 632.
110. Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Попелис Ю. Ю. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 129.
111. Allen D. W., Derbyshire D. J., Brooks J. S., Smith P. J. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 251. — P. 45.
112. Allen D. W., Derbyshire D. J., Brooks J. S., Blunden S. J., Smith P. J. // J. Chem. Soc. Dalton. — 1984. — N 9. — P. 1889.
113. Uozumi Y., Hayashi T. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2335.
114. Reed M. W., Moore H. W. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 4168.
115. Reed M. W., Moore H. W. // J. Org. Chem. — 1987. — Vol. 52. — P. 3491.

116. Dembech P., Seconi G., Eaborn C., Rodriguez J. A., Stamper J. G. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1986. — N 1. — P. 197.
117. Isobe M., Funabashi Y., Ichikawa Y., Mio S., Goto T. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 2021.
118. Urata H., Suzuki H., Moro-oka Y., Ikawa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1984. — Vol. 57. — P. 607.
119. Ricci A., Degl'Innocenti A., Chimichi S., Fiorenza M., Rossini G., Bestmann H. J. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 130.
120. Mitchell T. N., Kwetkat K. // Synthesis. — 1990. — N 11. — P. 1001.
121. Mitchell T. N., Kwetkat K. // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 439. — P. 127.
122. Capperucci A., Degl'Innocenti A., Faggi C., Ricci A., Dembech P., Seconi G. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 3612.
123. Kuwajima I., Atsumi K., Azegami I. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1977. — N 3. — P. 76.
124. Reich H. J., Kelly M. J., Olson R. E., Holtan R. C. // Tetrahedron. — 1983. — Vol. 39. — P. 949.
125. Capperucci A., Degl'Innocenti A., Faggi C., Reginato G., Ricci A., Dembech P., Seconi G. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 2966.
126. Bolourchian M., Saednya A. // C. r. C. — 1976. — T. 283. — P. 545.
127. Колесников С. П., Лу В. Я., Шостаковский В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 3. — С. 717.
128. Elissondo B., Verlhac J.-B., Quintard J.-P., Pereyre M. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 339. — P. 267.
129. Quintard J.-P., Elissondo B., Jousseau B. // Synthesis. — 1984. — N 6. — P. 495.
130. Still W. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100. — P. 1481.
131. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 4. — С. 490.
132. Лукевиц Э., Ерчак Н. П. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 809.
133. Sommer L. H., Pioch R. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 1606.
134. Watanabe Y., Ueno Y., Araki T., Endo T., Okawara M. // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 215.
135. Brandsma L., van der Heuvel H. G. M., Verkruijsse H. D. // Synth. Commun. — 1990. — Vol. 20. — P. 1889.
136. Gal Y. S., Choi S. K., Kim C. Y. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. — 1989. — Vol. 27. — P. 31; C. A. — 1989. — Vol. 110. — 193483.
137. Henning R., Hoffmann H. M. R. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 2305.
138. Шостаковский М. Ф., Комаров Н. В., Ярош О. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — № 1. — С. 101.
139. Колесников Г. И., Мелихов Л. Д. // Труды Краснодар. политехн. ин-та. — 1973. — № 49. — С. 206.
140. Scott W. J., Crisp G. T., Stille J. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 4630.
141. Scott W. J., Stille J. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 3033.
142. Исрафилов Я. М., Султанов Р. А., Садых-Заде С. И. // ЖОХ. — 1976. — Т. 46. — С. 2747.
143. Султанов Р. А., Исрафилов Я. М., Садых-Заде С. И. // ЖОХ. — 1972. — Т. 42. — С. 160.
144. Султанов Р. А., Исрафилов Я. М., Байрамов Г. К. // Азерб. хим. журн. — 1976. — № 2. — С. 71.
145. Исрафилов Я. М., Султанов Р. А., Садых-Заде С. И., Байрамов Г. К. // Азерб. нефт. хоз-во. — 1973. — № 2. — С. 37.
146. Султанов Р. А., Мамедова Б. А., Садых-Заде С. И. // Учен. зап. Азерб. гос. университета. Сер. хим. — 1964. — № 3. — С. 65.
147. Садых-Заде С. И., Султанов Р. А., Исрафилов Я. М., Худаяров И. А. // ЖОХ. — 1973. — Т. 43. — С. 2248.
148. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 1. — С. 36.
149. Hayakawa K., Hayashida A., Kanematsu K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1988. — N 16. — P. 1108.
150. Караханов Р. А., Богачева Е. С., Ромеро И., Келарев В. И. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 449.
151. Iyoda M., Ogura F., Azuma T., Akiyama S., Nakagawa M. // Chem. Lett. — 1982. — N 11. — P. 1867.
152. Wolff S., Agosta W. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 2363.
153. Pornet J., Rayadh A., Miginiac L. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 3065.
154. Kraus G. A., Landgrebe K. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 3939.
155. Yanagihara N., Lambert C., Iritani K., Utimoto K., Nozaki H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 2753.
156. Tamaru Y., Hojo M., Yoshida Z. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 1099.
157. Mesnard D., Miginiac L. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 403. — P. 299.
158. Broka C. A., Lee W. J., Shen T. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 1336.

159. *Nozaki K., Oshima K., Utimoto K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1987. — Vol. 60. — P. 3465.
160. *Nozaki K., Oshima K., Utimoto K.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 2547.
161. *Садых-Заде С. И., Султанов Р. А., Мамедова Б. А.* // Азерб. хим. журн. — 1968. — № 5. — С. 45.
162. *Tsuge O., Kanemasa S., Matsuda K.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 2688.
163. Pat. 6023388 Japan / Tokuyama Soda Co., Ltd. // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 71496.
164. Pat. 6023387 Japan / Tokuyama Soda Co., Ltd. // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 71495.
165. *Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г.* // ХГС. — 1965. — № 3. — С. 463.
166. *Sekizaki H., Jung M., McNamara J. M., Kishi Y.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — Vol. 104. — P. 7372.
167. *Yoshii E., Koizumi T., Kitatsuji E., Kawazoe T., Kaneko T.* // Heterocycles. — 1976. — Vol. 4. — P. 1663.
168. *Kawada K., Kitagawa O., Taguchi T., Hanzawa Y., Kobayashi Y., Iitaka Y.* // Chem. Pharm. Bull. — 1985. — Vol. 33. — P. 4216.
169. *Fukuyama T., Yang L.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 7881.
170. *Brownbridge P., Chan T.-H.* // Tetrah. Lett. — 1980. — Vol. 21. — P. 3425.
171. *Lozzi L., Ricci A., Taddei M.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 3408.
172. *Troll T., Schmid K.* // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 2981.
173. *Frick U., Simchen G.* // Ann. Chem. — 1987. — N 10. — P. 839.
174. *Fiorenza M., Ricci A., Romanelli M. N., Taddei M., Dembech P., Seconi G.* // Heterocycles. — 1982. — Vol. 19. — P. 2327.
175. *Pelter A., Al-Bayati R., Lewis W.* // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 353.
176. *Iwao M., Inoue H., Kuraishi T.* // Chem. Lett. — 1984. — N 7. — P. 1263.
177. *Camici L., Ricci A., Taddei M.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 5155.
178. *Jamamoto K., Tomo Y.* // Chem. Lett. — 1983. — N 4. — P. 531.
179. *Emde H., Simchen G.* // Synthesis. — 1977. — N 12. — P. 867.
180. *Mezzina E., Savoia D., Tagliolini E., Trombini C., Umani-Ronchi A.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1989. — N 5. — P. 845.
181. *Hofmann B., Reissig H.* // Synlett. — 1993. — N 1. — P. 27.
182. *McDonald C. E., Beebe T. R., Beard M., McMillen D., Selski D.* // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 4791.
183. *Vox V. G. S., Brown D. P.* // Heterocycles. — 1991. — Vol. 32. — P. 1273.
184. *Лукевиц Э., Ромадан Ю., Гиллер С.* // Изв. АН ЛатвССР. Химия. — 1961. — № 7. — С. 59.
185. *Лукевиц Э. Я., Ромадан Ю. П., Гиллер С. А., Воронков М. Г.* // ДАН. — 1962. — Т. 145. — С. 806.
186. *Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1946. — Vol. 68. — P. 70.
187. *Pennanen S.* // Acta Chem. Scand. — 1972. — Vol. 26. — P. 1961.
188. *Martin S. F., Gluchowski C., Campbell C. L., Chapman R. C.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 2512.
189. *Bloch R., Gilbert L.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 3511.
190. *Akita H., Koshiji H., Furuichi A., Horikoshi K., Oishi T.* // Chem. Pharm. Bull. — 1984. — Vol. 32. — P. 1242.
191. *Teichmann H., Prey V.* // Lieb Ann. Chem. — 1970. — Bd 732. — S. 121.
192. *Saint-Jalmi Y.* // Ann. Tab. Sect. 1. — 1981. — Vol. 18. — P. 41; C. A. — 1983. — Vol. 99. — 119523.
193. *Burka L. T., Kuhnert L., Wilson B. J., Harris T. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 2302.
194. *Wilson B. J., Boyd M. R., Harris T. M., Yang D. T. C.* // Nature. — 1971. — Vol. 231. — P. 52.
195. *Wilson B. J., Yang D. T. C., Boyd M. R.* // Nature. — 1970. — Vol. 227. — P. 521.
196. *Jacin H., Slanski J. M., Moshy R. J.* // J. Chromatogr. — 1968. — Vol. 36. — P. 359.
197. *Yamakawa K., Satoh T., Iida T., Nakajima N., Iwasaki M.* // Chem. Pharm. Bull. — 1984. — Vol. 32. — P. 3396.
198. *Francis R. J., East P. B., McLaren S. J., Larman J.* // Biomed. Mass Spectrom. — 1976. — Vol. 3. — P. 281.
199. *Yamaguchi Y., Tatsuta N., Hayakawa K., Kanematsu K.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 8. — P. 470.
200. *Jenneskens L. W., Kostermans G. B. M., ten Brink H. J., de Wolf W. H., Buckelhaupt F.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1985. — N 10. — P. 2119.
201. *Прутков Л. М., Санин И. К., Каменский И. В., Кутепов Д. Ф., Коршаков В. В.* // ЖОХ. — 1967. — Т. 37. — С. 404.
202. *Прутков Л. М., Санин И. К., Каменский И. В., Кутепов Д. Ф., Коршаков В. В.* // ХГС. — 1967. — № 3. — С. 392.
203. *Каменский И. В., Санин И. К., Коршаков В. В.* // Пласт. массы. — 1962. — № 3. — С. 8.

204. А. С. 140060 СССР / Санин И. К., Каменский И. В., Итинский И. В. // Б. И. — 1961. — № 15. — С. 19.
205. А. С. 143800 СССР / Санин И. К., Каменский И. В., Коршак В. В. // Б. И. — 1962. — № 1. — С. 23.
206. А. С. 181106 СССР / Прутков Л. М., Санин И. К., Каменский И. В., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. // Б. И. — 1966. — № 9. — С. 25.
207. А. С. 190899 СССР / Прутков Л. М., Санин И. К., Каменский И. В., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В. // Б. И. — 1967. — № 3. — С. 26.
208. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 2. — С. 179.
209. Bourhis R., Frainnet E., Barsacq S. // Bull. soc. chim. Fr. — 1965. — N 10. — P. 2698.
210. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1965. — № 2. — С. 171.
211. Satgé J. // Bull. soc. chim. Fr. — 1964. — N 3. — P. 630.
212. Pat. 2569455 US/ Culbertson J. B., Erasmus H. W., Fowler R. M. // С. А. — 1952. — Vol. 46. — 3084b.
213. Pat. 664133 Brit. / Bakelite Corp. // С. А. — 1952. — Vol. 46. — 11230b.
214. Лукевиц Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1963. — № 1. — С. 111.
215. Goldberg Yu., Abele E., Shimanska M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 372. — P. C9.
216. Frainnet E., Bourhis R., Simonin F., Moulines F. // J. Organomet. Chem. — 1976. — Vol. 105. — P. 17.
217. Глушкова Н. Е., Харитонов Н. П. // ЖОХ. — 1975. — Т. 45. — С. 2018.
218. Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В., Лукевиц Э. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 31.
219. Bourhis R., Frainnet E., Barsacq S. // Bull. soc. chim. Fr. — 1965. — N 10. — P. 2698.
220. Derier J., Bourhis R., Siegfried V., Frainnet E. // Bull. soc. chim. Fr. — 1965. — N 10. — P. 2699.
221. Goldberg Yu., Abele E., Shimanska M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 410. — P. 127.
222. Neumann W. P., Heymann E. // Angew. Chem. — 1963. — Bd 75. — S. 166.
223. Neumann W. P., Heymann E. // Lieb. Ann. Chem. — 1965. — Bd 683. — S. 11.
224. Knocke R., Neumann W. P. // Lieb. Ann. Chem. — 1974. — N 9. — S. 1486.
225. Deuchert K., Hertenstein U., Hünig S. // Synthesis. — 1973. — N 12. — P. 777.
226. Fischer K., Hünig S. // J. Org. Chem. — 1987. — Vol. 52. — P. 564.
227. Evans D. A., Truesdale L. K., Carroll G. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1973. — N 2. — P. 55.
228. Mai K., Patil G. // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 4583.
229. Pat. 4332952 US / Schnur R. C. // С. А. — 1982. — Vol. 97. — 162962.
230. Dondoni A., Fantin G., Fogagnolo M., Medici A., Pedrini P. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 1748.
231. Yamazaki T., Ishikawa N. // Chem. Lett. — 1984. — N 4. — P. 521.
232. Corriu R. J. P., Huynh V., Moreau J. J. E., Pataud-Sat M. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 3257.
233. Наметкин Н. С., Кадоркина Г. К., Чигиримова И. И., Перченко В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — № 9. — С. 2049.
234. Luijten J. G. A. // Chem. Ind. London. — 1972. — N 3. — P. 103.
235. Белецкая И. П., Кашин А. Н., Тульчинский М. Л., Реутов О. А. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 1817.
236. Asano T., Ito S., Saito N., Hatakeda K. // Heterocycles. — 1977. — Vol. 6. — P. 317.
237. Комаров Н. В., Лисовин Е. Н., Комаров А. Н., Чехун А. Л., Кульневич В. Г. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 1862.
238. Moriarty R. M., Penmasta R., Awasthi A. K., Epa W. R., Prakash I. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 1101.
239. Dubac J., Gaset A., Maraval M. // Synth. Commun. — 1991. — Vol. 21. — P. 11.
240. Tominaga Y., Kamio C., Hosomi A. // Chem. Lett. — 1989. — N 10. — P. 1761.
241. Nemoto H., Shitara E., Fukumoto K., Kametani T. // Heterocycles. — 1985. — Vol. 23. — P. 1911.
242. Danishefsky S. J., Pearson W. H., Segmuller B. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 1280.
243. Толстикова Г. А., Шульц Э. Э., Сафарова Г. М., Спирихин Л. В., Панасенко А. А. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1283.
244. Urabe H., Kuwajima I. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 5001.
245. Kraus G. A., Gottschalk P. // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 2727.
246. Tanaka H., Hamatani T., Yamashita S., Torii S. // Chem. Lett. — 1986. — N 9. — P. 1461.
247. Chatani N., Sano T., Ohe K., Kawasaki Y., Murai S. // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 2923.

248. *Alcaide B., Biurrun C., Plumet J., Borredon E.* // *Tetrah. Lett.* — 1992. — Vol. 33. — P. 7413.
249. *Jung M. E., Truc V. C.* // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 6059.
250. *DeShong P., Lin M. T., Perez J. J.* // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 2091.
251. *Perron F., Albizzati K. F.* // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 2044.
252. *Юрьев Ю. К., Белякова З. В., Волков В. П.* // *ЖОХ.* — 1959. — Т. 29. — С. 3652.
253. *Юрьев Ю. К., Белякова З. В., Волков В. П.* // *ЖОХ.* — 1959. — Т. 29. — С. 1463.
254. *Юрьев Ю. К., Белякова З. В., Волков В. П.* // *ЖОХ.* — 1959. — Т. 29. — С. 3873.
255. *Jung M. E., Lyster M. A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99. — P. 968.
256. *Nemoto H., Shitara E., Fukumoto K., Kametani T.* // *Heterocycles.* — 1985. — Vol. 23. — P. 549.
257. *Weber S., Becker E. I.* // *J. Org. Chem.* — 1962. — Vol. 27. — P. 1258.
258. *Михайлов Г. Д., Чеголя А. С.* // *Синтетические волокна.* — М.: Химия, 1969. — С. 18.
259. *Pat. 15690 Japan / Nakanishi M., Tsuda A.* // *C. A.* — 1965. — Vol. 62. — 6513b.
260. *Allen D. W., Brooks J. S., Formstone R., Crowe A. J., Smith P. J.* // *J. Organomet. Chem.* — 1978. — Vol. 156. — P. 359.
261. *Vatsa C., Jain V. K., Kesavadas T., Tiekink E. R. T.* // *J. Organomet. Chem.* — 1991. — Vol. 410. — P. 135.
262. *Vatsa C., Jain V. K., Das T. K., Tiekink E. R. T.* // *J. Organomet. Chem.* — 1990. — Vol. 396. — P. 9.
263. *Kupchik E. J., Pisano M. A., Whalen S. M., Lynch J.* // *J. Pharm. Sci.* — 1982. — Vol. 71. — P. 311.
264. *Алиев И. М., Носков Н. М., Тасилова М. Э., Ключинский С. А., Дергунов Ю. И., Завгородний В. С., Розозев Б. И., Петров А. А.* // *ЖОХ.* — 1982. — Т. 52. — С. 1866.
265. *Sandhu G. K., Verma S. P.* // *Polyhedron.* — 1987. — Vol. 6. — P. 587.
266. *Midgal S., Gertner D., Zilkha A.* // *Can. J. Chem.* — 1967. — Vol. 45. — P. 2987.
267. *Gilman H., Spatz S. M., Kolbezen M. J.* // *J. Org. Chem.* — 1953. — Vol. 18. — P. 1341.
268. *Sandhu G. K., Kaur H.* // *Main Group Metal Chem.* — 1991. — Vol. 14. — P. 219.
269. *Pat. 3275659 US / Weissenberger G.* // *C. A.* — 1966. — Vol. 65. — 20164.
270. *Pat. 3282672 US / Weissenberger G.* // *C. A.* — 1967. — Vol. 66. — 28891.
271. *Blazy F., Bonastre J., Pfister-Guillouzo G.* // *Bull. soc. chim. Fr.* — 1968. — N 10. — P. 4247.
272. *Anderson H. H.* // *J. Org. Chem.* — 1956. — Vol. 21. — P. 869.
273. *Singh K., Singh R., Tandon J. P.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1988. — Vol. 61. — P. 4494.
274. *Bachi M. D., Bosch E.* // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 641.
275. *Schulte N., Möller M. H., Rodewald U., Würthwein E.-U.* // *Chem. Ber.* — 1994. — Bd 127. — S. 1287.
276. *Morimoto T., Takahashi T., Sekiya M.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1984. — N 12. — P. 794.
277. *Andreoli P., Cainelli G., Contento M., Giacomini D., Martelli G., Panunzio M.* // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 1695.
278. *Van der Steen F. H., Kleijn H., Spek A. L., van Koten G.* // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 5868.
279. *Burnett D. A., Gallucci J. C., Hart D. J.* // *J. Org. Chem.* — 1985. — Vol. 50. — P. 5120.
280. *Neumann W. P., Kihlein K.* // *Tetrah. Lett.* — 1966. — N 29. — P. 3415.
281. *Astles P. C., Paquette L. A.* // *Synlett.* — 1992. — N 5. — P. 444.
282. *Jacobsen-Bauer A., Simchen G.* // *Tetrahedron.* — 1988. — Vol. 44. — P. 5355.
283. *Van Royen L. A., Mijngheer R., DeClercq P. J.* // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 3145.
284. *Paquette L. A., Astles P. C.* // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 165.
285. *Arukwe J., Undheim K.* // *Acta Chem. Scand.* — 1991. — Vol. 45. — P. 914.
286. *Basha F. Z., DeBernardis J. F.* // *Tetrah. Lett.* — 1984. — Vol. 25. — P. 5271.
287. *Hettrick C. M., Scott W. J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1991. — Vol. 113. — P. 4903.
288. *Jung M. E., Siedem C. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 3822.
289. *Brown A. D., Colvin E. W.* // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 5187.
290. *Rayner C. M., Astles P. C., Paquette L. A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 3926.
291. *Crimmins M. T., Jung D. K., Grey J. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114. — P. 5445.
292. *Katsumura S., Hori K., Fujiwara S., Isoe S.* // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 4625.
293. *Lee G. C. M., Syage E. T., Harcourt D. A., Holmes J. M., Garst M. E.* // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 7007.
294. *Pat. 369812 Eur. / Lee G. C. M.* // *C. A.* — 1991. — Vol. 114. — 6284.
295. *Pat. 369813 Eur. / Lee G. C. M.* // *C. A.* — 1991. — Vol. 114. — 6283.
296. *Pat. 372941 Eur. / Lee G. C. M.* // *C. A.* — 1990. — Vol. 113. — 231198.
297. *Pat. 369811 Eur. / Lee G. C. M.* // *C. A.* — 1990. — Vol. 113. — 231197.
298. *Parmee E. R., Steel P. G., Thomas E. J.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1989. — N 17. — P. 1250.
299. *Kuwajima I., Urabe H.* // *Tetrah. Lett.* — 1981. — Vol. 22. — P. 5191.

300. *Schultz A. G., Motyka L. A., Plummer M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 1056.
301. *Adger B. M., Barrett C., Brennan J., McKervey M. A., Murray R. W.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1991. — N 21. — P. 1553.
302. *Yamazaki T., Mizutani K., Kitazume T.* // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 4346.
303. *Tanis S. P., Head D. B.* // Tetrah. Lett. — 1984. — Vol. 25. — P. 4451.
304. *Kernan M. R., Faulkner D. F.* // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 2773.
305. *Feringa B. L., Gelling O. J., Meesters L.* // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 7201.
306. *Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 22.
307. *Benkeser R. A., Currie R. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 1780.
308. *Nakayama K., Tanaka A.* // Chem. Express. — 1991. — Vol. 6. — P. 699.
309. *Nakayama K., Harigaya Y., Okamoto H., Tanaka A.* // J. Heterocycl. Chem. — 1991. — Vol. 28. — P. 853.
310. *Benneche T., Christiansen M. L., Undheim K.* // Acta Chem. Scand. — 1986. — Vol. 40B. — P. 700.
311. *Liotta D., Ott W.* // Synth. Commun. — 1987. — Vol. 17. — P. 1655.
312. *Ito Y., Miyata S., Nakatsuka M., Saegusa T.* // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 1043.
313. *Taylor R.* // J. Chem. Soc. B. — 1970. — N 7. — P. 1364.
314. *Eaborn C., Sperry J. A.* // J. Chem. Soc. — 1961. — N 11. — P. 4921.
315. *Lukevics E., Ignatovich L., Goldberg Yu., Polyak F., Gaukhman A., Rozite S., Popelis J.* // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 348. — P. 11.
316. *Carman C. S., Koser G. F.* // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 2534.
317. *John G. R., Kane-Maguire L. A. P., Odiaka T. I., Eaborn C.* // J. Chem. Soc. Dalton. — 1983. — N 8. — P. 1721.
318. *Gill M.* // Tetrahedron. — 1984. — Vol. 40. — P. 621.
319. *Majetich G., Zhang Y., Liu S.* // Tetrah. Lett. — 1994. — Vol. 35. — P. 4887.
320. *Degl'Innocenti A., Ricci A., Mordini A., Reginato G., Colotta V.* // Gazz. Chim. Ital. — 1987. — Vol. 117. — P. 645.
321. *Калинин В. Н.* // Усп. хим. — 1991. — Т. 60. — С. 339.
322. *Kalinin V. N.* // Synthesis. — 1992. — N 5. — P. 413.
323. *Rano T. A., Greenlee M. L., DiNinno F. P.* // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 2853.
324. *Sheffy F. K., Godschaal J. P., Stille J. K.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 4833.
325. *Katsunura S., Fujiwara S., Isoe S.* // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 1173.
326. *Gronowitz S., Timari G.* // J. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 27. — P. 1159.
327. *Le Floch P., Carmichael D., Ricard L., Mathey F.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 10665.
328. *Pearce B. C.* // Synth. Commun. — 1992. — Vol. 22. — P. 1627.
329. *Bailey T. R.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 4407.
330. *Soderquist J. A., Leong W. W. H.* // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 2361.
331. *Balas L., Jousseau B., Shin H., Verhac J.-B., Wallian F.* // Organometallics. — 1991. — Vol. 10. — P. 336.
332. *Aoyagi Y., Inoue A., Koizumi I., Hashimoto R., Tokunaga K., Gohma K., Komatsu J., Sekine K., Miyafuji A., Kunoh J., Honma R., Akita Y., Ohta A.* // Heterocycles. — 1992. — Vol. 33. — P. 257.
333. *Wigerinck P., Pannecouque C., Snoeck R., Claes P., DeClercq E., Herdewijn P.* // J. Med. Chem. — 1991. — Vol. 34. — P. 2383.
334. *Elsley D. A., MacLeod D., Miller J. A., Quayle P., Davies G. M.* // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 409.
335. *Mann J. S., Widdowson D. A., Clough J. M.* // Tetrahedron. — 1991. — Vol. 47. — P. 7981.
336. *Kobs U., Neumann W. P.* // Chem. Ber. — 1990. — Bd 123. — S. 2191.
337. *Eaborn C., Odell K. J., Pidcock A.* // J. Chem. Soc. Dalton. — 1978. — N 4. — P. 357.
338. *Eaborn C., Odell K. J., Pidcock A.* // J. Organomet. Chem. — 1978. — Vol. 146. — P. 17.
339. *Einhorn J., Demerseman P., Rover R.* // Synthesis. — 1984. — N 11. — P. 978.
340. *Imanieh H., MacLeod D., Quayle P., Zhao Y., Davies G. M.* // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 403.
341. *Dyankov S., Shopov D.* // Compt. rend. Acad. Sci. Bulg. — 1966. — Vol. 19. — P. 503.
342. *Pinkerton F. H., Thames S. F.* // J. Heterocycl. Chem. — 1970. — Vol. 7. — P. 747.
343. *Eaborn C., Seconi G.* // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1976. — N 8. — P. 925.
344. *Лукевиц Э., Пудова О. А., Попелус Ю., Ерчак Н. П.* // ЖОХ. — 1981. — Т. 51. — С. 369.
345. *Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 441. — P. 381.
346. *Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 368. — P. 19.
347. *Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1990. — Vol. 393. — P. 57.
348. *Labrecque D., Nwe K. T., Chan T. H.* // Organometallics. — 1994. — Vol. 13. — P. 332.

349. Spinazzé P. G., Keay B. A. // *Tetrah. Lett.* — 1989. — Vol. 30. — P. 1765.
350. Jefford C. W., Sledeski A. W., Boukouvalas J. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 949.
351. Jefford C. W., Sledeski A. W., Boukouvalas J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1988. — N 5. — P. 364.
352. Jefford C. W., Sledeski A. W., Rossier J.-C., Boukouvalas J. // *Tetrah. Lett.* — 1990. — Vol. 31. — P. 5741.
353. Moriarty R. M., Vaid R. K., Hopkins T. E., Vaid B. K., Tuncay A. // *Tetrah. Lett.* — 1989. — Vol. 30. — P. 3019.
354. Ramage R., Owen O. J. R., Southwell I. A. // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 4487.
355. Casiraghi G., Colombo L., Rassu G., Spanu P. // *J. Org. Chem.* — 1990. — Vol. 55. — P. 2565.
356. Casiraghi G., Colombo L., Rassu G., Spanu P., Gasparri Fava G., Ferrari Belicchi M. // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46. — P. 5807.
357. Jefford C. W., Jaggi D., Bernardinelli G. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 4041.
358. Brownbridge P., Chan T.-H. // *Tetrah. Lett.* — 1980. — Vol. 21. — P. 3427.
359. Brimble M. A., Spicer J. A. // *Aust. J. Chem.* — 1991. — Vol. 44. — P. 197.
360. Brimble M. A., Ireland E. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1994. — N 21. — P. 3109.
361. Pat. 4965267 US / Kraus G. A., Reynolds D. L. // *C. A.* — 1991. — Vol. 114. — 101974.
362. Boukouvalas J., Maltais F. // *Tetrah. Lett.* — 1994. — Vol. 35. — P. 5769.
363. Harding K. E., Coleman M. T., Liu L. T. // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 3795.
364. Camilletti C., Poletti L., Trombini C. // *J. Org. Chem.* — 1994. — Vol. 59. — P. 6843.
365. Martin S. F., Corbett J. W. // *Synthesis.* — 1992. — N 1/2. — P. 55.
366. Rassu G., Pinna L., Spanu P., Culeddu N., Casiraghi G., Gasparri Fava G., Ferrari Belicchi M., Pelosi G. // *Tetrahedron.* — 1992. — Vol. 48. — P. 727.
367. Casiraghi G., Rassu G., Spanu P., Pinna L., Ulgheri F. // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 3397.
368. Balthazor T. M., Williams E. L. // *Synth. Commun.* — 1992. — Vol. 22. — P. 1023.
369. Stuart J. G., Nicholas K. M. // *Heterocycles.* — 1991. — Vol. 32. — P. 949.
370. Walters M. A., Carter P. H., Banerjee S. // *Synth. Commun.* — 1992. — Vol. 22. — P. 2829.
371. Ramza J., Zamojski A. // *Carbohydr. Res.* — 1992. — Vol. 228. — P. 205.
372. Yoshida M., Imai R., Komatsu Y., Morinaga Y., Kanigata N., Iyoda M. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1993. — N 4. — P. 501.
373. Casiraghi G., Pinna L., Rassu G., Spanu P., Ulgheri F. // *Tetrahedron: Asymmetry.* — 1993. — Vol. 4. — P. 681.
374. Adger B. J., Barrett C., Brennan J., McGuigan P., McKervey M. A., Tarbit B. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1993. — N 15. — P. 1220.
375. Pelter A., Ward R. S., Sirit A. // *Tetrahedron: Asymmetry.* — 1994. — Vol. 5. — P. 1745.
376. Rubottom G. M., Gruber J. M., Marrero R., Juve H. D., Kim C. W. // *J. Org. Chem.* — 1983. — Vol. 48. — P. 4940.
377. RajanBabu T. V. // *J. Org. Chem.* — 1984. — Vol. 49. — P. 2083.
378. Tomo Y., Yamamoto K. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 1061.
379. Mukai C., Suzuki K., Nagami K., Hanaoka M. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1992. — N 1. — P. 141.
380. Mukai C., Mihira A., Hanaoka M. // *Chem. Pharm. Bull.* — 1991. — Vol. 39. — P. 2863.
381. Till C. P., Whiting D. A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1984. — N 9. — P. 590.
382. Pat. 58162585 Japan // *C. A.* — 1984. — Vol. 100. — 68153.
383. Noly N. L., Wang Y. F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99. — P. 944.
384. RajanBabu T. V., Fukunaga T. // *J. Org. Chem.* — 1984. — Vol. 49. — P. 4571.
385. RajanBabu T. V., Chenard B. L., Petti M. A. // *J. Org. Chem.* — 1986. — Vol. 51. — P. 1704.
386. Reetz M. T., Sauerwald M. // *J. Organomet. Chem.* — 1987. — Vol. 328. — P. 155.
387. Sasaki T., Ishibashi Y., Ohno M. // *Heterocycles.* — 1983. — Vol. 20. — P. 1933.
388. Толстиков Г. А., Шульц Э. Э., Байкова И. П., Спирихин Л. В. // *ЖОрХ.* — 1991. — Т. 27. — С. 417.
389. Yamazaki T., Mizutani K., Takeda M., Kitazume T. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1992. — N 1. — P. 55.
390. Pat. 3264572 Japan / Kitatsuna T., Koichi N. // *C. A.* — 1992. — Vol. 116. — 173997.
391. Ng J. S., Behling J. R., Campbell A. L., Nguyen D., Lipshutz B. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 3045.
392. Cristoli W. A., Keay B. A. // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 5881.
393. Eberbach W., Fritz H., Laber N. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1988. — Vol. 27. — P. 568.
394. Lambert C., Hilbert M., Christiaens L., Dereu N. // *Synth. Commun.* — 1991. — Vol. 21. — P. 85.
395. Ennis D. S., Gilchrist T. L. // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46. — P. 2623.
396. Takano Y., Yasuda A., Urabe H., Kuwajima I. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 6225.
397. Benkeser R. A., Landesman H. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1949. — Vol. 71 — P. 2493.
398. Krafft G. A., Meinke P. T. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 135.

399. Booth C., Imanieh H., Quayle P., Shui-Yu L. // *Tetrah. Lett.* — 1992. — Vol. 33. — P. 413.
400. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Каспро И., Зидермане А. А., Дауварте А. Ж. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1983. — № 6. — С. 735.
401. Лукевиц Э., Ерчак Н. П., Каспро И., Попелис Ю. Ю., Козырев А. К., Аношкин В. И., Ковалев И. Ф. // *ЖОХ.* — 1985. — Т. 55. — С. 2062.
402. Van Oeveren A., Menge W., Feringa B. L. // *Tetrah. Lett.* — 1989. — Vol. 30. — P. 6427.
403. Ricci A., Degl'Innocenti A., Capperucci A., Reginato G. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 19.
404. Kobayashi Y., Katsuno H., Sato F. // *Chem. Lett.* — 1983. — N 11. — P. 1771.
405. Kusakabe M., Kitano Y., Kobayashi Y., Sato F. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 2085.
406. Barton T. J., Hussmann G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105. — P. 6316.
407. Schreiber S. L., Desmaele D., Porco J. A. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 6689.
408. Lukevics E., Gevorgyan V. N., Goldberg Y. S., Gaukhman A. P., Gavars M. P., Popelis J. J., Shimanska M. V. // *J. Organomet. Chem.* — 1984. — Vol. 265. — P. 237.
409. Ignatovich L., Priede E., Kemme A., Lukevics E. // *J. Chem. Res. Synop.* — 1992. — N 10. — P. 354.
410. Tanaka A., Harigaya Y., Nishino N., Nakayama K. // *Heterocycles.* — 1988. — Vol. 27. — P. 1115.
411. Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В. // *ЖОХ.* — 1985. — Т. 55. — С. 2072.
412. Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Юсковец Ж. Г., Голендер Л. О., Шиманская М. В. // *ЖОХ.* — 1987. — Т. 57. — С. 1294.
413. Лукевиц Э., Геворгян В. Н., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1984. — № 2. — С. 247.
414. Lukevics E., Gevorgyan V. N., Goldberg Y. S., Shimanska M. V. // *J. Organomet. Chem.* — 1985. — Vol. 294. — P. 163.
415. Лукевиц Э., Дзинтара М. // *ЖОХ.* — 1981. — Т. 51. — С. 2043.
416. Лукевиц Э. Я., Дзинтара М. А. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1982. — № 4. — С. 491.
417. Лукевиц Э., Дзинтара М., Пудова О. А. // *ЖОХ.* — 1983. — Т. 53. — С. 2054.
418. Лукевиц Э., Дзинтара М. // *ЖОХ.* — 1982. — Т. 52. — С. 1176.
419. Лукевиц Э. Я., Дзинтара М. А., Ерчак Н. П., Пудова О. А., Маторыкина В. Ф., Попелис Ю. Ю. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1984. — № 1. — С. 80.
420. Лукевиц Э., Германе С. К., Ерчак Н. П., Попова Э. П. // *Хим.-фарм. журн.* — 1978. — Т. 12, № 2. — С. 67.
421. Лукевиц Э., Германе С., Пудова О. А., Ерчак Н. П. // *Хим.-фарм. журн.* — 1979. — Т. 13, № 10. — С. 52.
422. Lukevics E., Sturkovich R., Goldberg Yu., Gaukhman A. P. // *J. Organomet. Chem.* — 1988. — Vol. 345. — P. 19.
423. Ерчак Н. П., Маторыкина В. Ф., Лукевиц Э. // *ЖОХ.* — 1982. — Т. 52. — С. 2374.
424. Hamann W. C., Hobbs C. F., Bauer D. J. // *J. Org. Chem.* — 1967. — Vol. 32. — P. 2841.
425. Gevorgyan V. N., Ignatovich L. M., Lukevics E. // *J. Organomet. Chem.* — 1985. — Vol. 284. — P. C31.
426. Lukevics E., Gevorgyan V. N., Goldberg Y. S. // *Tetrah. Lett.* — 1984. — Vol. 25. — P. 1415.
427. Лукевиц Э., Пудова О. А., Ерчак Н. П. // *Труды Краснодар. политехн. ин-та.* — 1978. — № 97. — С. 15.
428. Кемме А. А., Игнатович Л. М., Лукевиц Э. Я., Блейделис Я. Я. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1984. — № 1. — С. 96.
429. Wu S., Wu G., Tao F., Lin Z. // *Huaxue Xuebao.* — 1987. — Vol. 45. — P. 1107; С. А. — 1988. — Vol. 109. — P. 190474.
430. Wu S., Qian H., Wu G., Jiang N. // *Heteroat. Chem.* — 1992. — Vol. 3. — P. 589.
431. Ebdon A. P., Huckerby T. N., Thorpe F. G. // *Tetrah. Lett.* — 1971. — Vol. 31. — P. 2921.
432. Егорочкин А. Н., Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // *ХГС.* — 1965. — № 4. — С. 499.
433. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П., Попелис Ю. Ю., Золотоябко Р. М. // *Химия элементоорганических соединений.* — Л.: Наука, 1976. — С. 63.
434. Mägi M., Lippmaa E., Lukevics E., Erčak N. P. // *OMR.* — 1977. — Vol. 9. — P. 297.
435. Федил Э. И., Федоров Л. А. // *ДАН.* — 1982. — Т. 267. — С. 1159.
436. Takeuchi Y., Harazono T., Kakimoto N. // *Inorg. Chem.* — 1984. — Vol. 23. — P. 3835.
437. Попелис Ю. Ю., Лиешиньш Э. Э., Брусерис Э. П., Лукевиц Э. // *ЖОХ.* — 1985. — Т. 55. — С. 1615.
438. Лукевиц Э., Игнатович Л. М., Розите С., Зицмане И. // *Металлоорг. химия.* — 1990. — Т. 3. — С. 773.
439. Liepiņš E., Zicmane I., Ignatovich L. M., Lukevics E. // *J. Organomet. Chem.* — 1990. — Vol. 389. — P. 23.
440. Лиешиньш Э., Попелис Ю., Лукевиц Э. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1990. — № 2. — С. 233.

441. Попелис Ю. Ю., Лиепиньш Э. Э., Бруверис З. П., Лукевиц Э. // ХГС. — 1990. — № 5. — С. 588.
442. Попелис Ю. Ю., Лиепиньш Э. Э., Лукевиц Э. Я. // ХГС. — 1985. — № 9. — С. 1172.
443. Zuckov V. G., Erchak N. P., Khvostenko V. I., Lukevics E., Matorykina V. F., Asfandiarov N. L. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 253. — P. 301.
444. Modelli A., Distefano G., Jones D., Seconi G. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1983. — Vol. 31. — P. 63.
445. Veszpremi T., Nyulászi L., Nagy J. // J. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 331. — P. 175.
446. Bock H., Roth B. // Phosph. Sulfur, Rel. El. — 1983. — Vol. 14. — P. 211.
447. Gleiter R., Schäfer W., Krennrich G., Sakurai H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 4117.
448. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Савин В. А., Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П. // ДАН. — 1975. — Т. 221. — С. 107.
449. Лопатин М. А., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Пудова О. А., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // ДАН. — 1979. — Т. 246. — С. 379.
450. Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Лопатин М. А., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // ДАН. — 1981. — Т. 258. — С. 391.
451. Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Лопатин М. А., Туманов А. А., Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П., Маторыкина В. Ф. // ДАН. — 1984. — Т. 275. — С. 909.
452. Егорочкин А. Н., Лопатин М. А., Разуваев Г. А., Ерчак Н. П., Игнатович Л. М., Лукевиц Э. Я. // ДАН. — 1988. — Т. 298. — С. 895.
453. Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г. // ХГС. — 1966. — № 3. — С. 332.
454. Скобелева С. Е., Егорочкин А. Н., Цветкова В. Л., Тюлина Н. Е., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1988. — № 3. — С. 355.
455. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П., Дипан И. В., Ритевская Л. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1975. — № 2. — С. 209.
456. Козырев А. К., Гурьев К. И., Кутлубаев Р. Г., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // ХГС. — 1989. — № 9. — С. 1184.
457. Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Муштина Т. Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. — 1995. — № 2. — С. 289.
458. Allen D. W., Brooks J. S., Formstone R. // J. Organomet. Chem. — 1979. — Vol. 172. — P. 299.
459. Шатц В. Д., Ерчак Н. П., Беликов В. А., Пудова О. А., Лукевиц Э. Я. // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 1661.
460. Shatz V. D., Belikov V. A., Zelchan G. I., Solomennikova I. J., Erchak N. P., Pudova O. A., Lukevics E. // J. Chromatogr. — 1980. — Vol. 200. — P. 105.
461. Rozite S., Mažeika I., Gaikhman A., Erchak N. P., Ignatovich L. M., Lukevics E. // Org. Mass Spectrom. — 1989. — Vol. 24. — P. 144.
462. Розите С., Мажейка И., Гаухман А., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1990. — № 1. — С. 119.
463. Мажейка И. Б., Розите С. Х., Гаухман А. П., Кастро И., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 1. — С. 102.
464. Rozite S., Mažeika I., Gaikhman A., Erchak N. P., Ignatovich L. M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1990. — Vol. 384. — P. 257.
465. Ерчак Н. П., Зиятдинова Р. Н., Литвинов О. А., Наумов В. А., Лукевиц Э. Я. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 25.
466. Erchak N. P., Lukevics E., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T. // V Int. Symp. on Furan Chem. — Riga, 1988. — P. 160.
467. Блейделис Я. Я. // Успехи химии фурана. — Рига: Зинатне, 1978. — С. 7.
468. Schubert U., Wiener M., Köhler F. H. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 708.
469. Lia R., Xie Q., Wu Y. // Huaxue Xuebao. — 1990. — Vol. 48. — P. 511; C. A. — 1990. — Vol. 113. — 172132.
470. Veith M., Ruloff C., Huch V., Töllner F. // Angew. Chem.Int. Ed. Engl. — 1988. — Vol. 27. — P. 1381.
471. Tiekink E. R. T., Sandhu G. K., Verma S. P. // Acta Crystallogr. C. — 1990. — Vol. 45C. — P. 1810.
472. Preut H., Röhm P., Huber F. // Acta Crystallogr. C. — 1986. — Vol. 42C. — P. 657.
473. Лоренц И. Г., Булгаревич С. Б., Мовшиович Д. Я., Ерчак Н. П., Хохлова Л. Н., Осипов О. А., Лукевиц Э. Я. // ЖОХ. — 1987. — Т. 57. — С. 556.
474. Козырев А. К., Котлубаев Р. Г., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1314.
475. Лукевиц Э., Германе С. К., Маторыкина В. Ф., Ерчак Н. П. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1983. — № 6. — С. 725.
476. Воронков М. Г., Платонова А. Т., Кузнецов И. Г., Шевченко С. Г., Мейерова Е. А., Суслова С. К., Емельянов И. С., Дьяков В. М., Устинова Н. Г., Зелчан Г. И., Лукевиц Э. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1977. — № 2. — С. 204.

477. Лукевиц Э., Игнатович Л. М. // *Металлоорг. химия*. — 1989. — Т. 2. — С. 184.
478. Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П., Демичева Л. Е., Веровский В. Н., Аугустане И. // *Хим.-фарм. журн.* — 1992. — Т. 26, № 1. — С. 45.
479. Lukevics E., Erchak N., Demicheva L., Ģērmane S. // *Phosph., Sulfur, Silicon, Rel. Elem.* — 1994. — Vol. 95-96. — P. 499.
480. Pat. 8803143 PCT Int. Appl. WO / Lukevics E., Kastron V., Vitoliņš R., Erchak N., Skrastiņš I., Duburs G., Ķīmenis A. // *C. A.* — 1989. — Vol. 110. — 173456.
481. Lukevics E., Ignatovich L. // *Appl. Organomet. Chem.* — 1992. — Vol. 6. — P. 113.
482. Trushule M., Lukevics E. // *Tag-Ber. Akad. Landwirtsch.-Wiss. DDR.* — Berlin, 1990. — N 291. — S. 439.
483. Гаврилова В. В., Голендер В. Е., Розенблит А. Б., Сухова Н. М., Лидак М. Ю., Лукевиц Э. Я. // *Хим.-фарм. журн.* — 1979. — Т. 13, № 2. — С. 45.
484. Лукевиц Э., Дремова В. П., Симченко Л. И., Воронков М. Г. // *Хим.-фарм. журн.* — 1974. — Т. 8, № 10. — С. 29.
485. Лукевиц Э., Грацин Е. Ф., Чаруйская Л. П., Соколова Н. К., Ерчак Н. П., Стуркович Р. Я., Спириня С. Г., Худобин Ю. И., Андреева Н. А., Харитонов Н. П. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1978. — № 3. — С. 343.
486. Erker G., Petrenz R. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1989. — N 6. — P. 345.
487. Erker G., Petrenz R., Krüger C., Lutz F., Weiss A., Werner S. // *Organometallics.* — 1992. — Vol. 11. — P. 1646.
488. Erker G., Petrenz R., Krüger C., Nolte M. // *J. Organomet. Chem.* — 1992. — Vol. 431. — P. 297.
489. Negoiu D., Kriza A. // *An. Univ. Bucuresti. Chim.* — 1969. — an. 18. — P. 69.
490. Пасынский А. А., Идрисов Т. Ч., Суворова К. М., Еременко И. Л., Иванова Е. Б., Калининков В. Т. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1974. — № 11. — С. 2564.
491. Nahar K. R., Solanki A. K., Bhandari A. M. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* — 1982. — Vol. 12. — P. 805.
492. Kher S., Kumari V., Kapoor R. N. // *Acta. Chim. Hung.* — 1984. — Vol. 115. — P. 159.
493. Draper T. L., Bailey T. R. // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60. — P. 748.
494. Adiwidjaja G., Flörke H., Kirschning A., Shaumann E. // *Lieb. Ann.* — 1995. — N 3. — P. 501.
495. Niestroj M., Lube A., Neumann W. P. // *Chem. Ber.* — 1995. — Bd 128. — S. 575.
496. Christophers J., Dötz K. H. // *Chem. Ber.* — 1995. — Bd 128. — S. 641.
497. Trauner H., Le Floch P., Lefour J.-M., Richard L., Mathey F. // *Synthesis.* — 1995. — N 6. — P. 717.
498. Gasiraghi G., Rassa G. // *Synthesis.* — 1995. — N 6. — P. 607.
499. Pinhey J. T., Roche E. G. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1988. — N 8. — P. 2415.